

Д. М. Тогобицька¹, д.т.н., проф., пров.н.с., ORCID 0000-0001-6413-4823

А. І. Белькова¹, к.т.н., ст.н.с., ORCID 0000-0001-8519-9351

Д. О. Степаненко¹, к.т.н., ст.н.с., ORCID 0000-0001-5913-2284

І. Р. Поворотня¹, к.т.н., н.с., ORCID 0000-0001-5872-7403

С. В. Греков¹, н.с., ORCID 0000-0003-2849-0999

¹ *Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України*

МЕТОДИКА ОЦІНКИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ "МЕТАЛ-ШЛАК" ЯК КООПЕРАТИВНОГО ІОНООБМІННОГО ПРОЦЕСУ ПІД ЧАС РАФІНУВАННЯ СТАЛІ

Анотація. Дефосфорація та десульфуратія – найважливіші етапи виробництва високоякісної сталі, що характеризуються перебігом складних фізико-хімічних процесів взаємодії в системі «метал-шлак». Стаття присвячена дослідженню результатів та оцінці ефективності процесів рафінування сталі на різних етапах її доведення у сучасних умовах України. Метою роботи є розробка методики оцінки фізико-хімічної взаємодії в системі «метал-шлак» при рафінуванні сталі з позиції концепції кооперативного іонообмінного процесу з використанням параметрів міжатомної взаємодії в розплавах. В результаті вивчення закономірностей розподілу сірки та фосфору в залежності від хімічного складу різних марок сталі двох комбінатів та відповідних їм шлаків розроблено методику, що включає обґрунтоване використання параметрів міжатомної взаємодії у розплавах як критеріїв оцінки ступеня завершеності іонообмінних процесів при рафінуванні сталі. Поряд з використанням інтегральних фізико-хімічних параметрів хімічного та зарядового стану металевого та шлакового розплавів (хімічний еквівалент складу металу $Z^Y(e)$ та шлаку Δe), ефективний заряд елемента $Ze(e)$ у роботі показано ключову роль впливу параметра «перезарядки» елемента ΔZe на процес міжфазного розподілу сірки та фосфору. Цей параметр також показав свою працездатність як критерій оцінки відхилення системи «метал-шлак» від рівноваги на різних стадіях виплавки та доведення сталі на установці ківш-піч (УКП). Запропонований підхід дозволяє оцінити рівень завершеності процесів рафінування сталі з метою вироблення ефективних технологічних рішень. Крім того, він закладає основу для вирішення конкретних прикладних завдань на новому рівні, дозволяючи оптимізувати існуючі технології та розробляти нові методики та реагенти для отримання сталей зі зниженим вмістом сірки та фосфору.

Ключові слова: рафінування сталі, дефосфорація, десульфуратія, система «метал-шлак», параметри міжатомної взаємодії в розплавах, коефіцієнт розподілу сірки та фосфору, критерій оцінки нерівноважності системи.

Посилання для цитування: Методика оцінки фізико-хімічної взаємодії в системі "метал-шлак" як кооперативного іонообмінного процесу під час рафінування сталі / Д. М. Тогобицька, А. І. Белькова, Д. О. Степаненко, І. Р.

Поворотня, С. В. Греков // *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2023. Вип. 37. С. 271-286. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2023-37-271-286>

Вступ. Рафінування сталі є одним із ключових етапів отримання високоякісної металопродукції. Наявність шкідливих домішок у сталі, зокрема, сірки та фосфору, призводить до погіршення її механічних властивостей, що потребує додаткових операцій їх видалення. Для зниження небажаних домішок до необхідного рівня застосовуються різні технології дефосфорації та десульфурації з використанням флюсів, присадок та термічних методів. Завдяки цьому одержувана сталь має оптимальні властивості для широкого спектру застосувань у різних галузях промисловості. У зв'язку з цим оцінка ступеня завершеності процесів дефосфорації та десульфурації сталі актуальним і важливим завданням з метою прийняття результативних технологічних рішень.

Ефективність перебігу процесу рафінування сталі залежить від багатьох факторів, серед яких особливо глибокий вплив надають результати процесів фізико-хімічної взаємодії в системі «метал-шлак». По суті, взаємодія розплавленого металу і шлаку є кооперативним іонообмінним процесом компонент єдиної фізико-хімічної системи, результуючі властивості якої залежать від характеристик кожного елемента.

Метою роботи є розробка методики оцінки фізико-хімічної взаємодії в системі метал-шлак при рафінуванні сталі з позиції концепції кооперативного іонообмінного процесу з використанням параметрів міжатомної взаємодії в розплавах.

Стан питання. Процеси дефосфорації та десульфурації є протилежними за умовами їх протікання та застосування технологічних впливів. Під час дефосфорації в окислювальних умовах конверторної плавки фосфор переводиться з металу в шлак шляхом вдування в струмені кисню суміші, що складається з вапна, залізної руди і плавикового шпату. Але такий процес погано поєднується з необхідністю розкислення і легування металу в ковші, оскільки для переходу фосфору в шлак необхідне формування високозалістистих шлаків і помірні температури процесу. Водночас активна десульфурація сталі відбувається завдяки формуванню високоосновних і малозалістистих шлаків за вищої температури плавки на установці Ківш-Піч (УКП). Для забезпечення десульфурації на практиці вводять добавки, що підвищують вміст СаО (флюси) і знижують його в'язкість (Al_2O_3 , CaF_2 , MnO та ін.).

Оцінка ефективності процесів дефосфорації та десульфурації в

умовах сталеплавильного виробництва є складним завданням, оскільки включає у собі безліч чинників, технологій і стандартів якості. Одним із ключових аспектів у цій низці способів оцінки ефективності є аналіз хімічного складу готової сталі, зокрема, на рівень вмісту фосфору та сірки і відсоток їхнього видалення під час рафінування сталі. Крім того, важливим фактором є час, необхідний для завершення процесів дефосфорації та десульфурзації, скорочення якого при збереженні стандартів якості сприяє підвищенню загальної ефективності. Однак, при цьому недостатня увага приділяється ступеню завершеності фізико-хімічних процесів взаємодії в системі "метал-шлак" і вичерпання рафінуючої здатності шлакової фази. Як відомо, процеси дефосфорації та десульфурзації на практиці ніколи не досягають рівноваги через невисоку швидкість дифузійних процесів.

Процеси взаємодії в системі «метал-шлак» досліджено в багатьох наукових роботах, більшість з яких розглядають рівноважні умови виплавки металу [1-5]. Для опису результатів взаємодії використовується традиційний термодинамічний апарат, який здатний передбачати рівноважні склади. Константи рівноваги для реакцій, що протікають на межі «метал-шлак», здебільшого отримані експериментальним шляхом, а вирази для їхнього розрахунку залежать від вибору авторами модельних уявлень про механізм взаємодії структурних частинок у розплавах.

Металургійні розплави є складними багатокомпонентними системами, в яких активно відбуваються фізико-хімічні процеси міжатомної взаємодії. Тому вивчення закономірностей формування структури і властивостей металевих і шлакових розплавів і результатів їхньої взаємодії має відбуватися на основі розгляду їх як хімічно єдиних систем, зміна складу яких позначається на всіх властивостях через зміну параметрів електронної структури.

Основні результати досліджень. В Інституті чорної металургії опис процесів взаємодії у системі «метал-шлак» здійснюється з використанням методики фізико-хімічного моделювання складу та властивостей металургійних розплавів, що реалізує концепцію спрямованого хімічного зв'язку за допомогою параметрів міжатомної взаємодії, що описують хімічний та структурний стан системи [6-7]. Основними параметрами електронної структури металевих розплавів є хімічний еквівалент складу Z^y (e), середньостатистична відстань між атомами d (10^{-1} нм) та ефективні заряди компонентів Z_i (e). Модельними параметрами шлакового розплаву є: показник стехіометрії ρ , що визначається відношенням числа катіонів до числа аніонів, хімічний еквівалент складу Δe (e), між'ядерна відстань d (10^{-1} нм), а також середньозважені заряди катіонів та аніонів Z_j (e) [6].

Виконані раніше дослідження реальних металургійних систем показали, що розподіл компонентів між металом і шлаком визначається двома групами факторів: властивостями середовища, вираженими через інтегральні параметри (Z^Y для металу, $\Delta\epsilon$ і ρ для шлаку), і локальним оточенням кожного з компонентів, яке визначається середньозваженим значенням його ефективного заряду (Z_e). Значення Z_e є вельми чутливим індикатором для оцінки кількісних змін у характеристиках міжатомної взаємодії в розплавах [8]. Міжфазний перехід компонента гетерофазної системи викликає появу на межі розділу фаз подвійного електричного шару. Зміна стану кожного з компонентів під час переходу з однієї фази в іншу може бути визначена як «перезарядка» іонів дифундуючого елемента ΔZ_e , що дорівнює різниці зарядів елемента в металі [Z_{e_m}] і шлаку ($Z_{e_{sh}}$): $\Delta Z_e = [Z_{e_m}] - (Z_{e_{sh}})$. Причому, чим більша величина «перезарядки» при переході міжфазного кордону, тим вищою має бути різниця потенціалів подвійного шару і нижчим коефіцієнт розподілу відповідного елемента.

Кількісні співвідношення, що пов'язують модельні параметри з характеристиками міжфазного розподілу елементів, абстраговані від концентрацій окремих компонентів у реагуючих фазах, та описують ці процеси як складову частину кооперативних іонообмінних процесів у системі «метал-шлак». Таким чином, всі компоненти розплавів впливають на кінцевий результат, причому цей вплив є змінним, що залежить від співвідношення концентрацій окремих компонентів.

В роботі з позицій кооперативного характеру іонообмінних процесів у системі «метал-шлак» виконано оцінювання ефективності процесів дефосфорації та десульфурації сталі в сучасних умовах України. Досліджено дані хімічного складу типових марок сталі до і після її доведення на установці Ківш-Піч (УКП) на двох комбінатах України.

У таблиці 1 наведено середні значення характеристик результатів аналізованих процесів - вмісту фосфору та сірки, а також коефіцієнтів міжфазного розподілу цих елементів, які є основними термодинамічними параметрами, що визначають ефективність і ступінь завершеності іонообмінних процесів у системі «метал-шлак».

Для аналізу процесів рафінування сталі розраховані вказані вище характеристики розплавів: хімічний еквівалент складу металу Z^Y та шлаку $\Delta\epsilon$, показник стехіометрії шлаку ρ , а також ефективні заряди фосфору та сірки в металі та шлаку (табл. 2). При цьому, оцінка ефективності процесу дефосфорації виконана за даними складу виплавленої в конвертері сталі і відповідного шлаку. Процес десульфурації сталі оцінювався за даними металу і шлаку до і після доведення сталі на УКП.

Таблиця 1 – Середні значення вмісту фосфору та сірки, а також коефіцієнтів міжфазного розподілу цих елементів для досліджених марок сталі.

Марка сталі	Зміст в сталі, %		Зміст в шлаку, %		Коефіцієнти розподілу фосфора та сірки					
	P	[S]	P ₂ O ₅	(S)	Lp	Ls	lgLp	lgLs	lgLs ⁰	
SAE1006 до після УКП	0.016 0.015	0.024 0.009	0.242 0.101	0.581 1.072	16.8 7.2	33.4 148	1.11 0.85	1.34 2.11	2.62 2.83	
40X до після УКП	0.016 0.016	0.008 0.004	0.138 0.098	0.971 0.971	8.5 6.4	148 281	0.88 0.78	2.11 2.40	3.30 3.39	
480W до після УКП	0.021 0.020	0.021 0.009	0.206 0.111	0.462 0.961	9.6 5.5	23.0 120	0.88 0.70	1.26 2.05	2.69 3.06	
S45 до після УКП	0.020 0.019	0.013 0.005	0.226 0.095	0.823 1.200	12.3 5.3	74.9 316	1.02 0.71	1.78 2.45	2.85 3.12	
S7D2 до після УКП	0.015 0.014	0.017 0.006	0.175 0.103	0.918 1.270	12.8 7.4	56.5 273	1.02 1.92	1.67 2.35	3.06 3.26	
GR06m до після УКП	0.013 0.012	0.017 0.009	0.261 0.138	0.461 0.907	22.2 12.2	39.7 128	1.19 0.99	1.29 2.02	2.46 2.50	
1535 до після УКП	0.023 0.022	0.021 0.008	0.172 0.103	0.866 1.172	7.6 4.7	50.0 188	0.80 0.66	1.60 2.20	3.01 3.27	
SQ2 до після УКП	0.020 0.020	0.018 0.007	0.213 0.101	0.645 0.914	10.7 5.3	45.9 155	0.94 0.72	1.49 2.12	2.75 2.99	
M4 до після УКП	0.021 0.020	0.015 0.006	0.196 0.101	0.867 1.201	10.1 5.4	80.0 244	0.90 0.72	1.75 2.33	3.20 3.38	
ПХ15 до після УКП	0.014 0.015	0.018 0.005	0.572 0.482	0.598 0.619	42.9 33.7	39.5 169	1.58 1.46	1.52 2.12	3.43 3.06	

Таблиця 2 - Середні значення інтегральних характеристик хімічного та зарядового стану розплавів металу та шлаку для досліджених марок сталі

Марка сталі	Хімічний еквівалент складу		Показник стехіометрії шлаку	Середні заряди фосфору та сірки						Параметр «перезарядки» фосфора, сірки	
	сталі	шлак		сталі			шлак				
				Z _(P)	Z _(Si)	Z _(S)	Z _(P)	Z _(S)	ΔZ_p		
SAE1006 до після UKП	Z _Y	Δe	ρ	-1.208	-0.556	-1.532	-1.883	-1.532	0.675	0.976	
	1.158	-2.104	0.795	-1.204	-0.553	-1.442	-1.764	-1.442	0.560	0.890	
40X до після UKП	1.219	-1.813	0.803	-1.123	-0.476	-1.455	-1.758	-1.455	0.635	0.980	
	1.223	-1.750	0.807	-1.114	-0.467	-1.447	-1.745	-1.447	0.631	0.981	
480W до після UKП	1.217	-2.267	0.769	-1.164	-0.514	-1.456	-1.881	-1.456	0.717	0.942	
	1.218	-1.770	0.791	-1.156	-0.507	-1.330	-1.695	-1.330	0.539	0.823	
C45 до після UKП	1.195	-2.043	0.790	-1.123	-0.476	-1.491	-1.839	-1.491	0.716	1.015	
	1.199	-1.777	0.803	-1.107	-0.461	-1.424	-1.734	-1.424	0.627	0.963	
C72D2 до після UKП	1.214	-2.044	0.791	-1.067	-0.423	-1.459	-1.827	-1.459	0.760	1.037	
	1.216	-1.828	0.803	-1.049	-0.406	-1.406	-1.746	-1.406	0.652	1.001	
GR06m до після UKП	1.162	-2.106	0.785	-1.207	-0.555	-1.476	-1.858	-1.476	0.651	0.921	
	1.162	-1.817	0.788	-1.204	-0.552	-1.341	-1.709	-1.341	0.505	0.789	
1535 до після UKП	1.217	-2.184	0.787	-1.110	-0.463	-1.497	-1.881	-1.497	1.034	0.771	
	1.217	-1.910	0.802	-1.099	-0.453	-1.437	-1.781	-1.437	0.984	0.682	
CQ2 до після UKП	1.197	-2.200	0.783	-1.160	-0.511	-1.483	-1.882	-1.483	0.972	0.722	
	1.198	-1.905	0.797	-1.155	-0.506	-1.414	-1.768	-1.414	0.908	0.613	
M4 до після UKП	1.232	-2.114	0.790	-1.059	-0.416	-1.496	-1.860	-1.496	1.080	0.801	
	1.231	-1.876	0.802	-1.045	-0.402	-1.433	-1.748	-1.433	1.031	0.703	
ШХ15 до після UKП	1.283	-1.238	0.782	-1.124	-0.478	-1.414	-1.669	-1.414	0.936	0.546	
	1.272	-1.633	0.766	-0.988	-0.348	-1.222	-1.727	-1.222	1.074	0.739	

Одним із показників оцінки ефективності процесу дефосфорації є коефіцієнт розподілу фосфору між металевою та шлаковою фазами $L_p = (P_2O_5)/[P]$. За величиною значення цього показника можна судити про ступінь завершеності процесу видалення фосфору зі сталі та вичерпання термодинамічного потенціалу можливості подальшої взаємодії компонентів у єдиній системі «метал-шлак».

В результаті обробки даних хімічного складу аналізованих марок сталі та відповідного шлаку виявлено зв'язок інтегральних характеристик розплавів з коефіцієнтом розподілу фосфору між сталлю та шлаком у вигляді рівнянь. Так, наприклад, для марки сталі 480W рівняння має вигляд (R – коефіцієнт кореляції):

$$\lg L_p = 53 - 45,9 \cdot Z^Y - 0,88 \cdot \Delta e + 2,59 \cdot \rho, \quad R=0,7. \quad (1)$$

З використанням параметрів міжатомної взаємодії у роботі [9] виконано дослідження впливу хімічного еквівалента складу шлаку на коефіцієнт розподілу фосфору за даними результатів робіт, що характеризують близький до рівноважного розподіл фосфору в системі «метал-шлак». Подана на рис. 1 залежність рівноважного коефіцієнта розподілу фосфору від хімічного еквівалента складу шлаку Δe має екстремальний характер.

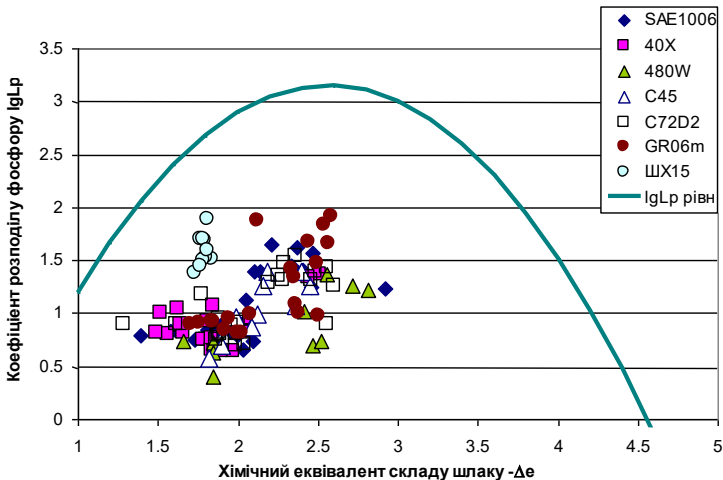


Рисунок 1 – Оцінка ефективності процесу дефосфорації сталі за ступенем відхилення фактичного коефіцієнта розподілу фосфору від рівноважного у сучасних умовах виплавки сталі в Україні.

Ефективність технології виробництва металу, що забезпечує реалізацію максимальної здатності рафінуючого шлаку, оцінюється за

ступенем відхилення фактичного значення коефіцієнта розподілу фосфору від рівноважного. На рис. 1 такий порівняльний аналіз зроблено для промислових конвертерних плавок семи марок сталі за сучасних умов України. З аналізу представлених даних випливає, що в реальних умовах плавки розподіл фосфору для всіх марок сталі нижче рівноважного. Найкращий ступінь наближення до рівноваги фосфору спостерігається для марки сталі ШХ15, найгірша для 480W.

Процес переходу іонів фосфору через границю «метал-шлак» значною мірою визначається активністю відповідних елементів у розплавах, що залежить від їх зарядового стану та загального складу взаємодіючих фаз. Розподіл фосфору між металом і шлаком у процесі киснево-конвертерного процесу значною мірою визначається величиною «перезарядки» останнього при міжфазному переході (рис. 1). Параметр «перезарядки» фосфору ΔZ_p визначається як різниця зарядів фосфору в металі $[Zp_m]$ та шлаку (Zp_{sh}) : $\Delta Z_p = [Zp_m] - (Zp_{sh})$. При цьому його вплив тим більший, чим більше відхилено систему від рівноваги. Таким чином цей параметр пропонується використовувати в якості критерію оцінки ефективності процесу дефосфорації сталі.

Ця теза отримала підтвердження під час аналізу вказаних марок сталі [10]. Зокрема, найбільший ступінь впливу параметра «перезарядки» фосфору ΔZ_p виявлено для марки сталі 480W, що оцінюється за коефіцієнтом кореляції тісноти парного зв'язку R . Значення R^2 зв'язку $\lg L_p = f(\Delta Z_p)$ для сталі 480W найбільше $R^2 = 0,71$, що свідчить про незавершеність процесу дефосфорації цієї сталі при її виплавці в конвертері (рис. 2). Введення в модель (1) параметра ΔZ_p в якості додаткового фактора покращує точність прогнозу:

$$\lg L_p = 64 - 32,2 \cdot Z^Y + 6,1 \cdot \Delta e - 26,5 \cdot \rho + 13,7 \cdot \Delta Z_p, \quad R=0,87. \quad (2)$$

Найкраща ефективність видалення фосфору зі сталі марки ШХ15 на додаток до даних рис. 1 підтверджується низьким ступенем зв'язку коефіцієнта розподілу фосфору з параметром його «перезарядки», для якої значення коефіцієнта кореляції $R^2 = 0,18$.

Таким чином, використання параметрів міжатомної взаємодії при трактуванні хімічного зв'язку як спрямованого дозволяє з єдиних фізико-хімічних позицій інтерпретувати результати іонообмінних процесів між фазами, що реагують. Такий підхід дозволяє оцінити ступінь завершеності не тільки процесу дефосфорації сталі, а також її десульфуратії.

Для оцінки процесу десульфуратії сталі проаналізовано структурні та зарядові характеристики розплавів за даними хімічного складу сталі до її обробки на УВП і після (табл. 2).

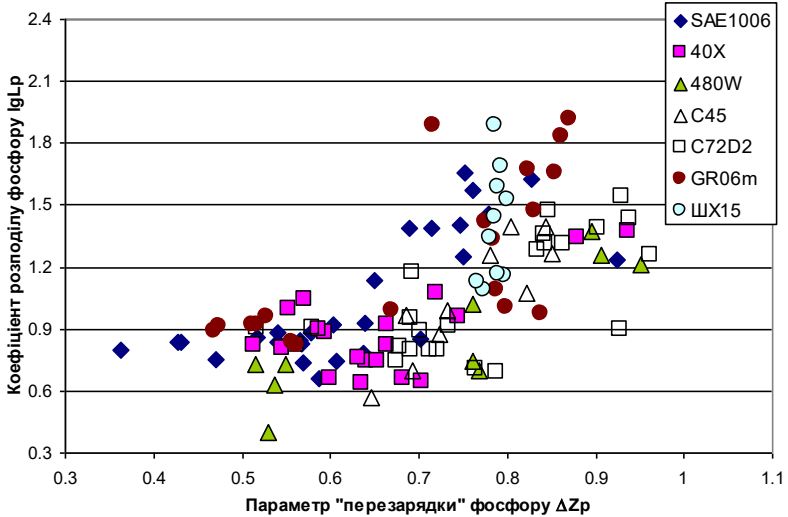


Рисунок 2 – Зв'язок коефіцієнта розподілу фосфору з параметром його «перезарядки».

Як було зазначено і показано вище, для реальних нерівноважних процесів істотну роль відіграє зарядовий стан елемента, що дифундує. На рис. 3 показано залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки L_s досліджуваних марок сталі до її обробки на УКП від параметра «перезарядки» ΔZ_s . Найбільший ступінь парного зв'язку $lgL_s=f(\Delta Z_s)$, оцінюваний за значенням коефіцієнту кореляції R^2 , виявлено для такої групи марок сталі (група 1): GR06m ($R^2=0,63$, рис. 3), SAE1006 ($R^2=0,37$, рис. 3), 480W ($R^2=0,36$), ШХ15 ($R^2=0,35$). Зворотний характер зв'язку зазначеної залежності для всіх марок сталі підтверджує встановлену раніше закономірність, що чим більшою є величина "перезарядки" під час переходу міжфазного кордону, тим нижчим є фактичний коефіцієнт розподілу сірки. Цей ефект істотного впливу параметра ΔZ_s на коефіцієнт розподілу сірки до обробки сталі на УКП свідчить про низький рівень розвитку процесу десульфурації під час киснево-конвертерної плавки, технологічні особливості якої націлені на інтенсивний розвиток процесу дефосфорації. Технологія доведення сталі на установці ківш-піч передбачає більш високі температури і введення розкислювачів для підвищення ступеня і розвитку процесу десульфурації.

Значимість параметра «перезарядки» ΔZ_s як критерію оцінки завершеності фізико-хімічних іонообмінних процесів взаємодії в системі "метал-шлак" на різних етапах виплавки й доведення сталі

було підтверджено внаслідок аналізу ступеня відхилення системи від рівноваги за сіркою.

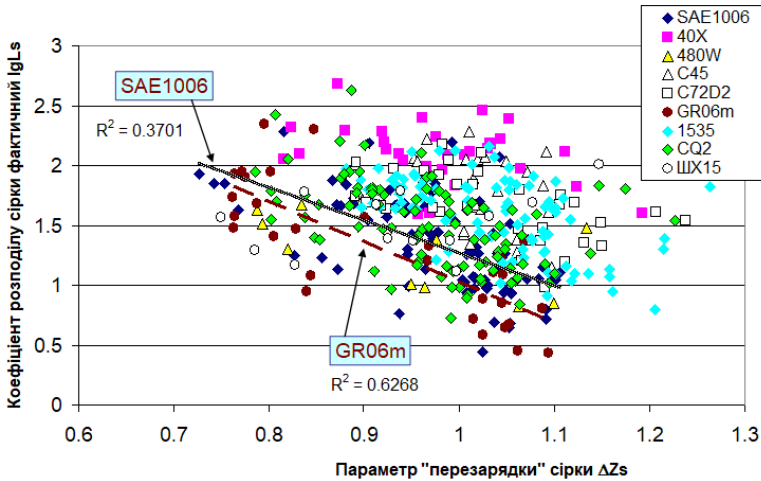


Рисунок 3 – Зв'язок коефіцієнта розподілу сірки з параметром її «перезарядки» до обробки сталі на УКП.

У роботі використано отриману за даними Куликова І.С. і Баптизмаського В.І. [11] залежність рівноважного коефіцієнта розподілу сірки від параметрів металевої (Z^Y) і шлакової системи ($\Delta\epsilon$ і ρ)

$$\lg L_S^0 = 9,03 \cdot Z^Y + 18,53 \cdot \rho - 0,096 \cdot \Delta\epsilon - 24,27. \quad (3)$$

Ця залежність дає змогу оцінити ступінь наближення системи «метал-шлак» до рівноваги за сіркою в реальних умовах плавки через відношення фактичного коефіцієнта L_S розподілу сірки до рівноважного: $L_S^0: \epsilon_S = L_S / L_S^0 \cdot 100, \%$. На рис. 4 представлені дані фактичного і розрахованого рівноважного коефіцієнтів розподілу сірки для досліджуваної групи марок сталі до її доведення на УКП.

З аналізу процесу десульфурації випливає, що і за сіркою система «метал-шлак» далека від рівноваги для всіх марок сталі. Найбільша різниця значень L_S та L_S^0 спостерігається для тих самих марок сталі групи 1, для яких виявлено найбільший ступінь зв'язку L_S з параметром «перезарядки» ΔZ_S , а саме, для сталей ШХ15 ($\epsilon_S = 1/n \cdot \Sigma L_S / L_S^0 \cdot 100 = 45\%$), 480W ($\epsilon_S = 46\%$), SAE1006 ($\epsilon_S = 51\%$), GR06m ($\epsilon_S = 52\%$) (рис. 4, 5).

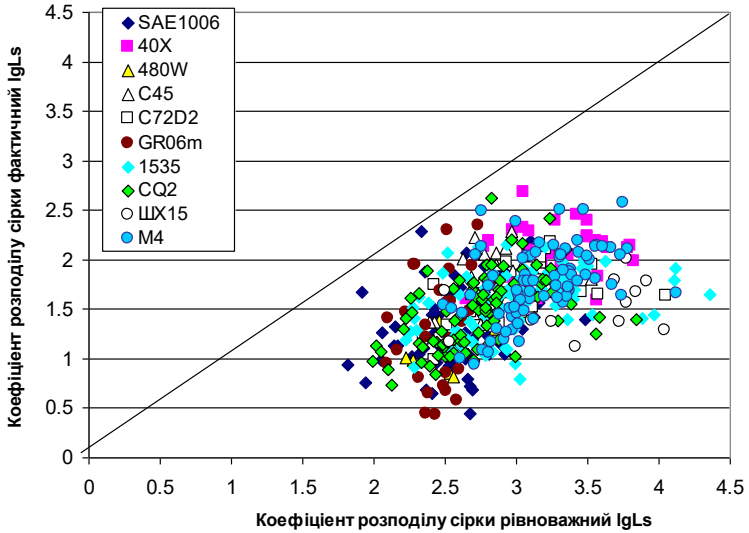


Рисунок 4 – Оцінка ефективності процесу десульфурації сталі за ступенем відхилення фактичного коефіцієнта розподілу сірки від рівноважного для різних марок сталі до її обробки на УКП.

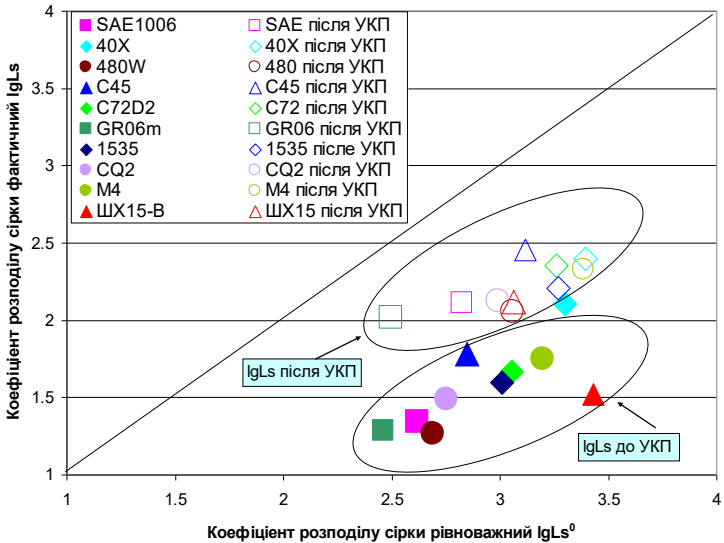


Рисунок 5 – Оцінка наближення фактичного коефіцієнта розподілу сірки до рівноважного по середнім їх значенням для різних марок сталі до та після її обробки на УКП.

Отже, для зазначених марок сталі процес розподілу сірки в системі «метал-шлак» на етапі її доведення до УКП не вичерпав свій потенціал іонообмінної взаємодії, про що свідчить низькі значення ступеня досягнення до рівноваги показника ε_S , а також істотно значущий вплив параметра «перезарядки» ΔZ_S на коефіцієнт розподілу сірки. Слід відзначити, що саме для цих марок сталі процес її десульфурації на УКП пройшов найбільш ефективно, що підтверджують високі значення показника ε_S , розрахованого по даним кінцевого хімічного складу сталі після її обробки на УКП. Наприклад, для марки сталі GR06m $\varepsilon_S = 81\%$ (рис. 5, 6). Такий же рівень значення ε_S виявлено для сталі C45: $\varepsilon_S = 79\%$. До того ж найбільші значення різниці показника ε_S ($\Delta\varepsilon_S = \varepsilon_{S\text{после УКП}} - \varepsilon_{S\text{до УКП}}$) до обробки сталі на УКП і після її доведення на УКП виявлено для тієї ж 1-ї групи марок сталі: для GR06m $\Delta\varepsilon_S = 29\%$, ШХ15 $\Delta\varepsilon_S = 25\%$, SAE1006 $\Delta\varepsilon_S = 24\%$, 480W $\Delta\varepsilon_S = 21\%$ (рис. 6).

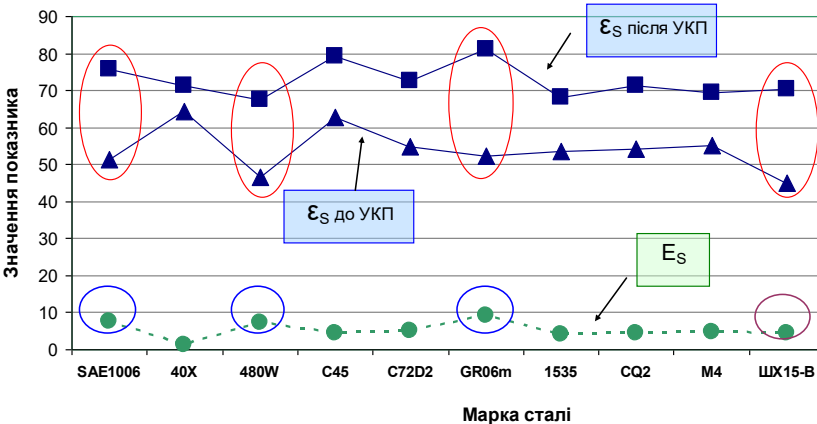


Рисунок 6 – Узгоджена зміна показників оцінки досягнення системи «метал-шлак» рівноваги по сірці $\varepsilon_S = L_S / L_S^0 \cdot 100, \%$ (до та після обробки сталі на УКП) та ступеню завершення іонообмінних процесів $E_S = (L_S^K - L_S^H) / L_S^H$.

Тобто для марок сталі групи 1 процес десульфурації на установці Ківш-Піч пройшов найефективніше з позиції перебігу іонообмінного процесу міжфазного розподілу сірки, що підтверджується високими значеннями показника $E_S = (L_S^K - L_S^H) / L_S^H$, де L_S^H, L_S^K - фактичні коефіцієнти розподілу сірки між металом і шлаком до і після доведення сталі на УКП. Чим вищі значення цього показника, тим інтенсивніше відбувалися фізико-хімічні процеси взаємодії компонент у системі «метал-шлак». Зокрема, високі значення показника E_S

зафіксовано для марок сталі також 1-ї групи: GR06m $E_S = 9$ од., 480W $E_S = 7$ од., SAE1006 $E_S = 8$ од. Слід зазначити, що десульфуруючий потенціал системи «метал-шлак» для марки сталі ШХ15 порівняно із зазначеними марками сталі був не до кінця вичерпаний, що підтверджує невисоке значення показника $E_S = 4$ од.

Таким чином, отримані результати досліджень дають змогу використовувати параметр «перезарядки» елемента, що дифундує через кордон розділу фаз, зокрема сірки та фосфору, як критерій оцінки ступеня завершеності фізико-хімічних іонообмінних процесів взаємодії в системі «метал-шлак» на різних етапах виплавки й доведення сталі.

Висновки

З метою оцінки ефективності процесів десульфурації та дефосфорації сталі у сучасних умовах проаналізовано результати фізико-хімічної взаємодії елементів у системі «метал-шлак» з позицій кооперативного іонообмінного процесу та аналізу термодинамічного стану розплавів як хімічно єдиних систем.

В результаті аналізу закономірностей зміни коефіцієнтів розподілу сірки та фосфору залежно від хімічного складу десяти марок сталі, що виплавляється в Україні, та відповідного шлаку розроблено методику, що включає обґрунтоване використання параметрів міжатомної взаємодії в розплавах як критеріїв оцінки ступеня завершеності іонообмінних процесів при рафінуванні сталі. Поряд з використанням інтегральних фізико-хімічних критеріїв хімічного та зарядового стану системи Z^Y , Δe та Z_e показано ключову роль впливу параметра «перезарядки» елемента ΔZ_e на процес розподілу сірки та фосфору між металом і шлаком

Внаслідок аналізу ступеня відхилення системи від рівноваги за сіркою та фосфором на різних етапах виплавки та доведення сталі на УКП було обґрунтовано використання параметра ΔZ_e як критерія оцінки ступеня відхилення системи від рівноваги, що підтверджено узгодженою зміною параметру ΔZ_S та критерію оцінки досягнення системи «метал-шлак» рівноваги по сірці $\varepsilon_S = L_S / L_S^0 \cdot 100, \%$, а також показника ступеня завершення іонообмінних процесів $E_S = (L_S^K - L_S^H) / L_S^H$.

Розроблений підхід дозволяє комплексно оцінити ступінь завершеності процесу рафінування сталі з метою прийняття ефективних технологічних рішень, а також на новому рівні підійти до вирішення конкретних прикладних завдань, зокрема до оптимізації існуючих та розробки нових технологій та реагентів для отримання чистих по сірці та фосфору сталей.

Перелік посилань

1. Okhotskii V. B. Equilibrium in metal - Slag system during steel smelting. *Steel in Transl.* 2004. № 34. С. 37-42.
2. Conejo A. N., Lara F. R., Macias-Hernández M., Morales R. D. (2007), Kinetic Model of Steel Refining in a Ladle Furnace. *Steel research international*, 78, P. 141-150. <https://doi.org/10.1002/srin.200705871>.
3. Silva A.C.e., Goulart L., Araujo E., Batista R., Martins A. Application of Computational Thermodynamics to Steel Processing: The Case of Steel Cleanness. In: *EPD Congress* (Springer, Cham. 2015). https://doi.org/10.1007/978-3-319-48214-9_18.
4. Kolesnikova K., Gogunsky V., Olekh T. Calculation of equilibrium in the system «metal – slag» during steelmaking in electric arc furnace. *Metallurgical and Mining Industry*. 2016. No. 6, P. 8-13.
5. He B., Xin Z., Zhang J., Li L., Han D., Xiao S., Liu Q. (2023), A Computational Fluid Dynamics-Thermodynamics Coupled Approach to Simulate Desulfurization in Ladle Furnace Based on Interface Equilibrium Assumption. *Steel research int.* 2023. Vol. 94, 2370114. <https://doi.org/10.1002/srin.202370114>.
6. Prikhod'ko E. V., Moroz V. F. The role of the atomic interaction directionality in formation of structures and properties of compounds. *Functional Materials*. 2000. Vol. 7. № 4. P. 867–892.
7. Приходько Э. В., Тогобицкая Д. Н., Хамхотько А. Ф., Степаненко Д. А. *Прогнозирование физико-химических свойств оксидных систем*. Днепропетровск: Пороги, 2013. 339 с.
8. Белькова А. И. Информационное обеспечение исследования процессов взаимодействия в системе «металл–шлак» в горне доменной печи. *Математичне моделювання*. 2010. № 1 (22). С. 62–66.
9. Приходько Э. В., Шеенко М. И. Равновесное распределение фосфора между металлом и шлаком и методика оценки степени его достижения. *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. 1985. № 1. С. 6-9.
10. Тогобицька Д. М., Белькова А. І., Греков С.В., Ходотова Н.Є. Фізико-хімічні критерії для оцінки ефективності дефосфорації сталі за сучасних умов України. *Матеріали XVIII МНПК «Литво. Металургія. 2022»*. 2023. С. 413-417.
11. Тогобицька Д. М., Степаненко Д. О, Белькова А. І., Петров О. П., Ліхачов Ю. М. Банк даних «Металургія» - інформаційна основа прогнозування властивостей фізико-хімічних систем та їх розплавів. *Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті*. 2021. № 24. С. 140-148. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2021.01.14>.

References

1. Okhotskii, V. B. (2004). Equilibrium in metal - Slag system during steel smelting. *Steel in Transl.*, 34, 37-42
2. Conejo, A. N., Lara, F. R., Macias-Hernández, M., & Morales, R. D. (2007). Kinetic Model of Steel Refining in a Ladle Furnace. *Steel research international*, 78, 141-150. <https://doi.org/10.1002/srin.200705871>
3. Silva, A.C.e., Goulart, L., Araujo, E., Batista, R., & Martins, A. *Application of Computational Thermodynamics to Steel Processing: The Case of Steel*

Cleaness. In: EPD Congress (Springer, Cham. 2015). https://doi.org/10.1007/978-3-319-48214-9_18

4. Kolesnikova, K., Gogunsky, V., & Olekh, T. (2016). Calculation of equilibrium in the system "metal – slag" during steelmaking in electric arc furnace, *Metallurgical and Mining Industry*, 6, 8-13

5. He, B., Xin, Z., Zhang, J., Li, L., Han, D., Xiao, S. & Liu, Q. (2023). A Computational Fluid Dynamics-Thermodynamics Coupled Approach to Simulate Desulfurization in Ladle Furnace Based on Interface Equilibrium Assumption. *Steel research int.*, 94, 2370114. <https://doi.org/10.1002/srin.202370114>

6. Prikhod'ko, E. V., & Moroz, V. F. (2000). The role of the atomic interaction directionality in formation of structures and properties of compounds. *Functional Materials*, 7(4), 867–892

7. Prikhod'ko, E. V., Togobitskaya, D. N., Khamkhot'ko, A. F., & Stepanenko D. A. (2013). *Prognozirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv oksidnykh sistem. Porogi*

8. Bel'kova, A. I. (2010). Informatsionnoye obespecheniye protsessov vzaimodeystviya v sisteme "metall–shlak" v gorne domennoy pechi. *Matematicheskoye modelirovaniye*, 22, 62-66

9. Prikhod'ko, E. V., & Sheyenko, M. I. (1985). Ravnovesnoye raspredeleniye fosfora mezhdru metallom i shlakom i metodika otsenki stepeni yego dostizheniya. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 1, 6-9

10. Togobytskaya, D.M., Bel'kova, A.I., Grekov, S.V., & Khodotova, N.Ye. (2023). Fiziko-khimicheskkiye kriterii dlya otsenki effektivnosti defosforatsii stali v sovremennykh usloviyakh Ukrainy. *Materialy XVIII MNPk "Litvo. Metallurgiya. 2022"*, 413-417

11. Togobytskaya, D. M., Stepanenko, D. A., Bel'kova, A. I., Petrov, A. P., & Likhachev, Yu. M. (2021). Bank dannykh "Metallurgiya"- informatsionnaya osnova prognozirovaniya svoystv fiziko-khimicheskikh sistem i ikh rasplavov. *Sovremennyye problemy metallurgii. Nauchnyye izvestiya*, 24, 140-148

D. M. Togobitskaya¹, D. Sc. (Tech.), Professor, Leading Researcher, ORCID 0000-0001-6413-4823

A. I. Belkova¹, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-8519-9351

D. O. Stepanenko¹, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-5913-2284

I. R. Povorotnia¹, Ph. D. (Tech.), Researcher, ORCID 0000-0001-5872-7403

S. V. Grekov¹, Researcher, ORCID 0000-0003-2849-0999

¹ *Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine*

METHOD FOR ASSESSING PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION IN THE METAL-SLAG SYSTEM AS A COOPERATIVE ION-EXCHANGE PROCESS IN STEEL REFINING

Abstract. Dephosphorisation and desulphurisation are the most important stages of high-quality steel production, characterized by complex physical and chemical processes of interaction in the metal-slag system. The article is devoted to studying the results and evaluating the efficiency of steel refining processes at different stages

of its refinement in modern Ukrainian conditions. The aim of the work is to develop a methodology for assessing the physical and chemical interaction in the metal-slag system during steel refining from the perspective of the concept of a cooperative ion exchange process using the parameters of interatomic interaction in melts. As a result of studying the regularities of sulphur and phosphorus distribution depending on the chemical composition of different steel grades from two plants and their corresponding slags, a methodology has been developed that includes the reasonable use of parameters of interatomic interaction in melts as criteria for assessing the degree of completion of ion exchange processes during steel refining. Along with the use of integral physical and chemical parameters of the chemical and charge state of metal and slag melts (chemical equivalent of metal composition $Z^Y(e)$ and slag $\Delta e(e)$, effective charge of element $Z e(e)$), the paper shows the key role of the influence of the "recharge" parameter of the element $\Delta Z e$ on the process of interfacial distribution of sulfur and phosphorus. This parameter has also shown its efficiency as a criterion for assessing the deviation of the metal-slag system from equilibrium at different stages of steelmaking and finishing at the ladle furnace unit (LFU). The proposed approach makes it possible to assess the level of completion of steel refining processes in order to develop effective technological solutions. In addition, it lays the foundation for solving specific applied problems at a new level, allowing optimizing existing technologies and developing new methods and reagents for producing steels with reduced sulphur and phosphorus content.

Key words: steel refining, dephosphorisation, desulphurisation, metal-slag system, parameters of interatomic interaction in melts, sulphur and phosphorus distribution coefficient, system disequilibrium assessment criterion.

For citation: Togobitskaya, D. M., Belkova, A. I., Stepanenko, D. O., Povorotnia, I. R., & Grekov, S. V. (2023). Method for assessing physical-chemical interaction in the metal-slag system as a cooperative ion-exchange process in steel refining. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 37, 271-286. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2023-37-271-286>

*Стаття надійшла до редакції збірника 22.09.2023 р.
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 9 від 19.12.2023 р.)*