

Э.В.Приходько, В.П.Пиптюк, В.Ф.Мороз, А.Ф.Петров,  
Л.А.Головко, С.В.Греков, А.А.Аносова

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ШЛАКОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В работе на основе анализа поверхностных свойств шлаков сталеплавильного производства и положений физико-химической модели шлаковых (оксидных) расплавов установлена связь коэффициента поверхностного натяжения шлаков с интегральными параметрами межатоминого взаимодействия ( $d$ ,  $\Delta e$ ,  $tg\alpha$  и  $\rho$ ). Предложена полуэмпирическая модель для аналитической оценки поверхностного натяжения шлаков в зависимости от изменения их состава и температуры. Модель использована для прогнозирования поверхностных свойств шлаков производства стали ЧАО «Днепропетровский металлургический комбинат им.Ф.Э.Дзержинского».

**шлаковые расплавы, поверхностные свойства шлака, коэффициент поверхностного натяжения, полуэмпирическая модель**

**Состояние вопроса.** Поверхностные явления в металлических и шлаковых расплавах играют важную роль в процессах производства сталей и сплавов. Одной из основных характеристик шлаков является их поверхностное натяжение ( $\sigma$ ). Коэффициент поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) численно равен работе изотермического образования единицы поверхности и имеет размерность  $\sigma = \text{дж}/\text{м}^2 = 10^3 \text{ мДж}/\text{м}^2$ . Часто  $\sigma$  определяют как силу, действующую на единицу длины поверхности  $\sigma = \text{Н}/\text{м} = \text{Дж}/\text{м}^2$ .

Поверхностное натяжение шлаков сталеплавильного производства, по данным [1], изменяется в зависимости от вида шлака в пределах 250–500 мДж/м<sup>2</sup>.

Приближенные расчеты поверхностного натяжения шлаков возможны по уравнению Аппена [2], применяющегося для расчета значения поверхностного натяжения силикатных стекол с учетом парциальных значений  $\overline{\sigma}_i$  компонентов для шлаков, приведенных в [3]:

$$\sigma_{\text{шл}} = \sum \overline{\sigma}_i x_i, \quad (1)$$

где  $\overline{\sigma}_i$  – парциальное значение поверхностного натяжения  $i$  компонента шлака (оксиды), а  $x_i$  – его мольная доля.

Таблица 1. Парциальные величины поверхностного натяжения  $\overline{\sigma}_i$  компонентов силикатных расплавов [4]

Расплавы	CaO	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Силикатные стекла (1300 <sup>0</sup> С)	510	520	490	–	390	290	580
Шлаки (1400 <sup>0</sup> С)	520	530	590	400	590	400	720

Из табл.1 видно, что для оксидных расплавов, не содержащих оксидов щелочных металлов (шлаки),  $\overline{\sigma}_i$  выше, чем для силикатных стекол.

В работе [3], используя в качестве растворителя чистую закись железа ( $\sigma_1 = 670 \text{ мДж/м}^2$ ), для температуры  $1400^\circ\text{C}$  получили для расчета поверхностного натяжения оксидных многокомпонентных расплавов следующее уравнение:

$$\sigma = \sigma_1 - 1000 \lg \sum_1^k F_i x_i \quad (2)$$

где  $x_i$  – для оксидов типа  $MeO$  соответствуют мольным долям, а в оксидах типа  $Me_nO_m$  вместо  $x_i$  вводятся величины  $x_i'$ , характеризующие число молей  $O^{2-}$  на катион:

$$x_i' = \left( \frac{m}{n} x_i \right) / \sum_{i=1}^k \left( \frac{m}{n} x_i \right)$$

Значения  $F_i$ , полученные на основе обработки экспериментальных данных, характеризующие поверхностную активность компонентов, имеют следующие значения:

Оксид	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
$F_i$	1	1,05	1,15	1,1	2,4	3,5	4,4	10	0,65	2,4	4,9

Расхождения значений поверхностного натяжения, рассчитанные по уравнениям (1–2) от экспериментальных, достигает 5–10%, т.е. позволяют приближенно описать изменение  $\sigma_{\text{ж}}'$  в зависимости от состава оксидных систем. Приведенные расчетные формулы поверхностного натяжения шлаковых расплавов являются по сути аддитивными, а по точности – приближенными, так как не учитывают взаимного влияния компонентов на поверхностную активность других.

**Целью работы** является разработка полуэмпирической модели и оценка поверхностного натяжения шлаков в зависимости от изменения их составы и температуры.

**Изложение основных результатов исследования.** Методом физико-химического моделирования шлаковых расплавов с использованием модели «Шлак» [5] выполнен анализ изменения поверхностного натяжения шлаков сталеплавильного производства (оксидных расплавов) в зависимости от интегральных параметров ( $d$ ,  $\Delta e$ ,  $tg \alpha$ ,  $\rho$ ), являющихся сверткой химсостава, и температуры.

Анализ изменения поверхностного натяжения шлаков, приведенных в [6–17], показал наличие связи поверхностного натяжения с интегральными параметрами  $d$  и  $\rho$  на выборке из 346 точек в виде уравнения:

$$\sigma_{шл} = 1828,28 - 596,18\rho - 142,485d - 0,3433t \quad r=0,61 \quad (3)$$

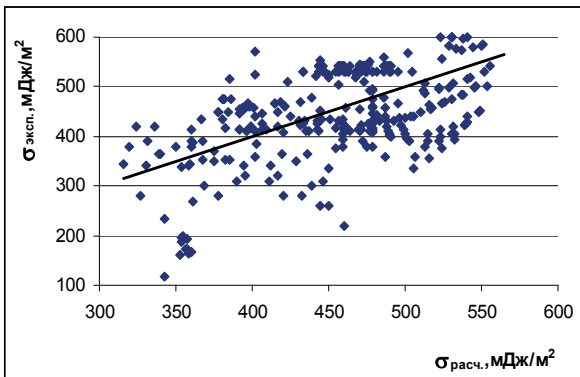
Следует отметить, что  $\sigma_{шл}$  определялись практически во всех приведенных работах методом максимального давления в газовом пузыре.

Частично химический состав шлаков [6–11] и их интегральные параметры приведены в табл.2. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3) значений поверхностного натяжения приведено на рис.1. Следует отметить, что значения коэффициента корреляции для зависимости  $\sigma_{шл}$  от интегральных параметров шлаков в виде

$\sigma_{шл} = A_0 + A_1t + A_2d + A_3De + A_4tg\alpha + A_5\rho$  для данных, приведенных в каждой отдельной работе [6–17], значительно превышают таковой для общего массива (табл.3). Однако, применение этих уравнений для составов, приведенных в других работах, дают значительно большие различия между экспериментальными и расчетными значениями, чем по уравнению (3). Исходя из этого уравнение (3) является оптимальным как с точки зрения тесноты связи ( $r$ ), так и количества независимых аргументов ( $d, \rho, t$ ). Полученная модель (3), связывающая  $\sigma_{шл}$  с интегральными параметрами шлаков, была использована для расчета  $\sigma_{шл}$  шлаков сталеплавильного производства ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф.Э.Дзержинского».

Анализ химического состава шлаков на выпуске из конвертера, на УКДС, на УКП показал значительные колебания их компонентов. В качестве примера в табл.4 приведен химический состав шлаков, используемых при выплавке различных марок стали, перед выпуском из конвертера и рассчитанные значения  $\sigma_{шл}$  при различных температурах.

Сопоставление рассчитанных по уравнениям (3) значений поверхностного натяжения шлаков сталеплавильного производства ПАО «Днепропетровский меткомбинат» со значениями, рассчитанными по уравнению (1),



показывает (рис.2), что рассчитанные значения по уравнению (3) обладают меньшим разбросом значений  $\sigma$ , чем по уравнениям (1).

Рис.1. Сопоставительное сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3) значений поверхностного натяжения шлаков

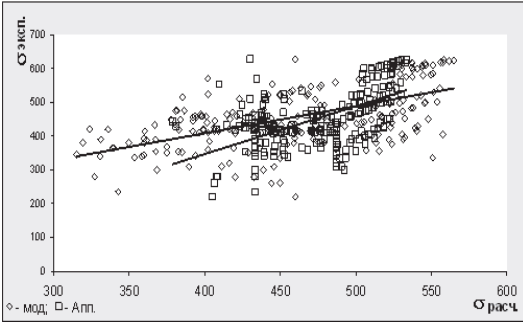


Рис.2. Сопоставление значений  $\sigma_{сл.}$ , рассчитанных по уравнениям (1) и (3) с экспериментальными данными.

Таблица 2. Химический состав [6–11] и интегральные параметры шлаков

6	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	d·10 <sup>-1</sup> , нм	Δε, e	tga	ρ	t, °C	σ <sub>э</sub> , МДж/м <sup>2</sup>	σ <sub>р</sub> , МДж/м <sup>2</sup>	Источ ник
46,0	8,7	0	4,7	28,0	0	0	3,4	3,16	-2,727	0,131	0,875	1565	380	319	[6]
42,4	9,6	0	8,4	21,0	0	0	4,01	3,149	-2,7	0,136	0,858	1565	340	331	
48,4	14,8	0	5,4	30,6	0	0	8,43	3,154	-2,911	0,127	0,808	1565	380	360	
43,6	22,03	0	6,6	7,84	0	0	9,05	2,949	-2,534	0,132	0,735	1565	280	433	
58,0	27,0	15,0	0	0	0	0	0	2,526	-1,303	0,137	0,749	1682	554	444	
16,0	32,0	15,0	37,0	0	0	0	0	3,214	-3,208	0,156	0,749	1568	515	386	[7]
41,5	43,5	15,0	0	0	0	0	0	2,694	-2,207	0,127	0,669	1544	463	516	
49,75	35,25	15,0	0	0	0	0	0	2,62	-1,177	0,132	0,707	1517	508	513	
28,75	37,75	15,0	18,5	0	0	0	0	2,989	-2,83	0,143	0,71	1474	509	473	
25,7	25,0	3,1	6,9	13,9	2,8	18,2	1,39	3,982	-3,829	0,12	0,766	1450	415	392	[8]
30,7	21,9	5,0	6,1	10,1	2,4	17,1	2,0	3,323	-3,539	0,124	0,773	1450	410	396	
40,1	17,4	8,0	5,4	9,7	2,5	10,5	1,44	3,177	-2,946	0,131	0,798	1450	410	402	
55,0	5,0	35,0	5,0	0	0	0	0	2,329	-0,449	0,153	0,815	1650	453	444	[9]
55,0	10,0	30,0	5,0	0	0	0	0	2,432	-0,793	0,15	0,802	1750	385	403	
55,0	10,0	30,0	5,0	0	0	0	0	2,432	-0,793	0,15	0,802	1650	411	437	
55,0	15,0	25,0	5,0	0	0	0	0	2,513	-1,082	0,147	0,789	1750	418	399	
55,0	10,0	25,0	10,0	0	0	0	0	2,6	-1,205	0,153	0,821	1750	354	368	
55,0	10,0	25,0	10,0	0	0	0	0	2,6	-1,205	0,153	0,821	1650	360	402	
55,0	10,0	25,0	10,0	0	0	0	0	2,6	-1,205	0,153	0,821	1550	365	436	
55,0	15,0	20,0	10,0	0	0	0	0	2,661	-1,436	0,15	0,808	1700	450	384	
64,2	23,9	11,4	0	0,5	0	0	0	2,498	-1,118	0,138	0,777	1600	628	460	[10]
46,8	27,6	13,1	12,0	0,5	0	0	0	2,83	-2,137	0,144	0,76	1600	510	423	
23,34	26,5	5,5	6,2	4,64	2,4	18,0	0,34	3,331	-3,734	0,122	0,74	1450	465	415	[11]
30,5	25,2	5,9	6,3	8,3	1,0	19,6	0,48	3,325	-3,581	0,124	0,769	1450	460	398	
33,6	22,1	4,8	5,6	12,0	3,2	15,8	1,39	3,306	-3,467	0,124	0,78	1450	455	394	
36,5	20,4	2,2	11,7	6,8	1,7	14,8	1,58	3,299	-3,29	0,133	0,805	1450	475	381	
30,3	15,05	0	0	14,88	0	8,6	1,05	3,244	-3,281	0,118	0,806	1530	415	360	
38,5	24,0	0	0	13,45	0	12,65	1,27	3,216	-3,305	0,118	0,775	1530	418	383	
44,5	22,3	0	0	7,86	0	10,41	1,03	3,1	-2,863	0,123	0,785	1530	459	393	
47,8	20,44	0	0	11,29	0	8,98	0,98	3,092	-2,767	0,124	0,805	1530	354	383	

Таблица 3. Значения  $\gamma$  и коэффициентов при интегральных параметрах в уравнениях  $\sigma_{\theta} = A_0 + A_1t + A_2d + A_3\Delta e + A_4t\gamma\alpha + A_5\rho$  для данных различных авторов

$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	Выбор-ка	$\gamma$	Источник
1	2	3	4	5	6	7	8	9
-896,56	0	527,500	5,21694	-2739,7	-19,352	12	0,975	[6]
-1327,7	0	541,469					0,971	
-480,78	0,04322	285,452	76,2736	-4152,2	1208,32	14	0,966	[7]
826,608	-0,1464	-37,869					0,281	
-996,95	0	-624,20	-367,82	18765,9	-180,58	6	0,919	[8]
283,237	0	42,0742					0,192	
17707,3	-0,0910	-16533,5	-5273,94	-251277	70525,48	26	0,893	[9]
838,485	-0,0892	-109,20					0,693	
-11496	0	11421,1	4090,97	0	-15228,1	4	1	[10]
1026,79	0	-178,272					0,451	
-1669,62	0,008396	2077,54	622,083	-1490,9	-3092,4	17	0,823	[11]
842,6075	-0,65847	173,2917					0,784	
1353,18	0	-231,54	-27,7544	3120,83	130,854	26	0,768	[12]
1059,25	0	-236,29					0,714	
427,931	0,46419	-12,568	28,8594	3395,6	-1215,24	43	0,763	[13]
-76,594	0,57084	-93,424					0,648	
2542,14	-0,3844	805,11	88,8246	-192496	32740,6	57	0,996	[14]
1488,81	-0,3511	-190,44					0,714	
-162008	-0,51414	126557,2	41958,74	0	-140462	38	0,994	[15]
5402,32	-0,71969	-1991,6					0,899	
942,238	0	-1163,8	-335,971	12550,9	589,303	89	0,595	[16]
-355,12	0	304,109					0,568	
37773,8	-0,5301	-53611,7	-18098	465017	11846,14	14	0,975	[17]
2918,11	-0,5506	-593,06					0,964	
2166,58	-0,3404	-692,98	-191,133	1473,3	191,883	346	0,628	[1-17]

Таблица 4. Химический состав шлака перед выпуском плавки из конвертера и его интегральные параметры

Марка ст.	$SiO_2$	$MgO$	$CaO$	$Al_2O_3$	$P_2O_5$	$FeO$	$Fe_2O_3$	$MnO$	$CaS$	$d^1$ <sub>нм</sub>	$\rho$	$t_s, ^\circ C$	$\sigma_{шт}, \text{МДж/м}^2$
ЗПС	21	10,4	32,8	1,36	1,11	19,3	8,59	4,47	0,068	3,2865	0,792	1651	321
ЗПС	16,3	8,9	43,1	0,69	1,09	18	7,95	1,88	0,065	3,1959	0,8262	1659	311
ЗПС	18,9	8,9	38,9	0,61	0,7	18,3	8,12	3,45	0,062	3,2344	0,8102	1672	310
ЗПСМ1	22,7	7	44,3	1,69	1,57	11,8	5,12	3,76	0,047	3,1132	0,7852	1673	342
ЗПСМ1	15,7	7,2	39,3	2,27	1,22	22,2	9,94	2,42	0,082	3,2440	0,8182	1716	289
ЗПСМ1	19,1	8,6	46,9	1,28	0,93	12,9	5,61	3,41	0,099	3,1318	0,8158	1698	313
4ПСМ1	24,9	7,9	43,9	1,12	0,83	11	4,72	4,09	0,068	3,1184	0,7824	1657	349
4ПСМ1	17,7	9,4	40,3	1,41	1,48	18,7	8,32	2,86	0,07	3,2264	0,8129	1669	311
4ПСМ1	12,9	8,7	36,1	1,12	0,95	27,3	12,1	1,88	0,28	3,317	0,8388	1676	280
5ПСМ	16,1	5,9	48,3	0,52	1,59	18,5	8,18	2,2	0,153	3,1563	0,8263	1689	306
5ПСМ	19	9	43,7	3,16	0,8	14,3	6,24	2,51	0,112	3,1428	0,809	1669	325
5ПСМ	22,4	17,1	42,5	1,44	0,81	8,6	3,62	2,33	0,033	3,1508	0,8079	1694	316
5ПСМ1	24,7	8,3	43,4	1,95	0,91	12,1	5,23	2,9	0,071	3,1134	0,781	1689	339
5ПСМ1	16,4	9,7	38,23	1,39	0,93	19,8	8,78	2,87	0,07	3,2541	0,8216	1695	293
5ПСМ1	18,8	8,4	43,3	1,42	1,03	15	6,59	4,11	0,084	3,1833	0,8123	1683	313
ЗСПМ1	17,7	8,3	36,4	1,33	1,01	20,8	9,28	3,76	0,054	3,2708	0,81	1635	318
ЗСПМ1	20,7	11,1	44,5	1,36	0,73	12,4	5,39	2,78	0,052	3,1455	0,8097	1695	316

3СПМ1	18,2	8,6	39,7	1,35	0,99	16,9	7,46	5,03	0,07	3,2372	0,8128	1678	306
3СПМ1	18,9	9,4	34	1,54	1,24	22,4	10	3,51	0,083	3,2923	0,8016	1693	300
5СПМ1	22,4	6,6	48,6	2,07	1,23	11,6	5	3,51	0,066	3,0797	0,7941	1684	338
5СПМ1	13,5	8,1	33,2	1	0,69	29	13,1	2,69	0,155	3,3492	0,8334	1664	283
5СПМ1	18,3	9,3	38,1	1,89	0,86	18,9	8,41	4,51	0,073	3,2572	0,8117	1641	317
GR60M1	19,2	11	45,9	1,36	1,08	11,6	4,99	4,38	0,084	3,1574	0,8182	1703	306
GR60M1	16,5	4	45,5	1,31	1,32	19,2	8,54	3,11	0,086	3,1726	0,8173	1655	321
GR60M1	13,5	11,7	39,5	1,17	2,27	20,8	9,26	2,77	0,064	3,2752	0,8342	1638	302
OC	21,8	8,8	38,6	1,63	0,8	15,7	6,89	4,27	0,056	3,2103	0,7929	1661	328
OC	21,2	11	39,6	2,16	0,78	13	5,68	4,49	0,09	3,197	0,7999	1679	320
OC	19,3	9,5	38,3	0,95	0,68	18,7	8,29	2,95	0,03	3,2376	0,8085	1704	300

### Выводы:

1. Установлена в виде полуэмпирической модели связь поверхностного натяжения шлаков сталеплавильного производства с интегральными параметрами межатоминого взаимодействия физико-химической модели шлаковых расплавов.

2. Показаны возможности использования этой модели для прогнозирования поверхностного натяжения промышленных шлаков сталеплавильного производства.

1. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
2. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
3. Попель С.И. Теория металлургических процессов. – М.: ВИНТИ, 1971. – 172 с.
4. Попель С.И. Поверхностное натяжение шлаков // В сб. Вопросы шлакопереработки. – Челябинск. – 1960. – С.125–263.
5. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем – М.: Металлургия, –1995. – 320 с.
6. Минаев Ю.А. Кин Т.В. Межфазное натяжение конверторных высокофтористых шлаков. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1987. – №1. – С.144–145.
7. Ким А.С. Акбердин А.А., Куликов И.С. Поверхностное натяжение расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub>–15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–CaF<sub>2</sub>. // Металлы. – 1984. – №5. – С.32–34.
8. Попель С.И. Поверхностное натяжение шлаков. // Вопросы шлакопереработки. Доклады конференции по шлакопереработке, созываемой по постановлению Госстроя СССР. – Челябинск. – 1960. – С.125–163.
9. Роль поверхностных явлений при обработке сталей известково-глиноземистыми шлаками, содержащими кремнезем, окись магния и фтористый кальций / В.К.Комельков, Г.Б.Ширер, А.Г.Шалимов, С.Г.Воинов // Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, – 1972. – С.50–58.
10. Физические свойства известково-силикатных шлаков. / Г.А.Соколов, А.Г.Сергеев, А.П.Маногин, В.М.Кунгуров. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. –1975. –№11. –С. 57–60.
11. Прохоренко К.И. Шлаковый режим при выплавке стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 244 с.

12. Якушев А.М. Романов В.М., Иванова Н.В. Поверхностные свойства и плотность шлаков на основе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ . // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1985. – №9. – С.47–50.
13. Попель С.И. Поверхностное натяжение сталеплавильных шлаков. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1958. – №4. – С.61–68.
14. Бобкова О.С. Петухов В.С. Роль поверхностных явлений при перемешивании стали с синтетическими шлаками. // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – К.: Изд. АН УССР, 1963.
15. Бобкова О.С. Петухов В.С., Желаданов В.И. Влияние серы на межфазное взаимодействие стали со шлаками системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . // В сб. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1965. – Вып.40. – С.35–40.
16. Панов А.С. Куликов И.С., Цылев Л.М. Влияние сульфида кальция на поверхностное натяжение и плотность силикатных расплавов. // Сб. трудов межвузовской конференции. Поверхностные явления в металлургических процессах. – М.: Металлургиздат, 1963. – С.170–176.
17. Бобкова О.С. Петухов В.С. Влияние плавикового шпата и окиси натрия на поверхностное натяжение шлака и межфазное натяжение на границе с феррохромом. / Теория металлургических процессов. –М.: Металлургия,1967. – Вып. 50. – С.30–32.

*Статья рекомендована к печати  
докт.техн.наук, проф. Д.Н.Тогобицкой*

***Е.В.Приходько, В.П.Піптюк, В.Ф.Мороз, О.Ф.Петров, Л.А.Головко,  
С.В.Греков, А.О.Аносова***

### **Прогнозування поверхневого натягу шлаків сталеплавильного виробництва**

У роботі на основі аналізу поверхневих властивостей шлаків сталеплавильного виробництва і положень фізико-хімічної моделі шлакових (оксидних) розплавів встановлено зв'язок коефіцієнта поверхневого натягу шлаків з інтегральними параметрами міжатомної взаємодії ( $d$ ,  $\Delta\epsilon$ ,  $tg\alpha$  і  $\rho$ ). Запропоновано напівемпіричну модель для аналітичної оцінки поверхневого натягу шлаків залежно від зміни їх складу і температури. Модель використано для прогнозування поверхневих властивостей шлаків виробництва сталі ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім.Ф.Е.Дзержинського».