

Э.В.Приходько, В.П.Пиптюк, А.Ф.Хамхотько, Д.Н.Тогобицкая,
Ю.М.Лихачёв

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ И ИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ

Представлена разработанная методика прогнозирования теплофизических свойств твёрдых шлакообразующих смесей для рафинирования стали. Методика основана на использовании модельных параметров структуры компонентов смесей с учётом их состава. Полученные прогнозные уравнения позволяют оценивать отсутствующие в литературе теплофизические свойства разных смесей указанного назначения и их компонентов.

Значительный практический интерес представляет изучение теплофизических свойств разных твёрдых шлакообразующих смесей (ТШС), используемых для рафинирования и доводки металла по содержанию вредных примесей при внеагрегатной обработке стали. Многообразие исходных материалов и наличие современного оборудования, в частности установок ковш–печь (УКП), на металлургических предприятиях определяет целесообразность поиска оптимальных технических решений для повышения эффективности технологических приёмов с обеспечением их ресурсоэнергосбережения за счёт применения разных методов исследования. Моделирование процессов шлакообразования и рафинирования стали на УКП из ТШС разного состава невозможно без знания их физико–химических и теплофизических свойств.

Ранее выполнена работа [1], которая посвящена разработке методов прогнозирования основных физико–химических свойств рафинировочных шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaF_2$: вязкости, температуры кристаллизации, поверхностного натяжения, плотности, летучести фторсодержащих шлаков, газопроницаемости шлаков. Однако, как сказано выше, важное значение имеют также теплофизические характеристики шлаков (теплота плавления, теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность).

Сведения о теплоте плавления ТШС в литературе отсутствуют. В связи с этим, для разработки методики прогнозирования этой характеристики, за основу приняты данные о теплоте плавления ряда двойных и тройных оксидов, представленные (табл.1) в справочных изданиях [2–4].

Предыдущими исследованиями установлена перспективность использования для задач прогнозирования термодинамических характеристик сложных оксидных систем модели их разупорядоченной структуры, которая учитывает параметры межатомного взаимодействия: Z^d – химический эквивалент состава, d – структурный фактор [5].

Таблица 1. Температура и теплота плавления сложных оксидов

Формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл},$ кДж/кг	Формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл},$ кДж/кг
$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$	1220	452,4	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	1392	352,3
$\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$	2180	411,6	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{TiO}_2$	810	254,9
$\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$	1370	598,9	$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	1524	613,6
$\text{CaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	990	581,3	$\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$	1274	278,0
$\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	1160	590,0	$\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$	1404	222,0
$2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	1310	555,6	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	1088	429,0
$3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	1490	625,5	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	874	195,5
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	1540	483,6	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{TiO}_2$	1030	495,7
$\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$	1400	632,6	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$	985	494,6
$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	1550	442,8	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$	1128	514,9

На основе структурных характеристик Z^Y и d простых и сложных оксидов, представленных в табл.2, были рассчитаны избыточные величины ΔZ^Y и Δd сложных оксидов, как разница между величинами Z^Y и d , описывающими сложные оксиды как химически единые системы, и такими же параметрами, если рассматривать сложный оксид как смесь исходных простых оксидов, например:

$$\Delta Z^Y = Z_{CO}^Y - \sum \left(\frac{K \cdot Z_{no}^Y \cdot M_{no}}{M_{CO}} \right), \quad (1)$$

где Z_{CO}^Y – химический эквивалент сложного оксида, Z_{no}^Y – химические эквиваленты простых оксидов, K – коэффициенты стехиометрии, определяющие соотношение простых оксидов в сложных, M_{no} и M_{CO} – молекулярные массы соответственно простых и сложных оксидов. Величина $\frac{K \cdot M_{no}}{M_{CO}}$ фактически является массовой долей простого оксида в сложном.

Корреляционно–регрессионный анализ связи теплоты плавления сложных оксидов с различными структурными характеристиками и их сочетаниями позволил установить, что наиболее адекватно теплоте плавления сложных оксидных и оксифторидных систем описывает уравнение с учетом только химического эквивалента:

$$\Delta H_{пл} = 675,4 - 2797,2 \cdot \Delta Z^Y, \quad \text{кДж/кг}, \quad R=0,6 \quad (2)$$

Это уравнение может быть использовано при прогнозировании теплоты плавления реальных рафинировочных шлаков любого состава или их компонентов для расчётно–аналитической оценки различных технологических вариантов внеагрегатной обработки стали, в том числе на УКП.

Таблица 2. Структурные характеристики оксидов

Формула	Простые			Сложные			ΔM , 10^{-1}нм		
	M	Z^i	d_i , 10^{-1}нм	Формула	M	Z^j		d_j , 10^{-1}нм	ΔZ^j
B_2O_3	69,6	0,940	1,748	$2FeO \cdot SiO_2$	203,6	1,446	2,092	0,086	-0,028
Al_2O_3	102	1,028	2,162	$FeO \cdot Cr_2O_3$	223,8	1,638	2,257	0,114	-0,033
FeO	71,8	1,401	2,247	$FeO \cdot TiO_2$	151,7	1,449	2,299	0,097	-0,04
Fe_2O_3	159,6	1,344	2,167	$CaO \cdot 2B_2O_3$	195,2	0,992	1,925	0,021	-0,082
K_2O	94,2	0,74	2,173	$CaO \cdot B_2O_3$	125,6	1,021	2,042	0,033	-0,108
CaO	56	1,048	2,651	$2CaO \cdot B_2O_3$	181,6	1,049	2,187	0,042	-0,123
SiO_2	60	1,263	1,818	$3CaO \cdot B_2O_3$	237,6	1,06	2,275	0,044	-0,111
Na_2O	62	0,708	2,383	$CaO \cdot SiO_2$	116	1,25	2,124	0,091	-0,096
TiO_2	79,9	1,308	2,269	$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	195,9	1,321	2,205	0,101	-0,035
Cr_2O_3	152	1,583	2,214	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	278	1,217	2,08	0,084	-0,032
ZnO	81,4	1,107	2,247	$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	216,3	1,235	2,058	0,089	-0,053
MgO	40,3	0,933	2,235	$K_2O \cdot TiO_2$	174,1	1,134	2,445	0,133	0,227
MnO	71	1,462	2,311	$MgO \cdot SiO_2$	100,3	1,198	1,965	0,068	-0,02
				$MnO \cdot SiO_2$	131	1,451	2,055	0,08	-0,03
				$MnO \cdot TiO_2$	150,9	1,478	2,328	0,097	0,04
				$Na_2O \cdot SiO_2$	122	1,082	2,003	0,101	-0,102
				$Na_2O \cdot 2SiO_2$	182	1,166	1,934	0,092	-0,077
				$Na_2O \cdot 2TiO_2$	221,8	1,202	2,294	0,062	-0,007
				$Na_2O \cdot 3TiO_2$	301,7	1,238	2,287	0,053	-0,005

Сведения о теплоёмкости и теплопроводности рафинировочных шлаков в зависимости от их состава в литературе также практически отсутствуют. Так, в справочнике [6] приведен лишь один состав синтетического шлака (мас. %): $CaO - 39,6$; $SiO_2 - 47,2$; $Al_2O_3 - 10,6$; $MgO - 1,7$; $FeO - 0,9$, а также его теплоёмкость и теплопроводность в интервале температур $100 - 1100^{\circ}C$.

Для оценки теплоёмкости и теплопроводности металлургических шлаков в широком температурном диапазоне в зависимости от химического состава нами были проанализированы исходные данные об этих свойствах для простых и двойных оксидов из справочника [7] и представления о структуре оксидных систем на основе параметров межатомного взаимодействия Z^Y и d , изложенные выше [5].

В результате корреляционно-регрессионного анализа установлена чёткая связь свойств с модельными параметрами структуры, которая показана на примере Z^Y для теплоёмкости и теплопроводности при температуре $100^{\circ}C$ (рис. 1 и 2). Аналогичные зависимости с использованием сочетания параметров d и Z^Y получены для теплоёмкости при различных температурах (табл.3) и в виде квадратичной функции Z^Y – для теплопроводности (табл.4).

Очевидно, что точность расчёта свойств для каждой из указанных температур довольно высокая и все эти уравнения могут быть использованы при практических расчетах. Однако целесообразнее выполнять расчеты по обобщенным уравнениям, выведенным с учётом температуры:

$$C = 4,325 - 0,869 \cdot d - 1,337 \cdot Z^Y + 0,206 \cdot \frac{T}{1000} - 0,4 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1000}{T} \right)^2, \quad (3)$$

$$\text{кДж/кг}\cdot\text{град}, R=0,867; \mu=44,6; S_{\text{кв}}=20,4 \%. \quad (3)$$

Уравнение (3) корректно для значений температуры до $1600^{\circ}C$.

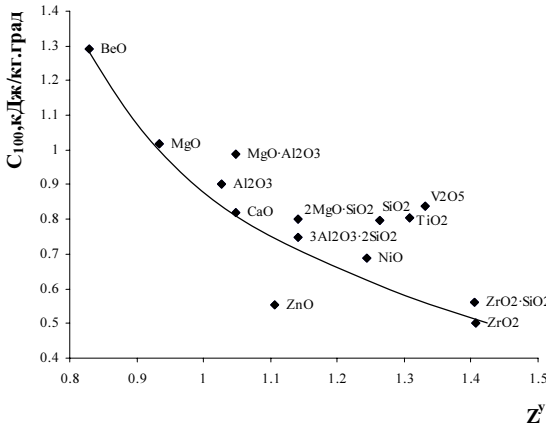


Рис.1. Зависимость истинной теплоёмкости оксидов при $100^{\circ}C$ от их химического эквивалента.

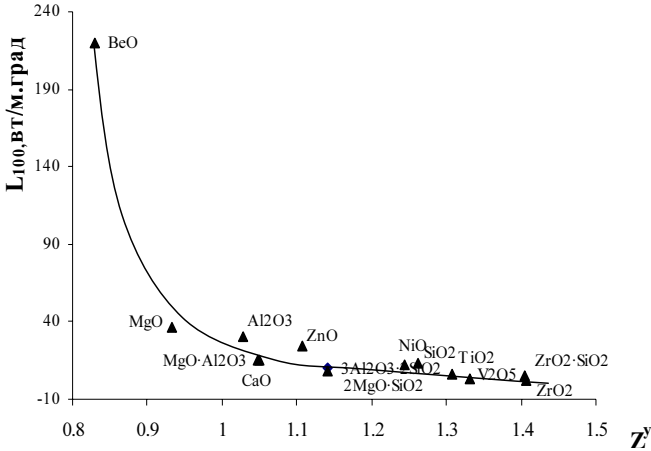


Рис.2. Зависимость теплопроводности оксидов с нулевой пористостью при 100⁰С от их химического эквивалента.

Таблица 3. Характеристика уравнений для расчёта истинной теплоёмкости оксидов при различных температурах (кДж/кг·град)

Температура, °С	Коэффициенты уравнения $C_T = A_0 + A_1 \cdot d + A_2 \cdot Z^y$			R	μ	$S_{кв}$, %
	A_0	A_1	A_2			
100	2,473	-0,328	-0,808	0,828	6,97	17,4
200	2,973	-0,473	-0,909	0,85	8,07	17,9
400	3,811	-0,690	-1,147	0,878	10,1	19,2
600	4,257	-0,801	-1,283	0,885	10,84	20,0
800	4,572	-0,881	-1,363	0,879	10,25	21,3
1000	5,023	-0,998	-1,507	0,891	11,42	21,8
1200	5,32	-1,080	-1,580	0,889	11,26	22,7
1400	5,619	-1,164	-1,656	0,89	11,33	23,4
1600	5,802	-1,212	-1,707	0,89	11,31	23,9

Таблица 4. Характеристика уравнений для расчёта теплопроводности оксидов с нулевой пористостью при различных температурах (Вт/м·град)

Температура, °С	Коэффициенты уравнения $lg \lambda_T = A_0 + A_1 \cdot Z^y + A_2 \cdot (Z^y)^2$			R	μ	$S_{кв}$, %
	A_0	A_1	A_2			
100	5,011	-3,866	0,453	0,938	20,76	19,1
200	5,945	-5,862	1,38	0,934	19,4	21,1
400	5,581	-5,87	1,548	0,915	14,9	24,5
600	4,275	-4,136	0,952	0,889	11,3	27,3
800	3,728	-3,593	0,834	0,863	8,97	29,8
1000	3,043	-2,659	0,514	0,849	8,03	29,5

Примечание: прогнозные уравнения теплопроводности для температуры выше 1000⁰С не получены из-за отсутствия данных для большинства оксидов.

$$\lg \lambda = 4,4264 - 3,5889Z^Y + 0,6763(Z^Y)^2 - 0,8023 \cdot \frac{T}{1000} + 0,247 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right)^2, \quad (4)$$

вт/м·град., $R=0,878$; $\mu=33,6$; $S_{\text{кв}}=25,1 \%$ (4)

Уравнение (4) корректно для значений температуры до 1000⁰С.

Следует отметить, что расчётные величины теплопроводности характеризуют оксиды и их системы с нулевой пористостью. В то же время известно, что с увеличением пористости теплопроводность оксидных материалов существенно уменьшается [7].

Для учёта влияния пористости нами предложен показатель, учитывающий уменьшение величины коэффициента теплопроводности в процентах на каждый процент пористости – градиент теплопроводности:

$$\Delta \lambda, \frac{\% \lambda}{\% \Pi} = \frac{(\lambda_0 - \lambda_{\Pi}) \cdot 100}{\lambda_0 \cdot \Pi}, \quad (5)$$

где Π – пористость материала, %; λ_0 и λ_{Π} – теплопроводность материала с нулевой пористостью и пористостью Π соответственно.

Анализ влияния пористости на теплопроводность простых и сложных оксидов по данным [7] позволил установить, что величина градиента не зависит от температуры и состава оксидов, а лишь зависит от уровня пористости по уравнению:

$$\Delta \lambda = 2,92 - 0,0365 \cdot \Pi + 0,00018 \cdot \Pi^2 \quad (6)$$

Для оценки теплопроводности реальных пористых оксидных систем вначале необходимо определить градиент по формуле (6), а затем скорректировать величину теплопроводности по формуле:

$$\lambda_{\Pi} = \lambda \cdot \left(1 - \frac{\Pi \cdot \Delta \lambda}{100} \right), \quad (7)$$

где λ – расчётная величина по формуле (4), $\Delta \lambda$ – градиент теплопроводности, Π – пористость.

По известным величинам теплопроводности (λ), теплоёмкости (C) и плотности (d) может быть рассчитан коэффициент температуропроводности оксидных систем a , м²/с:

$$a = \frac{\lambda}{C \cdot d} \quad (8)$$

Таким образом, разработана методика прогнозирования теплофизических свойств ТШС и компонентов по их составу с использованием модельных параметров структуры. Полученные прогнозные уравнения позволяют оценивать отсутствующие в справочной литературе свойства ТШС и их компонентов различного состава.

В частности, при расчётно–аналитической оценке тепловых потерь от ввода в металлическую ванну в ковш на У КП в условиях кислородно–конвертерного цеха ОАО «Енакиевский металлургический завод» ТШС на основе CaO и CaF₂, в состав которой введен дополнительный компонент – алюмофлюс АК–45, учтены теплофизические свойства указанного компонента ТШС, рассчитанные по приведенной методике.

Состав алюмофлюса принят по данным ТУ У–24,6 – 31071878–001–2003 и пересчитан на оксиды с учетом окисления при температурах обработки металла на У КП (1520–1620⁰С) алюминия, кремния, железа, карбида кремния и карбонила алюминия (мас. %): Al₂O₃ – 55,04; SiO₂ – 43,44; FeO – 0,86; CaO – 0,66. Рассчитанные величины свойств алюмофлюса АК–45 по методикам, предложенной в данной работе и опубликованной в [1], представлены в табл.5.

Таблица 5. Свойства алюмофлюса АК–45¹⁾

Свойства	Значение	
		при 1600 ⁰ С
Температура плавления, ⁰ С	1700	–
Теплота плавления, кДж/кг	511,8	–
Плотность, кг/м ³	–	3190
Теплоёмкость, Дж/кг·град	–	1316
Теплопроводность, Вт/м·град	–	2,88 ²⁾
Температуропроводность, м ² /с	–	0,69·10 ^{–6}

Примечания: ¹⁾Указанные значения, плотности, теплопроводности и температуропроводности соответствуют материалу с нулевой пористостью.

²⁾Значение получено по уравнению (4) экстраполяцией

1. *Прогнозирование* свойств рафинировочных шлаков системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO–CaF₂ / А.Ф.Хамхотько, Э.В.Приходько, Д.Н.Тогобицкая и др. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сб.научн. трудов ИЧМ НАНУ. –Вып.9. –Днепропетровск. –2004. –С.168–175.*

2. *Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. –М.: Металлургия. –1969. –252с.
3. *Доменное производство.* / Банных А.М., Грузин П.Л., Гора А.П. и др. – М.: Металлургиздат. –1963. –Т.2.–646с.
4. *Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н.* Расчеты по химии и технологии стекла. –М.: Стройиздат. –1972. –240с.
5. *Хамхотко А.Ф., Тогобицкая Д.Н., Белькова А.И.* Новый подход к оценке термодинамических свойств металлургических оксидных систем // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сб. научн. трудов ИЧМ НАНУ.* Вып.3. –К.: Наукова думка. –1999. –С.125–132.
6. *Теплофизические свойства промышленных материалов.* Справочник. / К.Д.Ильченко, В.А.Чеченев, В.П.Ивашенко и др. –Днепропетровск.: Січ. – 1999. –152с.
7. *Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю.* Теплофизические свойства неметаллических материалов. –Л.: Энергия. –1973. –336с.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. В.Ф.Поляковім