

УДК 669.18.046: 537.311.3

СОСТАВ АНСАМБЛЯ ИОНОВ И ИХ ПОДВИЖНОСТЬ В НЕКОТОРЫХ ШЛАКАХ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ

Исаев Г.А., к.т.н., доцент кафедры материаловедения (Isaev1946@mail.ru)

Магидсон И.А., к.т.н., доцент кафедры физики

Смирнов Н.А., д.т.н., профессор кафедры «Технология и оборудование металлургических процессов»

Московский государственный машиностроительный университет

(107023, Россия, Москва, ул. Б. Семеновская, д. 38)

Аннотация. Исследованы высокоизвестковые синтетические шлаки, предназначенные для рафинирования стали в агрегате ковш-печь. Шлаковые смеси содержали, % (по массе): 60 CaO; 7 и 8 MgO; 7 – 23 Al_2O_3 ; 9 – 18 SiO_2 с добавками 8 CaF_2 и 5 – 15 Na_2O . Для расчета состава анионной подсистемы шлаковых расплавов использован один из вариантов полимерной теории. По известным константам полимеризации в бинарных системах вычислены по известной схеме среднелогарифмические константы полимеризации K_p^* для многокомпонентных расплавов. В диапазоне температур 1500 – 1600 °C $K_p^* \approx 10^{-3} - 10^{-2}$. Степень полимеризации расплавов при данных температурах равна $3 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$. В максимально полимеризованном расплаве ионные доли димеров $Si_2O_6^{4-}$ и $Al_2O_7^{3-}$ не превышают 0,1 и 1,5 % от ионных долей соответствующих мономеров. Поэтому с погрешностью ≈ 2 % приняли, что структурными единицами анионной подсистемы являются мономеры AlO_4^{5-} , SiO_4^{4-} и простые ионы O^{2-} и F^- (шлак № 7). Катионная подсистема состоит из ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и Al^{3+} , которые находятся в октаэдрической координации с кислородом (менее 3 % всех атомов Al). Во всех расплавах концентрация ионов «свободного» кислорода O^{2-} и Ca^{2+} близки друг другу, в половине случаев ионов O^{2-} больше, чем Ca^{2+} . Данные авторов по удельной электропроводности и плотности использованы для расчета усредненных по всем катионам подвижности U и коэффициента самодиффузии D . Повышение температуры от 1500 до 1600 °C увеличивает U и D во всех шлаках в среднем на 50 и 60 % соответственно. Увеличение взаимного замещения компонентов в шлаковых смесях $M = \frac{n(Na_2O, CaF_2)}{n(Al_2O_3 + SiO_2)}$, моль/моль, при 1600 °C повышает U , $m^2/(B \cdot c)$, и D , m^2/c , с $1,14 \cdot 10^{-8}$ до $1,46 \cdot 10^{-8}$ и с $9,2 \cdot 10^{-10}$ до $12,8 \cdot 10^{-10}$ ($0 \leq M \leq 1,1$, шлаки № 1 – 6); с $1,01 \cdot 10^{-8}$ до $1,66 \cdot 10^{-8}$ и с $8,2 \cdot 10^{-10}$ до $14,3 \cdot 10^{-10}$ ($0,25 \leq M \leq 0,65$, шлаки № 7 – 10). Температурную зависимость U и D можно аппроксимировать уравнением Аррениуса с энергиями активации E_U и E_D . Увеличение M в тех же пределах уменьшает E_U с 146 до 100 кДж/моль (шлаки № 1 – 6) и с 124,5 до 109 кДж/моль (шлаки № 7 – 10). В тех же шлаках E_D уменьшается с 159 до 116,5 кДж/моль и с 139,5 до 124 кДж/моль. Среднеарифметические значения E_U и E_D коррелируют со средним расстоянием между катионами в расплавах. По предложенной альтернативной модели проводимости ионы O^{2-} также могут переносить электрический заряд. Предварительные оценки показали, что число переноса кислорода при 1600 °C в некоторых шлаках может быть более 0,1.

Ключевые слова: высокоизвестковые синтетические шлаки, анионная и катионная подсистемы, полимерная теория, константа и степень полимеризации, подвижность и коэффициент самодиффузии катионов, энергия активации, частичное замещение компонентов, число переноса кислорода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-54-62

Скорость и полнота удаления из металла вредных примесей во многом зависит от физико-химических и транспортных свойств шлаковой фазы. Поэтому изучение строения и подвижности частиц, образующих катионную и анионную подсистемы расплава, и их зависимостей от химического состава шлаков представляет определенный интерес для совершенствования процессов рафинирования как рядовых, так и качественных сталей, что актуально в настоящее время.

Полимерообразующие оксиды алюминия и кремния входят в шихту многих синтетических рафинировочных шлаков. Известное представление об атомном строении сложных анионов в таких шлаковых расплавах, их форме и размерах может дать полимерная теория в различных ее вариантах. Тогда как данные о диффузионной подвижности частиц должны быть получены экспериментально.

Наиболее близкими по составу к высокоизвестковым шлакам, изученным в настоящей работе, являются расплавы системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (MgO). Данные о самодиффузии Al, Ca, Si и O и диффузии Mn, Fe, Ni, Co, Ti, V, Cr, Nb, P и S в этих расплавах приведены в монографии [1] и отдельных работах, например [2 – 4]. В данных работах изучались шлаки, содержащие, как правило $(CaO) \leq 43$ % (по массе) и $(SiO_2) \approx 38 - 47$ % (по массе), что не позволяет отнести их к высокоизвестковым. В большинстве случаев эксперименты проводились при температуре ниже 1800 К, что недостаточно для эффективного рафинирования от серы и кислорода.

Исследование диффузии в жидких шлаках сопряжено с определенными трудностями, основные из которых – высокая агрессивность расплава, задача подавления конвекции и создание однородного температурного

поля. Данные о диффузионной подвижности заряженных частиц можно получить, измеряя электропроводность расплава. При этом указанные трудности и погрешности измерений проще минимизировать, а иногда устранить [5].

При униполярной проводимости величина удельной электропроводности позволяет определить, с точностью до корреляционного множителя f , коэффициент диффузии мигрирующего иона (в силикатах часто $f \approx 0,5$). Если же мигрируют одновременно ионы разных типов, то можно рассчитать подвижность и коэффициент диффузии, усредненные по этим типам ионов. Из приведенных в работе [1] данных видно, что коэффициенты диффузии ионов равного заряда не сильно отличаются друг от друга. Поэтому усредненные величины могут служить показателем диффузионной подвижности в шлаковом расплаве.

В настоящей работе с помощью полимерной теории [6–9] рассчитан состав анионной подсистемы ряда высокоизвестковых синтетических шлаков, применяемых для рафинирования стали в агрегате ковш-печь и определены их кинетические параметры: подвижность и коэффициент самодиффузии, усредненные по всем типам катионов.

В табл. 1 приведен химический состав шлаковых смесей. Формирующиеся из смесей № 1–6 шлаки (группа I) используют в случае раскисления стали алюминием, а из смесей № 7–10 (группа II) – при раскислении стали кремнием. Замена в базовых композициях оксидов Al_2O_3 или SiO_2 оксидом натрия Na_2O повыша-

ет жидкоподвижность шлаков при отказе от CaF_2 [10], снижает стоимость и улучшает экологию процессов рафинирования.

Основные параметры полимерной теории – константы равновесия реакций полимеризации (константы полимеризации K_p) бинарных систем. Значения K_p взяты из работ [11] (системы $CaO-SiO_2$ и $CaO-Al_2O_3$ при 1500, 1550 и 1600 °C) и [12] (системы Na_2O-SiO_2 , $Na_2O-Al_2O_3$, $MgO-SiO_2$ и $MgO-Al_2O_3$ при 1600 °C). Величина K_p для системы $MgO-Al_2O_3$ скорректирована с учетом результатов работы [11] и принята равной 0,078 вместо 0,055 (по данным работы [12]). При температурах 1500 и 1550 °C значения K_p для последних четырех систем вычисляли по уравнению Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Здесь ΔH – энтальпия гипотетической реакции образования одного моля жидкого (переохлажденного) метасиликата или метаалюмината из жидких, также переохлажденных оксидов, в которой «исчезает» 1 моль «свободного» кислорода O^{2-} и которая, согласно [13], обратна реакции полимеризации, в которой, напротив, «высвобождается» 1 моль O^{2-} вследствие образования мостиковой связи. Тогда энтальпия реакции полимеризации $\Delta H_p = -\Delta H$.

При расчетах ΔH использовали справочные данные [14, 15] и метод подобия для вычисления недостающих энтропий и энтальпий плавления.

Таблица 1

Химический состав шлаковых композиций по шихте, % (по массе) (кроме CaO и MgO) и параметры удельной электропроводности α шлаковых расплавов [22] (№ 1–6 – шлаки группы I, № 7–10 – шлаки группы II). Все шлаковые смеси содержали, % (по массе): 60 CaO ; 8 (смеси № 1–6) или 7 (смеси № 7–10) MgO

Table 1. Chemical composition of slag mixtures, % mass. (except CaO and MgO) and parameters of specific conductivity α of the slag melts [23]; 1–6 – slag melts of group I, 7–10 – slag melts of group II. All slag mixtures had, % mass.: CaO – 60, MgO – 8 (mixtures 1–6) or 7 (mixtures 7–10)

Номер шлакового расплава	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaF_2	E_{α} , кДж/моль	α_0 , 10^4 Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$	α , Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$		
							1500 °C	1550 °C	1600 °C
1	23	9	0	–	122,40	22,160	47,94	60,43	75,23
2	18	9	5	–	107,60	7,920	53,55	65,42	79,07
3	15	9	8	–	96,90	4,400	61,62	73,78	87,51
4	13	9	10	–	79,85	1,535	68,15	79,06	91,00
5	11	9	12	–	75,80	1,240	72,51	83,50	95,43
6	8	9	15	–	78,30	1,620	79,93	92,47	106,15
7	7	18	0	8	108,90	7,485	46,35	56,72	68,75
8	7	18	8	0	101,10	5,410	56,61	68,35	81,65
9	7	16	10	0	95,70	4,785	72,55	86,69	102,50
10	7	14	12	0	92,20	4,330	83,33	98,92	116,35

По предложенной ранее схеме [16] вычислили среднелогогарифмические константы полимеризации K_p^* [12] многокомпонентных расплавов, степень их полимеризации α и ионные доли «свободного» кислорода $N_{O^{2-}}$. В шлаке № 7 CaF_2 считали добавкой, мало влияющей на степень полимеризации. В расчетах учитывали, что в тетраэдрической координации с кислородом, подобно ионам Si^{4+} , находятся не все ионы Al^{3+} , а лишь доля q . Эмпирическую формулу для q нашли из анализа координационных чисел Al–O в расплавах $CaO-Al_2O_3$ [17]: $q = 1,009 - 0,421 \exp(-3,8797 X_{CaO})$, где X_{CaO} – молярная доля CaO в шихте шлака. Долю $(1 - q)$ ионов Al^{3+} посчитали «свободными» и входящими в катионную подсистему.

Результаты расчетов показывают (табл. 2), что на величинах K_p^* и α гораздо сильнее сказывается степень замещения полимерообразующего оксида оксидом натрия, чем температура. Разница значений $N_{O^{2-}}$ при 1500 и 1600 °C не превышает 0,35 %, поэтому последние приведены при средней температуре 1550 °C.

Все расплавы являются слабо полимеризованными жидкостями: $\alpha < 10^{-2}$. Даже в максимально полимеризованном расплаве № 1 ионные доли димеров $Si_2O_7^{6-}$ и $Al_2O_8^{8-}$ не превышают 0,1 и 1,5 % ионных долей соответствующих мономеров. Поэтому с погрешностью ≈ 2 % можно принять, что структурными единицами анионной подсистемы являются мономеры SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} и простые ионы O^{2-} и F^- (расплав № 7). В таком случае выполняются следующие равенства:

$$N_{O^{2-}} + N_{SiO_4^{4-}} + N_{AlO_4^{5-}} = 1 \text{ (не считая ионов } F^-);$$

$$\frac{2qn_{Al_2O_3}}{n_{SiO_2}} = g = \frac{N_{AlO_4^{5-}}}{N_{SiO_4^{4-}}}; \quad (1)$$

$$N_{SiO_4^{4-}} = \frac{1 - N_{O^{2-}}}{1 + g}, \quad (2)$$

где $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2} – числа молей оксидов Al_2O_3 и SiO_2 в 1 кг шихты шлака.

В табл. 2 представлены вычисленные по уравнениям (1) и (2) значения коэффициента g и ионных долей мономеров. В диапазоне температур от 1500 до 1600 °C они практически не изменяются, потому приведены при температуре 1550 °C.

Видно, что по мере замещения в шихте оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом натрия расплав обогащается ионами O^{2-} за счет комплексных анионов. В рамках принятой модели все атомы кремния входят только в состав анионов SiO_4^{4-} , поэтому $n_{Si} = n_{SiO_2} = n_{SiO_4^{4-}} = n_A N_{SiO_4^{4-}}$, моль/кг, где n_A – число молей всех анионов, кроме F^- , в 1 кг расплава.

Катионная подсистема, согласно модели, состоит из простых ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и Al^{3+} (менее 3 % всех атомов Al). Числа молей катионов в расплаве равны, моль/кг: $n_{Ca^{2+}} = n_{CaO} + n_{CaF_2}$, $n_{Mg^{2+}} = n_{MgO}$, $n_{Na^+} = 2n_{Na_2O}$ и $n_{Al^{3+}} = 2(1 - q)n_{Al_2O_3}$.

Расчетный ионный состав расплавов приведен в табл. 3. Во всех шлаках высока концентрация «свободного» кислорода, в расплавах № 2 – 6 она даже превышает концентрацию ионов Ca^{2+} и во всех случаях больше суммарной концентрации мономеров $n_M = n_A - n_{O^{2-}}$.

Исследованные шлаки не содержат оксидов переходных металлов переменной валентности, что исключает электронную компоненту проводимости и позволяет считать их ионными проводниками. Каждый тип ионов многокомпонентного расплава, способных мигрировать во внешнем электрическом поле, создает ток, плотность которого пропорциональна парциальной удельной электропроводность α_i , $Om^{-1} \cdot m^{-1}$, равной

Таблица 2

Параметры полимерной структуры шлаковых расплавов

Table 2. Parameters of the polymeric structure of slag melts

Номер шлакового расплава	q	$K_p^*, 10^{-2}$		$\alpha, 10^{-3}$		$N_{O^{2-}}$	g	$N_{SiO_4^{4-}}$	$N_{AlO_4^{5-}}$
		1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C			1550 °C	1550 °C
1	0,9754	0,683	1,265	4,653	8,509	0,595	2,932	0,103	0,302
2	0,9737	0,485	0,623	2,182	2,798	0,688	2,250	0,096	0,216
3	0,9727	0,326	0,415	1,165	1,484	0,736	1,901	0,091	0,173
4	0,9720	0,251	0,318	0,774	0,980	0,764	1,652	0,089	0,147
5	0,9714	0,188	0,244	0,500	0,648	0,790	1,386	0,088	0,122
6	0,9704	0,130	0,163	0,278	0,347	0,825	1,035	0,086	0,089
7	0,9770	0,375	0,470	2,670	3,340	0,581	0,449	0,289	0,130
8	0,9703	0,160	0,210	0,922	1,205	0,637	0,446	0,251	0,112
9	0,9703	0,135	0,180	0,612	0,812	0,690	0,505	0,206	0,104
10	0,9704	0,120	0,160	0,430	0,570	0,737	0,574	0,167	0,096

Концентрация катионов и анионов, моль/кг, средняя валентность (заряд) катионов Z и среднее значение квадрата заряда $\langle Z^2 \rangle$ (в шлаке № 7 концентрация ионов F^- 2,049 моль/кг)

Table 3. Concentration of cations and anions, mol/kg; average value of cationic valency (charge) Z and average square of cationic charge $\langle Z^2 \rangle$. Concentration of ions F^- in slag melt N 7 is equal to 2,049 mol/kg

Номер шлакового расплава	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Al^{3+}	n_K	O^{2-}	n_A	n_M	Z	$\langle Z^2 \rangle$
1	10,699	1,985	0	0,111	12,795	8,652	14,551	5,899	2,009	4,043
2	10,699	1,985	1,614	0,093	14,391	10,951	15,887	4,936	1,894	3,696
3	10,699	1,985	2,582	0,081	15,347	12,170	16,530	4,360	1,837	3,522
4	10,699	1,985	3,227	0,072	15,983	12,888	16,864	3,977	1,803	3,417
5	10,699	1,985	3,873	0,062	16,619	13,506	17,100	3,594	1,771	3,319
6	10,699	1,985	4,841	0,047	17,572	14,191	17,211	3,021	1,727	3,187
7	11,724	1,737	0	0,032	13,493	6,018	10,356*	4,338	2,002	4,011
8	10,699	1,737	2,582	0,041	15,059	7,608	11,936	4,328	1,831	3,499
9	10,699	1,737	3,227	0,041	15,704	8,908	12,902	3,994	1,794	3,397
10	10,699	1,737	3,873	0,041	16,350	10,275	13,936	3,661	1,766	3,302

* Без учета ионов F^-

$$\varepsilon_i = eC_iU_i|Z_i|, \quad (3)$$

где $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; $C_i = n_i \rho N_A$ – объемная концентрация ионов-токоносителей i -го типа, m^{-3} ; n_i – число их молей в 1 кг расплава с плотностью ρ , kg/m^3 ; U_i и Z_i – соответственно подвижность, $m^2/(B \cdot c)$, и электрический заряд ионов, отождествленный с валентностью; N_A – число Авогадро.

Величину ε_i можно выразить через коэффициент диффузии ионов i -го типа. В общем случае движущей силой для потока ионов в шлаке является градиент электрохимического потенциала. Он равен сумме химического потенциала и электростатической энергии моля этих ионов в расплаве. При наличии только электрической составляющей потенциала ε_i равна [18]

$$\varepsilon_i = \frac{D_i c_i Z_i^2 F^2}{RT}, \quad (4)$$

где D_i – коэффициент диффузии ионов, m^2/c ; $c_i = n_i \rho$ – их концентрация, моль/ m^3 ; $F = eN_A$ – число Фарадея, Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура.

При измерении электропроводности шлаков на переменном токе частотой 2 или 5 кГц смещение ионов за время, равное полупериоду, имеет, по оценке авторов, порядок $\approx 10^{-10}$ м, т. е. собственный размер иона. При таких смещениях частиц ионные потоки не стационарны, поэтому не создается тормозящий диффузионный потенциал [19]. Кроме того, согласно [20], высокая вязкость шлаков уменьшает влияние потоков различных ионов друг на друга. Тогда удельную электропроводность мультиионного расплава

можно представить суммой величин ε_i [18] – соотношения (3) или (4):

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i. \quad (5)$$

Суммирование в уравнении (5) проходит по всем типам ионов-токоносителей. При введении среднего заряда Z и средней подвижности U этих ионов, получаем

$$Z = \frac{\sum_i |Z_i| n_i}{\sum_i n_i}; \quad (6)$$

$$U = \frac{\sum_i U_i |Z_i| n_i}{\sum_i |Z_i| n_i}. \quad (7)$$

Обозначив $\sum_i n_i = n$, из соотношений (3) и (5) – (7) имеем

$$U = \frac{\varepsilon}{e Z n \rho N_A}. \quad (8)$$

Аналогично вводя средний по всем типам ионов-токоносителей коэффициент самодиффузии $D = \frac{\sum_i D_i Z_i^2 n_i}{\sum_i Z_i^2 n_i}$,

средний квадрат их заряда $\langle Z^2 \rangle = \frac{\sum_i Z_i^2 n_i}{\sum_i n_i}$ и выполняя суммирование согласно (5), получаем

$$D = \frac{\varepsilon k T}{e^2 \langle Z^2 \rangle n \rho N_A}, \quad (9)$$

где k – постоянная Больцмана.

В создании электрического тока могут принимать участие различные ионы, в том числе и комплексные

анионы, миграцию которых можно представить как увлечение электрическим полем центрального иона Si^{4+} вместе с его ближайшей координационной сферой, состоящей из отрицательных ионов кислорода [21]. Поэтому нужен выбор модели, которая бы ограничила состав ансамбля ионов-токоносителей.

Для анализа полученных результатов на первом этапе приняли катионную модель проводимости. Концентрации катионов n_{K_i} и $n_{\text{K}} = \sum_i n_{\text{K}_i}$ приведены в табл. 3, значения плотности и удельной электропроводности расплавов заимствованы из работы [22], в которой величину α аппроксимировали уравнением Аррениуса $\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)$. Погрешность аппроксимации была в 4–6 раз меньше погрешности измерений α . Параметры уравнения E_α , α_0 и значения α при трех температурах приведены в табл. 1.

Рассчитанные по формулам (8) и (9) средние значения подвижности и коэффициента самодиффузии катионов представлены в табл. 4. По порядку величины они типичны для оксидных расплавов при высоких температурах. С повышением температуры как U , так и D увеличиваются. В знаменателе расчетных формул только ρ слабо изменяется с температурой, поэтому температурная зависимость U и D не может заметно отличаться от таковой для удельной электропроводности. Это позволяет аппроксимировать величины U и D также уравнением Аррениуса

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E_U}{RT}\right); \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right).$$

Энергию активации E_U и E_D для каждого шлака вычисляли по формуле

$$E_U(E_D) = R(T_1 T_2) \frac{\ln\left[\frac{U_1\left(\frac{D_1}{D_2}\right)}{U_2\left(\frac{D_1}{D_2}\right)}\right]}{T_1 - T_2}$$

трижды, используя попарно значения U или D при температурах 1500, 1550 и 1600 °С, а предэкспоненциальный множитель U_0 или D_0 – по формуле

$$U_0(D_0) = U(D) \frac{\exp\left(\langle E_U \rangle (\langle E_D \rangle)\right)}{RT}$$

для $T = 1823$ К; $\langle E_U \rangle$ и $\langle E_D \rangle$ – среднеарифметические значения энергий активации подвижности или диффузии. Результаты расчетов кинетических характеристик всех расплавов приведены в табл. 4. На рис. 1, 2 показана их зависимость от степени взаимного замещения компонентов шлаковой смеси

$$M = \frac{n(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaF}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)},$$

где n – числа молей компонентов шихты.

Относительный рост подвижности при добавке 1 моля CaF_2 или Na_2O (шлаки № 7, 8) к смеси, не содержащей присадок, приблизительно одинаков.

По мере увеличения степени замещения компонентов диффузионная подвижность катионов возрастает, одновременно снижаются значения $\langle E_U \rangle$ и $\langle E_D \rangle$. Увеличивается также объемная концентрация $C = n_{\text{K}} \rho N_A$ создающих ток катионов (см. табл. 3) и соответственно уменьшается среднее расстояние r между ними, равное $r = C^{-1/3}$. Значения C , 10^{28} м^{-3} , и r , нм, при 1600 °С приведены ниже:

Таблица 4

Параметры подвижности и диффузии катионов согласно катионной и альтернативной моделям проводимости

Table 4. Parameters of the cationic mobility and diffusion according to cationic and alternative models of electrical conductivity

Номер шлакового расплава	$U, 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$		$D, 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$		$\langle E_U \rangle$, кДж/моль	$U_0, 10^{-4}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\langle E_D \rangle$, кДж/моль	$D_0, 10^{-5}$ $\text{м}^2/\text{с}$	$U^*, 10^{-8}$ $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$D^*, 10^{-10}$ $\text{м}^2/\text{с}$
	1500 °С	1600 °С	1500 °С	1600 °С						
1	0,675	1,139	5,18	9,20	146,3	1,377	158,7	2,437	1,031	8,32
2	0,725	1,150	5,68	9,52	127,2	0,405	142,6	0,900	1,022	8,45
3	0,813	1,264	6,27	10,31	121,8	0,315	137,0	0,703	1,122	9,16
4	0,887	1,299	7,15	11,06	105,3	0,112	120,5	0,253	1,152	9,81
5	0,938	1,344	7,65	11,59	99,4	0,079	114,7	0,189	1,195	10,30
6	1,013	1,462	8,39	12,79	101,2	0,096	116,4	0,222	1,308	11,45
7	0,647	1,014	4,93	8,17	124,5	0,301	139,5	0,634	0,940	7,57
8	0,790	1,208	6,32	10,20	117,0	0,221	132,2	0,495	1,119	9,45
9	0,993	1,495	8,00	12,74	113,0	0,211	128,5	0,487	1,385	11,82
10	1,122	1,663	9,16	14,35	109,0	0,182	124,0	0,412	1,541	13,28

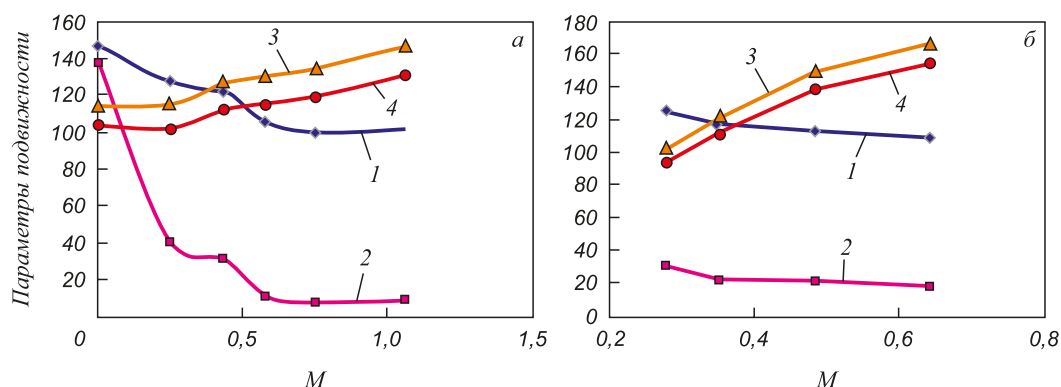


Рис. 1. Зависимость средней энергии активации подвижности катионов $\langle E_U \rangle$, кДж/моль (1); предэкспоненциального множителя U_0 , $10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (2); средней подвижности катионов U (3) и U^* (для промежуточного случая) (4), $10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при температуре 1600 °С от степени взаимного замещения компонентов M , моль/моль:
а – шлаки группы I; б – шлаки группы II

Fig. 1. Dependence of the average activation energy of the cationic mobility $\langle E_U \rangle$, kJ/mol (1); the preexponential multiplier U_0 , $10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (2) and the average cationic mobility U (3) and U^* (for interval event) (4), $10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, at a temperature of 1600 °С from extent of the mutual replacement of the components M :
а – slag melts of group I, б – slag melts of group II

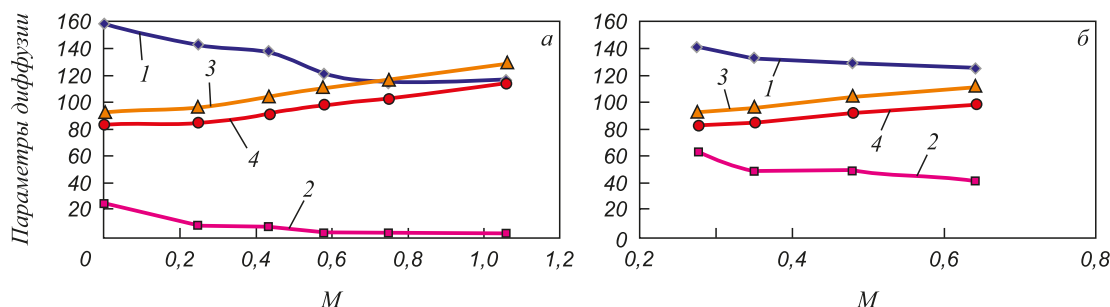


Рис. 2. Зависимость средней энергии активации диффузии катионов $\langle E_D \rangle$, кДж/моль (1); предэкспоненциального множителя D_0 , $10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (2); среднего коэффициента диффузии катионов D (3) и D^* (для промежуточного случая) (4), $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 1600 °С от степени взаимного замещения компонентов M , моль/моль:
а – шлаки группы I, б – шлаки группы II

Fig. 2. Dependence of the average activation energy of the cationic diffusion $\langle E_D \rangle$, kJ/mol (1); the preexponential multiplier D_0 , $10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (2) and the average diffusion coefficient of cations D (3) and D^* (for interval event) (4), $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, at a temperature of 1600 °С from extent of the mutual replacement of the components M :
а – slag melts of group I, б – slag melts of group II

Номер шлакового расплава	C	r
1	2,040	0,366
2	2,266	0,353
3	2,352	0,349
4	2,426	0,345
5	2,503	0,342
6	2,624	0,337
7	2,113	0,361
8	2,305	0,351
9	2,389	0,347
10	2,474	0,343

Таким образом, имеется определенный параллелизм в поведении величин $\langle E_D \rangle$ и r (рис. 3).

Модель катионной проводимости и описание диффузионных процессов уравнением Аррениуса предполагают в качестве акта диффузии переход катиона-токоносителя из одного положения равновесия в другое, который связан с преодолением потенциального барьера высотой E_D . Направление диффузионных скачков преимущественно обусловлено направлением напряженности электрического поля от внешнего источника. Положения равновесия катионов совпадают с координатами дна потенциальных ям. Из схемы на рис. 4 видно, что следствием сближения потенциальных ям является снижение потенциального барьера, высота которого примерно равна расстоянию от дна ямы до точки пересечения кривых потенциальной энергии E . Это объясняет уменьшение E_D и E_U по мере замещения в шихте оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом Na_2O или флюоритом.

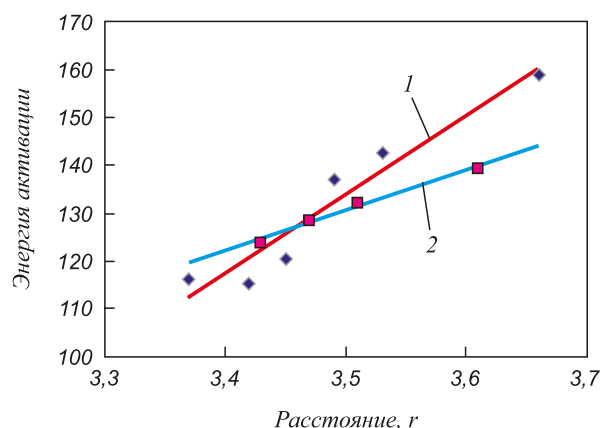


Рис. 3. Корреляция между среднеарифметическим значением энергии активации диффузии $\langle E_D \rangle$, кДж/моль, и средним расстоянием между катионами r , 10^{-10} м, при температуре 1600 °C: 1 – шлаки группы I, 2 – шлаки группы II

Fig. 3. Correlation between an arithmetic mean of the activation energy of diffusion $\langle E_D \rangle$, kJ/mol, and the average distance between cations r , 10^{-10} m, at a temperature of 1600 °C:

1 – slag melts of group I, 2 – slag melts of group II

Поскольку кислород может играть важную роль в процессах взаимодействия шлака с металлической ванной, определенный интерес представляет диффузионная подвижность ионов O^{2-} в шлаках. Исследования диффузии кислорода в жидких шлаках и в близких к ним оксидных расплавах не носят систематического характера, а результаты часто противоречивы. Известно, однако, что даже в обладающем вязкостью $\approx 0,1$ кг/(м·с) при 1600 °C [23] расплаве ортосиликата кальция коэффициент самодиффузии $O^{2-} = 1,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 2000 К и лишь в 1,3 раза меньше коэффициента самодиффузии кальция [21]. При снижении температуры эта разница увеличивается, поэтому важно оценить роль «свободного» кислорода в общем переносе электрического заряда в шлаках, исследуемых в данной работе.

Рассмотрена, как вероятная, альтернативная модель проводимости, по которой в создании электрического тока, кроме катионов, способны принимать участие и ионы «свободного» кислорода, причем определенная их часть участвует в реакции обмена с концевым кислородом в составе мономера: $O^{2-} \leftrightarrow O^- + e^-$. Эти ионы O^{2-} могут как полностью выпадать из процесса миграции в электрическом поле, так и частично, вплоть до полного «равноправия» с остальными ионами O^{2-} . По предварительным расчетам, число переноса кислорода t_O при 1600 °C в первом случае в шлаках № 1, 7, 8 очень мало ($t_O \approx 0$). В остальных шлаках группы I t_O составляет от $\approx 0,02$ до $\approx 0,09$, а в шлаках № 9 и 10 $t_O \approx 0,01$ и $0,03$. Во втором случае t_O существенно больше: в шлаках группы I $t_O \approx 0,13 - 0,16$, увеличиваясь вместе с ростом концентрации в расплаве ионов O^{2-} (см. табл. 3). В шлаках группы II $t_O \approx 0,11$. Таким образом, в исследованных шлаках вклад ионов O^{2-} в общий перенос заряда при определенных условиях может оказаться заметным.

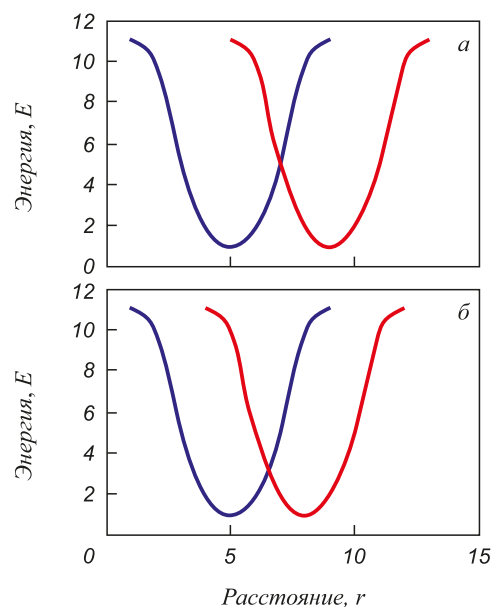


Рис. 4. Влияние расстояния r между потенциальными ямами на высоту потенциального барьера E : условное расстояние $r = 4$ (а) и $r = 3$ (б)

Fig. 4. Influence of a distance r between the potential wells on a height of a potential barrier E : conventional distance $r = 4$ (a) and $r = 3$ (b)

В двух последних колонках табл. 4 приведены скорректированные множителем $(1 - t_O)$ значения подвижности и коэффициента самодиффузии, U^* и D^* , при температуре 1600 °C для промежуточного случая, когда могут мигрировать только 50 % ионов O^{2-} , участвующих в реакции обмена. Из рис. 1, 2 видно, что характер зависимости U^* и D^* от M в целом тот же, что для U и D по катионной модели проводимости.

Выводы. Полимерная теория использована для расчета состава анионной подсистемы некоторых высокоизвестковых рафинировочных шлаков. Все изученные расплавы представляют собой слабо полимеризованные жидкости (степень полимеризации $\alpha < 10^{-2}$). С погрешностью ≈ 2 % подсистема анионов содержит только мономеры SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} и простые ионы O^{2-} и F^- . Ионные доли анионов почти неизменны в диапазоне температур 1500 – 1600 °C. Полученные авторами ранее результаты измерений плотности и удельной электропроводности использованы для расчета усредненных по всем типам катионов подвижности U и коэффициента самодиффузии D . Повышение температуры и/или частичное замещение в шихте шлаков оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом Na_2O приводит к росту значений U и D : нагрев от 1500 до 1600 °C увеличивает U в среднем на 50 % и D на 60 % во всех шлаках. Взаимное замещение оксидов (M) при 1600 °C увеличивает U , м²/(В·с), и D , м²/с, соответственно с $1,14 \cdot 10^{-8}$ до $1,46 \cdot 10^{-8}$ и с $8,2 \cdot 10^{-10}$ до $12,8 \cdot 10^{-10}$ (шлаки группы I, $0 \leq M \leq 1,1$) и с $1,01 \cdot 10^{-8}$ до $1,66 \cdot 10^{-8}$ и с $8,2 \cdot 10^{-10}$ до $14,3 \cdot 10^{-10}$ (шлаки группы II, $0,25 \leq M \leq 0,65$). Энергии активации подвижности и диффузии убывают с ростом M и равны

соответственно 99 – 146 кДж/моль (шлаки группы I) и 115 – 159 кДж/моль (шлаки группы II). Установлена их корреляция со средним расстоянием между катионами. Проанализирована возможность участия ионов O^{2-} в переносе электрического заряда. В рамках предложенной альтернативной модели проводимости число переноса кислорода при 1600 °C в некоторых шлаках может превышать 0,1.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справочник / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов и др. / Под ред. Н.А. Ватолина. – М.: Металлургия, 1995. – 649 с.
2. Панов С.П., Шалимов М.П., Лазуткина О.Р. и др. Определение термодинамических и кинетических констант для расчета скоростей взаимодействия стали и шлака // Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. тр. – Свердловск: УПИ, 1989. С. 141 – 155.
3. Niwa K. Исследование диффузии Ca в расплавах $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ методом радиоактивных изотопов // J. Japan Inst. of Metals. 1957. Vol. 21. No. 4. P. 304 – 308.
4. Suito T., Maruya K. Диффузия кальция в жидких шлаках // J. Japan Inst. of Metals. 1957. Vol. 21. No. 12. P. 728 – 732.
5. Бяло В.Д., Гладкий В.Н. Методические погрешности измерения удельной электропроводности шлаковых расплавов и пути их снижения // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59. № 1. С. 22 – 27.
6. Baes C.F. A polymer model for BeF_2 and SiO_2 melts // J. Of Solid State Chemistry. 1970. Vol. 1. No. 2. P. 159 – 169.
7. Masson C.R. Anionic constitution of glassforming melts // J. of Non-Crystal. Solids. 1977. Vol. 25. No. 1. P. 3 – 41.
8. Новиков В.К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов // Расплавы. 1987. Т. 1. Вып. 6. С. 21 – 33.
9. Есин О.А. О комплексных анионах в расплавленных шлаках // Строение и свойства металлургических расплавов: Сб. тр. – Свердловск: Уральский Научный центр АН СССР, 1974. С. 76 – 88.
10. Якушев А.М., Поправко В.В. Вязкость рафинировочных шлаков с разжижающими добавками // Изв. вуз. Черная металлургия. 1976. № 3. С. 59 – 62.
11. Магидсон И.А., Волдаева Н.Г., Смирнов Н.А. О константах полимеризации в расплавах $CaO - Al_2O_3$ и $CaO - SiO_2$ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 1. С. 6 – 9.
12. Новиков В.К., Невидимов В.Н. Прогнозирование рафинирующих свойств многокомпонентных шлаковых расплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 1. С. 5 – 10.
13. Есин О.А. О константах равновесия реакций образования расплавленных силикатов // Физико-химические основы процессов цветной металлургии: Сб. тр. – Свердловск: УПИ, 1972. № 204. С. 66 – 71.
14. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
15. Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова и др. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
16. Магидсон И.А., Спиригова М.С., Басов А.В. Ионный состав высокоизвестковых полимеризующихся расплавов системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 5. С. 18 – 26.
17. Белащенко Д.К., Скворцов Л.В. Молекулярно-динамическое исследование расплавов системы $CaO - Al_2O_3$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 571 – 576.
18. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.
20. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1966. – 703 с.
21. Белащенко Д.К. Компьютерное исследование электропроводности расплавов системы $CaO - SiO_2$ // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 180 – 184.
22. Басов А.В., Магидсон И.А., Смирнов Н.А. Плотность и электропроводность некоторых синтетических шлаков для обработки стали в агрегате ковш-печь // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. № 11. С. 803 – 806.
23. Атлас шлаков / Под ред. И.С. Куликова.: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

Поступила 18 апреля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 1, pp. 54–62.

ENSEMBLE OF IONS AND THEIR MOBILITY IN SOME SLAGS FOR STEEL REFINING IN LADLE FURNACE

G.A. Isaev, I.A. Magidson, N.A. Smirnov

Moscow State University of Mechanical Engineering, Moscow, Russia

Abstract. The high-lime synthetic slags intended for steel refining in the unit a ladle-furnace were investigated. Slag mixes contained, % mass.: $CaO = 60$, $MgO = 7$ and 8 , $Al_2O_3 = 7 - 23$, $SiO_2 = 9 - 18$ with additives $CaF_2 = 8$ and $Na_2O = 5 - 15$. For calculation of an anionic subsystem composition of slag melts one of versions of the polymeric theory is used. On the known constants of polymerization for binary systems logarithmic mean constants of polymerization K_p^* for multi-component melts are calculated according to earlier known scheme. In temperature range of 1500 – 1600 °C K_p^* is nearly $10^{-3} - 10^{-2}$. The degree of melts polymerization at the same temperatures is equal to $3 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$. In most polymerized melts ionic fractions of dimers $Si_2O_7^{6-}$ and $Al_2O_7^{8-}$ do not exceed 0.1 % and 1.5 % from ionic fractions of the corresponding monomers. Therefore, with a margin error of 2 % accepted that base units of an anionic subsystem are monomers AlO_4^{5-} , SiO_4^{4-} and simple ions O^{2-} and F^- (slag No. 7). The cationic subsystem consists also of ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and Al^{3+}

which are in octahedral coordination with oxygen (less than 3 % from all atoms of Al). In all melts concentration of the “free” oxygen ions O^{2-} and Ca^{2+} are close to each other; in half of cases concentration of O^{2-} is more than concentration of Ca^{2+} . Data of authors on the electrical conductivity and density are used for calculation of average on all cations values of mobility U and self-diffusion coefficient D . Rise of the temperature from 1500 to 1600 °C increases U and D in all slags on average on 50 % and 60 % respectively. Increase in the relative replacement of components in slag mixes $M = \frac{n(Na_2O, CaF_2)}{n(Al_2O_3 + SiO_2)}$, mol/mol, at 1600 °C increases U , $m^2/(V \cdot s)$, and D , m^2/s , from $1.14 \cdot 10^{-8}$ to $1.46 \cdot 10^{-8}$ and from $9.2 \cdot 10^{-10}$ to $12.8 \cdot 10^{-10}$ ($0 \leq M \leq 1.1$, slags 1 – 6); from $1.01 \cdot 10^{-8}$ to $1.66 \cdot 10^{-8}$ and from $8.2 \cdot 10^{-10}$ to $14.3 \cdot 10^{-10}$ ($0.25 \leq M \leq 0.65$, slags 7 – 10). The temperature dependence of U and D can be approximated by the Arrhenius equation with activation energies E_U and E_D . Increase of M in the same limits reduce E_U from 146 to 100 kJ/mol in slags 1 – 6 and from 124.5 to 109 kJ/mol in slags 7 – 10. In the same slags E_D decreases from 159 to 116.5 kJ/mol and from 139.5 to 124 kJ/mol. Arithmetic means of E_U and E_D correlate with the average distance between cations in melts. On the offered al-

ternative model of conduction ions O^{2-} can also transfer electric charge. Preliminary estimates have shown that the oxygen transfer number at a temperature of 1600 °C in some slags can be more than 0.1.

Keywords: high-lime synthetic slags, anionic and cationic subsystems, polymeric theory, constant and degree of polymerization, mobility and self-diffusion coefficient of cations, activation energy, partial replacement of components, transport number of oxygen.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-54-62

REFERENCES

- Lepinskikh B.M., Belousov A.A., Bakhvalov S.G. etc. *Transportnye svoystva metallicheskih i shlakovykh rasplavov. Spravochnik* [Transport properties of metal and slag melts]. Vatolin N.A. ed. Moscow: Metallurgiya, 1995, 649 p. (In Russ.).
- Panov S.P., Shalimov M.P., Lazutkina O.R. etc. Determination of thermodynamic and kinetic constants for calculation of rates of interaction between steel and slag. In: *Fiziko-khimicheskie issledovaniya metallurgicheskikh protsessov: sb. tr.* [Physical and chemical researches of metallurgical processes: Coll. of sci. papers]. Sverdlovsk: UPI, 1989, pp. 141–155. (In Russ.).
- Niwa K. Investigation of Ca diffusion in $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ melts by the radioactive isotope method. *J. Japan Inst. of Metals*. 1957, vol. 21, no. 4, pp. 304–308.
- Suito T., Maruya K. Diffusion of Ca in liquid slags. *J. Japan Inst. of Metals*. 1957, vol. 21, no. 12, pp. 728–732.
- Byalo V.D., Gladkii V.N. Methodical measurement errors of electrical conductivity of slag melts and methods for their decrease. *Zavodskaya laboratoriya*. 1993, vol. 59, no. 1, pp. 22–27. (In Russ.).
- Baes C.F. A polymer model for BeF_2 and SiO_2 melts. *J. of Solid State Chemistry*. 1970, vol. 1, no. 2, pp. 159–169.
- Masson C.R. Anionic constitution of glassforming melts. *J. of Non-Crystal. Solids*. 1977, vol. 25, no. 1, pp. 3–41.
- Novikov V.K. Development of polymeric model of silicate melts. *Rasplavy*. 1987, vol. 1, no. 6, pp. 21–33. (In Russ.).
- Esin O.A. On complex anions in the molten slags. In: *Stroenie i svoystva metallurgicheskikh rasplavov: sb. tr.* [Structure and properties of metallurgical melts: Coll. of sci. papers]. Sverdlovsk: Ural'skii Nauchnyi tsentr AN SSSR, 1974, pp. 76–88. (In Russ.).
- Yakushev A.M., Popravko V.V. Viscosity of refining slags with diluting additives. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1976, no. 3, pp. 59–62. (In Russ.).
- Magidson I.A., Voldaeva N.G., Smirnov N.A. On polymerization constants in $CaO-Al_2O_3$ and $CaO-SiO_2$ melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2004, no. 1, pp. 6–9. (In Russ.).
- Novikov V.K., Nevidimov V.N. Prediction of the refining properties of multicomponent slag melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 1, pp. 5–10. (In Russ.).
- Esin O.A. On equilibrium constants of reactions of the melted silicates formation. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessov tsvetnoi metallurgii: sb. tr.* [Physical and chemical bases of nonferrous metallurgy processes: Coll. of sci. papers]. Sverdlovsk: UPI, 1972, no. 204, pp. 66–71. (In Russ.).
- Veryatin U.D., Mashirev V.P., Ryabtsev N.G. etc. *Termodinamicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik* [Thermodynamic properties of inorganic substances. Reference book]. Moscow: Atomizdat, 1965, 460 p. (In Russ.).
- Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V. etc. *Svoystva neorganicheskikh soedinenii. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Reference book]. Leningrad: Khimiya, 1983, 392 p. (In Russ.).
- Magidson I.A., Spiryugova M.S., Basov A.V. Ionic composition of high-lime polymerizing melts of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 5, pp. 18–26. (In Russ.).
- Belashchenko D.K., Skvortsov L.V. Molecular dynamics study of $CaO-Al_2O_3$ melts. *Inorganic Materials*. 2001, vol. 37, no. 5, pp. 476–481.
- Popel' S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 463 p. (In Russ.).
- Damaskin B.B., Petrii O.A. *Osnovy teoreticheskoi elektrokhemii* [Bases of theoretical electrochemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 1978, 239 p. (In Russ.).
- Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov* [Physical chemistry of pyrometallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 703 p. (In Russ.).
- Belashchenko D.K. Computer simulation of the electrical conductivity of $CaO-SiO_2$ melts. *Inorganic Materials*. 1996, vol. 32, no. 2, pp. 160–164.
- Basov A.V., Magidson I.A., Smirnov N.A. Density and electric conductivity of some synthetic slags for steel processing in ladle furnace. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, no. 11, pp. 803–806. (In Russ.).
- Schlackenatlas*. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen. 1981, 282 p. (Russ.ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985, 208 p.).

Information about the authors:

G.A. Isaev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Material Science" (Isaev1946@mail.ru)

I.A. Magidson, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Physics

N.A. Smirnov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Technology and Equipment of Metallurgical Processes"

Received April 18, 2016