



УДК 669.2.046

Хасанов У.А., Исроилов О.Т., Толибов Б.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СВОЙСТВА ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ

Хасанов У.А. технолог плавильного цеха МПЗ АО АГМК, **Исроилов О.Т.** зам.главного инженера по производству АО АГМК, **Толибов Б.И.** доцент кафедры «Металлургия» НГГИ.

Аннотация. В статье приведены результаты исследования поверхностного состава шлаковых расплавов и основные свойства шлаков медеплавильного завода. Строгое определение межфазного натяжения для контактирующих шлаков в условии равновесия является задачей разработки специальных методов в будущем, и весьма трудной задачей.

Ключевые слова: шлак, межфазное натяжение, поверхностное натяжение, пирометаллургия, энергия Гиббса, жидкая фаза, силикаты.

Annotation. The article presents the results of studying the surface composition of slag melts and the main properties of slags from a copper smelter. A rigorous determination of the interfacial tension for contacting slags in equilibrium is a challenge for the development of special methods in the future, and a very difficult task.

Keywords: slag, interfacial tension, surface tension, pyrometallurgy, Gibbs energy, liquid phase, silicates.

Физические свойства расплавов непосредственно влияют на основные параметры пирометаллургических процессов, а также на особенности конструкции и эксплуатации оборудования. Физические свойства расплавов (F) являются функциями состава исследуемой фазы (X_{ij}) и внешних параметров, определяющих состояние системы, как правило Р,Т. Эти свойства отражают структуру расплава, т.е., являются структурно-чувствительными свойствами. Под физическими свойствами жидкой фазы следует понимать также её свойства, которые не связаны с изменением её вещественного состава или химических свойств, или связаны в незначительной степени.

Различие между физическими и химическими свойствами довольно условно, так как физические свойства, являются функциями от химического состава. Две жидкости или индивидуальные жидкие фазы, не смешивающиеся друг с другом, стремятся к такому поверхностному контакту, при котором происходит снижение свободной энергии Гиббса системы. Для разделения фаз, т.е. вывода их в индивидуальное состояние, требуется совершить работу, называемую работой адгезии.

$$A_{j,1,2} = \delta_{j1} + \delta_{j2} + \delta_{j1,2} \text{ (уравнение Дюпре). (1)}$$

В эту формулу входят следующие величины: δ_j - индивидуальный параметр j-ой фазы, называемый поверхностным натяжением и зависящий при постоянных внешних условиях только от соответствующего ей $X_{j1,2}$ и $\delta_{j1,2}$

параметр, зависящий от контактных свойств двух взаимодействующих фаз и от состава каждой из них, называемый межфазным натяжением. При абсолютно полной не смешиваемости фаз

$$A_{j1} = 0 \text{ и } B_{j1} + B_{j2} + B_{j1,2}. [1]$$

Величина 0, (поверхностное натяжение) характеризует поверхностное свойство j-ой фазы и определяет работу создания поверхности при преодолении молекулярных или ионных сил сцепления

$$\delta(X_{ij}) = F_5(X_{ij}) = \Delta A / \Delta S. \quad (2.)$$

Величина поверхностного натяжения относится к единице поверхности и имеет размерность дин/см или эрг/см².

При образовании одной общей сферической капли из двух капель радиусом r одинакового состава площадь суммарной поверхности уменьшается

$$\Delta S = 4\pi r^2 - 4\pi(r_1^2 + r_2^2) \quad (3)$$

Алгебраически можно доказать, что от любых r_1 и r_2 сферических частиц слияние приводит к уменьшению общей поверхности.

В этом случае уменьшение энергии Гиббса составляет $\Delta G_T = -\delta \Delta S$

Поскольку δ является функцией состава $\delta(X_{ij}) = F_5(X_{ij})$, существуют её парциальные значения $\partial \delta(X_{ij}) / \partial X_i$.

Для некоторых групп жидких фаз поверхностное натяжение является аддитивной функцией от компонентного состава

$$\delta_j(X_{ij}) = S X_i \cdot \partial \delta_j(X_{ij}) / \partial X_i \quad (4)$$

Условием аддитивности является $\partial \delta_j / \partial X_i =$

$C = const$ для любых i.

Аддитивность нарушается в случае присутствия в рассматриваемой фазе поверхностно-активных компонентов или по другим причинам. Соответственно могут иметь место случаи положительных или отрицательных отклонений от аддитивности с наличием экстремума или без такового.

Условием экстремума является $\partial \delta / \partial X_i = 0$ в точке экстремума и различных знаках $\partial \delta / \partial X_i$, справа и слева от точки с её нулевым значением. Межфазное натяжение является контактной функцией от состава двух контактирующих фаз и зависит от их индивидуального состава

$$\delta_{ij,1,2} = F_6(X_{ij,1}, X_{ij,2}) \quad (5)$$

Аналогично поверхностному натяжению межфазное натяжение определяется как работа создания поверхности при контакте двух фаз.

$$\begin{aligned} \delta_{j=1,2 \text{ } j=1, j=2} &= F_6(X_{ij=1}, X_{ij=2}) = \\ &= \Delta A / \Delta S; \Delta G = -\delta_{ij} \Delta S \end{aligned} \quad (6)$$



В случае полной смешиваемости фаз $\delta_{j(1)} = 0$. В отличие от поверхностного натяжения межфазное натяжение зависит от состава обеих контактирующих фаз. Поэтому парциальное значение межфазного натяжения для i -го компонента в j -ой фазе должно учитывать и состав второй контактирующей фазы. Практически при контакте двух фаз в условиях неполной смешиваемости

$$\delta_{j1j2} = F[(\delta_{j=1}(X_{ij}), \delta_{j=2}(X_{ij}))] \quad (7)$$

Однако зависимость межфазного натяжения от поверхностного натяжения контактирующих фаз плохо изучена и теоретические модели отсутствуют. Поэтому данный вопрос далее не рассматривается, хотя определённые закономерности здесь имеют место, но их характер неизвестен.

Можно только утверждать, что в условиях ограниченной смешиваемости $\delta_{ij1} + \delta_{ij2} > \delta_{i1j1j2}$, так как процессы смешения идут в сторону уменьшения $\delta_{j1j2} \rightarrow 0$, $\delta_{j1} + \delta_{j2} = \delta_{j1j2}$ является предельным случаем полной не смешиваемости.

В условиях неполной смешиваемости фаз должно выполняться условие

$$X_{ij1} = F_i(X_{ij2}) \quad (8)$$

В этом случае зависимость межфазного натяжения от состава фаз можно представить в виде

$$\delta_{ij} = F_6(F(X_{ij2}) = F_{6j1j2}(X_{ij1}(X_{ij2}))), \text{ тогда} \\ \partial\delta/\partial X_{ij2} = \partial\delta/\partial X_{ij1} \partial X_{ij1}/\partial X_{ij2},$$

или

$$\partial\delta/X_{ij1} = \partial\delta/\partial X_{ij2} \partial X_{ij2}/\partial X_{ij1} \quad (9)$$

Такие представления, хотя и оправданы теоретически, не имеют практического применения.

Поэтому часто при определении межфазного натяжения пренебрегают второй составляющей парциальной величины $\partial X_{ij2}/\partial X_{ij1}$, т.е. предполагают, что обе фазы абсолютно несмешиваемы. В этом случае $\partial X_{ij2}/\partial X_{ij1} = 1$, т.е. выполняет условия равенства единицы второй частной производной. Теоретически это, вообще говоря, неверно, т.к. при этом $\delta_{j1j2} = \delta_{j1} + \delta_{j2}$, что можно легко показать.

Однако, принимая во внимание, что смешиваемость составов контактирующих фаз в ряде случаев невелика, полученные результаты могут быть использованы и используются для теоретических оценок.

Абсолютно строгое определение межфазного натяжения с учётом равновесного состава контактирующих фаз настолько усложняет методику эксперимента, что в настоящее время практически никем не проводилось для жидких расплавов медного производства.

Существует связь между поверхностным и межфазным натяжениями и см ионными термодинамическими параметрами системы, которая определяется в моделях реальных расплавов с использованием избыточных

термодинамических функций [1]. Однако рассмотрение теоретических аспектов этого вопроса выходит за рамки данной работы. Поверхностные натяжения шлаковых и штейновых расплавов - довольно большие величины (0,2 – 0,6Н/м). По этому показателю они приближаются к металлам: для меди $s = 1,1 - 1,2$ н/м при различных температурах.

Это свидетельствует о значительной силе межчастичного взаимодействия. Оценка этих сил может быть произведена по величине ионного радиуса, т.е. отношения заряда иона к его радиусу

$$\mu = \frac{Z_i}{r} \quad (10)$$

Поскольку поверхностное натяжение характеризует избыток энергии Гиббса на единицу поверхности, её можно использовать для оценки адсорбции.

Для жидких фаз, подчиняющихся закономерностям идеального раствора, можно использовать простейшую формулу (уравнение адсорбции)

$$\Gamma = - \frac{X_{ij}}{RT} \cdot \frac{\partial\delta_{ij}}{\partial X_i} \quad (11)$$

Именно адсорбция поверхностно-активных компонентов в поверхностном слое влияет на его структуру и приводит к нарушению условий аддитивности

$$\frac{\partial\delta_j}{\partial X_{ij}} = const \quad (12)$$

Для определения поверхностного натяжения используют ряд методов [2]:

- метод капиллярного поднятия (КП);
- метод лежащей капли (ЛК);
- метод висящей капли (ВК);
- метод взвешенной капли (ВЗК);
- метод отрыва капли (ОК);
- метод отрыва цилиндра или кольца (ОЦ) или (ОК);
- метод максимального давления в пузырьках (МДП);
- метод колебания (МК).

Измерение межфазного натяжения производится в основном методом лежащей капли, при помощи её рентгеновской фотосъёмки. Как уже указывалось, измерение межфазных свойств методически гораздо сложнее, чем измерение свойств индивидуальных фаз. То же самое можно сказать об интерпретации полученных результатов.

Величина поверхностного натяжения монотонно возрастает ростом содержания Su_2S . Отклонение от аддитивности отрицательное и не очень сильно выраженное. Максимальное отклонение от аддитивности совпадает с эвтектической точкой и максимальным отклонением от аддитивности мольного объёма (рис.1). Этот пример характерен для иллюстрации возможностей современной химической термодинамики,



применяемой к изучению реальных растворов (расплавов). Как уже отмечалось, теоретические концепции базируются на использовании понятий избыточных величин, одной из которых является избыточный объём. Если сопоставляется зависимость мольного объёма с поверхностным натяжением или наоборот, то существует зависимость $\Delta\delta = -K\Delta V$, т.е. отклонение от аддитивности поверхностного напряжения пропорционально избыточному мольному объёму, максимум отклонения соответствует эвтектической точке. Примеры корреляции можно найти и для других систем. Вообще говоря, если знать значение основных, избыточных термодинамических функций, то можно рассчитывать основные параметры расплава, в т.ч. и поверхностное натяжение [3].

Согласно А.В. Ванюкову, существующий уровень информации о структуре жидких штейнов недостаточен. Некоторые зависимости, например, повышение поверхностного натяжения с ростом температуры, не поддаются корешческому объяснению.

Тем не менее, можно надеяться, что с увеличением базы экспериментальных данных и углублением теории, эти недостатки будут преодолены.

Поверхностное натяжение шлаков также изучалось в большом количестве исследований. Сложность поведения оксидных расплавов связана с возможностями комплексообразования и полимеризации, образования внутренних структур и другими факторами.

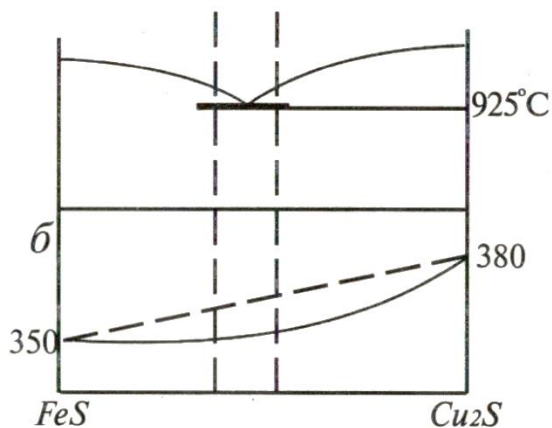


Рис.1. Совмещения диаграмм состояния, мольного объёма и зависимости систем Fe для систем поверхностного натяжения от состава FeS - Cu₂S.

Для поверхностного натяжения шлаков состава {X_{ij}} в некоторых случаях характерна аддитивная зависимость от парциальных величин. Наиболее характерны аддитивные закономерности для шлаков черной металлургии, которые являются основными высоко

диссоциированными расплавами с меньшим, чем для шлаков цветной металлургии, содержанием поверхностно-активных веществ или их отсутствием.

Парциальные значения поверхностных натяжений компонентов шлаковых расплавов по данным [4], приведены в таблице 1.

Таблица 1. Парциальные значения поверхностных натяжений компонентов оксидных расплавов (в Н/м (дин/см))

Типа расплава	Компоненты					
	CaO	MgO	FeO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Силикатное стекло	0,51 (510)	0,52 (520)	0,49 (490)	0,39 (390)	0,29 (290)	0,58 (580)
Шлак (чёрная металлургия)	0,52 (520)	0,13 (130)	0,59 (590)	0,59 (590)	0,40 (400)	0,72 (720)

Этими значениями рекомендовано пользоваться для расчетов коэффициентов поверхностного натяжения для шлаков чёрной металлургии. Для шлаков медного производства, по-видимому, возможно использование аддитивных зависимостей только при их получении в ходе глубокого восстановления железа в процессе комплексной переработки, т.е. для шлаковых остатков или для литейных шлаков.

Зависимость поверхностного натяжения от состава для бинарных систем изучалась различными исследователями. Как правило, изучались зависимости состав - свойства в интересующих диапазонах. [5,6].

Поверхностные свойства жидких шлаков и штейнов являются их важной характеристикой, поскольку лимитируют процессы, связанные с границей разделения фаз. Однако наибольший интерес для практики медного производства представляет знание межфазного поверхностного натяжения.

Таблица 2. Сопоставление температурных зависимостей поверхностного натяжения расплавов бинарных систем, состоящих из Al₂O₃, CaO, FeO, MgO, MnO, Na₂O, SiO₂.

Система		Система	
2	Al ₂ O ₃ -Me _x O _y 50%Al ₂ O ₃ ; 50%CaO	5	FeO-Me _x O _y 80%FeO; 20%SiO ₂
8	26,9%Al ₂ O ₃ ; CaO/SiO ₂ =1,2	7	75%FeO; 25%SiO ₂
9	17,7%Al ₂ O ₃ ; CaO/SiO ₂ =1,2	14	64,3%FeO; 35,7%SiO ₂
13	5%Al ₂ O ₃ ; MnO SiO ₂		MnO-Me _x O _y
	CaO-Me _x O _y	4	2MnO SiO ₂
1	2 CaO Fe ₂ O ₃	6	62%MnO; 38% SiO ₂
3	CaO Fe ₂ O ₃	11	58%MnO; 42% SiO ₂
10	54%CaO; 46%SiO ₂	16	52%MnO; 48% SiO ₂
17	CaO SiO ₂	15	MnO SiO ₂
18	44%CaO; 56%SiO ₂		MgO-Me _x O _y
19	CaO SiO ₂	20	41%MgO; 59% SiO ₂
12	54%CaO MgO 2SiO ₂	21	38%MgO; 59% SiO ₂
22	40%CaO; 60%SiO ₂	23	36%MgO; 64% SiO ₂
24	37%CaO; 63%SiO ₂		Na ₂ O-Me _x O _y
		25	55%Na ₂ O; 45% SiO ₂
		26	45%Na ₂ O; 55% SiO ₂



Как уже указано ранее, межфазные поверхностные свойства более сложны, чем свойства индивидуальных фаз. Тем не менее, они также являются важнейшими параметрами процессов разделения фаз(7).

Данных по межфазному натяжению значительно меньше, а степень достоверности их соответственно значительно ниже. Кроме того, по причинам, указанным ранее, состав одной из фаз, как правило, не фиксируется.

Таким образом, межфазные натяжения шлаковых расплавов являются величинами, определяющими термодинамические параметры процессов разделения фаз, устойчивости дисперсоидов расслаивания и т.п. Представленные результаты позволяют ориентироваться в зависимостях межфазного натяжения от характера контактирующих фаз, однако не позволяют в полной мере проводить теоретический анализ, тем не менее, ими вполне можно пользоваться для практических целей.

Строгое определение межфазного натяжения для контактирующих шлаков в условии равновесия является задачей разработки специальных методов в будущем, и весьма трудной задачей.

Литература

1. Jazawa A., Камеда М. «Technol Ropt Tochoky Univ». 1955г., №19, №12, p.251.
2. «Атлас шлаков» (под редакцией И.С. Куликова). М. «Металлургия», 1985г.
3. Шмонин Ю.Б. «Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии». М. «Металлургия», 1981г., 130 с.
4. Азимов О.А., Ермаков С. В., Лесков С. Ф., Плотникова А. В. Модель расчета гранулометрического состава минерального сырья при его измельчении с использованием магнитно-импульсной обработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельные статьи. – 2009. – №11. – С. 3–9.
5. Филиппов С.И. «Теория пирометаллургических процессов». М. «Металлургия», 1964г., 279 с.
6. Hasanov A.S., Tolibov B.I., Vokhidov B.R. Evaluation of operated roasting furnace operating for sulphide materials // Proceedings of international conference on Integrated innovative development of Zarafshan region: achievements, challenges and prospects, –Navoi, 26-27 October 2017. –P117-121
7. Ванюков А.В., Зайцев В.Л. «Шлаки и штейны цветной металлургии». М. «Металлургия», 1967 г., 405 с.
8. Азимов О.А., Ананьев П.П., Наумов К.И. Теоретическое обоснование влияния импульсной электромагнитной обработки на изменение удельной поверхности материала в процессе измельчения // Деп. рук. №725, 5с. 23.09.2009г. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009.
9. Мечев В.В., Быстров В.П. и др. «Автогенные процессы в цветной металлургии». М. «Металлургия», 1991г., 413с.
10. Намазов С.З., Донияров Н.А., Азимов О.А. Действующие технологии по обогащению угля в Узбекистане и за рубежом // Science and Education. 2020. №3..
11. A.S.Hasanov, B.I.Tolibov, N.A.Akhatov. Modernization of copper manufacturing technology // International conference. Technical sciences: modern issues and development prospects. - Sheffield, UK 2013, – P106-107.
12. Быстров В.П. и др. «Термическая диссоциация сульфидов». М. «Металлургия», 1977г.
13. Хасанов А.С., Толибов Б.И., Сирожов Т.Т., Ахмедов М.С. Новые направления по созданию технологию грануляции шлаков медного производства // Евразийский союз ученых #2 (71), 2020. –С49-55. DOI: DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.4.71.600
14. Б.И.Толибов, А.С.Хасанов, М.Н.Нурмуродов, Т.Т.Сирожов. Переработка медных шлаков с извлечением цветных и чёрных металлов // Материалы научно-технической конференции 8-9 апреля 2016 года, г. Карши
15. А.А.Юсупходжаев, А.С.Хасанов, Б.И.Толибов, Б.Т.Бердияров. Твердофазное восстановление железа из рафинированных шлаков // Материалы республиканской научно-технической конференции «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и перспективы инновационного развития», - Навои. 15-16 ноября 2016 года. – С102
16. Азимов О.А. Перспективы повышения эффективности работы измельчительного комплекса в замкнутом цикле с использованием магнитно-импульсной обработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельные статьи. – 2009. – №11. – С. 9–14.
17. Хасанов А.С., Толибов Б.И. Теоретические основы термодинамики окислительного обжига сульфидных материалов// Композиционные материалы. – Ташкент, 2019. – №1. –С. 14-17.
18. Shodiyev A.N., Hasanov A.S., Azimov O.A. Research of technology for extraction of rare and noble metals from reset cues and sludge field solutions. Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) 75 (3), 13-18