



*The main questions of formation and firmness of cindery foam in conditions close to the realized in blast-steel-making-furnace are considered. The nature of factors, stabilizing and breaking the cindery foam, is analyzed.*

Н. В. АНДРИАНОВ, РУП «БМЗ», А. А. ЧИЧКО, БНТУ

УДК 669.27

## К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ШЛАКОВЫХ ПЕН В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ВАННЕ

В различных металлургических процессах вспенивание шлака может иметь самое различное значение: при выплавке стали в кислородном конвертере вспенивание является нежелательным явлением, приводящим к переливам шлака и снижению эффективности процесса. В дуговых электропечах, напротив, данное явление повышает эффективность использования электроэнергии, задерживает вынос пыли, защищает поверхность металла от насыщения азотом, водородом и футеровку печи от повреждения излучением [1–3].

Одна из задач металлургического производства – поддержание требуемого уровня пены в ДСП на всем протяжении плавки. Вместе с тем вопросы образования и устойчивости шлаковой пены изучены недостаточно полно, некоторые аспекты до сих пор не выяснены [4]. Сложность изучения пены обусловлена сочетанием статических и динамических явлений, лежащих в основе их существования. Для описания пены необходимо использование положений коллоидной химии, химической термодинамики и кинетики.

Целью данной работы является анализ факторов, способствующих стабилизации и разрушению пены и оценка возможности их применения для контроля уровня шлаковой пены в ходе выплавки стали.

Пены представляют собой лиофобные, термодинамически неустойчивые системы [4, 5]. Образование пены – это следствие одновременно протекающих газовыделения и адсорбционных процессов на границе шлак–газ [6]. Для образования пены требуется наличие в растворе как минимум двух компонентов, один из которых должен быть поверхностно-активным веществом (ПАВ) [7, 8]. Роль ПАВ сводится к адсорбции на межфазной границе и снижению энергии, необходимой для образования границы раздела пузырька:

$$F = \sigma S, \quad (1)$$

где  $F$  – работа образования поверхности раздела площадью  $S$ , Дж;  $\sigma$  – поверхностная энергия

межфазной границы (поверхностное натяжение), Дж/м<sup>2</sup>:

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (2)$$

где  $\Gamma_i$  – избыточная поверхностная концентрация  $i$ -го компонента, моль/м<sup>2</sup>;  $d\mu_i$  – изменение химического потенциала  $i$ -го компонента при переходе из объема в поверхностный слой.

Как видно из выражения (2), поверхностное натяжение  $\sigma$  определяется количеством адсорбированного на межфазной границе ПАВ.

Основными характеристиками пены являются кратность, устойчивость, дисперсность [4].

Формирование шлаковой пены путем присадки науглероживателя происходит в результате формирования пузырьков СО на межфазной границе шлак–металл. Пены, в том числе и шлаковые, по своей структуре можно разделить на два типа: состоящие из относительно маленьких сферических пузырьков, разделенных сравнительно толстыми прослойками жидкости (например, пивная пена) и состоящие из более крупных полиэдрических ячеек, разделенных тонкими плоскими прослойками (например, мыльная пена). Первый тип пены по сравнению со вторым характеризуется значительной стабильностью.

Часто в структуре шлаковой пены можно выделить две области: нижнюю, имеющую более высокую плотность и представленную сферическими толстостенными пузырьками (1-й тип), и верхнюю, состоящую из полиэдрических ячеек (2-й тип). По мере старения пены происходит вытекание жидкости из прослоек, сближение и объединение пузырьков, приводящее к переходу первого типа пены во второй. Утончение стенок пузырьков нижнего слоя определяется противоборством гравитации и капиллярного удерживания жидкости в каналах Плато, находящейся между сферическими поверхностями пузырьков. Величина этого удерживания определяется разностью давления жидкости на сферическую ( $P''$ ) и плоскую ( $P'$ ) поверхности раздела [9, 10]:

$$\Delta P = P' - P'' = 2\sigma/r, \quad (3)$$

где  $r$  — радиус пузырька, м.

Для самых тонких пленок важным фактором является расклинивающее давление, определяемое ван-дер-ваальсовыми и электростатическими взаимодействиями двойных электрических слоев. Данный фактор противодействует капиллярному всасыванию жидкости в каналы Плато [10–12].

По данным [11], стенки пузырьков шлака состава 15%  $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $CaO$  и основности 0,6 изначально имеют неоднородную структуру: различие в толщине самых тонких и самых толстых участков составляет примерно 8 мкм. Скорость утончения этих пленок составляет 0,3–0,4 мкм/с. Непосредственно перед разрывом толщина пленки уменьшается до 0,1–0,4 мкм, структура пленки становится однородной.

Наличие поверхностно-активных веществ уменьшает критическую толщину пленки, при которой наблюдается разрыв. Так, по данным [11], для шлака состава 15%  $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $CaO$  и основности 0,6 при наличии 0,8 мас.%  $P_2O_5$  критическая толщина составляет 0,38 мкм при времени жизни пленки 39 с, а при наличии 1,3 мас.%  $P_2O_5$  — соответственно 0,15 мкм и 47 с.

Для характеристики временной устойчивости пены, в том числе и шлаковых, могут применяться различные параметры, относящиеся как к равновесным, так и динамическим условиям. Исторически первым было использование термина «время жизни пены», определяемого как время разрушения определенного объема шлаковой пены в статических условиях. Однако использование данного термина не позволяло предсказать возможную высоту пены, так как не учитывало динамического равновесия процессов образования–разрушения пены [13]. В более поздних работах для характеристики устойчивости пены стали пользоваться «индексом вспенивания», определяемым как отношение возрастания высоты шлакового покрова при вспенивании к поверхностной скорости газа [10, 12–14]:

$$\Sigma = V_f / Q_g = H_f / V_g^s, \quad (4)$$

где  $V_f$  — объем пены в равновесном состоянии, м<sup>3</sup>;  $Q_g$  — объемный расход газа, м<sup>3</sup>/с;  $H_f$  — высота подъема уровня пены, м;  $V_g^s$  — поверхностная скорость газового потока, определяемая как:

$$V_g^s = Q_g / A, \quad (5)$$

где  $A$  — площадь поверхностного сечения сосуда, м<sup>2</sup>.

Использование индекса вспенивания позволяет произвести количественную оценку пенообразующей способности шлака.

Определение индекса проводят в установившихся условиях, когда при постоянном объемном расходе газа наблюдается формирование постоянного по высоте слоя пены. Физический смысл индекса вспенивания можно определить как сред-

нее время прохождения газом слоя пены [10, 14]. Графически индекс вспенивания можно найти по наклону зависимости высоты пены от поверхностной скорости газа [10]. Индекс вспенивания не зависит от размера сосуда начиная с определенной его величины, когда влияние стенок сосуда становится незначительным [14, 15]. Индекс вспенивания возрастает с увеличением толщины слоя шлака, что обусловлено большим сопротивлением, которое оказывает на движение пузырьков толстый слой шлака. Это означает возрастание времени удерживания газа [15].

Так как устойчивость пены напрямую зависит от ее структурных характеристик, для оценки стабильности можно использовать параметры, непосредственно связанные с ее строением. Так, в [3] устойчивость пены оценивается по значению индекса удерживания газа, равного отношению объема газа, содержащегося в пене, к общему объему пены:

$$\varepsilon_G = V_r / V_n. \quad (6)$$

Для  $\varepsilon=50\%$  наблюдается объединение пузырьков в агрегаты размером 4–5 мм. При значении 70% наблюдаются сферические пузырьки размером 4–5 мм. Пена с индексом 79% состоит из совершенно сферических пузырьков диаметром менее 1 мм [3]. Повышение величины  $\varepsilon$  достигается при относительном увеличении скорости зародышеобразования газовой фазы по сравнению со скоростью химической реакции с образованием CO. При хорошем вспенивании значения  $\varepsilon$  превышают 80%, шлак при этом состоит из пузырьков размером 1–2 мм, между которыми находятся пузырьки размером менее 0,5 мм [3].

Первоначальные размеры пузырьков пены непосредственно влияют на ее стабильность. В [13] проводилось подробное изучение данного фактора, а также наличия серы в шлаке и металле. Индекс вспенивания, по результатам [13], обратно пропорционален среднему размеру пузырьков в пене. Более точную зависимость получили авторы данной работы путем анализа размерностей.

Единой теории устойчивости пены не существует, можно лишь выделить факторы устойчивости пены термодинамического и кинетического характера [4].

Все процессы, приводящие в конечном счете к разрушению пены, можно разделить на две группы:

1) вытекание или испарение жидкости, ведущее к утончению пленок и их последующему разрыву;

2) диффузия газа из малых ячеек в более крупные под действием разности давлений, определяемой выражением (6), либо наружу, что приводит к укрупнению отдельных ячеек либо утечке газа во внешнюю среду.

В конечном счете, эти процессы приводят к укрупнению ячеек и утончению их перегородок

с последующим разрывом. Все факторы, замедляющие эти явления, будут повышать устойчивость пены и наоборот.

К общим факторам устойчивости пены относятся.

1. Снижение поверхностного натяжения  $\sigma$  определяет термодинамическую природу движущих сил всех процессов разрушения пены, поэтому его снижение  $\sigma$  однозначно повышает устойчивость пены [8]. С этой точки зрения на устойчивости пены положительно сказываются низкая склонность поверхностно-активного компонента к ассоциированию; большая растворимость поверхностно-активного вещества; возможно большая поверхностная активность ПАВ.

2. Снижение коэффициента диффузии  $D$  газа, что замедляет его переход в более крупные пузырьки и утечку [10].

3. Наличие высокопрочных и прочных поверхностных структур в поверхностном слое, что сильно замедляет утончение и разрыв пленки [4].

4. Уменьшение размеров пузырьков [8]. Действие этого фактора можно объяснить, с одной стороны, увеличением времени, необходимого для укрупнения пузырьков, ведущего, в конечном счете, к разрушению пены (кинетическая составляющая), а с другой — увеличением силы поверхностного давления (выражение (3)), действующей к центру пузырьков и упрочняющей структуру пленки, т.е. меньшие радиусы пузырьков способствуют лучшему капиллярному удержанию внутрипленочной жидкости.

5. Монодисперсность пены. Чем меньше различаются размеры пузырьков, тем меньше скорость перехода газа из более мелких пузырьков в более крупные.

6. Снижение концентрации индифферентного электролита [4].

Термодинамическую основу устойчивости пен составляет предсказанное Гиббсом свойство равновесной упругости толстых пленок. Согласно Гиббсу, при быстром растяжении пленки происходит обеднение растянутого участка молекулами ПАВ, и следовательно, увеличение  $\sigma$ . В результате растянутый участок стремится сжаться, отсасывая жидкость с периферии и восстанавливая первоначальную толщину. Модуль равновесной упругости  $G$  определяется по выражению:

$$G = 2d\sigma / d\ln(s), \quad (7)$$

где  $d\ln(s)$  — изменение логарифма площади при растяжении.

Наряду со статическим (равновесным) большую роль играет и динамическое повышение упругости, а следовательно, и устойчивости пленки — эффект Марангони. Эффект обусловлен кинетикой адсорбции. Так как для установления адсорбции нужно определенное время, свежесформированная поверхность раздела «газ—шлак»

характеризуется «динамическим» поверхностным натяжением, которое в некоторых случаях может значительно превосходить равновесное. Результаты исследования формирования пузырьков при различных скоростях газа показали, что для установления равновесной величины  $\sigma$  требуется несколько секунд.

В области тонких пленок существует фактор устойчивости, связанный с расклинивающим давлением, возникающим при перекрытии диффузных слоев двух сторон пленки. Увеличение его при утончении пленки приводит к равновесному состоянию, в котором электростатическое отталкивание компенсирует гравитационные силы притяжения и капиллярный отсос жидкости в каналы Плато.

Авторы [16] пытаются дать количественную оценку вклада эффектов Гиббса и Марангони в повышение устойчивости шлаковой пены, а также объяснить наблюдаемые зависимости. Для оценки возможного влияния эффекта Гиббса был проведен расчет зависимости поверхностного натяжения от толщины пленки при быстром ее растяжении с учетом закона сохранения массы с использованием выражения (2). Результаты показали, что при концентрации 0,4% не наблюдается заметного возрастания  $\sigma$  при растяжении пленки. Небольшое возрастание наблюдается при более низкой концентрации (0,1%) и при утончении пленки до  $10^{-6}$  см, что является пределом даже для пены в водных растворах. Для шлаковой пены критическая толщина пленок даже при наличии ПАВ примерно на порядок выше [11]. Таким образом, вклад эффекта Гиббса в повышение устойчивости шлаковой пены не может быть существенным, по крайней мере, в области толщины пленок  $10^{-6}$ – $10^{-2}$  см [16].

Наблюдаемая зависимость стабильности пены от концентрации оксида хрома, а также некоторых других добавок может быть объяснена в рамках эффекта Марангони. Максимальное динамическое поверхностное натяжение по величине не может превышать равновесное поверхностное натяжение для бесконечно разбавленного раствора. При небольшой концентрации ПАВ эффект Марангони, определяемый разницей динамического и равновесного поверхностного натяжения, незначителен. В случае приближения концентрации ПАВ к пределу растворимости адсорбционное равновесие устанавливается настолько быстро, что повышение эластичности пленки не успевает произойти. Это обуславливает наличие оптимальной концентрации, при которой проявление эффекта Марангони имеет максимальную величину.

Высокая вязкость является кинетическим фактором, повышающим устойчивость пены. Особенно важна вязкость поверхностных слоев, повышающая их прочность и замедляющая вытека-

ние жидкости из пены. Увеличение поверхностной вязкости шлаковых расплавов может быть вызвано двумя причинами:

- адсорбция на границе раздела сложных анионов, имеющих разветвленное строение;
- изменение в результате адсорбции состава поверхностного слоя, сопровождающееся повышением температуры его ликвидуса и выделением твердой фазы.

Эти механизмы могут действовать и совместно. Снижение основности (отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) и повышение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в шлаке увеличивают устойчивость пены. Аналогичным образом влияют добавки  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в силикатных расплавах [7]. Эти изменения в составе шлака снижают его поверхностное натяжение и повышают вязкость. Снижение поверхностного натяжения с повышением содержания кремнезема является следствием адсорбции  $\text{SiO}_2$  на поверхности пузыря в виде мономолекулярной пленки анионов  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , что в свою очередь увеличивает поверхностную вязкость. Скопление других анионных групп, таких, как фосфаты, бораты или хроматы, в поверхностном слое повышает вязкостную упругость поверхностной пленки и увеличивает устойчивость пены [7]. Второй механизм увеличения поверхностной вязкости описывается для системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  [17]. В жидком  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  обладает значительной поверхностной активностью, что обогащает поверхностный слой кислородом, способствуя формированию при не очень высоких температурах (ниже  $1550^\circ\text{C}$ ) тонкой пленки твердой эвтектики на поверхности расплава, что подтверждается существованием избыточной поверхностной вязкости в шлаках  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ . Напротив, введение поверхностно-активного  $\text{Na}_2\text{O}$ , понижающего температуру ликвидуса многих систем, снижает поверхностную вязкость [17].

Шлаки имеют относительно низкое поверхностное натяжение и значительно более высокую вязкость, поэтому они склонны к вспениванию. Чем ниже поверхностное натяжение и выше вязкость жидкости, тем с меньшей скоростью будет разрушаться шлаковая пена [7].

Авторы [13] проводили непосредственное измерение поверхностной скорости газа при вспенивании углеродом. Установлено, что в ходе эксперимента скорость выделения газа постоянна в течение длительного времени, после чего начинает спадать из-за снижения концентрации реагентов. Подобную зависимость можно объяснить тем, что при достаточной концентрации  $\text{FeO}$  и  $\text{C}$  скорость протекающей на поверхности химической реакции начинает лимитироваться процессами переноса на межфазной границе «шлак-металл», зависящими от площади контакта фаз. Высота слоя пены прямо пропорциональна поверхностной скорости газа при малых значениях

числа Рейнольдса [1]. При дальнейшем возрастании скорости газа турбулентность будет способствовать разрушению стенок пузырьков. Зависимость, полученная в [15], показывает ухудшение пенообразования начиная с определенной поверхностной скорости газа. В случае продувки газом индекс вспенивания также уменьшается при возрастании поверхностной скорости газа [18].

Изучение особенностей вспенивания металлургических шлаков показало, что относительная устойчивость пены возрастает при уменьшении температуры [7, 10]. Главной причиной, скорее всего, является разрушение кремнекислородных радикалов и снижение их адсорбции на межфазной границе, что уменьшает поверхностную вязкость и ускоряет осушение пены.

Для шлака состава  $35\%\text{CaO}-35\%\text{SiO}_2-30\%\text{FeO}-10\%\text{MgO}$  в температурном интервале от 1673 до 1823K была получена зависимость индекса вспенивания от температуры [14]:

$$\log \Sigma = 6610 / T - 3,90. \quad (8)$$

Авторы объясняют полученную зависимость суммированием температурной зависимости поверхностного натяжения и вязкости. Вычисленная из приведенной зависимости энергия активации разрушения пены равна 126,5 кДж/моль. Для шлака состава  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  в [10] приводятся значения энергии активации разрушения пены примерно 150 кДж/моль, что превышает энергию активации вязкого течения для этого шлака, равную примерно 60 кДж/моль. Это еще раз подтверждает большее затруднение для течения жидкости в каналах Плато по сравнению с течением вдали от поверхности раздела. Значения энергий активации осушения шлаковой пены, приводимые из экспериментальных данных других работ, составляют 140–160 кДж/моль.

Твердые частицы могут оказывать как стабилизирующее, так и пеногасящее действие [12]. Первое наблюдается для частиц, хорошо смачиваемых жидкостями. Применительно к вспененным шлакам стабилизирующее действие должно наблюдаться для твердых частиц оксидов металлов, минералов, солей.

В литературе встречаются соотношения, позволяющие предсказать индекс вспенивания в зависимости от физических свойств шлака, однако они не учитывают влияния твердых частиц [14]. В то же время авторы [15] отмечают, что частицы  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  оказывают на шлаковую пену даже большее стабилизирующее действие, чем изменения в вязкости и поверхностном натяжении.

Авторы [3] сообщают, что в хорошо вспенивающихся шлаках обнаружены частицы  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $[\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2]$ . По их мнению, присутствие этих частиц повышает эффективную вязкость шлака.

Стабилизирующее действие смачиваемых частиц можно объяснить тем, что они попадают в

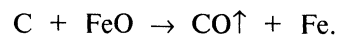
узловые точки между соседними газовыми пузырьками, замедляя вытекание жидкости по каналам Плато и механически упрочняя структуру. Роль твердых частиц могут выполнять капельки эмульсии в области гетерогенных расплавов [16].

Обратное действие должно наблюдаться для частиц, поверхность которых не смачивается жидкой фазой. Механизм пеногасящего действия таких частиц подробно обсуждается в [19], вкратце его можно объяснить как невозможность равновесного трехфазного контакта на границе раздела «пенная пленка – антивспениватель – газ», что приводит к образованию сквозных мостиков в пенной пленке и ее прорыву. Применительно к вспененным шлакам пеногасящим действием должны обладать частицы угля, используемые в качестве науглероживателя для вспенивания шлака. Это предположение подтверждается результатами работы [20], в которой проводилось изучение пеногасящего действия частиц кокса и древесного угля на шлаковую пену, создаваемую продувкой аргоном. Предыдущими исследованиями было установлено, что введение сверху на шлак кокса очень эффективно для контролирования избыточного вспенивания шлака. Введение в кислородный конвертер коксовой пыли при расходе 200 кг/мин в течение 1–2 мин полностью подавляет подъем шлаковой пены. Для исследования были использованы частицы кокса сферической и дискообразной формы, а также гранулы древесного угля. В работе использовали шлак, не реагирующий с вводимыми углеродными материалами. По результатам работы введение даже небольшого числа гранул в тигель значительно уменьшает высоту пены. Полное подавление вспенивания достигается при заполнении поверхности шлака частицами науглероживателя на 15–20% [20]. При этом в качестве площади частиц нужно учитывать площадь их наибольшего поперечного сечения, так как частицы ориентируются на поверхности шлака таким образом, что их наибольшее сечение становится параллельным плоскости раздела «шлак–газ».

Пеногасящее действие частиц угля обусловлено именно их несмачиваемостью. Так, железорудные окатыши и частицы алюминия смачиваются шлаком и не вызывают разрушения пены [20]. Механизм пеногасящего действия связан с разли-

чием в величине мгновенного ( $60^\circ$ ) и равновесного ( $110^\circ$ ) угла смачивания [20]. Это различие заставляет двигаться пленку пузырька навстречу частице, что вызывает ее растяжение и разрыв. Съемка в рентгеновских лучах подтвердила это предположение [20].

Несколько иное поведение отмечается другими авторами для шлаковой пены, содержащей FeO и состоящей из более мелких, разделенных жидкостью пузырьков [21]. В этом случае наблюдается объединение нескольких пузырьков, контактирующих с частицей графита в один более крупный. По-видимому, при наличии в шлаке FeO может наблюдаться еще один механизм пеногасящего действия, связанный с протеканием на границе раздела «шлак–науглероживатель» химической реакции с выделением газа:



Пузырьки газа, зарождающиеся на границе раздела, могут способствовать прорыву пенной пленки и объединению пузырьков.

Поверхностное натяжение жидкого металла оказывает влияние на процесс вспенивания, с одной стороны, определяя место выделения пузырьков CO, а с другой – их размер. Первое выражается в том, что в случае высокой окисленности металла он лучше смачивает футеровку, затрудняя формирование на ней пузырьков CO и снижая долю донного кипения, одновременно с этим облегчается образование пузырьков на поверхности и возрастает доля поверхностного кипения [6]. Второй фактор заключается в том, что величина  $\sigma$  границы раздела фаз определяет при прочих равных условиях средний размер выделяющихся на ней пузырьков CO [14].

Среди химических элементов, встречающихся в металлургической практике и оказывающих существенное влияние на поверхностное натяжение границы «металл–шлак», следует в первую очередь отметить серу.

В [13] проводили экспериментальную работу (см. таблицу) по изучению влияния содержания серы на химическое вспенивание шлака. Исследование проводили при концентрации серы в металле от 0,002 до 0,17 мас.%. По ходу проведения эксперимента наблюдался переход серы из металла в шлак, по мере которого наблюдалось уменьшение среднего размера пузырьков пены.

Зависимость пенообразования от содержания серы в металле

Содержание серы, %		Параметры			
начальное	конечное	скорость поверхностной реакции, моль/(см <sup>2</sup> ·с)	средний диаметр пузырька, мм	высота пены, см	индекс вспенивания, с
0,002	0,002	$3,07 \cdot 10^{-6}$	0,70	16	56
0,064	0,032	$2,54 \cdot 10^{-6}$	1,7*	8,8	25
0,054	0,015	$2,70 \cdot 10^{-6}$	3,00	2,5	7,5
0,110	0,056	$2,07 \cdot 10^{-6}$	5,10	1,5	5,7
0,170	0,071	$1,50 \cdot 10^{-6}$	5,40	1,1	5,75

\* Эксперимент был проведен в условиях насыщения углеродом. Размеры пузырьков относятся к конечному содержанию серы.

Полученные результаты объясняются тем, что при формировании пузырька СО на границе раздела фаз его размер, определяемый противоборством сил поверхностного натяжения и всплытия, существенно зависит от контактного угла смачивания шлаком поверхности железа. Сера, будучи элементом, проявляющим большую поверхностную активность в жидком железе, увеличивает контактный угол, приводя к формированию более крупных пузырьков и менее стабильной пены. Влияние на размер пузырьков активности серы в жидком шлаке отмечается другими авторами как незначительное и обусловлено переходом части серы из шлака в металл [13]. Именно содержание серы в металле характеризует размер формирующихся на межфазной границе пузырьков. Еще один фактор отрицательного влияния серы на вспенивание связан с заполнением ее атомами поверхности раздела «шлак–металл». Это приводит к замедлению поверхностной реакции между углеродом и оксидом железа, так как затрудняется переход атомов кислорода к межфазной границе. Данные, полученные в [13], подтверждают это.

Отмечается также, что на размер пузырьков, отрывающихся от поверхности, влияют турбулентность движения жидкости, вызванная градиентом поверхностного натяжения, обусловленным в свою очередь перепадом температуры, а также протекающие на границе раздела химические реакции. Оба эффекта приводят к уменьшению размеров образующихся пузырьков, однако точно оценить их влияние невозможно [13].

Влияние химического состава шлака на устойчивость пены обусловлено влиянием состава на его вязкость и поверхностное натяжение. В [15] приведены соотношения между индексом вспенивания и физическими свойствами шлака:

$$\Sigma = 570\mu / (\rho\sigma)^{1/2}, \quad (9)$$

$$\Sigma = 115\mu / (\rho\sigma)^{1/2}, \quad (10)$$

$$\Sigma = 470\mu / (\rho\sigma)^{1/2}, \quad (11)$$

где  $\Sigma$  – индекс вспенивания, с;  $\mu$  – вязкость, Н·с/м<sup>2</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м;  $\rho$  – плотность шлака, кг/м<sup>3</sup>.

В [13] был проведен анализ размерностей, похожий на проводимый при выводе уравнения (2), но с включением в качестве независимой переменной среднего размера пузырька. На самом деле он не является независимой величиной, так как зависит от физических свойств шлака и условий образования пузырька. Авторы [13] предположили, что физические свойства шлака считаются неизменными и размеры пузырьков зависят только от формы и размера отверстий насадки для продувки аргоном. Было получено следующее выражение:

$$\Sigma = 115\mu^{1.2} / (\sigma^{0.2}\rho D_b^{0.9}), \quad (12)$$

где  $D_b$  – диаметр пузырька, м.

Выражение (2) почти подтверждает наблюдаемую в [13] зависимость обратной пропорциональности индекса вспенивания диаметру пузырька пены.

С возрастанием основности шлака индекс вспенивания сначала снижается, достигая минимума при определенном значении основности 1,20 (1573К), 1,22 (1673К), 1,4 (1713К), после чего начинает вновь возрастать. Такое поведение, по мнению различных авторов, объясняется осаждением из шлака при высокой основности твердых частиц  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , а в некоторых случаях также  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ , оказывающих стабилизирующее действие на пену в силу их смачиваемости шлаком. При высоком содержании в шлаке оксида магния возможно выделение частиц [(Fe, Mg)O]. Отмечается также, что стабилизирующим действием обладают лишь достаточно мелкие частицы, которые, находясь в структуре пены в узловых точках между пузырьками газа, замедляют вытекание жидкости из прослоек. Присаживание крупных кусков нерастворенной извести не стабилизирует шлаковую пену [14].

Различные значения основности шлаков, при которых наблюдаются минимальные значения индекса вспенивания для различных составов, объясняются, скорее, составом ликвидуса, а не соотношением основных и кислотных оксидов, которое является в данном случае не более чем удобным способом описания состава шлака, не отражающим физическую сущность стабилизации пен.

В случае химического вспенивания в отличие от вспенивания аргоном положения максимумов и минимумов на зависимости  $\Sigma$  от основности несколько отличаются [15].

Авторы [3] также сообщают, что зависимость устойчивости пены от основности при химическом вспенивании имеет вид параболической кривой с максимумом около 2,5. Вместе с тем при наличии в шлаке  $\text{P}_2\text{O}_5$  стабильность шлаковой пены высока даже вдали от оптимальной основности.

Действие оксида хрома на пенообразование в шлаках изучалось в [16]. Отмечается, что на зависимости времени жизни пены от мольной доли  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для основности шлака 0,64 наблюдается острый максимум при концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,25%. В данной области концентраций оксид хрома является хорошим стабилизатором пены. При дальнейшем росте его содержания наблюдается сначала резкий спад, а затем постепенное повышение стабильности пены. Незначительное увеличение устойчивости пены, по мнению авторов работы, связано с пределом растворимости  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , равным 0,7% для основности шлака 0,64, как это следует из данных диаграммы состояния  $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При дальнейшем повышении концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  происходит расслаивание жидкости и образовавшиеся капельки эмульсии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  включаются в каналы Плато пены, замед-

ляя вытекание жидкости из прослоек пузырьков и их коалесценцию.

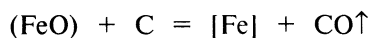
По результатам работы [16], известно, что  $V_2O_5$  обладает хорошим стабилизирующим действием на шлаковую пену: при его концентрации 0,5% и основности шлака время жизни пены составило 150 с.

В [3] на основании предыдущих работ отмечается увеличение стабильности шлаковой пены при увеличении отношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Авторы работы сообщают также о значительном (в 7–8 раз) превышении настоящей концентрации по сравнению с равновесной. Авторы [17] объясняют значительное возрастание поверхностной вязкости в таких системах формированием на поверхности шлака твердой пленки эвтектики.

По экспериментальным результатам работы [14], повышение содержания  $TiO_2$  приводит к увеличению индекса вспенивания. Введение  $TiO_2$  должно приводить к снижению и вязкости, и поверхностного натяжения. Причиной этого является невозможность участия большого по размерам иона  $Ti^{4+}$  в образовании протяженных анионных комплексов. Авторы [14] утверждают, что возрастание стабильности пены обусловлено возможностью выделения твердой фазы состава  $2MgO \cdot TiO_2$  ( $T_{пл} = 1756^\circ C$ ) при наличии в шлаке  $MgO$ .

Экспериментальные результаты [14] свидетельствуют об уменьшении индекса вспенивания при возрастании содержания  $MgO$  для шлака  $35\%CaO-35\%SiO_2-30\%FeO$ . Интересным является наличие пика значения индекса вспенивания при концентрации  $MgO$  примерно 1,0–1,5%, которое тем не менее не комментируется авторами, но может быть связано с действием эффекта Марангони.

По данным [15], при вспенивании шлака в результате протекания химической реакции:



между введением в шлак железной руды (источника  $FeO$ ) и достижением пеной максимальной высоты требуется время, затрачиваемое на растворение оксидов железа (примерно 8 мин), зарождение в объеме шлака газовой фазы и движение пузырьков к поверхности шлака. Добавка в шлак 2%  $CaF_2$  позволяет уменьшить этот индукционный период с 16 до 12 мин. В то же время происходит снижение вязкости, и, как следствие, уменьшение индекса вспенивания [15].

В [15] изучалось влияние содержания  $FeO$  на максимальную высоту подъема пены. Установлено, что для шлака основности 1,29 индекс вспенивания линейно возрастает с увеличением содержания  $FeO$  до концентрации примерно 25%. Дальнейшее уменьшение индекса вспенивания обусловлено тем, что наличие в шлаке  $FeO$  снижает его вязкость. В [14] сообщается, что при равных составе и температуре шлака структура и устойчивость пены зависят от способа создания пены. Так, при

продувке аргоном весь слой пены состоял из полиэдрических пузырьков (пена второго типа), в то время как при реакции  $FeO$ , содержащегося в шлаке с углеродом, растворенным в железе, формировались намного меньшие по размерам пузырьки сферической формы (пена первого типа). Пена, сформированная в результате химической реакции, оказалась намного стабильнее.

По данным [21], структура пены оказывает влияние на эффективность использования энергии, затрачиваемой при работе ДСП. Отмечается, что вспенивание посредством химической реакции оксида железа в шлаке с коксом способствует более эффективному использованию энергии по сравнению со вспениванием путем продувки кислородом. На химическое вспенивание влияют структура и состав угля. На наш взгляд, большая эффективность использования энергии может быть обусловлена, с одной стороны, большей теплопроводностью пены, состоящей из мелких пузырьков и более толстых прослоек жидкости. С другой стороны, такая пена имеет большее количество границ раздела жидкость–газ, что способствует более эффективному поглощению излучения электрической дуги.

### Выводы

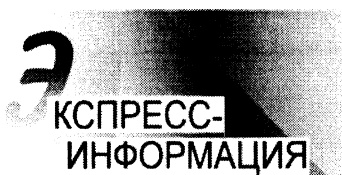
Основными факторами, определяющими стабильность шлаковой пены в сталеплавильной ванне, являются.

1. Наличие в шлаке либо металле веществ, обладающих поверхностной активностью.
2. Вязкость шлака, особенно его поверхностных слоев.
3. Наличие твердой фазы, смачиваемой либо несмачиваемой шлаком. Образование твердой фазы может происходить в результате кристаллизации при изменении состава шлака или его температуры. Роль твердой фазы могут выполнять взвешенные капельки несмешивающихся жидкостей.
4. Размеры пузырьков пены. При вспенивании за счет химической реакции определяются составом металла, шлака и науглероживателя, а также структурой последнего. При продувании аргоном определяются размерами отверстий насадки и скоростью газа.
5. Аэро- и гидродинамические условия в сталеплавильной ванне.
6. Температура шлака и металла.

Вместе с тем на данный момент невозможен одновременный учет вклада каждого фактора для точного предсказания поведения шлаковой пены без привлечения экспериментальных данных, учитывающих особенность каждой конкретной системы. С технологической стороны наиболее доступно осуществление контроля вспенивания шлака корректировкой его состава, введением необходимых добавок, а также применением углеродсодержащих порошков для подавления избыточного пенообразования.

**Литература**

1. Кудрин В. А. *Металлургия стали*. М.: *Металлургия*, 1989.
2. Линчевский Б.В., Соболевский А.Л., Кальменев А.А. *Металлургия черных металлов*. М.: *Металлургия*, 1986.
3. Sang-Ho Yi, Sung-Man Kim. Effect of surface-active species on the foam stability in the EAF slag system // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 2002. Vol. 31 N.2 P. 148–152.
4. Фридрихсберг Д.А. *Курс коллоидной химии*. Л.: *Химия*, 1984.
5. *Химическая энциклопедия* / Под ред. И.Л.Кнунянц. Т.3. М.: *Большая советская энциклопедия*, 1992.
6. Беляев А. И., Жемчужина Е. А. *Поверхностные явления в металлургических процессах*. М.: *Металлургиздат*, 1952.
7. Туркдоган Е. Т. *Физическая химия высокотемпературных процессов*: Пер. с англ. Ю.И. Уточкина, В.И. Симонова / Под ред. В.А. Григоряна. М.: *Металлургия*, 1985.
8. Тихомиров В. К. *Пены. Теория и практика их получения и разрушения*. 2-е изд. М.: *Химия*, 1983.
9. Skupien D., Gaskell D.R. The surface tensions and foaming behavior of melts in the system CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> // *Metallurgical and materials transactions B*. Vol. 31B. 2000. N.5.
10. Nexhip C., Sun S., Jahanshahi S. Some Observations on the Draining of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag Bubble Films // *Metallurgical and materials transactions B*. 2000. Vol. 31B. N.5.
11. Colin Nexhip, Shouyi Sun, Sharif Jahanshahi. Studies on bubble films of molten slags // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1998. Vol. 356. P. 1003–1012.
12. Nexhip C., Shouyi Sun, Jahanshahi S. Physicochemical properties of foaming slags // *International Materials Reviews*. 2004 (October). Vol. 49. N.5. P. 286–298(13).
13. Zhang Y., Fruehan R.J. Effect of bubble size and chemical reactions on slag foaming // *Metallurgical and materials transactions B*. 1995. Vol. 26B. N.4. P. 803–812.
14. Sung-Mo Jung, Richard J. Fruehan. Foaming characteristics of BOF slags // *ISIJ International*. 2000. Vol. 40. N.4. P. 348–355.
15. Jouhari A.K., Galgali R.K., Datta P., Bhattacharjee S., Gupta R.C., Ray H.S. Foaming during reduction of iron oxide in molten slag // *Ironmaking & Steelmaking*. 2000. Vol. 27. N.1. P. 27–31.
16. Swisher J. H., McCabe C. L. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a foaming agent in CaO – SiO<sub>2</sub> slags // *Transactions of metallurg. Soc. Of AIME*. 1964. Vol. 230. N.12. P. 1964–1669.
17. Есин О. А., Гельд П. В. *Физическая химия пирометаллургических процессов*. М.: *Металлургия*, 1966.
18. Gordon A. Irons. Developments in modelling of gas injection and slag foaming // *Second international conference on CFD in the minerals and process industries*. Melbourne: *CSIRO*, 1999. P. 7–13.
19. Кругляков П. М. Механизмы пеногасящего действия // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. №6. С. 493–505.
20. Zhang Y., Fruehan R.J. Effect of carbonaceous particles on slag foaming // *Metallurgical and materials transactions B*. 1995. Vol. 26B. N.4. P. 813–819.
21. <http://www.aistech.org/tech/abstracts/B061-B090.doc>.



**11-я Международная ярмарка технологии для литейного дела  
состоится 28–30.09.2005 в г. Кельце (Польша)**

Ярмарка METAL – это крупнейшее торговое мероприятие в Польше, посвященное литейной отрасли, и одно из самых важных событий подобного рода в Европе.

**Во время ярмарки METAL 2005 приглашаем на конференции:**

- 27–28.09 "Пневматический транспорт в литейном производстве"
- 28.09 "Оценка состояния польского литейного производства на фоне глобального рынка"
- 29.09 "Новые технологии промышленности безжелезных металлов"
- 29.09 "ЕВРОПА ШИРЕ – Россия, Турция, Украина"
- прочие сопутствующие мероприятия:*
- 29.09 Международная встреча редакторов печатных изданий, посвященных литейной отрасли
- 29.09 Торжественная ГАЛА-ЦЕРЕМОНИЯ ярмарки с вручением медалей, дипломов и премии Председателя Национальной экономической палаты
- Встреча директоров литейных фирм из России и Украины
- Выставка промышленных и художественных отливок "ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ДЛЯ ВСЕХ"

**Заявки направлять по адресу:**

**Targi Kielce Sp. z o. o. / Ярмарки Кельце Об. с о. о.**  
ul. Zaklaowa 1, 25-672 Kielce, ПОЛЬША  
**Komisarz Targow / Менеджер выставки – Piotr Pawelec**  
tel. +4841 365 12 20, fax 365 13 13  
e-mail: metal@targikielce.pl