

УДК: 669.14:669.162.144.003.12

Д.Н.Тогобицкая, В.П.Пиптюк, С.В.Греков, Н.Е.Ходотова

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СЕРОПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ШЛАКОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПЕРЕДЕЛА

Целью работы является создание информационной среды, выбор физико-химических критериев и разработка адекватных моделей для аналитической оценки серопоглотительной способности шлаков сталеплавильного передела. На основе фундаментальных экспериментальных данных и концепции направленной химической связи установлена связь интегральных параметров межатомного взаимодействия в шлаковом расплаве и его серопоглотительной способности. Предложены модели для аналитической оценки серопоглотительной способности шлаков сталеплавильного производства. Показаны возможности их использования в реальных условиях.

**Шлаки сталеплавильного передела, интегральные параметры межатомного взаимодействия серопоглотительная способность**

**Состояние вопроса.** Удаление серы, как вредной примеси, является важнейшей задачей производства металлопродукции. Основная часть серы при производстве черных металлов удаляется в результате взаимодействия металлического расплава со шлаком. Наиболее эффективно этот процесс происходит при контакте металла со шлаком обладающим хорошей жидкоподвижностью и соответствующей серопоглотительной способностью. Полнота десульфурации ограничена условиями равновесия и при заданном составе металла зависит от состава шлака огнеупоров футеровки ковша, поверхности раздела контактирующих фаз и температуры.

Основным интегральным критерием химической активности шлаков принято считать основность (В), для определения которой используются различные соотношения между концентрациями основных и кислых оксидов в шлаке – от  $\text{CaO/SiO}_2$ , до более сложных, чем  $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO}+\text{MnO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ . Многочисленные попытки отыскать универсальный показатель «химической» основности в виде разности или отношения «основных» и «кислых» компонентов так и не удалось довести до математически состоятельного выражения.

Авторы [1], например, для оценки серопоглотительной способности расплавов  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  использовали приведенный полином третьего порядка, содержащий 20 членов. Имеется несколько подходов к расчету серопоглотительной способности шлаков с позиций термодинамического подхода.

По Ф.Ричардсону и К.Финхэму:

$$C_S = (S) \cdot \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}} = K \cdot \frac{a_{O_2}}{f_{S_2}} \quad (1)$$

где:  $(S)$  – содержание серы в шлаке, %;  $P_{O_2}, P_{S_2}$  – парциальные давления соответствующих газов;  $a_{O_2}$  – активность кислорода;  $f_{S_2}$  – коэффициент активности серы в шлаке;  $K$  – константа равновесия реакции  $\frac{1}{2} \cdot \{S_2\} + (O^{2-}) = (S^{2-}) + \frac{1}{2} \cdot \{O_2\}$ .

По Е.Туркдогану  $C_S$  оценивается по равновесию другой реакции  $[S] + (O^{2-}) = [O] + (S^{2-})$ :

$$C_S = \frac{(S) \cdot [a_O]}{[a_S]} \quad (2)$$

где  $[a_O], [a_S]$  – активности соответствующих элементов в металле.

В классической термодинамике при оценке серопоглотительной способности шлака, взаимодействующего с металлом,  $C_S$  рассчитывается по уравнению:

$$C_S = L_S^o \cdot \frac{P_{O_2}}{f_S} \cdot K_S \quad (3)$$

где:  $L_S^o$  – равновесный коэффициент распределения серы;  $P_{O_2}$  – равновесное парциальное давление  $O_2$  над шлаком;  $K_S$  – константа равновесия реакции  $\frac{1}{2} \cdot (S_2) \rightleftharpoons [S]$ ;  $f_S$  – коэффициент активности серы.

При этом точность фиксации и контроля уровня окисленности шлака, характеризуемого величиной  $P_{O_2}$  нередко сложно обеспечить в производственных условиях [2].

Определенным этапом на пути перехода к анализу шлака, как химически единой системы, учитывающего вклад всех компонентов одновременно, является использование оптической основности для прогнозирования его серопоглотительной способности  $C_S$ , концепция использования которой разработана в трудах по химии стекла Даффи и Инграма и перенесена в область изучения металлургических шлаков многими исследователями [3,4]. Она интерпретируется с помощью понятия «электронной донорной мощности» присутствующих в шлаке ионов кислорода, которую определяют экспериментально спектральными методами в прозрачных шлаках. Для других элементов оптическую основность определяют по эмпирической зависимости как функцию электроотрицательности катионов по Полингу:  $\lambda_i = 0,74 \cdot (X - 0,26)$ , что позволяет представить  $\lambda$  сложных оксидных систем в качестве интегрального параметра «свертки» состава:

$$\lambda = \sum_{i=1}^m \lambda_i (v_i k_i P_i / M_i) / (\sum_{j=1}^m v_j k_j P_j / M_j) \quad (4)$$

где  $V_i$  – валентность аниона с номером  $i$ ;  $k_i$  – его количество в формуле оксида;  $P_i$  – % по весу;  $M_i$  – молекулярный вес.

Использование величин оптической основности корректно лишь в том случае, если между компонентами системы нет химического взаимодействия и энергетическими характеристиками процесса формирования расплавов из исходных компонентов можно пренебречь. Как следствие, использование этого критерия дает хорошие результаты для однотипных по составу групп шлаковых расплавов.

**Изложение основных результатов исследования.** В Институте черной металлургии НАНУ решение задач выбора оптимального состава шлаковых расплавов осуществляется с позиций системного подхода на основе двадцатилетнего опыта создания банка данных «Металлургия», концепция которого изложена в работах [5,6,7]. В частности, проблема организации информационной среды для оценки серопоглощительной способности изложена в работе [8]. Особый акцент при подготовке данных для ввода в базу сделан на правилах паспортизации, в соответствии с которыми при формировании исходных данных не применялся бы принцип предварительной экспертизы, отсеивающий все «аномальные» результаты, беспристрастный анализ которых зачастую приводит к обнаружению новых, ранее не замеченных закономерностей.

С целью выбора критериев и разработки методики оценки рафинирующих свойств шлаковых расплавов в базу «Шлак» введены данные фундаментальных экспериментальных данных о серопоглощительной способности шлаков сталеплавильного передела, лабораторные данные о результатах рафинирующей обработки металла в ковше, промышленные данные о составе фаз по ходу процессов.

В настоящей работе моделирование шлакового расплава, как химически единой системы осуществляется на основе концепции направленной химической связи, предложенной Э.В.Приходько [5], которая позволяет использовать широкий спектр параметров структурного и зарядового состояния элементов в расплаве (химический эквивалент  $\Delta_e$ , показатель стехиометрии  $\rho$ , среднестатистический заряд катиона в связи катион–анион) в качестве модельных при генерации прогнозных моделей по схеме состав–структура–свойство.

Моделирование шлакового расплава, как химически единой системы, химическое и зарядовое состояние которой определяется комплексом интегральных критериев ( $\Delta_e$ ,  $\rho$ ,  $Z_3$ ) позволяет использовать эти критерии в качестве модельных параметров. Очевидно, что в этом случае функции показателя «основности» переходят к сочетанию величин указанных параметров (рис.1). Эффективность этого подхода была показана нами в

работе [9] при создании прогнозных моделей для оценки серопоглотительной способности доменных шлаков на основе расчета их предельной растворимости серы.

В результате анализа экспериментальных данных по серопоглотительной способности шлаков (Cs) систем  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaS}$  по классическим данным Г.И.Жмойдина и И.С.Куликова, а также систем  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , по данным [6] (табл.1) нами было показано, что десульфуризирующий потенциал шлаков с высокой точностью определяется сочетанием интегральных критериев  $\Delta e$  и  $\rho$ , а также, как показал пофакторный анализ, средне-статистическим зарядом связи катион-анион (рис.2).

$$\lg Cs = 2,97\Delta e + 12,07\rho - 3,17Z_{(k-a)} - 2,06 \quad R = 0,98 \quad (5)$$

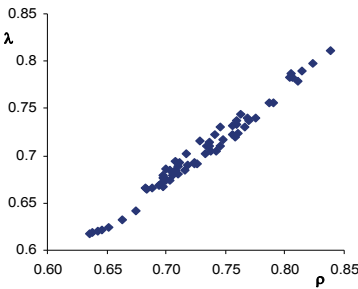


Рис.1. Соотношение между оптической основностью и параметром  $\rho$  для системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

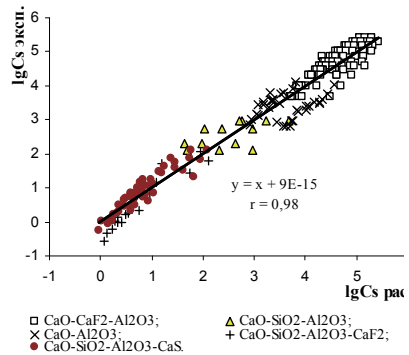


Рис.2. Связь между экспериментальными и рассчитанными по формуле (5) значениями  $C_s$

Такую как на рис.2 точность аппроксимации опытных данных с эмпирическими уравнениями типа (5) можно обеспечить лишь в случаях соблюдения подобия всех условий экспериментов на разных составах. Как подчеркивается в работе [6], значения  $C_s$ , полученные разными авторами, или при разных условиях измерений для одинаковых шлаков, отличаются в 5–20 раз.

Предложенная прогнозная модель была проэкзаменована на массиве экспериментальных данных Г.И.Жмойдина [7] на примере систем  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaS}$  и  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaS}$ . Широкий охват концентраций разных компонентов шлаковых расплавов и диапазона их изменения позволяет рекомендовать полученную зависимость (5) для оценки серопоглотительной способности промышленных шлаков доменного и сталеплавильного переделов.

Таблица 1. Серопоглолительная способность некоторых расплавов

Химический состав шлаков, %						Модельные параметры		
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaS	lgCs	$\rho$	$\Delta e$	$Z_{(k-a)}$
19,297	3,092		77,641		5,398	0,577	3,188	2,859
60,285	31,141		8,574		4,602	0,812	1,355	2,171
49,896	45,499		4,605		4,301	0,785	1,020	1,963
41,435	47,768		10,797		4,000	0,749	1,023	1,918
29,670	45,086		25,245		3,699	0,694	1,178	1,927
64,247	29,877	5,875			2,973	0,824	0,27	1,581
63,959	26,835	9,209			2,973	0,814	-0,074	1,362
65,38	20,013	14,607			2,973	0,804	-0,49	1,084
66,806	17,316	15,878			2,973	0,805	-0,562	1,037
49,514	44,294	6,192			2,117	0,775	0,026	1,387
35,80	64,10				2,92	0,75	0,62	1,71
42,76	57,14				2,96	0,77	0,74	1,80
40,38	59,52				2,81	0,76	0,70	1,77
41,76	58,14				2,81	0,77	0,722	1,784
42,43	57,47				2,98	0,77	0,73	1,793
54,0	0	46,0	0		0,788	0,693	-2,192	-0,284
25,84	4,28	29,88	40,0		0	0,597	-1,597	0,027
36,61	40,1	9,96	13,33		1,793	0,709	-0,337	1,073
30,91	41,11	27,98	0		0,352	0,677	-1,626	0,173
31,30	39,20	26,10		0,20	0,74	0,683	-1,567	0,223
43,90	41,80	14,10		0,20	1,84	0,741	-0,718	0,881
41,70	40,50	17,80		0,20	1,52	0,726	-0,978	0,69
39,1	33,8	27,2		0,20	1,14	0,699	-1,508	0,279
39,1	32,6	28,0		0,20	1,25	0,697	-1,551	0,245

Наличие прогнозной модели для оценки серопоглолительной способности шлаков через интегральные физико–химические критерии позволяет оперативно определить десульфуризирующую способность шлаков конкретного агрегата в текущем режиме его работы. В табл.2 представлен химический состав сталеплавильных шлаков МК им. Дзержинского.

Как следует из рис.3–5 на серопоглолительную способность шлака в значительной степени оказывает влияние зарядовое состояние серы и его соотношение с обобщенным физико–химическим критерием  $\Delta e$ . При этом не смотря на то, что конвертерные шлаки трех основных заводов Украины (рис.4) по серопоглолительной способности практически не различаются, используемая технология рафинирования стали за счет дополнительных добавок плавикового шпата (CaF<sub>2</sub>) и алюмофлюса (АК45) на ПАО Енаки-

евском металлургическом заводе способствует значительному повышению серопоглотительной способности шлаков после УКП (рис.5).

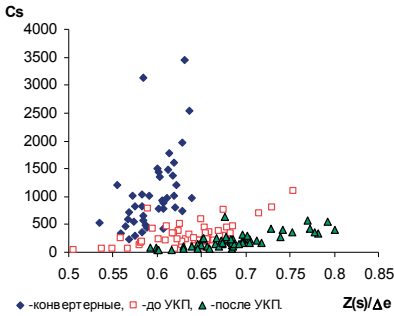


Рис.3. Серопоглотительная способность сталеплавильных шлаков ДМК

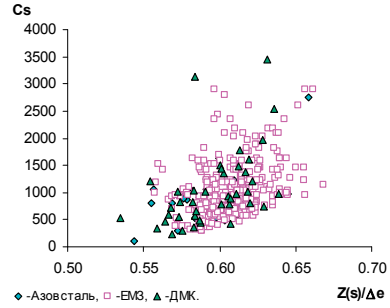


Рис.4. Серопоглотительная способность конвертерных шлаков заводов Украины

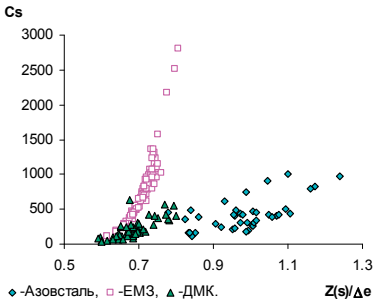


Рис.5. Серопоглотительная способность шлаков после УКП

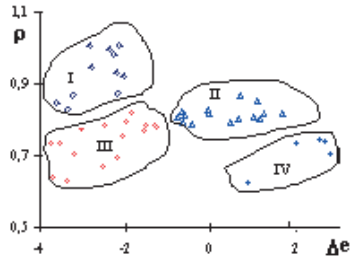


Рис.6. Соотношение между  $\Delta e$  и  $\rho$  для синтетических рафинировочных шлаков

Использование физико-химических критериев  $\Delta e$  и  $\rho$  существенно упрощает процедуру сравнительных оценок рафинирующей способности различных шлаков и позволяет дифференцировать их по назначению потенциальным возможностям.

Анализ литературной информации показал, что составы шлаков, находящихся в зоне I и III, обычно применяются для глубокой и частичной десульфурации металла, в зоне II – для десульфурации и частичной дефосфорации, а в зоне IV – переплавные и сварочные шлаки. Это деление в определенной степени условно, поскольку оно не учитывает изменение состава шлака в результате взаимодействия металла в ковше. Тем не менее, ориентируясь на таксономию рис.6, можно в первом приближении

оценить полезность и направление влияния корректировок химического состава синтетических шлаков.

Таблица 2. Химический состав шлака системы CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–MnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaS–FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, параметров межатомного взаимодействия и серопоглощительной способности сталеплавильного передела шлаков ДМК

Состав, масс. %, конвертерный шлак									Модельные параметры		
CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaS	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	ρ	Z <sub>(k-a)</sub>	C <sub>s</sub>
42,2	23,5	8,4	4,95	1,85	1,15	0,083	5,73	13,1	0,787	-0,598	233,3
49,0	18,5	8,4	2,88	0,96	1,30	0,108	5,71	13,1	0,819	-0,323	750,3
41,6	21,1	9,6	3,13	1,87	1,04	0,313	6,67	15,2	0,799	-0,557	369,5
44,4	20,0	7,6	3,91	1,32	1,34	0,185	6,50	14,8	0,804	-0,509	438,5
39,3	21,0	10,1	5,48	3,65	1,47	0,169	6,25	14,1	0,793	-0,619	296,5
39,4	17,3	8,2	3,38	1,68	1,43	0,196	9,23	20,7	0,813	-0,971	592,8
38,9	20,0	8,4	4,12	1,66	1,73	0,115	7,88	17,8	0,796	-0,691	328,1
40,2	14,1	7,3	4,71	1,21	2,74	0,347	9,30	20,8	0,822	-0,650	824,7
44,3	13,9	9,8	2,54	0,58	1,26	0,106	8,89	19,9	0,844	-0,478	1787
42,9	13,8	8,3	3,85	1,23	1,67	0,176	8,46	19,0	0,836	-0,515	1346
Состав, масс. %, до УКП											
38,5	22,1	8,4	6,2	2,91	0,86	0,068	6,26	14,3	0,789	-0,697	255,9
44,0	25,0	10,9	4,66	4,45	0,66	0,421	2,88	7,01	0,783	-0,398	204,8
44,7	17,2	12,5	1,9	19,9	0,21	1,890	0,96	2,88	0,794	0,113	301,4
42,5	24,4	13,8	2,62	9,13	0,50	0,961	2,27	5,69	0,781	-0,274	188,0
40,5	16,9	9,6	5,67	2,21	1,23	0,279	7,25	16,4	0,820	-0,596	773,9
44,2	23,8	10,2	4,94	2,76	1,40	0,297	3,59	8,54	0,787	-0,447	231,7
44,8	18,5	11,5	3,13	10,1	1,15	1,085	3,32	7,95	0,801	-0,188	390,0
45,1	23,4	13,1	5,54	2,42	0,68	0,250	2,88	7,01	0,801	-0,391	388,9
42,0	19,2	8,9	5,71	2,79	1,53	0,236	5,50	12,7	0,804	-0,527	433,7
46,3	15,7	9,9	4,07	18,5	0,93	0,549	1,59	4,23	0,797	0,057	337,5
Состав, масс. %, после УКП											
48,8	25,1	12,0	1,49	7,31	0,2	0,776	1,09	3,14	0,785	-0,070	216,5
46,3	24,7	15,2	0,81	9,06	0,2	1,035	1,09	3,14	0,786	-0,087	229,6
45,3	27,0	12,9	2,29	8,53	0,25	0,722	1,27	3,54	0,773	-0,205	141,6
44,7	19,7	15,6	1,01	14,7	0,2	1,764	1,23	3,46	0,798	0,012	345,3
46,5	31,8	13,5	0,71	3,66	0,2	1,544	0,65	2,2	0,762	-0,233	97,7
46,9	24,7	15,5	0,55	8,52	0,2	1,697	0,46	1,8	0,788	-0,034	245,4
47,4	24,1	13,7	0,71	10,1	0,2	2,655	0,82	2,57	0,787	-0,021	235,6
43,7	28,8	15,3	0,59	8,47	0,2	1,028	0,31	1,46	0,765	-0,161	109,1
46,6	23,0	12,2	0,87	10,6	0,32	0,902	1,04	3,05	0,784	-0,010	209,2
50,0	26,6	13,9	1,25	4,72	0,3	0,565	0,62	2,13	0,787	-0,078	233,2

Таблица 3. Химические составы и модельные параметры некоторых шлаков, для внепечной обработки

Химический состав синтетического шлака, %								Модельные параметры		Источник
Ca O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub> NaF	SiO <sub>2</sub>	Fe O	MgO	MnO	ρ	Δε	
49	1		50					0,702	2,8	10
60	35		5					0,817	1,237	11
49	30	4,6	1	16				0,791	-1,98	11
45	5	9,2	10	32				0,768	-3,006	11
	30	9	30	32				0,627	-3,339	11
54	5		40	1				0,733	1,996	11
69	21			10				0,829	-0,074	12
65	20	3	10					0,866	-0,678	13
59	14	12	5					0,996	-2,359	13
10			65	20	5			0,548	-1,499	8
64	20		3	10		5		0,823	-0,656	14
55	20	5		10		10		0,874	-2,179	15
20	35	15		20		10		0,829	-3,362	15
61	5			5	20	5	4	0,929	-2,193	16
29	1			35	30		5	0,731	-3,726	17

**Выводы.** На основе принципов создания баз экспериментальных данных и их паспортизации актуализирована база данных «Шлак» фундаментальными физико-химическими данными о серопоглотительной способности шлаков, охватывающих широкий диапазон составов сталеплавильного передела. Создание репрезентативной информационной среды и обоснованный выбор параметров, характеризующих структуру и зарядовое состояние элементов в расплаве в качестве модельных, позволили получить адекватные модели для оценки серопоглотительной способности шлаков сталеплавильного передела. На конкретных примерах показана возможность применения предложенных моделей для выбора оптимального шлака – десульфуратора в реальных условиях.

1. Акбердин А.А. Физические свойства расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–CaF<sub>2</sub> / А.А.Акбердин.,И.С.Куликов, В.А.Ким. – М. Металлургия. – 1987. – С.110.
2. Левков Л.Я. Определение серопоглотительной способности шлаков на основе контроля их окисленности / Л.Я.Левков, О.М.Сидоренко, В.А.Новиков, С.А.Иодковский // Известия вузов. Черная металлургия. – 1989. – № 11. – С.39–43.
3. Мельник С.Г. Сульфидная емкость активных рафинировочных шлаков при производстве конвертерной стали с применением ТШС /С.Г.Мельник // Металл и литье Украины. № 3–4. – 2000. – С.30–31.



4. *Козачков Е.А.* Структура расплавленных шлаков и их физические свойства (110-летию П.Герасименко посвящается) / Е.А.Казачков //Металлургическая и горнорудная промышленность. –№ 6. – 2010. – С.28–30.
5. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. / Э.В.Приходько. –М.: Metallurgy. – 1995. – 320с.
6. *Жмойдин Г.И.* Атлас шлаков / Г.И.Жмойдин. –М.: Metallurgy. – 1985. – С.208.
7. *Жмойдин Г.И., Акбердин А.А., Киреева Г.М.* Серопоглотительная способность и оптическая основность металлургических шлаков / Г.И.Жмойдин, А.А.Акбердин, Г.М.Киреева //Иzv. РАН. Сер. Металлы. – 1996. – № 6. – С.3–12.
8. *Кислый* синтетический шлак для внепечной обработки металла. А.с. СССР №417480.
9. *Тогобицкая Д.Н., Гринько А.Ю.* Использование предельной растворимости серы в шлаковом расплаве для прогнозирования серопоглотительной способности доменных шлаков / Д.Н.Тогобицкая, А.Ю.Гринько // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сб. тр. ИЧМ. – Вып.15. – 2007. – С.85–90.
10. *Шлакообразующая* смесь. А.с.СССР №497344.
11. *Шлакообразующая* смесь для обработки жидкого металла. А.с. СССР №553295.
12. *Р.Ж.* 1976. А149.
13. *Состав* флюса для десульфурации жидкого металла. Патент. Великобритания №1482458.
14. *Синтетический* шлак для рафинирования стали. А.с. СССР №280508.
15. *Шлак* для рафинирования стали. А.с. СССР №443913.
16. *Комплексный* шлакообразующий материал. А.с. СССР №536232.
17. *Шлак* для внепечного рафинирования А.с. СССР №530065.

*Статья рекомендована к печати:  
докт.техн.наук А.С.Вергуном*

***Д.М.Тогобицка, В.П.Пінтюк, С.В.Греков, Н.Є.Ходотова***

**Аналітична оцінка сіркопоглинаючої здатності шлаків сталеплавильного переділу**

Метою роботи є створення інформаційного середовища, вибір фізико-хімічних критеріїв і розроблення адекватних моделей для аналітичної оцінки сіркопоглинальної здатності шлаків сталеплавильного переділу. На основі фундаментальних експериментальних даних і концепції направленої хімічної зв'язку встановлено зв'язок інтегральних параметрів міжатомної взаємодії в шлаковому розплаві та його сіркопоглинаючої здатності. Запропоновано моделі для аналітичної оцінки сіркопоглинаючої здатності шлаків сталеплавильного виробництва. Показано можливості їх використання в реальних умовах.