

А.Ф. Хамхотько, Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая, О.В. Кукса

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ РАФИНИРОВОЧНЫХ ШЛАКОВ
СИСТЕМЫ CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO–CaF₂**

С позиции физико–химической модели, трактующей шлаковый расплав любого состава как химически единую систему, с учётом температурного фактора разработаны модели для прогнозирования вязкости, температуры кристаллизации, поверхностного натяжения, плотности, летучести, теплоёмкости рафинировочных шлаков. Показано определяющее влияние вязкости жидких шлаков на их газопроницаемость.

Известна роль шлаков и их свойств в операциях удаления вредных примесей, снижения содержания кислорода, неметаллических включений, регулирования проницаемости газов, доведения содержания полезных элементов в металле до требуемого уровня. В связи с этим нами были обобщены и проанализированы свойства шлаков системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO–CaF₂ в широком диапазоне соотношения концентраций компонентов. Эта система является основой рафинировочных шлаков в сталеплавильном производстве [1].

Вязкость шлаков

Наиболее полно сведения о вязкости шлаков вышеназванной системы, особенно содержащих фтор, обобщены в Атласе шлаков [2], а также в справочнике [3]. Таксономический анализ этих данных показал их расслоение на три массива: фторсодержащие шлаки, бесфтористые низкокремнеземистые шлаки, бесфтористые высококремнеземистые шлаки, что объясняется их структурными особенностями, как было показано ранее нами [4].

С позиции разработанной Приходько Э.В. модели [5], трактующей шлаковый расплав любого состава как химически единую систему, с учетом температурного фактора, были получены модели для прогнозирования вязкости шлаков, относящихся к каждому из массивов (R – коэффициент корреляции).

Фторсодержащие шлаки в диапазоне (мас. %): CaO – 17–53; SiO₂ – 0–47; Al₂O₃ – 1–55; MgO – 0–21; CaF₂ – 10–50:

$$\lg \eta(\text{Па}\cdot\text{с}) = 1,245 - 5,078d - 1,6131\Delta e + 36,2736t g \alpha - 0,4117\rho + 6,3672 (1000/T), R=0,87 \quad (1)$$

Бесфтористые низкокремнеземистые шлаки в диапазоне (мас. %): CaO – 20–63; SiO₂ – 0–53; Al₂O₃ – 0–65; MgO – 0–28:

$$\lg \eta(\text{Па}\cdot\text{с}) = 3,9725 - 11,0847d - 3,6755\Delta e + 54,8494t g \alpha + 6,2647\rho + 9,9426 (1000/T), R=0,90 \quad (2)$$

Бесфтористые высококремнеземистые шлаки в диапазоне (мас. %): CaO – 20–40; SiO₂ – 40–70; Al₂O₃ – 5–34; MgO – 0–19:
 $lg\eta(\text{Па}\cdot\text{С}) = -3,106 + 15,8395d + 5,0539\Delta e - 9,087tg\alpha - 51,6004\rho + 10,3299(1000/T), R=0,93$ (3)

В уравнениях (1–3) и далее: d , Δe , $tg\alpha$, ρ – модельные параметры «свертки» химического состава: d – среднестатистическое межъядерное расстояние катион–анион; Δe – химический эквивалент, равный среднестатистическому числу электронов, локализуемых на связующих орбиталях в направлении связи катион–анион; $tg\alpha$ – среднестатистический параметр, характеризующий индивидуальность катионной подрешетки; ρ – показатель стехиометрии, равный отношению чисел катионов к анионам; $T, ^\circ\text{C}$ – температура.

Температура кристаллизации шлаков.

По экспериментальным данным о зависимости вязкости шлаков от температуры [2, 3] определена температура кристаллизации шлаков в момент резкого увеличения вязкости (>5 Па·С).

Установлено, что температура кристаллизации фторсодержащих шлаков и бесфтористых с содержанием SiO₂ до 50% в диапазоне (мас. %): CaO–17–63; SiO₂–0–53; Al₂O₃–0–65; MgO–0–28; CaF₂–0–50 может быть описана с удовлетворительной точностью уравнением (R – коэффициент корреляции; μ – критерий надежности; $S_{\text{кв}}$ – среднеквадратичное отклонение, %):

$$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C} = 1597 - 801d - 225\Delta e + 4357tg\alpha + 1246\rho, \\ R=0,77; \mu=25,6; S_{\text{кв}}=6,1\% \quad (4)$$

Температура кристаллизации бесфтористых высококремнеземистых шлаков в диапазоне (мас. %): CaO – 20–40; SiO₂ – 40–70; Al₂O₃ – 5–31; MgO – 0–19 описывается уравнением:

$$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C} = 5807 - 2252,35d - 617,3\Delta e + 11981,2tg\alpha - 1968\rho, \\ R=0,9; \mu=19,6; S_{\text{кв}}=3,5\% \quad (5)$$

Поверхностное натяжение шлаков

Исследованию поверхностного натяжения оксидных и оксифторидных шлаков, к которым относятся рафинирующие, посвящено большое количество работ, результаты которых обобщены в справочных изданиях [2, 3, 6].

Нами использованы эти данные, дополненные материалами из первоисточников [7–15], для получения прогнозных моделей поверхностного натяжения по вышеописанной методике.

Фторсодержащие шлаки в диапазоне (мас. %): CaO – 0–63; SiO₂ – 0–70; Al₂O₃ – 0–65; MgO – 0–37; CaF₂ – 4–100 :

$$\sigma_{1600}, \text{мН/м} = -298 + 152,84d + 41,45\Delta e - 668,63tg\alpha + 640,41\rho, \\ R=0,68; \mu=15,5; S_{\text{кв}}=9,6\% \quad (6)$$

Бесфтористые шлаки в том же диапазоне составов:

$$\sigma_{1600}, \text{мН/м} = -110 + 455,83d + 188,25\Delta e + 910,74tg\alpha - 520,18\rho,$$

$$R=0,94; \mu=66,5; S_{\text{кв}}=5,2\% \quad (7)$$

Уравнения (6–7) получены для постоянной температуры 1600⁰С. Анализ изменения поверхностного натяжения шлаковых расплавов при изменении температуры по данным разных авторов, приведенный в [2], показал, что при перегреве от температуры плавления до 1800–1900⁰С величина поверхностного натяжения как бинарных, так и более сложных шлаков вплоть до пятикомпонентной системы CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – CaF₂ уменьшается с градиентом $\Delta\sigma \approx -0,1$ мН/м·град. Следовательно, расчетные значения σ по формулам (6–7) при температуре более 1600⁰С следует уменьшать, а при температуре менее 1600⁰С – увеличивать на величину $\Delta\sigma \cdot \Delta T \approx \pm 0,1 \cdot \Delta T$, мН/м.

Летучесть фторсодержащих шлаков

Следует отметить, что прогнозные модели для фторсодержащих шлаков менее точны, чем для бесфтористых. Это можно объяснить летучестью фторидов, которая растет со временем, вследствие чего в процессе определения величины свойства (вязкости, поверхностного натяжения) изменяется состав шлаков. С учетом вредности летучих фторидов для людей и агрессивности по отношению к оборудованию актуальной является оценка летучести фторсодержащих шлаков, а в перспективе – замена их бесфтористыми.

Анализ летучести фторсодержащих шлаков по данным [3, 16–18] позволил получить уравнение для прогнозирования ее величины за 30 мин при 1600⁰С в диапазоне составов (мас. %): CaO – 25–53; SiO₂ – 0–32; Al₂O₃ – 21–55; CaF₂ – 10–50 :

$$L_{1600}^{30}, \% = -22,81 + 15,73d + 4,695\Delta e + 135,27tg\alpha - 40,15\rho; \\ R=0,94; \mu=31,1; S_{\text{кв}}=20,3\% \quad (8)$$

Плотность шлаковых расплавов

Для прогнозирования плотности рафинировочных шлаков были обобщены данные, опубликованные в работах [3, 7–9, 11–12, 14–15]. Получено уравнение для плотности шлаков системы CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – CaF₂ при температуре 1600⁰С в диапазоне составов (мас. %): CaO – 17–63; SiO₂ – 0–70; Al₂O₃ – 0–65; MgO – 0–28; CaF₂ – 0–50 :

$$d_{1600}, \text{т/м}^3 = 1,7774 + 0,3313d + 0,0951\Delta e - 2,9557tg\alpha + 0,912\rho; \\ R=0,42; \mu=6; S_{\text{кв}}=3\% \quad (9)$$

Этот массив данных был дополнен сведениями о высокотемпературной плотности железосодержащих и марганцовистых шлаков, представленных в работах [19–22]. В целом в диапазоне концентраций компонентов (мас. %):

CaO – 0–63; SiO₂ – 0–100; Al₂O₃ – 0–65; MgO – 0–40; FeO – 0–92;

Fe₂O₃ – 0–40; MnO – 0–100; Cr₂O₃ – 0–10; CaF₂ – 0–100 получено уравнение:

$$d_{1600}, \text{т/м}^3 = 0,325 + 0,0655m; R=0,94; \mu=31,5; S_{\text{кв}}=6,3\% \quad (10)$$

Здесь m – молекулярный вес шлака, представленного в виде K_pA , где K – катион, A – анион, p – коэффициент стехиометрии.

Как видно, уравнение (10) позволяет прогнозировать с высокой точностью плотность расплавов металлургических шлаков практически любого состава в широком диапазоне составов при температуре 1600°C . По данным разных авторов, приведенных в [2], при перегреве от температуры плавления до 1700°C плотность жидких шлаков снижается с различным градиентом. В частности для шлаков системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$ в диапазоне $1550-1700^{\circ}\text{C}$ градиент равен $-0,0014 \text{ т/м}^3\cdot\text{град}$, что следует учитывать при расчетах плотности.

Теплоемкость

Сведения о теплофизических свойствах, в том числе о теплоемкости, рафинировочных шлаков в зависимости от их состава в литературе практически отсутствуют [23, 24]. Так, в справочнике [24] приведен лишь один состав синтетического шлака (мас. %): $\text{CaO}-39,6$; $\text{SiO}_2-47,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3-10,6$; $\text{MgO}-1,7$; $\text{FeO}-0,9$. Его теплоемкость при различных температурах в интервале $100-1100^{\circ}\text{C}$ составляет:

$T, ^{\circ}\text{C}$	100	200	300	400	600	800	1000	1100
C_p , кДж/кг·град	0,57	0,56	0,593	0,626	0,588	0,543	0,496	0,468

Эта совокупность данных авторами [24] описывается уравнением:

$$C_p = 0,543 + 0,260 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,307 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (11)$$

Естественно, что уравнение (11) не предназначено для расчета теплоемкости указанного синтетического шлака при температурах, превышающих 1100°C и теплоемкости шлаков других составов, что зачастую необходимо при оценке взаимодействия шлака с жидким металлом на установке «печь – ковш».

В связи с изложенным для оценки теплоемкости металлургических шлаков в широком температурном диапазоне в зависимости от химического состава нами был использован аддитивный метод, предложенный Шарпом и Гинтнером и позволяющий с высокой точностью рассчитывать среднюю и истинную теплоемкость стекол [25, 26].

$$C_{cp} = \frac{a \cdot T + c}{0,00146 \cdot T + 1}, \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \quad (12)$$

$$C_{ист} = \frac{a \cdot T + C_{cp}}{0,00146 \cdot T + 1}, \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \quad (13),$$

где $a = \sum p_i \cdot a_i$; $c = \sum p_i \cdot c_i$; p_i – весовая доля каждого оксида в стекле; a_i и c_i – табулированные расчетные коэффициенты, определенные Шарпом и Гинтнером для каждого оксида; T – температура $^{\circ}\text{C}$; $C_{сред}$ – средняя теплоемкость в интервале $0-T$ $^{\circ}\text{C}$; $C_{ист}$ – истинная теплоемкость при температуре T $^{\circ}\text{C}$.

Существенным недостатком метода является отсутствие коэффициентов a_i и c_i для ряда оксидов и для CaF_2 , который является компонентом рафинировочных шлаков.

Нами проанализированы коэффициенты a_i и c_i оксидов с позиций моделей упорядоченной и разупорядоченной электронных структур и установлена наиболее тесная их связь с химическим эквивалентом Z^Y оксида в представлении его структуры как разупорядоченной, когда связи катион – анион, катион – катион и анион – анион равнозначны [27] (рис.1).

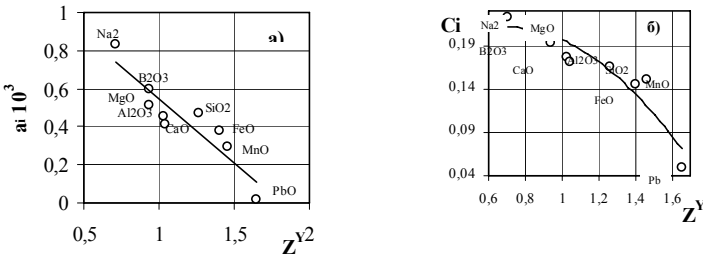


Рис.1.

Как видно из рис.1, зависимость коэффициента $a_i = f(Z^Y)$ практически линейная и описывается уравнением:

$$a_i = 1,2135 - 0,6671Z^Y; R=0,91 \quad (14)$$

Зависимость $c_i = f(Z^Y)$ параболическая:

$$c_i = 0,1443 + 0,2013Z^Y - 0,1488(Z^Y)^2; R=0,94 \quad (15)$$

Полученные уравнения позволяют рассчитать коэффициенты любых компонентов шлаковых систем по их химическому эквиваленту. В частности, для CaF_2 по известной величине $Z^Y=0,994$ определены величины: $a_{\text{CaF}_2}=0,00055$ и $c_{\text{CaF}_2}=0,1974$, что дает возможность вычислять теплоемкость рафинировочных шлаков любых составов по уравнениям (12–13).

Влияние вязкости шлаков на их газопроницаемость

Разработанные прогнозные модели свойств рафинировочных шлаков позволяют в ряде случаев количественно оценить взаимодействие в системе металл – шлак – газ. Так в работе [28] изучена азотопроницаемость синтетических шлаков электроплавки, близких к рафинировочным, в диапазоне (мас. %): CaO –10–60; SiO_2 –0–65; Al_2O_3 –5–50; MgO –0–25; FeO –0–3; MnO –0–5; TiO_2 –0–5; Cr_2O_3 –0–15. Авторы работы [28] для объяснения характера изменения коэффициента диффузии азота в жидких шлаках использовали соотношение:

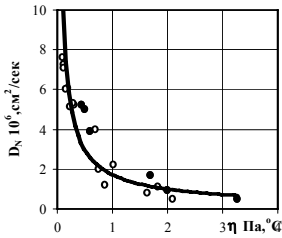
$$D = \frac{RT}{m\eta}, \quad (16)$$

из которого в общем виде следует обратная зависимость коэффициента диффузии (D) в жидкости от ее вязкости (η).

Нами при сопоставлении представленных в работе [28] величин D_N и η при 1600°C , и в работе [29] – при 1500°C , как показано на рис.2, получена зависимость:

$$D_N \cdot 10^6 (\text{см}^2/\text{сек}) = 7,5821 - 6,5025\eta + 1,4093\eta^2$$

$$R=0,95; \mu=19,6; S_{\text{кв}}=15\% \quad (17)$$



○ – по данным [28] при 1600°C

● – по данным [29] при 1500°C

Рис.2. Зависимость коэффициента диффузии азота от вязкости шлаков.

Аналогично нами проанализированы приведенные в работе [30] данные о водородопроницаемости бесфтористых и фторсодержащих шлаков в диапазоне составов (мас. %): CaO – 46–65; SiO₂ – 15–36; Al₂O₃ – 3–7,5; MgO – 8,5–9,5; MnO – 0,2–8; FeO – 0,5–11; Fe₂O₃ – 0–4,5; CaF₂ – 0–14. В частности, представленная на рис.3 зависимость водородопроницаемости шлаков (A) при 1650°C от их вязкости (η) описывается уравнением:

$$A (\text{см}^3/100\text{г}\cdot\text{мин}) = 1,659 - 4,009\eta + 4,021\eta^2$$

$$R=0,99; \mu=114; S_{\text{кв}}=4,6\% \quad (18)$$

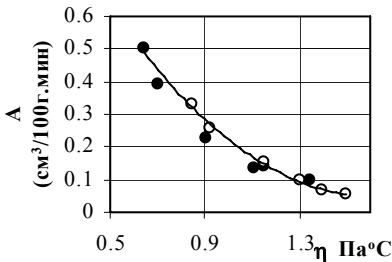


Рис.3. Зависимость водородопроницаемости шлаков от их вязкости при 1650°C .

● – бесфтористые; ○ – фторсодержащие.

Таким образом, по химическому составу шлаков, свернутому через модельные параметры структуры, используя уравнения (1–3) можно рассчитывать их вязкость и затем по уравнениям (17–18) оценить газопроницаемость. Причём, приведенные данные свидетельствуют о том, что не химический состав и не температура непосредственно, а именно вязкость жидких шлаков определяет их газопроницаемость.

1. *Производство* стали на агрегате ковш – печь / Д.А. Дюдкин, С.Ю. Бать, С.Е. Гринберг, С.Н. Маринцев // Донецк: Юго–Восток. –2003. –300 с.
2. *Атлас* шлаков. Пер. с немецкого Жмойдина Г.И. Под ред. Куликова И.С. М.: Металлургия. –1985. –208 с.
3. *Физические свойства* расплавов $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$. / А.А. Акбердин, И.С. Куликов, В.А. Ким и др. –М.: Металлургия. –1987. –144 с.
4. *Моделирование* на ЭВМ свойств оксидных систем. / Д.Н. Тогобицкая, А.Ф. Хамхотко, О.И. Варивода и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. –1991. –№12. –с. 41–45.
5. *Приходько Э.В.* Моделирование структуры при исследовании связи между составом и свойствами оксидных расплавов. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. –1980. –т.16.–№5. –с. 900–906.
6. *Стойкость* неметаллических материалов в расплавах. / А.Д. Панасюк, В.С. Фоменко, Г.Г. Глебова //–Киев: Наукова думка. –1986. –352 с.
7. *Физико–химические свойства* расплавов системы $\text{CaF}_2\text{-MgO-SiO}_2$. / С.А. Истомина, Е.М. Лепинских, С.Н. Кокарев и др. //Изв. АН СССР. Металлы. –1980. –№3. –с.74–77.
8. *Влияние* плавикового шпата на плотность и поверхностное натяжение расплава $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и его адгезию к стали. / А.А. Дерябин, С.И. Попель // –Изв. вузов. Чер.мет. –1964.–№8.–с.5–8.
9. *Вязкость* и поверхностное натяжение шлаков на основе фтористого кальция / П.П. Евсеев, А.Ф. Филиппов . –Изв.вузов. Чер.мет. –1965. №3. –С.70–73.
10. *Металлургия* электрошлакового переплава / М.М. Клюев, А.Ф. Каблуковский // М.: Металлургия. –1969. –253 с.
11. *Поверхностное* натяжение и плавкость оксидных расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. / Э.В. Кривочкин, К.Г. Курочкин, П.В. Умрихин // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. –Киев: Наукова думка. –1971. –С.179–183.
12. *Плотность* и поверхностное натяжение шлаковых расплавов системы $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ – оксиды редкоземельных элементов. / А.А. Гайнуллин, Н.В. Мальков, В.Е. Рошин –Изв. вузов. Чер.мет. –1985. –№2. –с. 4–7.
13. *Физико–химические свойства* расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. / Д.А. Поволоцкий, В.Я. Мищенко, Г.П. Вяткин и др. –Изв. вузов. Чер.мет. – 1985. –№2. –с. 4–7
14. *Поверхностное* натяжение и плотность шлаковых расплавов системы $\text{CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ с добавками SiO_2 . / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, В.П. Грибанов и др. –Изв. вузов. Чер.мет. –1982. –№12. –С.1–3.

15. *Исследование строения расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ ультразвуковым методом.* / Г.В. Подгорнов, А.П. Колониари, Л.Н. Соколов // Теория металлургических процессов. –М.: Металлургия. –1974. –Вып.2. –С.79–86.
16. *Никитин Б.М.* –Иzv. АН СССР. Металлы. –1970. №4. –С.222–225.
17. *Иzv. вузов.* / Д.Я. Поволоцкий, Т.П. Вяткин, Ю.Г. Измайлов // Чер.мет. –1977. –№2. –С.40–42.
18. *Иzv. вузов.* / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, В.П. Грибанов и др. // Чер.мет. –1982. –№8. –С.39–42.
19. *Попель С.И.* // В сб. «Физико–химические основы металлургических процессов. –М. –1964. –С.118–130.
20. *Плотность и молярный объем шлаков/ В.И. Соколов, С.И. Попель, О.А. Есин* // Изv. вузов. Чер.мет. –1970. –№2. –С.10–15.
21. *Плотность фторсодержащих расплавов.* / Г.И. Жмойдин, В.И. Соколов, Г.В. Подгорнов и др. // Теория металлургических процессов. –1975. –№3.–С.150–157.
22. *Физико–химические свойства и кристаллизация расплавов системы окись магния – закись железа – кремнезем.* / Н.А. Торопов, Б.А. Брянцев // В сб. «Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах». –М–Л.: Наука. –1965. –С. 205–232.
23. *Теплофизические свойства плавильных пылей, шлаков и зол черной металлургии.* / А.Н. Афонина, Б.М. Бабошин, Е.А. Кричевцов и др. // –М.: (Экспресс–информация (ин–т «Черметинформация»)). –1982. –75 с.
24. *Теплофизические свойства промышленных материалов* / К.Д. Ильченко, В.А. Чеченев, В.П. Иващенко и др. // –Днепропетровск: «Січ».–1999.–152 с.
25. *Расчеты по химии и технологии стекла.* / М.А. Матвеев, Г.М. Матвеев, Б.Н. Френкель // М.: Стройиздат. –1972. –240 с.
26. *Стекло.* Справочник. Под ред. Павлушкина Н.М. М.:Стройиздат. –1973.– 487с.
27. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. –М.: Металлургия. –1995. –320 с.
28. *Свойства металлургических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах.* / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков // М.: Металлургия. –1983. –216 с.
29. *Азотопроницаемость жидких шлаков.* / В.М. Камышов, О.А. Есин, С.К. Чучмарев // –Иzv. АН СССР. Металлы. –1965. –№2. –С. 57–61.
30. *Ершов Г.С.* О водородопроницаемости основных электросталеплавильных шлаков. –Иzv. АН СССР. Металлы.–1965. №1. –С.78–81.

Статья рекомендована к печати д.т.н. В.Ф.Поляковым