

Д.Н.Тогобицкая, А.Ю.Гринько

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ В ШЛАКОВОМ РАСПЛАВЕ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СЕРОПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Установлена зависимость серопоглотительной способности доменных шлаков от предельной растворимости в них серы. На примере построения модели для определения серопоглотительной способности доменных шлаков показана инвариантность и экстраполяционная устойчивость моделей, построенных на основе параметров межатомного взаимодействия.

Сера попадает в доменную печь с шихтовыми материалами. Основным источником серы в шихте доменной печи является кокс. По мере опускания шихтовых материалов концентрация серы в них меняется. Так, по данным В.Е. Васильева [1], с коксом до фурм доходит 58% содержащейся в нем серы. К шлаку, находящемуся в горне, подходит металл, имеющий концентрацию серы, определяющуюся закономерностями процесса перераспределения.

Повышение богатства шихты приводит к увеличению производительности и уменьшению удельного расхода кокса. Снижение расхода кокса, с которым вносится 70–90% общего количества серы, снижает приход серы в печь. Вследствие таких изменений относительный выход шлака, необходимого для ошлакования серы, непрерывно снижается. Однако, при уменьшении выхода шлака не имеет место пропорциональное повышение содержания серы в чугуне [1]. Поэтому и в условиях работы на богатой шихте, основная роль в обеспечении низкого содержания серы в чугуне, по-прежнему, принадлежит шлаку.

Процесс десульфурации металла при прохождении им шлакового слоя (верхнее обессеривание), по данным И.А. Соколова [2] и В.Г. Воскобойникова [3], протекает быстро. Окончательная концентрация серы в чугуне определяется, как указывает В.Е. Васильев [1], протеканием процесса десульфурации на границе раздела фаз шлак – металл (нижнее обессеривание).

Очищение чугуна от вредных примесей, в частности от серы, в значительной мере определяет эффективность последующего его передела. Знание термодинамических и физических свойств расплавов $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ с добавками серы является особо ценным при выборе шлаков для получения чугуна с заданным содержанием серы [4].

Так, в работах А.М. Муратова и И.С. Куликова [4–6] экспериментально изучалась растворимость серы в шлаках, что позволило им описать

предел растворимости серы в расплавах от состава шлака следующим уравнением:

$$\lg(\%S_{\text{нас.}}) = 0,37 \cdot \frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2)} + 0,096 - 0,013 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \left(\frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2)} + 0,085 \right) \quad (1)$$

Данное уравнение удовлетворительно описывает предел растворимости серы в интервале концентрации глинозема 0–15% и отношения $\frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2)}$: 0,8–1,5 при 5%, 0,9–1,7 при 10% и 1,0–2,0 при 15% глинозема.

Так как данным ограничениям удовлетворяют шлаки ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» – для дальнейших исследований предела растворимости серы в шлаках, произвольно были выбраны 135 составов реальных выпусков доменной печи №5 в период с августа по сентябрь 2005 года. Для этих выпусков по уравнению (1) была вычислена предельная растворимость серы в шлаке (данные расчетов частично представлены в табл.1).

Таблица 1. Химические составы шлаков ОАО «Миттал Стіл Кривой Рог» и вычисленная для них по уравнению (1) предельная растворимость серы

№ выпуска	Концентрация компонентов шлака, %							(%S _{нас.}),
	(SiO ₂)	(Al ₂ O ₃)	(CaO)	(MnO)	(MgO)	(FeO)	(S)	%
12661	39,50	7,30	45,40	0,65	6,70	0,35	1,20	2,536
12673	37,80	8,00	47,40	0,39	6,60	0,20	1,00	2,635
12674	38,00	7,90	47,20	0,33	6,60	0,30	1,00	2,626
12817	38,50	8,10	47,50	0,41	6,50	0,30	1,20	2,592
12818	39,00	7,90	47,30	0,37	6,50	0,26	1,20	2,579
12819	38,50	8,30	47,60	0,33	6,40	0,39	1,10	2,576
12902	39,30	8,00	46,90	0,52	6,20	0,57	1,00	2,539
12974	38,50	8,40	47,30	0,36	6,90	0,22	1,10	2,553
12975	38,80	8,30	46,70	0,38	6,60	0,26	1,10	2,525
13177	38,70	8,30	44,70	0,80	6,50	0,29	1,00	2,452
13178	37,60	8,00	46,10	0,68	6,40	0,28	1,00	2,590
13219	38,40	8,00	46,80	0,42	6,30	0,35	1,10	2,578

Для составов, приведенных в табл.1, были рассчитаны следующие параметры: Z_0^Y – зарядовое состояние серы в расплаве чистого компонента,

$\rho_{l(s)}$ – средняя зарядовая плотность серы в шлаковом расплаве, Z^Y – химический эквивалент, суммирующий данные об эффективных зарядах компонентов. Методика определения данных параметров подробно опи-

сана в работах [7–9] – численные значения параметров для части выпусков таблицы 1 приведены в табл.2.

Таблица 2. Численные значения парциальных параметров серы и показателя стехиометрии шлаковых расплавов, представленных в табл.1

№ выпуска	Z_0^Y, e	$\rho_{l(s)}, e \cdot 10_{нм}$	Z^Y, e	№ выпуска	Z_0^Y, e	$\rho_{l(s)}, e \cdot 10_{нм}$	Z^Y, e
12661	0,9997	3,497	1,404	12902	0,9997	3,474	1,412
12673	0,9997	3,464	1,413	12974	0,9997	3,456	1,420
12674	0,9997	3,468	1,406	12975	0,9997	3,470	1,405
12817	0,9997	3,460	1,411	13177	0,9997	3,500	1,419
12818	0,9997	3,466	1,413	13178	0,9997	3,483	1,418
12819	0,9997	3,458	1,416	13219	0,9997	3,475	1,427

Для описанных 135 выпусков нами построена прогнозная модель, с коэффициентом корреляции $r = 0,9$ описывающая предельную растворимость серы в шлаковом расплаве:

$$\lg(\%S_{\text{нас.}}) = -0,79 \cdot (\rho_{l(s)} + Z^Y \cdot Z_0^Y) + 4,33 \quad (2)$$

Соответствие значений предельной растворимости серы, вычисленных по уравнению (1) и по предложенной модели (2) представлено на рис.1.

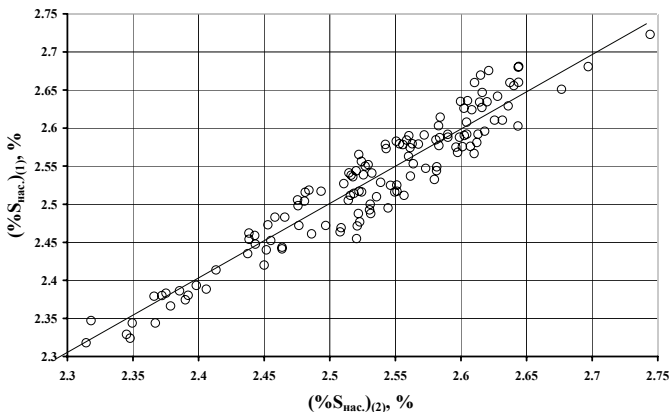


Рис.1. Соответствие значений предела растворимости серы, вычисленных по моделям (1) и (2)

Безусловно, построение модели по расчетным данным несет дополнительные погрешности. Однако такой шаг предпринят как ввиду острой нехватки данных экспериментов так и с целью дальнейшего ее использования для прогнозирования предела растворимости серы в более широком концентрационном диапазоне, экспериментальные данные для которого практически отсутствуют.

Описание предела растворимости серы в шлаке парциальными и интегральными зарядовыми параметрами, инвариантными относительно компонентности и концентрационного диапазона, позволит рассчитывать численные значения ($\%S_{\text{нас.}}$) для более широкого диапазона составов шлаков для дальнейшего их использования при описании свойств шлаковых расплавов, в частности, для описания серопоглощительной способности шлаков.

С целью выбора критериев и разработки метода оценки рафинирующих свойств шлаковых расплавов мы провели анализ и обработку экспериментальных данных (всего 89 составов) по серопоглощительной способности шлаков (C_S) систем CaO–SiO₂, CaO–SiO₂–CaS, CaO–SiO₂–Al₂O₃, CaO–SiO₂–Al₂O₃–CaS, CaO–Al₂O₃, CaO–Al₂O₃–CaS по классическим данным Г.И.Жмойдина и И.С.Куликова [10] (табл.3).

Таблица 3. Серопоглощительная способность некоторых расплавов по данным [10]

№	CaO, %	SiO ₂ , %	CaS, %	C _S	№	CaO, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	CaS, %	C _S
1	40,8	59,2	1,8	1,23	9	32,1	8,4	57,4	2,25	21,0
2	41,2	58,8	2,3	0,67	10	28,4	18,7	50,7	2,93	6,9
3	41,9	58,1	1,8	1,16	11	25,8	27,5	43	2,25	2,2
4	53,5	46,5	5,6	6,67	12	22,8	38,8	35,6	1,8	0,87
5	53,5	46,5	6,1	4,5	13	37,8	19,2	38,5	4,5	26,4
6	54,5	45,5	5,8	7,15	14	43,8	18,9	32,0	5,0	77,0
7	54,2	48,8	5,2	2,44	15	35,4	27,2	32,1	4,7	12,1
8	55,6	44,4	5,8	9,15	16	39,5	18,8	38,7	5,0	41,3

Исходя из основных положений, определяющих смысловую нагрузку серопоглощительной способности шлаковых расплавов в работах [3,4,6, 10], величина C_S должна зависеть от предельной растворимости серы в расплаве ($\%S_{\text{нас.}}$). Попытка получить такую зависимость для экспериментальных значений серопоглощительной способности расплавов CaO–SiO₂

(N=36) и расплавов $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (N=53) [10] от величины $(\%S_{\text{нас.}})$, вычисленной по уравнению А.М.Муратова (1), представлена на рис.2.

Как следует из рис.2, уравнение (1) удовлетворительно описывает данные для шлаков имеющих концентрацию Al_2O_3 от 0% до 15% – для данных Г.И.Жмойдина и И.С.Куликова по серопоглощительной способности расплавов CaO-SiO_2 (N=36), где содержание Al_2O_3 равно нулю наблюдается наличие зависимости в правой области точек рисунка. Однако для данных Г.И.Жмойдина и И.С.Куликова для расплавов $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (N=53), где содержание Al_2O_3 колеблется от 15% до 57,4% – зависимость серопоглощительной способности от предельной растворимости серы носит обратный характер (левая область точек рис.2).

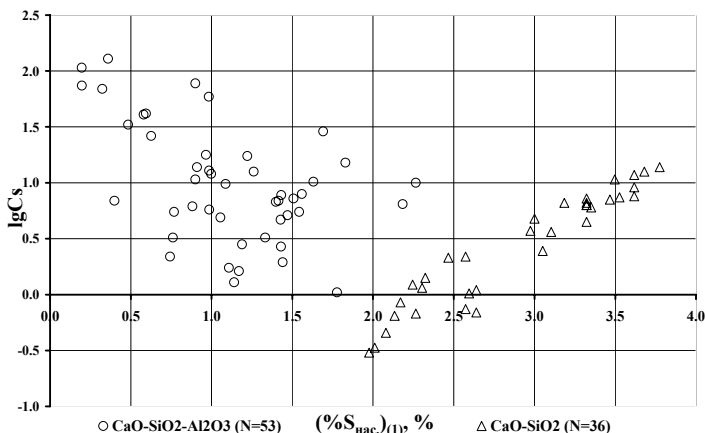


Рис.2. Зависимость серопоглощительной способности шлака [10] от предела растворимости серы, вычисленного по уравнению (1)

Зависимость серопоглощительной способности шлакового расплава для рассмотренных выше составов от предела растворимости серы, вычисленной по модели (2) представлена на рис.3.

Попытка обобщить экспериментальные данные Г.И. Жмойдина и И.С. Куликова для указанных выше составов (N=89) моделью (3) позволила получить удовлетворительную сходимость во всем изученном диапазоне составов.

$$\lg C_S = 0,41 \cdot (\%S_{\text{нас.}}) - 0,82, \quad r = 0,9 \quad (3)$$

Модель (3) положена в основу алгоритмов программного обеспечения для расчета свойств конечных шлаков в составе системы «Шлак», функционирующей в среде вычислительных сетей доменных печей ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», позволяющей осуществить контроль и управление шлаковым режимом в процессе доменной плавки.

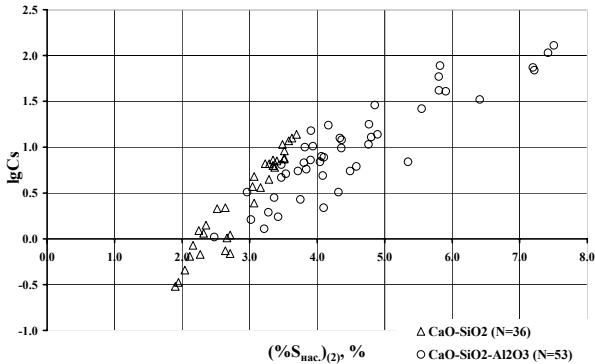


Рис.3 Зависимость серопоглотительной способности шлака [10] от предела растворимости серы, вычисленного по модели (2)

1. *Васильев В.Е.* Доменная плавка на устойчивых шлаках. – К.: Гостехиздат, 1956 – 259с.
2. *Соколов И.А.* Доменный процесс. – Свердловск; М., 1938.
3. *Свойства доменных шлаков.* / В.Г. Воскобойников, Н.Е. Дунаев, А.Г. Михалеви́ч и др. – М.: Металлургия, 1975. – 184с.
4. *Муратов А.М., Куликов И.С.* Растворимость серы в расплавах SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO // Известия вузов. Черная металлургия. – 1996. – №5. – С.22–25.
5. *Муратов А.М., Куликов И.С.* Вязкость расплавов системы SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–CaS // Изв. АН СССР. Металлы. – 1965. – № 4. – С.57–62.
6. *Куликов И.С.* Десульфация чугуна. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 306с.
7. *Приходько Э.В., Тогобицкая Д.Н.* Физико–химическое моделирование процессов межатомного взаимодействия в металлургических расплавах // Вестник ПГТУ. – 1999. – вып.7. – С.72–83.
8. *Тогобицкая Д.Н., Гринько А.Ю.* Разработка методики прогнозирования парциальных термодинамических свойств металлических расплавов на основе численного дифференцирования параметров зарядового состояния // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сб.тр.ИЧМ. – Вып.5. – 2002. – С.223–229.
9. *Гринько А.Ю.* К вопросу расчета зарядовой плотности в теории направленной химической связи // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб.тр.ИЧМ. –2004 – Вып. 9 – С.255–261.
10. *Жмойдин Г.И., Куликов И.С.* Процессы восстановления и плавления железа. – М.: Наука, 1965. – С.39.

Статья рекомендована к печати докт.техн.наук, проф. Э.В.Приходько