

А.Ю.Гринько, Д.Н.Тогобицкая

## РАЗРАБОТКА ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ ЧУГУНА И ШЛАКА

В работе предложены критерии и модели для прогнозирования активностей компонентов чугуна и шлака. Реализация предложенных моделей в системе «Шлак» позволит определить новые критерии для управления процессом выплавки чугуна требуемого качества.

**Введение.** Возможность определения численного значения активностей компонентов для реальных металлургических процессов имеет особо важное значение. Наличие этой информации позволяет, в частности, определять направление процессов на границе фаз «металл–шлак» и степень приближения реальной системы к равновесию – что является очень важным критерием для решения оптимизационных задач выплавки кондиционного чугуна.

**Методы и результаты исследования.** В основе подхода, с позиций которого в данной работе рассматривается вопрос термодинамического взаимодействия металлургических расплавов как кооперативного ионообменного процесса лежат два положения:

1) На основе представлений и математического аппарата концепции направленной химической связи, разработанной в ИЧМ НАНУ [1,2], при реализации физико–химических моделей структуры металлургических расплавов реализуется общий тезис классической и квантовой химии: нет зарядов ионов вообще, есть их заряд по отношению к конкретным партнёрам связи. Представление об изменчивости зарядового состояния (соответственно и парциальных термодинамических свойств) атомов каждого из компонентов как металлического, так и шлакового расплавов рассматривается в зависимости от их конкретного кристаллохимического окружения, которое, в свою очередь, зависит от общего состава систем.

2) Как металлические, так и солевые (шлаковые) расплавы рассматриваются как химически единые системы, изменение состава которых влияет на комплекс их физико–химических свойств и реакционную (рафинирующую) способность через сопутствующее изменение параметров их кристаллохимической структуры и характеристик межатомного взаимодействия.

На основе теории физико–химического моделирования металлургических расплавов нами развита методика прогнозирования парциальных термодинамических свойств бинарных, трехкомпонентных и сложных многокомпонентных систем, базирующаяся на качественно новом подходе, включающем использование сочетания трех видов параметров: параметра, характеризующего общее состояние системы ( $Z^Y$ ); параметра,

характеризующего состояние данного компонента в зависимости от его окружения ( $\rho_{l(Si)}$ ); параметра, характеризующего индивидуальность данного компонента ( $Z_0^Y$ ).

Таким образом, комплексное использование всех трех видов параметров позволяет с достаточной для практического использования точностью описывать парциальные свойства элементов шлаковых расплавов. Для обоснования корректности данного утверждения нами были выполнены исследования, направленные на создание модели определения численного значения активности  $SiO_2$  в системе  $FeO-MnO-SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-CaS$ . В качестве отправного базового массива экспериментальных данных использовались данные Клитцинга [3], частично представленные в табл.1, содержащие экспериментально определенные значения  $a_{SiO_2}$ .

В результате аналитического обобщения данных [3] ( $N = 50$ ) параметрами  $Z_0^Y$  (зарядовое состояние элемента – в данном случае кремния – в расплаве чистого компонента),  $\rho_{l(Si)}$  (средняя зарядовая плотность элемента – в данном случае кремния – в шлаковом расплаве),  $Z^Y$  (химический эквивалент, суммирующий данные об эффективных зарядах всех компонентов шлакового расплава), применение которых для описания численных значений активностей компонентов обосновано нами в работах [4,5], получена следующая прогнозная модель, описывающая логарифм коэффициента активности кремнезема в шлаковом расплаве ( $r = 0,98$ ):

$$\lg f(SiO_2) = 3,1 \cdot (\rho_{l(Si)} + Z^Y \cdot Z_0^Y) - 18,16 \quad (1)$$

Таблица 1. Активности кремнезема в шлаках различного состава по данным [3]

Состав шлака, %							$a_{SiO_2}$
Fe	Mn	S	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	
0,56	0,54	1,51	32,87	15,35	40,41	8,09	0,071
0,51	1,02	1,24	34,93	14,85	38,62	7,93	0,098
0,43	0,73	1,46	33,53	14,79	39,17	8,54	0,083
0,41	0,64	1,5	35,49	12,49	40,72	7,46	0,093
0,57	0,91	1,31	33,75	15,7	38,91	7,37	0,085
0,47	0,76	1,49	35,5	13,48	39,79	7,5	0,098
0,47	0,8	1,65	33,89	14,82	39,85	7,38	0,083
0,57	0,8	1,5	34,37	14,77	39,59	7,11	0,087
0,72	1,03	1,51	33,7	16,32	39,04	7,07	0,085
0,8	1,14	1,4	32,63	16,5	38,94	6,01	0,079

Для вычисления активности компонента используется известное в классической термодинамике соотношение:

$$a_{(SiO_2)} = f_{(SiO_2)} \cdot X_{(SiO_2)} \quad (2)$$

где  $f_{(SiO_2)}$  вычисляется из (1), а  $X_{(SiO_2)}$  – концентрация кремнезема в шлаке в %. Соответствие значений активности кремнезема, вычисленных по формуле (2) с экспериментальными данными [3] представлено на рисунке 1.

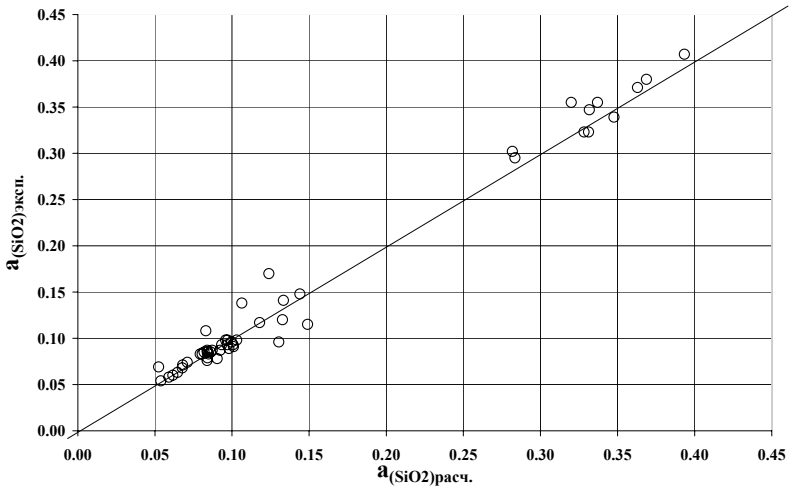


Рис.1. Соответствие расчетных (2) и экспериментальных [3] значений активностей кремнезема в шлаковых расплавах

Для построения моделей, позволяющих определять активности элементов чугуна, в качестве отправного базового массива экспериментальных данных выбраны данные трехкомпонентных железоуглеродистых расплавов, представленные В.М. Соколовым [6–7], наиболее приближенные по концентрационному диапазону к составу чугуна. В результате аналитического обобщения данных представительной выборки ( $N = 42$ ) получена следующая модель, описывающая логарифм коэффициента активности углерода:

$$\lg f_C = 1,21 \cdot (\rho_{l_C} + Z^Y \cdot Z_{0_C}^Y) - 5,64, \quad r = 0,98 \quad (3)$$

Модель (3), полученная на тройных системах для описания коэффициента активности углерода была представлена в общем виде (4), где  $\lg f_X$  – логарифм коэффициента активности компонента  $X$ , т.е. любого выбранного из системы элемента,  $\rho_{l_X}$ ,  $Z_{0_X}^Y$  – соответственно зарядовая плотность и состояние до вступления в реакцию элемента  $X$ :

$$\lg f_X = 1.21 \cdot (\rho_{l_X} + Z^Y \cdot Z_{0_X}^Y) - 5,64 \quad (4)$$

Модель (4) экзаменовалась на экспериментальных данных Куликова по коэффициентам активности серы [8], данных Винцера по коэффициентам активности серы [9] и данных Клитцинга по коэффициентам активности кремния в чугунах [3] (рис.2).

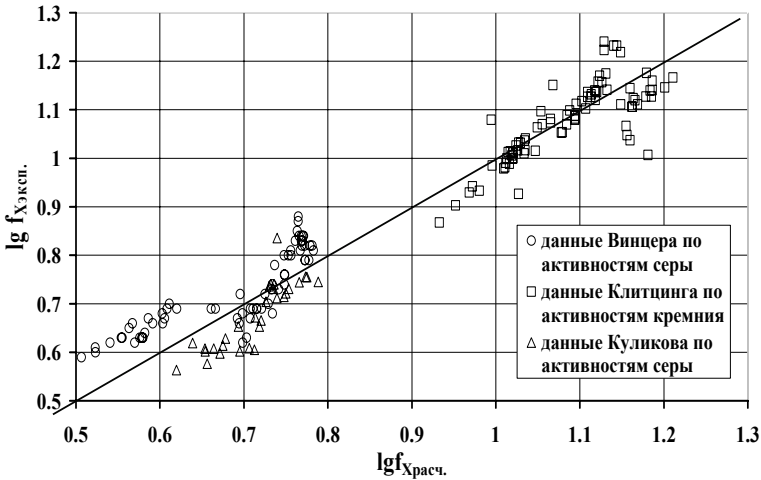


Рис.2. Соответствие расчетных и экспериментальных данных коэффициента активности серы и кремния в чугуне.

**Заключение.** В результате использования выражений (1), (2) и (4) становится возможным вычислить соотношение  $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$  и проверить его в качестве критерия оценки эффективности технологии, обеспечивающей требуемое качество чугуна. Так, в результате анализа 591 выпуска комбината «Криворожсталь», были получены зависимости содержания серы и кремния в чугуне от отношения  $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$  и сделан вывод о том, что отношение  $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$  иллюстрирует кондиционность выпускаемого чугуна как по содержанию в нем кремния, так и по содержанию в нем серы. Выпуска, не удовлетворяющие интервалам  $0,6 \leq [Si] \leq 0,9$ ,  $[S] \leq 0,03$  будут иметь величину отношения  $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$  меньшую 60 или большую 100. Иллюстрация данного утверждения представлена на рис.3 (выпуска, кондиционные по содержанию серы и содержанию кремния в чугуне, обозначены кружочками, некондиционные – черными треугольниками).

Таким образом, отношение  $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$  может быть рекомендовано в качестве критерия при оптимизации технологии доменной плавки.

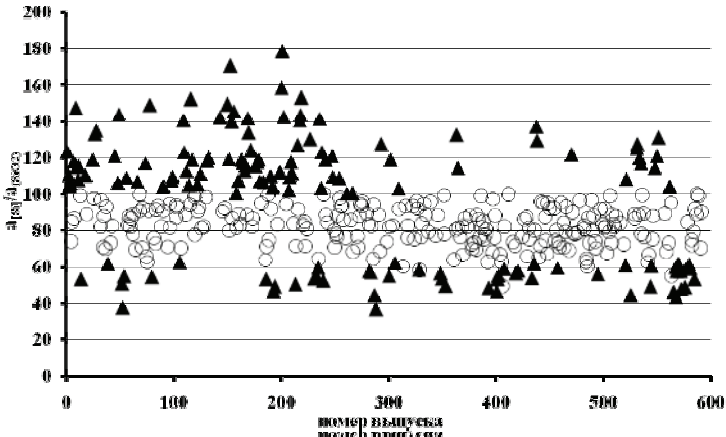


Рис. 3 Значения  $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$  для выборки выпусков

1. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем. – М.: Metallurgy, 1995. – 320с.
2. Приходько Э.В. Теоретические основы физико–химических моделей структуры многокомпонентных материалов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1991. – №6. – С.208–214.
3. Фон Клицинг А. Поведение кремния в доменных печах // Черные металлы. – 1996. – №16. – С.65–75.
4. Приходько Э.В., Тогобицкая Д.Н., Гринько А.Ю. Теоретические основы методики определения химических потенциалов ионов в соединениях и растворах // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. науч. тр. – Днепропетровск, 2003 – Вып. 6. – С. 226–237.
5. Гринько А.Ю., Тогобицкая Д.Н. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов при выплавке чугуна // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. науч. тр. – Днепропетровск, 2005. – Вып.11. –С.185–193.
6. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Расчет активности металлоидов (N, C, H, P, S) в металлических расплавах с использованием принципа эквивалентных концентраций // Металлы. – 1990. – №6. – С.28–34.
7. Соколов В.М., Ковальчук Л.А., Попов Б.А. Об активности азота и серы в металлических расплавах // Изв. АН СССР. Металлы. – 1989. – №4. – С.33–39.
8. Куликов И.С. Десульфурация чугуна. – М.: Государственное научно–техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 306с.
9. Фон Энде Г., Винцер Г. К вопросу десульфурации чугуна // Черные металлы. – 1966. – №13. – С.19–26.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Э.В.Приходько