

УДК 669. 18.046: 537

ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ШЛАКОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СТАЛИ В АГРЕГАТЕ КОВШ–ПЕЧЬ

Басов А.В., д.т.н., доцент кафедры «Технологии и оборудование металлургических процессов»

Магидсон И.А., к.т.н., доцент кафедры физики (innagendlina@yahoo.de)

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

Московский государственный машиностроительный университет
(107023, Россия, Москва, ул. Б.Семеновская, д. 38)

Аннотация. Методом максимального давления в газовом (Ar) пузырьке и вольтамперным двухконтактным методом на переменном (2 и 5 кГц) токе измерена в диапазоне 1430 – 1645 °С соответственно плотность ρ и удельная электропроводность α ряда синтетических шлаковых расплавов, предназначенных для рафинирования стали в агрегате ковш–печь. На основе выполненных измерений рассчитаны отнесенные к 1600 °С коэффициент объемного расширения β , фактический V_M и относительный избыточный δV_M молярные объемы, а также энергия активации электропроводности E_α и предэкспоненциальный множитель α_0 в уравнении Аррениуса, которым аппроксимировали влияние температуры на величину α . Проанализирован характер зависимости этих величин от степени N частичной замены в шихте шлаков оксидов – полимерообразователей Al_2O_3 и SiO_2 оксидом натрия. С ростом N значения ρ , δV_M , E_α и α_0 монотонно убывают, а α возрастают. Зависимость от N величины β носит более сложный характер. Поведение β и δV_M обсуждается с позиций полимерной теории шлаков.

Ключевые слова: шлаковые расплавы, замена Al_2O_3 и SiO_2 на Na_2O , плотность, молярный объем, коэффициент объемного расширения, удельная электропроводность, энергия активации электропроводности, влияние замены компонентов шлака на его свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-11-803-809

Физические свойства шлака оказывают влияние на кинетику и полноту рафинирования стали в различных технологических схемах, в том числе при обработке в агрегате ковш–печь. В настоящей работе изучено влияние частичного замещения полимерообразующих оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом натрия на плотность и электропроводность синтетических рафинировочных шлаков двух групп. Составы шлаковых композиций по шихте приведены в табл. 1. Базовый состав шлаковых смесей группы I (№ 1) рекомендуют для обработки стали после раскисления ее алюминием, а базовый состав смесей группы II (№ 7) – в случае предварительного раскисления стали кремнием. Добавки к шлаку от 5 до 10 % (по массе) CaF_2 способствуют получению необходимой жидкоподвижности.

Фторид кальция можно заменить более предпочтительным по экологическим соображениям оксидом натрия. Источником последнего являются сравнительно недорогие отходы промышленного производства, содержащие Na_2O . Кроме того, оксид натрия снижает вязкость [1 – 3] и поверхностное натяжение [4, 5] различных основных шлаков, а также, согласно расчетам [6], должен увеличивать их серопоглотительную способность. В табл. 1 приведена теоретическая сульфидная емкость исследуемых шлаков.

Методики подготовки шихты из порошков оксидов и CaF_2 марки ХЧ и пищевой соды, а также проведения плавов описаны ранее [9]. В работе использовали вер-

тикальную печь с угольным нагревателем, нейтральная атмосферу в которой поддерживалась подачей аргона снизу. Измерения вели в режиме охлаждения со скоростью 5 – 10 °С/мин, температуру тигля стабилизировали к моменту считывания показаний приборов.

Плотность ρ измеряли методом максимального давления в газовом (Ar) пузырьке с помощью наклонного манометра ММН-240, заполненного дистиллированной водой. В работе использовали тонкостенные молибденовые трубки диаметром 6 мм. Скорость подачи газа не превышала 10 пузырьков в минуту. Значения ρ рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{K \rho_m (H_2 - H_1)}{h'_2 - h'_1}, \quad (1)$$

где $h'_{1,2} = qh_{1,2}$ – фактические глубины погружения трубки в шлак; $h_{1,2}$ – отсчеты по шкале механизма перемещения трубки (находились в пределах 15 – 40 мм); $q = 1,014$ – поправка, учитывающая вытеснение расплава трубкой; $H_{1,2}$ – соответствующие высоты столба манометрической жидкости (среднее из 4 – 5 измерений); $K = 0,483$ – постоянный коэффициент наклона трубки манометра к горизонту; ρ_m – плотность манометрической жидкости. Точность определения плотности составляла 3 – 4 %.

Электрическое сопротивление расплава измеряли двухконтактным вольтамперным методом на пе-

Таблица 1

Состав шлаковых композиций, % (по массе), их теоретические оптическая основность λ [7] и сульфидная емкость C_s [8] при 1600 °С

Table 1. Composition of slag mixtures, weight %, their theoretical optical basicity λ on [7] and sulphidic capacity C_s on [8] at 1600 °С

Номер шлаковой композиции	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaF ₂	λ	C_s , 10 ⁻² , %
Шлаки группы I								
1	60	8	23	9	0	—	0,7914	2,15
2	60	8	18	9	5	—	0,8180	5,19
3	60	8	15	9	8	—	0,8348	9,08
4	60	8	13	9	10	—	0,8463	13,30
5	60	8	11	9	12	—	0,8501	15,09
6	60	8	8	9	15	—	0,8544	17,40
Шлаки группы II								
7	60	7	7	18	0	8	0,7570	0,69
8	60	7	7	18	8	0	0,8118	4,23
9	60	7	7	16	10	0	0,8274	7,10
10	60	7	7	14	12	0	0,8434	12,08

ременном токе с частотами $\nu = 2$ и 5 кГц, близкими к резонансной [10]. Источником стабилизированного напряжения служил генератор ГЗ-18. Силу тока и напряжение определяли приборами с цифровой индикацией.

Принципиальная схема измерительной ячейки приведена в работе [11].

Методом электропроводности [12] эту схему преобразовали в последовательную цепь, полное сопротивление которой Z представили как

$$Z = \left[(R + R_s)^2 + (X_L - X_{C_s})^2 \right]^{0,5}, \quad (2)$$

где активное сопротивление R равно сумме сопротивлений расплава R_p и измерительной линии ΔR ; $X_L = 2\pi\nu L$ – индуктивное сопротивление двухпроводной измерительной линии с индуктивностью L ; $R_s = \frac{R_{ш}}{1 + (2\pi\nu CR_{ш})^2}$

и $X_{C_s} = \frac{2\pi\nu CR_{ш}^2}{1 + (2\pi\nu CR_{ш})^2}$ – частотно зависимые эквивалентные омическое и емкостное сопротивления двойного приэлектродного слоя ячейки, обладающего емкостью C и шунтирующим сопротивлением $R_{ш}$.

Оценки [11] показали, что $2\pi\nu C = 1,47$ или $3,68$ Ом⁻¹ и $X_L = 2,26 \cdot 10^{-2}$ или $5,65 \cdot 10^{-2}$ Ом в случае используемых частот. Тогда $R_s < 0,04$ Ом и $X_{C_s} < 0,01$ Ом, тогда как $R \approx 1$ Ом, что позволяет упростить выражение (2): $Z = (R^2 + X_L^2)^{0,5}$, откуда следует:

$$R_p = (Z^2 - X_L^2)^{0,5} - \Delta R. \quad (3)$$

Поправку ΔR рассчитали, зная конструкцию и размеры измерительной линии и температурную зависи-

мость удельного сопротивления молибдена (электроды) и меди (подводящие провода) [13] при известном распределении температуры по высоте внутри и вне печи. При комнатной температуре $22 - 28$ °С ΔR линейно зависит от температуры в рабочей зоне печи и составляет $19,15$ и $22,15$ мОм при 1350 и 1650 °С соответственно.

Удельную электропроводность расплава κ определяли по формуле $\kappa = k/R_p$, где k – постоянная ячейки, полученная ее калибровкой по водным растворам NaCl. В дальнейших расчетах, пример которых приведен в работе [11], принимали среднее значение κ при обеих частотах. Расхождения не превышали 10% и не носили систематического характера. Точность измерений κ оценили в $9 - 12\%$.

Измерения плотности проводили от $1600 - 1645$ °С до температуры, при которой можно было визуально наблюдать появление в расплаве кристаллической фазы. Температурный диапазон измерений Δt приведен в табл. 2. При понижении температуры плотность всех расплавов монотонно увеличивалась, что позволило выразить ее температурную зависимость уравнением линейной регрессии

$$\rho = a - bT, \quad (4)$$

где T – температура, К. Эмпирические коэффициенты a и b в уравнении (4) были рассчитаны методом наименьших квадратов. Их значения, а также ρ при 1600 °С представлены в табл. 2. Среднеквадратичные отклонения δ_ρ рассчитанных по уравнению (4) величин ρ_p от экспериментальных равны

$$\delta_\rho = \left[(1/n) \sum_i (\rho_{pi} - \rho_i)^2 \right]^{0,5}, \quad (5)$$

Параметры плотности, молярные объемы и температурный интервал измерений Δt шлаковых расплавовTable 2. Density parameters, molar volumes and temperature interval Δt of measurements

Номер шлаковой композиции	a , г/см ³	$b \cdot 10^3$, г/(см ³ ·К)	ρ , 1600 °С, г/см ³	$\beta \cdot 10^4$, К ⁻¹	V_M , см ³ /моль	V_M^0 , см ³ /моль	δV_M , %	Δt , °С
Шлаки группы I								
1	6,176	1,885	2,645	7,1	22,98	20,79	10,5	1465 – 1630
2	6,192	1,91	2,615	7,3	22,815	21,32	9,7	1505 – 1615
3	7,089	2,425	2,545	9,5	23,21	21,63	7,3	1485 – 1645
4	7,100	2,445	2,52	9,7	23,24	21,84	6,4	1470 – 1610
5	6,685	2,235	2,50	8,95	23,26	22,04	5,5	1430 – 600
6	6,507	2,15	2,48	8,65	23,19	22,33	3,85	1430 – 1610
Шлаки группы II								
7	5,401	1,495	2,60	5,75	22,435	21,56	4,05	1460 – 1610
8	5,344	1,495	2,54	5,9	22,615	22,06	2,5	1480 – 1615
9	5,583	1,63	2,525	6,45	22,76	22,20	2,55	1525 – 1625
10	5,418	1,55	2,51	6,2	22,91	22,34	2,55	1485 – 1615

где $n = 5 - 6$ – число измерений в каждом эксперименте. В среднем по всем расплавам δ_ρ оказалось $\approx 8,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ или $\approx 0,4$ % от средней плотности, что на порядок меньше погрешности измерений.

Из данных табл. 2 следует, что по мере замещения в шихте полимернообразующих оксидов или CaF₂ оксидом натрия плотность шлаковых расплавов монотонно убывает, что соответствует соотношению между плотностями чистых оксидов и CaF₂. Приведенные ниже значения экстраполированы на жидкое состояние при 1600 °С (для Al₂O₃, CaO и SiO₂ – гипотетическое) [14, 15]:

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaF ₂
ρ , г/см ³	2,900	3,511	2,07	1,678	2,400
v_M , см ³ /моль	19,34	29,04	29,03	36,93	32,53

При этом изотермы плотности шлаков обеих групп фактически совпадают, если рассматривать зависимость ρ от отношения N числа молей n присадки (Na₂O или CaF₂) к суммарному числу молей оксидов – полимернообразователей в области значений $0,28 \leq N \leq 0,64$ (рис. 1).

Аналогичное влияние оказывают добавки Na₂O на плотность четырехкомпонентных высокоизвестковых шлаков с фиксированным массовым отношением SiO₂:Al₂O₃ = 62:38 [15].

По данным измерений плотности рассчитали также отнесенные к 1600 °С термический коэффициент объемного расширения β , равный

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{b}{\rho_{1600}}, \quad (6)$$

и молярный объем V_M расплавов

$$V_M = \frac{M}{\rho_{1600}}. \quad (7)$$

Здесь $M = \sum_i M_i N_i$ – молярная масса расплава, причем M_i и N_i – соответственно молярные массы и доли его компонентов по шихте.

Величину V_M сравнивали с молярным объемом расплава V_M^0 при идеальном смешении его компонентов, который рассчитывали по формуле

$$V_M^0 = \sum_i v_{M_i} N_i, \quad (8)$$

где v_{M_i} – молярные объемы чистых компонентов (приведены выше). Молярный объем MgO для тех же условий рассчитали с помощью формулы Френкеля [16], приняв v_M при 25 °С и сумму ионных радиусов Mg²⁺ и O²⁻ для координационного числа 6 равными соответственно 11,258 см³/моль (плотность 3,58 г/см³) и 0,21 нм [17]; доля ионности связи Mg–O по Полингу [18] составляет 0,73. Приняв увеличение объема при плавлении равным 12,5 %, нашли $v_M = 12,93$ см³/моль для жидкого MgO. Результаты расчетов молярных объемов приведены в табл. 2.

Шлаковые расплавы группы I, в шихте которых массовое отношение Al₂O₃/SiO₂ > 1, имеют аномально высокий коэффициент β , превышающий его же значение в ранее исследованных высокоизвестковых расплавах, в том числе CaO – криолит [4, 14, 15]. Снижение отношения Al₂O₃/SiO₂ до ≈ 1 сопровождается уменьшением β (расплавы № 5 и 6). В шлаках группы II, в которых это отношение меньше 1, коэффициент β заметно меньше и незначительно возрастает по мере добавки к шихте

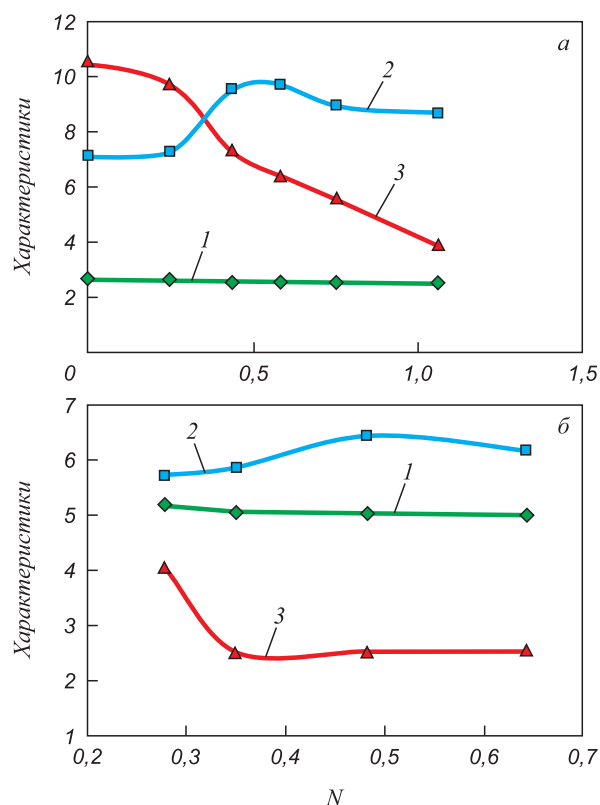


Рис. 1. Изотермы плотности ρ , г/см³ (1); коэффициента объемного расширения $\beta \cdot 10^4$, К⁻¹ (2) и относительного избыточного молярного объема δV_M , % (3) при 1600 °С:

а – шлаки группы I, $N = \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{n(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)}$; б – шлаки группы II,

$N = \frac{n(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaF}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)}$; на рис. 1, б приведены величины 2ρ

Fig. 1. Isotherms of density ρ , g/cm³ (1); coefficient of volume expansion $\beta \cdot 10^4$, K⁻¹ (2) and relative excess molar volume δV_M , % (3) at 1600 degrees Celsius:

a – slag melts of group I, $N = \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{n(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)}$; б – slag melts of group II,

$N = \frac{n(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaF}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)}$; on Fig. 1, б sizes 2ρ are specified

Na₂O. Зависимости β от степени замещения N компонентов шихты (см. выше) шлаков обеих групп имеют слабо выраженный максимум в области $0,4 < N < 0,6$ (см. рис. 1) и похожи по форме.

Во всех шлаках $V_M > V_M^0$. Относительный избыточный молярный объем $\delta V_M = \frac{V_M - V_M^0}{V_M^0}$ в шлаках группы I монотонно убывает от 10,5 % до $\approx 3,9$ % по мере замещения в шихте оксида алюминия оксидом натрия. В шлаках группы II δV_M максимален также в базовом шлаке № 7, шихта которого содержала CaF₂, и уменьшается от ≈ 4 % до практически постоянного значения 2,50 – 2,55 % при замене в шихте флюорита, а затем SiO₂ оксидом Na₂O. Изотермы δV_M % показаны на рис. 1 в зависимости от степени замещения N .

Коэффициент объемного расширения и молярный объем зависят от микроскопического строения и харак-

тера межчастичного взаимодействия в расплаве. Согласно оценке авторов, исследованные шлаки являются слабо полимеризованными жидкостями. Степень полимеризации α (отношение числа мостиковых атомов кислорода к их максимально возможному числу) даже в базовом шлаке № 1, содержащем максимальное количество оксидов – полимерообразователей, менее 10^{-2} . Анионная подсистема такого расплава состоит, в основном, из ионов «свободного» кислорода O²⁻ и алюмо- и кремнекислородных мономеров AlO₄⁵⁻ и SiO₄⁴⁻, причем ионные доли уже димеров Al(Si)₂O₇⁷⁻ не могут превышать 1 – 2 % от ионных долей соответствующих мономеров. Поэтому дальнейшие добавки Na₂O к шлакам обеих групп будут приводить не столько к структурным изменениям в анионной подсистеме, сколько к росту концентрации ионов O²⁻ за счет концентрации мономеров. Одновременно будут появляться катионы Na⁺. Эти изменения в ионном составе расплавов приводят к снижению жесткости межчастичных связей вследствие уменьшения доли ковалентной связи за счет ионной, что и сопровождается ростом коэффициента β и приближением объема V_M к V_M^0 .

Температурный диапазон измерений электросопротивления шлаковых расплавов указан в последней колонке табл. 3. При повышении температуры удельная электропроводность всех расплавов монотонно увеличивается. Политермы α пяти из них, относящихся к разным группам, приведены на рис. 2. Построение в координатах $\ln \alpha - 1/T$, K⁻¹, позволило выделить две температурные области, в которых полученные зависимости можно считать линейными, но в высокотемпературной области углы наклона к оси абсцисс ($1/T$) меньше, чем в низкотемпературной. Температура T' , приблизительно соответствующая точке перегиба политерм, в шлаках группы I незначительно уменьшается по мере роста содержания оксида натрия от (1490 ± 15) °С в расплавах композиций № 1 и 2 до (1460 ± 15) °С в расплаве композиции № 6. В шлаках другой группы $T' \approx 1480 - 1490$ °С. Указать однозначно причину перегиба политерм и природу температуры T' в настоящее время не удастся. Возможно, они связаны с изменениями агрегатного состояния шлака или его структуры, от которых зависит подвижность частиц, участвующих в переносе электрического заряда. К сожалению, в справочной литературе [19, 20] отсутствуют систематические сведения о влиянии значительных добавок оксидов щелочных металлов на плавкость и, тем более, положение поверхности ликвидуса для многокомпонентных оксидных систем, подобных исследованным.

При температурах выше T' удельную электропроводность всех расплавов можно удовлетворительно аппроксимировать уравнением типа Аррениуса

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right), \quad (9)$$

Параметры электрической проводимости шлаковых расплавов, число m расчетных точек для $E_{\text{э}}$ и α_0 и температурный интервал измерений Δt

Table 3. Parameters of electrical conductivity of a melted slags, number (m) of points for $E_{\text{э}}$ and α_0 calculations and temperature interval Δt of measurements

Номер шлаковой композиции	$E_{\text{э}}$, кДж/моль	ε_0 , $10^4, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{р}}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$			m	$\Delta t, ^\circ\text{C}$
			1500 °C	1550 °C	1600 °C		
Шлаки группы I							
1	122,4	22,16	47,94	60,43	75,23	4	1435 – 1615
2	107,6	7,92	53,55	65,42	79,07	4	1440 – 1615
3	96,9	4,40	61,62	73,78	87,51	4	1430 – 1615
4	79,85	1,535	68,15	79,06	91,00	4	1445 – 1615
5	75,8	1,24	72,51	83,50	95,43	4	1450 – 1610
6	78,3	1,62	79,93	92,47	106,15	4	1440 – 1610
Шлаки группы II							
7	108,9	7,485	46,35	56,72	68,75	5	1430 – 1610
8	101,1	5,41	56,61	68,35	81,65	4	1430 – 1605
9	95,7	4,785	72,55	86,69	102,5	5	1430 – 1605
10	92,2	4,33	83,33	98,92	116,35	5	1435 – 1610

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К. На этом основании экспериментальные данные при $T > T'$ представили в координатах $\ln \alpha - 10^4/T$ и методом наименьших квадратов определили значения энергии активации электропроводности $E_{\text{э}}$ и множителя α_0 . Величины $E_{\text{э}}$, α_0 и рассчитанные затем

по уравнению (9) значения α_p при трех температурах приведены в табл. 3. Среднеквадратичные отклонения δ_{α} расчетных величин α_p от экспериментальных, вычисленные по формуле, аналогичной (5), в среднем составили $\approx 1,6$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$, что соответствует относительной погрешности $\approx 2\%$, существенно меньшей погрешности измерений.

Влияние частичного замещения оксидов – полимерообразователей оксидом натрия или CaF_2 на основные параметры электропроводности шлаков показано на рис. 3. В шлаках обеих групп оно имеет односторонний характер: чем больше отношение N , характеризующее степень взаимного замещения компонентов, тем меньше величины $E_{\text{э}}$ и α_0 и больше удельная электропроводность. При этом в области близких значений N близки также и значения указанных параметров электропроводности.

Удельная электропроводность высокоосновного шлакового расплава, не содержащего в значительных количествах оксидов переходных металлов переменной валентности, определяется концентрацией, зарядом и подвижностью ионов – токоносителей. Поэтому достоверный анализ полученных результатов должен базироваться на адекватных представлениях о микростроении исследованных шлаков и участии отдельных структурных единиц в переносе электрического заряда.

Выводы. По результатам измерений плотности и электросопротивления двух групп синтетических шлаков, предназначенных для рафинирования стали в агрегате ковш-печь после раскисления ее алюминием (груп-

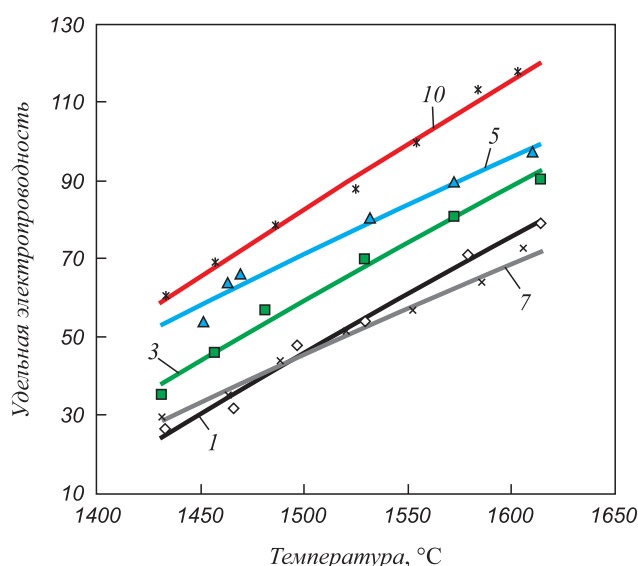


Рис. 2. Влияние температуры, °C, на удельную электропроводность α , Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$, шлаковых расплавов: цифры у кривых – номер композиции по табл. 1

Fig. 2. Influence of temperature, degrees Celsius, on specific conductivity α , (Ом·м) $^{-1}$ of slag fusions: figures at curves – numbers of compositions according to Tab. 1

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Якушев А.М., Поправко В.В. Вязкость рафинировочных шлаков с разжижающими добавками // Изв. вуз. Черная металлургия. 1976. № 3. С. 59 – 62.
2. Пономарев В.В., Якушев А.М., Бондаренко Е.С., Головченко В.В. Исследование вязкости шлаков, предназначенных для рафинирования стали в ковше, при введении различных разжижающих добавок: В сб. «Производство стали и стального литья». Вып. 13. – М.: Металлургия, 1971. С. 25 – 30.
3. Басов А.В., Жмойдин Г.И., Магидсон И.А., Смирнов Н.А. Вязкость и электропроводность расплавов в системах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{CaO} - \text{криолит}$: В сб. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». VII Всесоюзная конф. – Челябинск, 1990. Т. 3. Ч. 2. С. 146 – 149.
4. Басов А.В., Магидсон И.А., Смирнов Н.А., Скуднов В.В. Плотность и поверхностное натяжение оксидно-фторидных расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ // Расплавы. 1989. № 3. С. 52 – 57.
5. Смирнов Н.А., Басов А.В., Магидсон И.А. Физико-химические свойства шлаков для рафинирования стали в агрегате ковш-печь // Электromеталлургия. 2009. № 3. С. 20 – 27.
6. Смирнов Н.А., Разина М.Г., Магидсон И.А. Оптимизация составов шлаковых смесей для внепечного рафинирования стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 11. С. 21 – 24.
7. Duffy J.A., Ingram M.D. Influence of Electronegativity on the Lewis basicity and solvent properties of molten oxyanion salts and glasses // J. of Inorganic and Nuclear Chem. 1975. Vol. 37. No. 5. P. 1203 – 1206.
8. Sommerville I.D., Sosinsky D. J. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags // Met. Transactions. 1986. Vol. 17. No 2. P. 331 – 337.
9. Магидсон И.А., Басов А.В., Смирнов Н.А. Плотность и молярный объем рафинировочных шлаковых расплавов // Электromеталлургия. 2002. № 9. С. 15 – 22.
10. Жмойдин Г.И. Источники методической ошибки при измерении электропроводности шлаковых расплавов // Заводская лаборатория. 1969. Т. 35. № 5. С. 561 – 564.
11. Басов А.В., Магидсон И.А., Смирнов Н.А. Электропроводность шлаков для рафинирования стали в агрегате ковш – печь // Электromеталлургия. 2012. № 12. С. 22 – 26.
12. Попов В.С. Теоретические основы электротехники. – М.: Энергия, 1970. – 565 с.
13. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. – М.: Физматгиз, 1962. – 248 с.
14. Магидсон И.А., Басов А.В., Смирнов Н.А. Плотность и молярный объем оксидно-фторидных рафинировочных расплавов // Расплавы. 2002. № 6. С. 73 – 83.
15. Магидсон И.А., Басов А.В., Смирнов Н.А. Плотность и молярные объемы рафинировочных шлаковых расплавов, содержащих оксид натрия // Электromеталлургия. 2007. № 6. С. 35 – 40.
16. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. – М.: Металлургия, 1966. – 704 с.
17. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
18. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.
19. Андронов В.Н., Чекин Б.В., Нестеренко С.В. Жидкие металлы и шлаки: Справочное издание. – М.: Металлургия, 1977. – 128 с.
20. Атлас шлаков: Пер. с немецкого / Под ред. И.С. Куликова. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

Поступила 17 марта 2015 г.

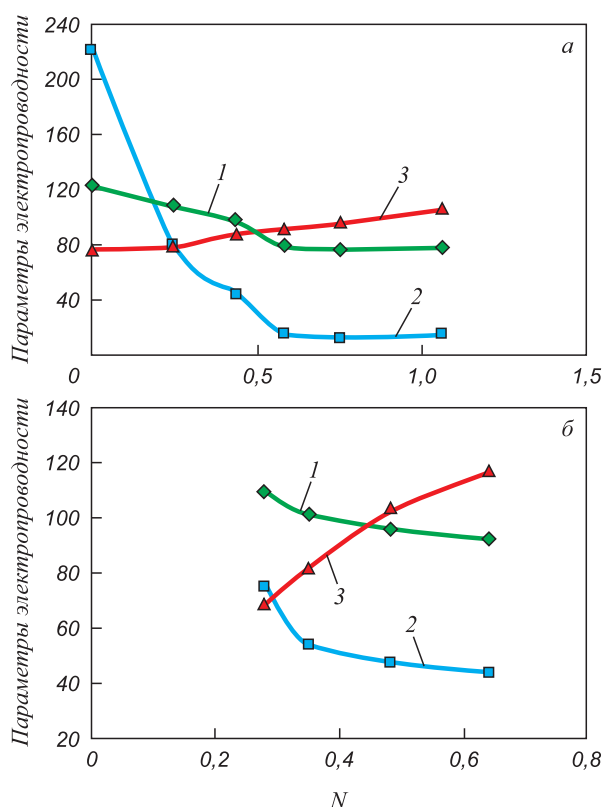


Рис. 3. Зависимость энергии активации электропроводности E_a , кДж/моль (1); предэкспоненциального множителя $a_0 \cdot 10^{-3}$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (2) и расчетного значения удельной электропроводности a_p , $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, при 1600 °C (3) от степени замещения N компонентов шихты:

a – шлаки группы I, b – шлаки группы II, N – то же, что на рис. 1

Fig. 3. Dependence of the activation energy of electrical conductivity E_a , kJ/mol (1); a preexponential multiplier $a_0 \cdot 10^{-3}$, $(\text{Om} \cdot \text{m})^{-1}$ (2) and calculated value of specific conductivity a_p , $(\text{Om} \cdot \text{m})^{-1}$, at 1600 °C (3) from extent of replacement N of charge components: a – slag melts of group I, b – slag melts of group II. N is identical to Fig. 1

па I) или кремнием (группа II) установлено влияние частичного замещения в шихте шлаков оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом Na_2O на плотность ρ , коэффициент объемного расширения β , избыточный молярный объем δV_M , удельную электропроводность a и энергию активации электропроводности E_a расплавов. Оксид натрия рассматривается как альтернатива флюориту по экологическим и экономическим причинам. В шлаках обеих групп добавки Na_2O до 12 – 15 % (по массе) снижают ρ , δV_M и E_a и повышают a . Влияние их на β носит более сложный характер. Поведение δV_M и β может быть объяснено с позиций полимерной теории. Величины E_a и множителя a_0 в уравнении типа Аррениуса, аппроксимирующего температурную зависимость a , коррелируют между собой (компенсационный эффект).

DENSITY AND ELECTRIC CONDUCTIVITY OF SOME SYNTHETIC SLAGS FOR STEEL PROCESSING IN LADLE FURNACE

A.V. Basov, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Technology and Equipment of Metallurgical Production”

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

N.A. Smirnov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Technology and Equipment of Metallurgical Production”

Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI)
(38, B. Semenovskaya str., Moscow, 107023, Russia)

Abstract. Density ρ and electrical conductivity in some synthetic slag melts intended for refinement of steel in the unit a ladle-furnace are measured at temperature range of 1430–1645 °C. The maximum pressure in a gas (Ar) bubble and the volt-ampere double-electrodes on alternating current with a frequency of 2 kHz and 5 kHz methods were used respectively. The specific conductivity κ and also coefficients of volume expansion β , actual molar volumes V_M and relative excess molar volumes δV_M at 1600 °C were calculated on the basis of the received results. Temperature dependence of κ was approximated by Arrhenius's equation. The activation energy of conductivity E_κ and preexponential multiplier κ_0 were also calculated. The dependences of the measured characteristics of the slag melts were defined from extent of partial replacement N of Al_2O_3 and SiO_2 in slag charge by Na_2O . With the growth of N the sizes of ρ , δV_M , E_κ and κ_0 monotonously decrease, but κ increases; dependence of β from N has more complex character. Dependence β and δV_M values from N was discussed from position of the polymeric theory.

Keywords: slag melts, replacement of Al_2O_3 and SiO_2 by Na_2O , density, molar volume, coefficient of volume expansion, specific conductivity, activation energy of conductivity, slag components, replacement, properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-11-803-809

REFERENCES

1. Yakushev A.M., Popravko V.V. The viscosity of the refining slags with thinning additives. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1976, no. 3, pp. 59–62. (In Russ.).
2. Ponomarev V.V., Yakushev A.M., Bondarenko E.S., Golovchenko V.V. The study of viscosity of slags intended for steel refining in a ladle with the introduction of various thinning additives. In: *Proizvodstvo stali i stal'nogo lit'ya* [Production of steel and steel casting]. Issue 13. Moscow: Metallurgiya, 1971, pp. 25–30. (In Russ.).
3. Basov A.V., Zhmoidin G.I., Magidson I.A., Smirnov N.A. The viscosity and conductivity of the melts in systems $CaO - Al_2O_3 - CaF_2 - Na_2O$ and $CaO - cryolite$. In: *Stroenie i svoystva metallicheskih i shlakovykh rasplavov. VII Vsesoyuznaya konferentsiya* [Structure and properties of metallic and slag melts. VIIth All-Union Conference]. Chelyabinsk, 1990. Vol. 3. Part. 2, pp. 146–149. (In Russ.).
4. Basov A.V., Magidson I.A., Smirnov N.A., Skudnov V.V. Density and surface tension of molten oxyfluorides in the $CaO - Al_2O_3 - CaF_2 - Na_2O$ system. *Melts Moscow*. 1990, vol. 3, no. 3, pp. 183–188.
5. Smirnov N.A., Basov A.V., Magidson I.A. Physico-chemical properties of slags for steel refining in ladle furnace. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 3, pp. 20–27. (In Russ.).
6. Smirnov N.A., Razina M.G., Magidson I.A. Optimization of the composition of furnace slag mixtures for steel refining. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 11, pp. 21–24. (In Russ.).
7. Duffy J.A., Ingram M.D. Optical basicity-IV: influence of electro-negativity on the Lewis basicity and solvent properties of molten oxyanion salts and glasses. *J. of Inorganic Nuclear Chem.* 1975, vol. 37, no. 5, pp. 1203–1206.
8. Sommerville I.D., Sosinsky. D. J. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. *Met. Transactions*. 1986. B, vol. 17, no. 2, pp. 331–337.
9. Magidson I.A., Basov A.V., Smirnov N.A. The density and molar volume of refined slag melts. *Elektrometallurgiya*. 2002, no. 9, pp. 15–22. (In Russ.).
10. Zhmoidin G.I. Sources of systematic error in the measurement of electrical conductivity of slag melts. *Zavodskaya laboratoriya*. 1969, vol. 35, no. 5, pp. 561–564. (In Russ.).
11. Basov A.V., Magidson I.A., Smirnov N.A. The electrical conductivity of slag for steel refining in ladle furnace. *Elektrometallurgiya*. 2012, no. 12, pp. 22–26. (In Russ.).
12. Popov V.S. *Teoreticheskie osnovy elektrotekhniki* [Theoretical foundations of electrical engineering]. Moscow: Energiya, 1970. 565 p. (In Russ.).
13. Kaye G. W., Laby T. H. Tables of physical and chemical constants. London; New York: Longman, 1956, 233 p. (Russ.ed.: Kaye G., Laby T. *Tablitsy fizicheskikh i khimicheskikh postoyannykh*. Moscow: Fizmatgiz, 1962. 248 p.).
14. Magidson I.A., Basov A.V., Smirnov N.A. Density and molar volume of oxide-fluoride refining melts. *Rasplavy*. 2002, no. 6, pp. 73–83. (In Russ.).
15. Magidson I.A., Basov A.V., Smirnov N.A. The density and molar volumes of refining slag melts containing sodium oxide. *Elektrometallurgiya*. 2007, no. 6, pp. 35–40. (In Russ.).
16. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov* [Physical chemistry of pyrometallurgical processes]. Part. 2. Moscow: Metallurgiya, 1966. 704 p. (In Russ.).
17. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V. etc. *Svoystva neorganicheskikh soedinenii. Spravochnik* [The properties of inorganic compounds. Reference book]. Leningrad: Khimiya, 1983. 392 p. (In Russ.).
18. Pauling Linus, Pauling Peter. *Chemistry*. W. H. Freeman & Co., San Francisco, 1975, 767 p. (Russ.ed.: Pauling L., Pauling P. *Khimiya*. Karapet'yants M.L. ed. Moscow: Mir, 1978. 683 p.).
19. Andronov V.N., Chekin B.V., Nesterenko S.V. *Zhidkie metally i shlaki (spravochnoe izdanie)* [Molten metals and slag (a reference book)]. Moscow: Metallurgiya, 1977. 128 p. (In Russ.).
20. *Schlackenatlas. Verein Deutscher Eisenhüttenleute*. Verlag Stahleisen. 1981. 282 p. (Russ.ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985. 208 p.).

Received March 17, 2015