

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Мирзажоннова С.Б.

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ В МЕТАЛЛУРГИИ

Ташкент – 2020

УДК 669.0:541.:5434/5 (075.8)

Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т, Мирзажонова С.Б. Анализ состояния систем в металлургии. Монография. – Ташкент: Издательства “.....”, 2020. – с.

В монографии изложены основные законы физической химии и металловедения являющиеся основой анализа металлургических систем. Основное внимание уделено анализу изменения состояния вещества в ходе металлургического производства от исходного сырья до получения чистых металлов или их сплавов. В книге изложены теоретические основы восстановительных процессов оксидов металлов, вопросы взаимодействия в системах твердое тело – газ, твердое тело, жидкость, а также твердофазные процессы. Рассмотрены вопросы теплообмена и газодинамики в металлургических системах. Предназначено студентам, магистров и докторантов специализирующиеся в области металлургического образования. Может быть, полезно для молодых специалистов и научных работников для усовершенствования для применяемых технологий и создания новых.

Рецензенты: д.т.н. проф. Хасанов А.С., зам. главный инженер по новой технике и технологии АО «Атлен»;

Мансуров Ю.М., д.т.н., проф., директор Ташкентского филиала Московского государственного химико-технологического университета.

Печатается по решению Ученого Совета Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова.

Ташкент 2020

Предисловие

Классическим определением металлургии является изучение физико-химических превращений компонентов шихты от исходного материала до получения чистого металла или его сплава. Эти превращения могут протекать при высоких температурах, в водных растворах и другие. Обязательным является переход компонентов в жидкое состояние и извлечение из нее металла. При этом вещества могут находиться в трех состояниях: твердое, жидкое и газообразное. Многие реакции протекают на границе раздела: твердое – твердое, твердое – жидкость, жидкость – жидкость, газ – твердое – жидкое состояние. Для эффективного проведения металлургических процессов изучено состояние веществ как в статистическом, так и в динамическом режиме.

Большинство процессов протекает на стыке физики и химии.

Химические (связанные с изменением состава и структуры) процесса сопровождается и инициируются физическими. Химические реакции могут быть источником тепла, света электрической энергии и т.д. Течение и конечный результат химических реакций существенно зависит от подвод тепловой, световой или электрической энергии и от физического состояния реагентов.

Механизм металлургических процессов может быть лишь на основе физических теорий, описывают лишь движению реагирующих молекул и осуществляют акт химической реакции электронов.

Все физические свойства существенно зависят от их химического состава.

Теоретическая металлургия охватывает все процессы теории химических превращений, и рассматривают влияние физических параметров на химические процессы и химического состава на физические свойства.

Укажем несколько типичных проблем теоретической металлургии. Проблема химического равновесия основой теории любого металлургического производства является расчет максимального возможного выхода химической реакции как функции параметров (температура, состав, давление и т.д.).

- проблема скорости химической реакции. Производительность металлургических агрегатов определяется скоростью химических превращений. Возможность интенсификации процесса определяется путем ее повышения;

- проблема связи свойств тела с его структурой и химическим составом. Чем определяется и как достигается плотность, прочность, твердость.

- проблема химической связи. Чем определена реакционная способность, структура, форма, электрическая и энергетическая характеристика молекул.

Перед металлургической отраслью Узбекистана в 21 веке стоят ряд очень важных задач:

1. Получение материалов с заданными свойствами.

2. Разделение многокомпонентных металлургических систем на определенные составляющие.

3. Получение особо чистых материалов в связи с развитием электроники, нанотехнологий и т.д.

4. Разработка эксперимента материалов анализа вещества в металлургии.

Авторы надеются на то, что представляются Вам данные монографии будет полезна в режиме этих проблем.

Глава 1. Анализ твердого состояния вещества.

1.1. Кристаллическое строение металлов

Металлургия - это область науки и техники, изучающая процессы получения металлов и сплавов из исходного сырья.

Металловедение - наука, изучающая строению свойства металлов и устанавливающая связь между их составом, строением и свойствами.

В химии под металлами понимают определенную группу элементов, расположенную в левой части Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Элементы этой группы, вступая в химическую реакцию с элементами, являющимися неметаллами, отдают им свои внешние, так называемые валентные электроны. Это является следствием того, что у металлов внешние электроны непрочны связаны с ядром; кроме того, на наружных электронных оболочках электронов немного (всего 1-2), тогда как у неметаллов электронов много (5-8).

Все элементы, расположенные левее галлия, индия и таллия - металлы, а правее мышьяка, сурьмы и висмута – неметаллы. Элементы расположенные в группах III В, IV В, и V В могут относиться и к металлам (Zn, Te, Sn, Pb, Sb, Bi, к неметаллам (C, N, P, As, O, S) и занимать промежуточные положения (Ca, Si, Ge, Se, Te).

В технике под металлом понимают вещества обладающие «металлическим блеском», в той или иной мере присущи всем металлам и пластичностью. Этими свойствами обладают не только частые элементы, например Al, Cu, Fe и др. но и более сложные вещества, в состав которых может входить несколько элементов металлов, часть с примесью заметных количеств элементов - неметаллов. Такие вещества называются **металлическими сплавами**. Всем металлам присуще высокая электро - и теплопроводность.

При химическом взаимодействии между металлами и неметаллами внешние электроны от атомов металла переходят к атомам неметалла. Атом металла превращается при этом в положительный ион, а атом неметалла - в отрицательный ион.

Теория металлического состояния рассматривает металл как вещество, состоявшаяся из положительных заряженных ионов, окруженных отрицательно заряженными частицами - электронами, слабо связанными с ядром. Эти электроны непрерывно перемещаются внутри металлов, и принадлежат не одному какому-то атому, а всей совокупности атомов.

Таким образом, характерной особенностью атомно-кристаллического строения металлов является наличие электронного газа внутри металла, слабо связанного с положительно заряженными ионами. Легкое перемещение этих электронов внутри металла и малая их связь с атомами обуславливает наличие у металлов их специфические свойства.

Классификация металлов

Каждый металл отличается строением и свойствами от другого, тем не менее, по некоторым признакам их можно объединить в группы.

Прежде всего все металлы можно разделить на две большие группы - **черные и цветные металлы**.

Черные металлы - имеют темно-серый цвет, большую плотность (кроме щельчоземельных), высокую температуру плавления, относительно высокую твердость и во многих случаях обладают полиморфизмом. Наиболее типичным металлом этой группы является железо.

Цветные металлы - чаще всего имеют характерную окраску: красную, желтую, белую. Обладают большой пластичностью, малой твердостью, относительно низкой температурой плавления, для них характерно отсутствия полиморфизма. Наиболее типичными металлом этой группы является медь.

Черные металлы в свою очередь можно подразделить следующим образом:

1. *Железные металлы* - Fe, Co, Ni (так называемые ферромагнетити) и близкие к ним по свойствам марганец. Кобальт, никель и марганец часто применяют как добавки к сплавам железа, а также в качестве основы для соответствующих сплавов, похожих по своим свойствам на высоколегированные стали.

2. *Тугоплавкие металлы* - температура плавления, которых выше чем железа (т.е. выше 1539°C). Применяют как добавки к

легированным сталям, а также, в качестве основы для соответствующих сплавов.

3. *Урановые металлы* — актиниды, имеющие преимущественное применение в сплавах для атомной энергетики.

4. *Редкоземельные металлы (РЗМ)* – лантан, церий, неодим, празеодим и др. объединяемые под названием лантаноидов, и сходные с ними по свойствам иттрий и скандий. Эти металлы обладают весьма близкими химическими свойствами, но различными физическими (температура плавления и др.) Их применяют как присадки к сплавам к другим элементам. В природных условиях встречаются вместе и, вследствие трудностей разделения на отдельные элементы для присадки обычно применяют «смешанный сплав» и так называемый мишметалл, содержащий 40-45% Се (церий) и 40-45% всех других редкоземельных элементов. К таким смешанным сплавам РЗМ относят ферроцерий (сплав церий и железа с заметными количествами других РЗМ), дидим (сплав неодима и празеодима преимущественно) и др.

5. *Щелочноземельные металлы.* В свободном металлическом состоянии не применяются, за исключением специальных случаев (например, в качестве теплоносителей в атомных реакторах).

Цветные металлы – подразделяются на:

1. **Легкие металлы** - бериллий, магний, алюминий, обладающие малой плотностью.

2. **Благородные металлы** - золото, серебро. Металлы платиновой группы (платина, палладий, иридий, радий, осмий, рутений). Обладают высокой устойчивостью против коррозии.

3. **Легкоплавкие металлы** - цинк, кадмий, ртуть, олово и свинец, висмут, таллий и сурьма. Элементы с ослабленными металлическими свойствами - галлий, германий. Применения металлов определяется его распространенностью в природе, а в историческом аспекте – развитием техники.

1.2. Кристаллические решетки металлов

Кристаллическое состояние металлов прежде всего характеризуются определенным закономерным расположением атомов в пространстве.

Это обуславливает то, что в кристалле каждый атом имеет одно и тоже количество ближайших атомов-соседей, расположенных на одинаковом от него расстоянии.

Строение атомов (ионов) металла расположиться, возможно, ближе друг к другу, плотнее, приводит к тому, что число встречаются комбинацией взаимного расположения атомов металла в кристаллах невелико. Расстояние между центрами соседних атомов измеряется ангстремами ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$).

Взаимное расположение атомов в пространстве и величину между атомных расстояний определяют рентгеноструктурным анализом.

Расположение в кристалле атомов весьма удобно изображать в виде пространственных схем, в виде так называемых элементарных кристаллических ячеек. Под элементарной кристаллической ячейкой подразумевается наименьший комплекс атомов, который при многократном повторении в пространстве позволяет воспроизвести пространственную кристаллическую решетку.

Простейшим типом кристаллической ячейки является кубическая решетка. В простой кубической решетке атомы расположены (упакованы) недостаточно плотно.

Стремление атомов металла занять место, наиболее близко друг к другу, приводит к образованию решеток других типов: кубической и объемно – центрированной (рис.2.а), кубической гранецентрированной (рис.2.б) и гексагональной плотноупакованной (рис.2.в).

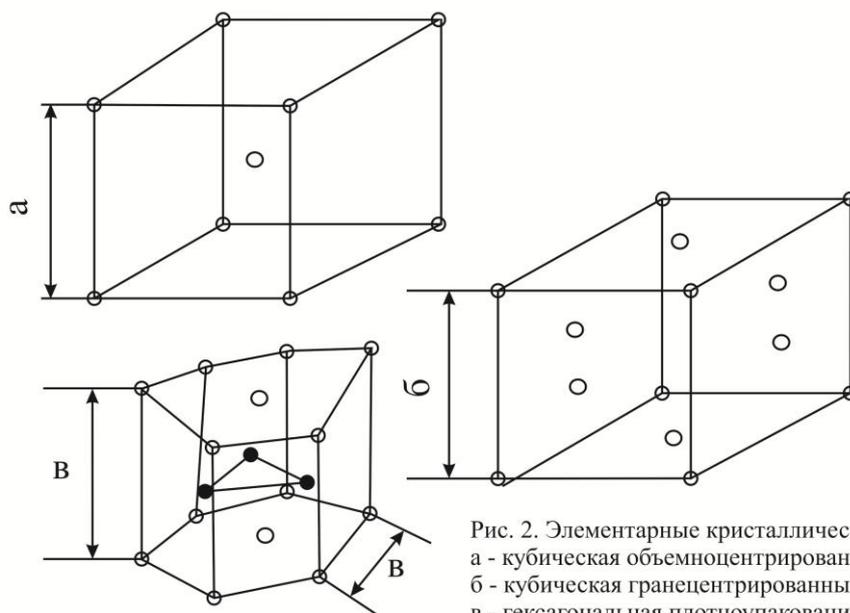


Рис. 2. Элементарные кристаллические ячейки
 а - кубическая объемноцентрирования;
 б - кубическая гранецентрированный;
 в - гексагональная плотноупаковки.

Кружки изображающие атомы, располагаются в центре куба и по его вершинам (куб объемно-центрированный) или в центрах граней и по вершинам куба (куб гранецентрированный), или в виде шестигранника, внутрь которого наполовину вставлен также шестигранное, три атома верхней плоскости которого находятся внутри шестигранник призмы (гексагональная решетка).

Размеры кристаллической решетки характеризуются параметрами, или периодами решетки. Кубическую решетку определяет один параметр -длина ребра куба a , параметры имеют величины порядка атомных размеров и измеряются в ангстремах.

Так например, параметр решетки хрома имеющего структуру объемно-центрированного куба, равен $2,878 \text{ \AA}$, а параметр решетки алюминия, имеющего структуру гранецентрированного куба $4,011 \text{ \AA}$.

Из рассмотрения схем кристаллических решеток вытекает, что параметр решетки a и атомный диаметр d связаны простыми геометрическими соотношениями.

Для объемноцентрированного куба:

$$d = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Для гранецентрированного куба:

$$d = a \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Принимая для атома форму шара, можно подсчитать, что в кубической объемно-центрированной решетке атомы занимают 68% объема, а в кубической гранецентрированной (как и в гексагональной плотноупакованной) 74%, т.е. во втором случае атомы располагаются более плотно более компактно.

Для металлов распространена гексагональная решетка.

Если слои атомов касаются друг друга, т.е. три атома, изображенные внутри решетки (рис.2.в) касаются атомов, расположенных на верхней и нижней плоскостях, то имеем так называемую гексагональную плотноупакованную решетку.

Размеры гексагональной плотноупакованной решетки характеризуются постоянным значением $c/a=1,633$.

Кубическая гранецентрированная и гексагональная решетки представляют самый плотный способ укладки шаров одного диаметра.

Существенное значение для свойств данного металла или сплава имеет число атомов, находящихся во взаимном контакте. Это определяется числом атомов, расположенных на ближайшем расстоянии от любого атома.

Число атомов, находящихся на наиболее близком и равном расстоянии от данного атома, называется *координационным числом*. Так например, атом в простой кубической решетке имеет шесть ближайших равностоящих соседей, т.е. координационное число этой решетки равно 6. Центральный атом в объемно-центрированной решетке имеет восемь ближайших равностоящих соседей, т.е. координационное число этой решетки равно 8. Координационное число для гранецентрированной решетки равно 12. В случае гексагональной плотноупакованной решетки координационное число также равно 12.

Для краткого обозначения кристаллической решетки с указанием в этом обозначении типа кристаллической решетки и координационного числа была принята следующая система.

Решетка	Обозначение	Координационное число
Простая кубическая	К	К6

Кубическая объемно-центрированная	О.Ц.К	К8
Кубическая гранецентрированной	Г.Ц.К	К12
Гексагональная плотноупакованная	Г.П.У.	Г12

Существенной характеристикой кристаллической структуры является число атомов, приходящихся на элементарную ячейку.

В О.Ц.К. решетке атомы, находящиеся в вершине, принадлежат восьми элементарным ячейкам. Следовательно, каждый атом вносит в данную элементарную ячейку только одну восьмую часть своего объема.

Центральный атом полностью принадлежит данной элементарной ячейке. Следовательно, на одну элементарную ячейку приходится

$$1/8 \cdot 8 + 1 = 2 \text{ атома}$$

Типично металлическими решетками является О.Ц.К., Г.Ц.К., Г.П.У.

1.3. Реальное строение металлических кристаллов

Кристаллы металлов обычно имеют небольшие размеры. Поэтому кристаллические (или металлические) изделия состоят из очень большого числа кристаллов. Подобное строение называется поликристаллическим. По ряду причин, в поликристаллическом агрегате отдельные кристаллы не имеют возможности принять правильную форму. Кристаллы направленной формы в поликристаллическом агрегате называются зернами, или кристаллитами.

Различие отдельных зерен состоит в различной пространственной ориентации кристаллической решетки. В общем случае ориентация кристаллической решетки в зерне случайна, с равной степенью вероятности может встретиться любая ориентация её в пространстве.

Однако это состояние не является единственным. Пластическая деформация в холодном состоянии (прокатка,

волочения и др.) приводит к преимущественной ориентировке зерен (текстура). Степень преимущественной ориентации может быть различна и изменяется от случайного распределения до такого состояния, когда все кристаллы ориентированы одинаково. Характер и степень нарушения правильности или совершенства кристаллического строения определяет в значительной мере свойства металлов. Одним из видов несовершенства кристаллического строения является наличие незанятых мест в узлах кристаллической решетки, или иначе - вакансий, или атомных «дырок». Такой «точечный» дефект решетки играет важную роль при протекании диффузионных процессов в металлах.

Другим важнейшим видом несовершенства металлического строения являются так называемые дислокации.

Вакансии непрерывно перемещаются в решетке, когда соседствующий с ней атом переходит в «дырку» оставляя пустым старое место. Повышение температуры, тепловой подвижности атомов увеличивают число такие актов, и увеличивает число вакансий.

Превращения в твердом состоянии. Аллотропия

Атомы данного элемента могут образовать любую кристаллическую решетку. Однако устойчивыми, а следовательно, реально существующим типом является решетка, обладающая наиболее низким запасом свободной энергии. Однако в ряде случаев при изменении температуры или давления может оказаться, что для того же металла более устойчивое будет другая решетка, чем та, которая была при другой температуре и давлении. Так, например, существует железо с решетками объемно - центрированного и грани центрированного кубов.

Существовании одного металла (вещества) в нескольких кристаллических формах носит название полиморфизма или аллотропии.

Аллотропические формы железа:

α	< 911°C, Кубическая объемно-центрированного (К8)
Fe β	1392-1539°C, Кубическая гранецентрированная (К 12)
γ	911-1392° С,

Аллотропические формы обозначаются графическими буквами α , β , γ и т.д., которые в виде индексов добавляют к символу, обозначающему элемент. Аллотропическая форма существующая при самой низкой температуре, обозначается через α , следующая - через β .

Превращение одной аллотропической формы в другую при нагреве чистого металла сопровождается поглощением тепла и происходит при постоянной температуре. На термической кривой (в координатах температура–время) превращение отмечается горизонтальным участком (рис.3.1.) При охлаждении происходит выделения тепла (выделения скрытой теплоты превращения) теоретически при такой же температуре, что и при нагреве, но практически при более низкой вследствие переохлаждения.

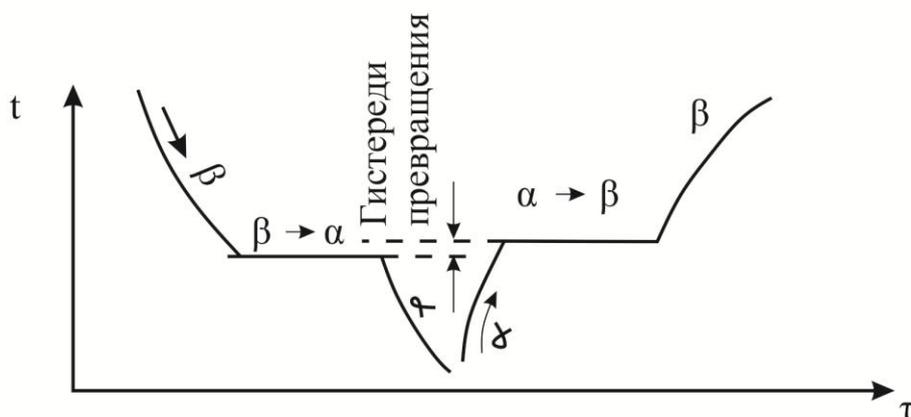


Рис. 3.1. Кривые охлаждения и нагрева металла, имеющего аллотропические превращения

Запас свободной энергии зависит от температуры. Поэтому в одном интервале температур более устойчивой является модификация α , а другой - модификация β и т.д. Температура, при которой осуществляется переход из одной модификации в другую, носит название температуры полиморфного (аллотропического) превращения. Так, железо имеет две температуры полиморфного превращения 911-1392°С.

В качестве общей закономерности можно указать, что высокотемпературная модификация, как правило, имеет более простое атомно-кристаллическое строение и более высокую пластичность.

Аллотропия железа. Ниже 911°C железо существует в форме α , при 911°C объемноцентрированная решетка Fe_{α} переходит в гранецентрированную решетку Fe_{γ} , которая при 1392°C вновь превращается в объемноцентрированную α -решетку. Высокотемпературную α -модификацию иногда обозначают буквой δ .

Таким образом, одна и та же решетка у железа, (кубическая объемноцентрированная) устойчива в двух интервалах температур. Превращение

$\gamma \rightarrow \alpha$ сопровождается уменьшением координационного числа кристаллической решетки и уменьшением компактности. Если бы это уменьшение не компенсировалось в значительной степени уменьшением атомного радиуса, то железо должно было бы при превращении $\gamma \rightarrow \alpha$ увеличиться в объеме на 9 %. На самом деле (благодаря уменьшению атомного радиуса) объем железа увеличивается при этом примерно, лишь на 1%. Следует отметить, что структурные напряжения, вызванные даже этим незначительным увеличением объема, имеют большое значение.

При 768°C происходит изменение магнитных свойств. Выше 768°C α -железо немагнетитно (немагнетитное α -железо называют иногда - β железом) ниже 768°C железо ферромагнетитно.

Магнитные превращения имеет ряд особенностей, отличающих его от аллотропическую превращения:

1. Магнитные свойства постепенно падают по мере приближения к точке превращения (точке Кюри).
2. Магнитные превращения не имеет температурного гистерезиса.
3. Механические и некоторые физические свойства при превращении не изменяются (изменяются многие электрические, магнитные и тепловые свойства).
4. Магнитные превращения не сопровождается перекристаллизацией - образованием новых зерен и изменением решетки. При магнитных превращениях происходит изменения не в кристаллической структуре, а во взаимодействии внешних и внутренних электронных оболочек атомов.

1.4. Дефекты структуры кристаллов

Наличие дефектов в кристаллах существенно сказывается на физикохимических свойствах вещества. Дефекты в кристаллах влияют на термодинамические свойства веществ и кинетику металлургических процессов.

Различают следующие два основных вида дефектов в кристаллах: точечные и линейные или плоскостные. Точечные дефекты можно подразделить на атомные (ионные) и электронные.

К атомным относятся 6 типов дефектов:

1. Химические примеси. Кристалл с содержанием примеси 0,1 % с химической точки зрения можно считать чистым, но с позиции физики такое содержание будет весьма значительным.

В качестве примесей следует рассматривать также нарушения в стехиометрии соединений.

2. Дефект Френка. В результате каких-то воздействий атом (ион) из узла решетки может перейти в междоузлие с возникновением вакансии в решетке.
3. Дефекты Шоттки связаны с выходом атома (иона) из узла решетки на поверхность и возникновением в кристалле вакансии.
4. Дефект антиструктуры в кристаллах соединений: место катиона в узле решетки занимает анион или наоборот.
5. Возможно образование более сложных комплексных дефектов (например для халькогенидов).
6. Дефектами в кристаллах следует считать наличие электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

К линейным или плоскостным дефектам следует отнести различные виды дислокаций (дислокация — это область в кристалле, в которой нарушена периодичность кристаллической решетки). Дислокация возникает в результате неправильного роста кристаллов или при термической и механической обработке. Различают винтовую и краевую дислокацию. Плотность дислокаций в металлических кристаллах находится в пределах 10^4 - 10^6 на см^2 .

Дефекты структуры и свойства твердых тел

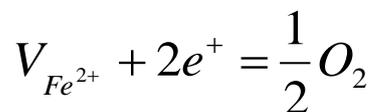
Разупорядоченность нестехиометрических кристаллов предопределяет возникновение в них электронных дефектов уже при комнатной температуре. Т.к. подвижность электронов и дырок

значительно выше подвижности ионов, электропроводность таких кристаллов должна зависеть главным образом от степени разупорядочения этих соединений. В качестве примера рассмотрим влияние состава на электропроводность вюстита. Вюстит ($Fe_{1-x}O$) - нестехиометрическое соединение, содержание избыток кислорода по отношению к железу в сравнительно широком диапазоне составов и температур (см. ДП). Изменение содержание O_2 в вюстите можно получить, меняя парциальное давление O_2 в системе.

При $1200^\circ C$ на фазовой границе вюстита с раствором O_2 в γ -Fe равновесное давление $P_{O_2}=10^{-12}$ ат, равновесное давление $P_{O_2}=10^{-9}$ ат. На противоположной фазовой границе области гомогенности.

Т.о. вюстит различного состава в пределах области гомогенности при температуре $1200^\circ C$ можно получить, меняя P_{O_2} в пределах $10^{-12} < P_{O_2} < 10^{-9}$ ат.

Основным видом дефектов в вюстите являются вакансии железа (V_{Fe}^{2+}). Формула вюстита $Fe_{1-x}O$, где x равно количеству вакансией железа. Тогда диссоциацию соединения, лежащего на кислородном крае или внутри области гомогенности с переходом O_2 в газовую фазу, можно записать реакцией:



где V_{Fe}^{2+} - вакансия железа.

e^+ - дырка в валентной зоне.

Эту реакцию следует понимать так: выход кислорода в газовую фазу сопровождается исчезновением одной вакансии железа. Поскольку вакансия железа двухзарядна, то вместе с исчезновением вакансии исчезают и две дырки.

Константа равновесия для этой реакции:

$$Kp = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(V_{Fe^{2+}})(e^+)^2}$$

Принимая во внимание, что при исчезновении каждой вакансии железа исчезают две дырки, т.е. $\frac{1}{2}(V_{Fe^{2+}}) = (e^+)$ и подставляя это значение V_{Fe}^{2+} в уравнение константы.

$$\text{Получим: } Kp = \frac{1}{2} \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(e^+)^3}$$

$$\text{Откуда } (e^+) = K' P_{O_2}^{1/6}$$

Таким образом электропроводность вюстита пропорциональна давлению кислорода в степени 1/6.

Для закиси меди можно записать:



$$Kp = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(V_{Cu^+})^2 (e^+)^2} = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(e^+)^4}$$

$$\partial C = Kp = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(V_{Cu^+})^2 (e^+)^2} P_{O_2}^{1/8}$$

Диффузия в твердых телах

Общие закономерности диффузионного перемещения частиц в веществе определяются законами Фика. При наличии градиента концентрации какого-либо вещества вдоль оси x возникает поток (n), который пропорционален градиенту концентрации (∂c).

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \text{ (I-закон Фика)}$$

где D - коэффициент, диффузии, см²/сек.

Если исчезнет градиент концентрации, исчезнет и поток компонентов вдоль оси.

Если стационарное состояние не достигнуто, т.е. концентрация компонента меняется в каждой точке в зависимости от времени, первый закон Фика удобнее выражать в дифференциальной форме.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(n \frac{\partial c}{\partial x} \right) \text{ (II закон Фика).}$$

Коэффициент диффузии D различен для разных веществ и даже для одного и того же вещества в сильной степени зависит от структуры дефектов и их концентрации.

Для большинства металлов при температурах, близких к температуре плавления $D = 10^{-8}$ см²/сек.

В литературе рассматриваются четыре различных варианта механизма диффузии в твердых телах.

1. Междузельный механизм. При этом диффузия протекает по междоузлиям, не вызывая смещения атомов матрицы.
2. Вакансионный механизм.
3. Диффузия по междоузлиям путем вытеснения (обменный механизм).
4. Кольцевой механизм.

Оценку тому или иному механизму диффузии в твердом теле можно дать на основании изучения зависимости диффузии от температуры

$$D = D_0 e^{-E/kT}$$

D_0 – пред экспоненциальный фактор, характеризующий величину коэффициент диффузии при высоких температурах, см²/сек.

E – энергия активации диффузии, величина определяющая высоту потенциального барьера, который надо преодолеть частице, чтобы перейти из одного положения в решетке в соседний узел или междоузлие, моль.

Наиболее совершенным методом определения коэффициентов диффузии является метод оценки определения изменения концентрации диффундирующего вещества во времени в толще образца с использованием радиоизотопов.

1.5. Строение твердых тел и их роль в ходе металлургических процессов

Вся металлургическая отрасль производства основана на использовании твердых полезных ископаемых. Технико-экономические и технологические показатели металлургических процессов, в основном, определяются свойствами и характеристиками твердых тел.

Из различных твердых веществ наиболее изучены вещества, находящиеся в кристаллическом состоянии. Твердые вещества, не обладающие кристаллической структурой, называются аморфными. По существу они являются переохлажденными жидкостями. К ним относятся шлаки, штейны и др.

Химическая связь в твердых телах осуществляется главным образом силами электрического происхождения, обусловленными

взаимодействием внешних электронных оболочек атомов. Под термином «энергия связи» понимается работа, которую надо затратить, чтобы разложить определенное химическое соединение на составляющие его атомы, или наоборот, высвобожденное энергия при образовании соединения из исходных атомов. Эта величина количественно характеризует прочность химической связи и измеряется в кДж (ккал) на моль.

Энергией и насыщенностью химической связи определяются химические и физические свойства вещества. Соединения, у которых энергия взаимодействия между составляющими их атомами велика, имеют высокую температуру плавления, низкую упругость паров, повышенную твердость.

Насыщенность химической связи определяет количество атомов, объединенных в молекулу. Так, если два атома водорода объединились в молекулу, то третий не только не притягивается, но напротив, отталкивается.

Отталкивание насыщенных молекул друг от друга определяет их размеры, а следовательно, их молярных объем и плотность твердых тел и жидкостей. В зависимости от распределения плотности электронного облака между отдельными атомами может осуществляться сильное или слабое притяжение.

Известны два основных типа связи объединения атомов в молекулы: *ионная (гетерополярная)* и *ковалентная (гомеополярная)*.

Ионная связь обусловлена образованием ионных пар в результате перехода валентных электронов от одного атома к другому. Таким образом, для нее характерно электростатическое взаимодействие между образовавшимися ионами-катионами металлов и анионами типичных металлоидов (например, Na-Cl, K-F и т.д.). У одного из атомов должен быть низкий потенциал ионизации (мало работы, затрачиваемой на отрыв электрона с внешней орбиты). У другого, наоборот, высокое сродство к электрону (выделяется энергия при захвате электрона).

Ковалентная связь характеризуется перекрытием электронных облаков. В данном случае происходит обобществление неспаренных электронов внешней орбиты, которые в результате этого будут принадлежать уже одновременно двум атомам.

О характере связи между атомами, образующими молекулу, первоначально можно судить по величине электроотрицательности элементов. Величины электроотрицательности некоторых элементов приведены ниже.

Элемент	Na	K	Be	Mg	Ca	B
Электроотрицательность	0,9	0,8	1,5	1,2	1,0	0,9
Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Электроотрицательность	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8
Элемент	Ni	Cu	Zn	Al	Si	Pb
Электроотрицательность	1,8	1,9	1,6	1,5	1,8	1,8
Элемент	As	O	S	Se	Te	Cl
Электроотрицательность	2,0	3,5	2,5	2,4	2,1	3,0

Под электроотрицательностью понимается алгебраическая сумма сродства элемента к электрону и энергии его ионизации. Практически все шихтовые материалы в металлургии являются полупроводниками.

Особенно это относится к оксидам и сульфидам. Изучение электрофизических свойств материалов особенно будет возрастать в связи с внедрением нанотехнологий.

Электропроводимость полупроводниковых кристаллов определяется наличием в зоне проводимости генерированных вследствие теплового или иного возбуждения электронов и одновременным образованием дырок в валентной зоне.

Электропроводимость полупроводников сильно зависит от температуры. С повышением температуры все большее количество электронов будет получать энергию, необходимую для перехода в зону проводимости. Зависимость электропроводности от температуры определяется выражением

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\Delta E/2kT}$$

где α_0 - величина электропроводности, не зависящая от температуры при $1/T \rightarrow 0$, она соответствует случаю, когда все валентные электроны перешли в зону проводимости.

График этой зависимости удобнее строить в полулогарифмических координатах. Строя такой график можно определить величину α_0 и ширину запрещенной зоны, которая равна тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, умноженному на $1/2 k$.

Металлургам обычно приходится иметь дело с реакциями, протекающими в гетерогенных системах. Во многих случаях скорость протекания процесса лимитируется скоростью молекулярной диффузии. Общие закономерности диффузионного перемещения частиц в вещества определяются законами Фика.

При наличии градиента концентрации какого-либо вещества возникает поток (Π), который пропорционален градиенту концентраций (∂C). Это первый закон Фика:

$$\Pi = -D \left(\frac{DC}{DX} \right)$$

Где D - коэффициент пропорциональности, или коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

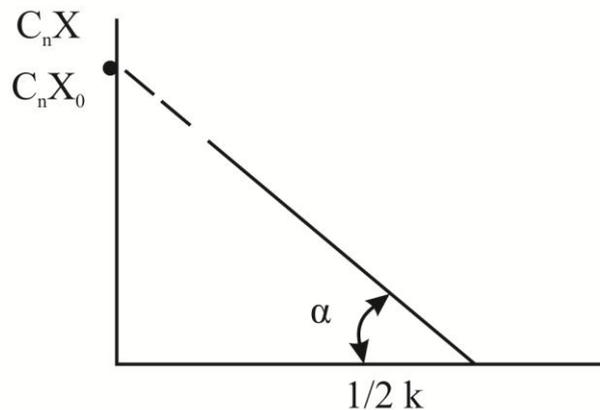


Рис. 4.1. Зависимость электропроводности полупроводников от температур

Если исчезнет градиент концентраций, исчезнет и поток компонентов.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры $D = D_0 e^{-E/kt}$

где D — коэффициент диффузии $\text{см}^2/\text{с}$;

D_0 — предэкспоненциальный фактор, $\text{см}^2/\text{с}$;

E - энергия активности, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

1.6. Строение и физико-химические свойства твердых тел

Химическая связь осуществляется главным образом силами электрического происхождения, обусловленными взаимодействием внешних электронных оболочек атомов.

Под термином «энергия связи» понимается работа, которую надо затратить, чтобы разложить определенное химическое соединение на составляющие его атомы, или, наоборот, высвобожденная энергия при образовании соединения из исходных атомов. Эта величина количественно характеризует прочность химической связи и измеряется в электрон-вольтных на молекулу или в килокалориях на моль.

Энергией и насыщенностью химической связи определяются химические и физические свойства вещества. Соединения, у которых энергия взаимодействия между составляющими их атомами велика, имеют высокую температуру плавления, низкую упругость паров, повышенную твердость.

Насыщенность химической связи определяет количество атомов, объединенных в молекулу. Так, если два атома водорода объединялись в молекулу, то третий не только не притягивается, но, напротив, отталкивается.

Известны два основных типа связи объединения атомов в молекулы: ионная (гетерополярная) и ковалентная (гомополярная). Ионная связь обусловлена образованием ионных пар в результате перехода валентных электронов от одного атома на другому. Ионная связь не направлена, один ион может свободно перемещаться по сферической поверхности относительно другого без затраты энергии.

Ковалентная связь характеризуется перекрытием электронных облаков в данном случае происходит, обобществление не испаренных электронов внешней орбиты, которой в результате этого будут принадлежать уже одновременно двум атомам.

О характере связи между атомами, образующими молекулу, первоначально можно судить по величине не электронотрицательности элементов. Величины электроотрицательности:

Na	Ca	V	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	O
0,9	1,0	1,6	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,5	1,8	3,5

Под электроотрицательностью понимается алгебраическая сумма свойства элемента к электроду и энергии его ионизации. Напомним, что свойством к электрону называется энергия, выделяющаяся при отрыве электрона от нейтрального атома или молекулы. Обычно эти величины выражаются в электрон-вольтах. Доля ионной связи растет с увеличением значения электроотрицательности.

Элементы зонной теории твердых тел

Положение каждого электрона в атоме отвечает строго определенному квантовому состоянию. В данном квантовом состоянии может находиться лишь один электрон, или эти уровни могут быть не заполнены (принцип Паули).

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:

1. Главным квантовым числом n которое может принимать только целые положительные значения, $n = 1, 2, 3, \dots$
2. Орбитальными квантовым числом L , которое при данном значении главного квантового числа может иметь $n - 1$ положительных значений, причем меньших, чем n , на единицу ($L = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$)
3. Магнитными квантовым числом m , значение целых чисел которого лежит в пределах $-L \leq m \leq +L$, т.е. $m = 0, \pm 1; \pm 2; \dots; \pm(L-1); \pm L$
4. Спиновым квантовым числом S , которого может иметь лишь два значения $S = \pm 1/2$

В соответствии с этим при $n=1$, возможны лишь два различных состояния электрона при $n=1, L=0, m=0$, которые отличаются различным спином $\pm 1/2$.

При значении $n=2$ может быть 8 состояний. Это два S - состояния при $n=2$, и шесть p - состояний со значениями $n = 2; l = 1; m = -1; 0; +1; S = \pm 1/2$.

Любая система стремится занять состояние с наименьшей энергией E , увеличиванию энтропию. Если бы не действовал принцип Паули, то все электроны атомов перешли бы в состоянии $1 S$.

Водород имеет один протон и один электрон, движущаяся по орбите наименьшей энергии, т.е. по одноквантовой орбите.

Электроны гелия также занимают орбиту 1 S, т.к. отличаются противоположенными спинами. У лития орбиту 1 S могут занять лишь два электрона. Третий электрон переходит в двухквантовое состояние на орбиту 2 S. Начиная с бора идет заполнение p - состояний.

При сближении отдельных атомов на расстояния, на которых начинают проявляться или взаимодействия между частицами, энергетические уровни электронов претерпевают возмущения, деформируются, расщепляются, превращаясь в разрешенные зоны.

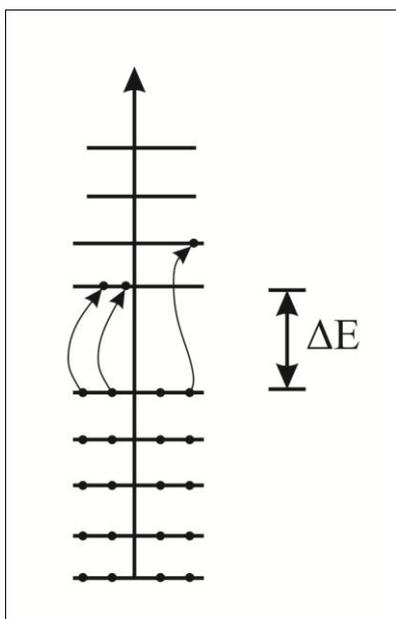
Между зонами разрешенных энергий располагаются запрещенные зоны с различной в ней ΔE (ширина запрещенной зоны).

Если ширина запрещенной зоны велика, то материал относится к классу диэлектриков (например, SiO_2 , Al_2O_3). Таким образом, диэлектрики характеризуются полностью заполненной валентной зоной и большой шириной запрещенной зоны.

Если энергетический зазор между дном зоны проводимости и верхом валентной зоны невелик, то приложение незначительной внешней энергии, например, тепловой, может казаться достаточной для перевода части электронов из заполненной валентной зоны в свободную зону проводимости.

Повышение температуры позволяет электронам в ряде соединений преодолевать энергетический барьер запрещенной зоны.

Чем больше электронов возбуждено в зону проводимости и, следовательно, чем больше дырок в валентной зоне, тем больше электропроводность такого вещества.



$$n = n_0 e^{-\Delta E / kT} \quad (\text{закон Больцмана})$$

n - количество возбужденных электронов

n_0 - количество электронов в валентной зоне

ΔE — ширина запрещенной зоны

k - постоянная Больцмана, $8,6167 \cdot 10^{-5}$ эв/град.

Если: $\Delta E < 2,5$ эв - полупроводники

$> 2,5$ эв - диэлектрики

Вещества с большим значением ΔE (Al_2O_3 , SiO_2)-характеризуются химической инертностью.

Глава 2. Основные законы термодинамики применяли при анализе металлургических систем

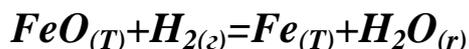
2.1. Термодинамика

Для современного металлургического производства характерно широкое внедрение новых разнообразных процессов, таких как автогенные процессы, термическая обработка, получение металлов и сплавов высокой чистоты и др. Быстро возрастающие требования к качеству металла могут быть удовлетворены только на основе применения новой технологии. При таком характере развития металлургии, естественно, увеличивается роль теории и, следовательно, должна расширяться подготовка специалистов – металлургов по термодинамике и кинетике.

Наиболее важными вопросами химических и физических превращений являются энергетические балансы и характеристики направления и полноты протекания процессов, т.е. характеристика равновесия.

Примером задачи на составление теплового баланса может служить расчёт повышения температуры металла в плавильном агрегате, отапливаемом углеводородным топливом по данным о теплоте сгорания материалов и протекающих экзо- и эндотермических реакций.

Типичной задачей, связанной с проблемой равновесия, является расчёт выхода реакций восстановления оксида металлов водородом:



Реакция не доходит до полного превращения H_2 в H_2O и FeO в Fe , а прекращается при достижении некоторого определенного соотношения между концентрациями водяного пара и водорода в газовой смеси, которые и определяет степень восстановления FeO при данной температуре. Эти две группы вопросов являются предметом химической термодинамики. В основе решения задач, подобных указанным лежат **два фундаментальных закона природы – первый и второй начал термодинамики.**

В науке часто пользуются функциями, характеризующими, состояния систем и составляют таблицы, которые применяют для расчётов. В термодинамике точные таблицы строят для энтальпийных и свободных энергий- функций, вытекающих соответственно из первого и второго начал термодинамики.

Введем некоторые основные понятия.

Система- совокупность тел, фактически или мысленно выделяемая из окружающей среды. Если система имеет постоянный объём и энергию, она называется изолированной. Изолированная система не может обмениваться с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

Состояние системы определяется совокупностью таких параметров, как объём, давление, температура, концентрации и др.

Первый закон термодинамики ЭНТАЛЬПИЯ

При анализе состояния системы необходимо учитывать три составляющие - работу, внутреннюю энергию и тепло.

Величина элементарной работы δA , совершаемой системой, равна произведению силы F на перемещение dl . Например, при расширении газа:

$$\delta A = F dl \quad (1.1)$$

Если поверхность рассматриваемой системы равна S и действующее на неё давление равно P , то $F = PS$ и

$$\delta A = PS dl \quad (1.2)$$

Так как $S dl = dV$, где V - объём системы, то $\delta A = p dV$ (1.3)

Работа в конечном, неэлементарном процессе есть сумма порций работы δA , и её величина выражаема определённым интегралом: $\int_{V_1}^{V_2} p dV$ (1.4)

Следовательно, для определения работы необходимо связь между p и V , которая должна быть задана в виде уравнения состояния $f(p, V, T) = 0$

Для идеального газа оно имеет вид:

$$pV = nRT$$

где n – число молей газа в объёме V ;

R – универсальная газовая постоянная, равна 0,082 л·ат/(моль·К) или [8,3143 Дж (моль·К)]

T – абсолютная температура.

Уравнение (1.5) позволяет произвести интегрирование уравнения (1.4) с учётом заданных условий. Например, при $T = \text{const}$, т.е. при изометрическом расширении, n молей идеального газа, работа определяется уравнением

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nKT}{V} dV = nKT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.6)$$

Скорости молекул и, следовательно, кинетическая энергия определяется температурой, а потенциальная энергия – расстояниями молей друг от друга. Поэтому внутренняя энергия зависит от T и V , т.е. $U = f(T, V)$.

Изменения внутренней энергии зависят только от энергии U , - начального состояния и U_2 - конечного и не зависят от пути процесса.

Между количеством q , поступившим в систему, работой и изменением внутренней энергии существует соотношение:

$$q = \Delta U + A \quad (1.7)$$

являющиеся выражением **первого закона термодинамики**.

Для бесконечных малых процессов

$$\delta q = dU + \delta A \quad (1.8)$$

Таким образом, первый закон утверждает, что количество тепла, полученное системой, равно увеличению её внутренней энергии и произведённой её работы. Этот закон есть приложение универсального закона сохранения энергии к процессам, происходящим с выделением или поглощением тепла.

Он гласит: *при всех взаимных превращениях энергии, энергия не теряется и не создаётся. В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.* Отсюда следует, что переходы всех видов энергии друг в друга происходит в строго эквивалентных отношениях.

Придаваемое системе тепло расходуется на приращение функции $U+pV$, которая называется *энтальпией* H и определяется тождеством $H=U+ pV$. Подобно внутренней энергии, энтальпия является функцией состояния, и её изменение ΔH не зависит от пути процесса. Следовательно,

$$q_p=H_2-H_1=\Delta H \quad (1.9)$$

Разность $C_p- C_v= R$, где C_p –мольная теплоёмкость при постоянном давлении, а C_v – мольная теплоёмкость при постоянном объёме.

Это экспериментально определенная разность составляет 1,987 кал/(моль·К). Вместе с тем R – это работа расширения моля газа при нагревании на 1К при $p = 1$ ат, которая в механических единицах составляет 8,309 Дж . Отсюда следует, что 1 кал эквивалентна 4,19 Дж. Таким образом, впервые был найден механический эквивалент тепла, что являлось важным этапом при обосновании первого закона термодинамики.

2.2. Термохимия

Так как все вещества отличаются между собой запасом внутренней энергии, то при любом химическом превращении происходит изменения этой величины. Если реакция совершается при постоянном объёме, то все изменение внутренней энергии, как вытекает из уравнения $q_v=U_2 - U_1=\Delta U$, проявляется в виде тепла (работа расширения отсутствует). Так, при горении водорода в сосуде с образованием моля жидкой воды при 25⁰С выделяется 68317 кал. Эта величина называется тепловым эффектом реакции при постоянном объёме. Она показывает, что внутренняя энергия моля воды на 68317 кал меньше суммы внутренних энергий моля водорода и половины моля кислорода. Это записывается в виде термохимического уравнения:



В таких уравнениях химические символы снабжаются обозначениями состояния, в которых находятся участники реакции: для газов – (г), жидкостей – (ж), твёрдых тел – (т).

Большинство реальных процессов осуществляется не при постоянном объёме, а при постоянном давлении. Поэтому важно составление таблиц, позволяющих рассчитывать тепловые эффекты при постоянном давлении. Табулируются лишь значения ΔH для реакций образования соединений из элементов, комбинирование которых позволяет находить изменения энтальпии при других более сложных реакциях.

Общепринято считать нулевой энтальпию чистых элементов в так называемом стандартном состоянии: $T = 298 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ ат}$. Изменения энтальпии при образовании соединений из элементов (при стандартных условиях) обозначают ΔH_{298}^0 , где верхний индекс «нуль» означает равенство давления 1 ат, а нижний индекс указывает абсолютную температуру.

В таблице 2.1 приведены некоторые значения ΔH_{298}^0 для веществ, взятые из справочников стандартных величин.

Таблица 2.1

Стандартные термодинамические величины для некоторых веществ.

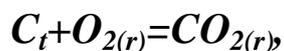
Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 ккал/ моль	ΔG_{298}^0 ккал/ моль	S_{298}^0 ккал/(моль · к)
$H_{(адн)}$	Г	0,00	0,00	32,211
H_2	-//-//-//-	52,089	48,575	27,39
H_2O	Г	-57,79	-54,64	45,17
$H_2 O$	Ж	-68,32	-56,69	16,75
C	графит	0,00	0,00	1,36
CO	г	-26,42	-32,81	473,01
\tilde{N}_2	г	-94,05	-94,26	51,06
\tilde{N}_4	г	-17,89	-12,14	44,50
SiO_2	т	-205,40	-192,40	10,00

<i>SC</i>	<i>m</i>	-26,70	-26,10	3,93
<i>NiS</i>	<i>m</i>	-17,50	---	---
<i>FeO</i>	<i>m</i>	-63,70	-58,40	12,9
<i>Fe₂O₃</i>	<i>m</i>	-196,50	-177,10	21,50
<i>Fe₃C</i>				
	-//-//-//-	5,98	4,76	25,7
<i>Al₂O₃</i>	-//-//-//-	-399,09	-376,77	12,186
<i>MgO</i>	-//-//-//-	-143,84	-136,13	6,4
<i>CaO</i>	-//-//-//-	-151,90	-144,40	9,5

В таблице знак «минус» перед величиной ΔH означает, что реакция сопровождается убылью энthalпии системы реагирующих веществ, т.е. выделением тепла. Такая реакция называется экзотермической. Знак «плюс» перед ΔH соответствует реакциям, проходящим с поглощением тепла, т.е. эндотермическим.

В таблице S°_{298} -величины энтропий веществ, ΔH°_{298} - изменение свободной энергии при образовании соединений из элементов.

Закон Гесса. Рассмотрим, например, реакцию образования углекислого газа:



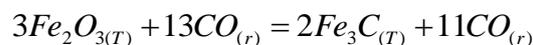
для которой (-395 кДж).

$$\Delta G^{\circ}_{298} = H^{\circ}_{CO_{2(r)}} - H^{\circ}_{C(r)} - H^{\circ}_{O_{2(r)}} = -94,6 \text{ ккал}$$

Так как энthalпии элементов в стандартном состоянии приняты равным нулю, то $\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta G^{\circ}_{298, CO_2}$ т.е энthalпия образования CO_2 составляет -94,6 ккал / 2 – моль (-395 кДж/2 моль). В соответствии с указанным выбором стандартного состояния величины ΔH°_{298} для элементов равны нулю. Большинство соединений образуется из элементов с выделением тепла (экзотермические реакции), т.е. с уменьшением энthalпии, и величины ΔH°_{298} отрицательны. Соединений, образующихся с поглощением тепла (эндотермических), существует очень мало, например NO, CO_2 , H_2 , Fe_3C и соответственно величины ΔH°_{298} положительны.

Изменение энthalпии, как функция состояния, при химических реакциях не зависит от пути реакции, т.е. от того, через какие стадии она совершается и какие при этом возникают

промежуточные вещества. Величины ΔH определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции. Это следствие из первого закона термодинамики было открыто опытным путём и носит название **Закона ГЕССА: тепловой эффект химической реакции не зависит от характера промежуточных продуктов и равен сумме тепловых эффектов промежуточных реакций**. Из сказанного следует, что изменения энтальпии при реакциях равно разности между суммой энтальпии образование продуктов реакции и суммой энтальпии образование исходных веществ. В качестве примера использование таблиц стандартных величин найдём изменение энтальпии при реакции:



$$\Delta H_{298}^{\circ}, \text{ реакции} = 2\Delta H_{298}^{\circ}, Fe_3C + 11\Delta H_{298}^{\circ}, Fe_3CO - 3\Delta H_{298}^{\circ}, Fe_2O_3 - 13\Delta H_{298}^{\circ}, CO = 2 \cdot 5,98 + 11(-94,6) - 3(-196,5) - 13(-26,42) = -90,6458 \text{ ккал } (-381 \text{ кДж}).$$

Уравнение Кирхгофа

В металлургии реакции происходят при высоких температурах, поэтому необходимо знать закон изменения ΔH с температурой. Этот закон определяется тем, что с изменением температуры в соответствии с величинами теплоёмкостей по-разному изменяются энтальпии исходных веществ и продуктов реакции и, следовательно, меняется разность этих энтальпии, т.е. ΔH . Так как

$$C_p = dH/dT, \text{ то для реакции } \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p, \text{ где } \Delta C_p = \sum C_{p(\text{прод})} - \sum C_{p(\text{исх.в-в})},$$

Это уравнение называется **Формулой Кирхгофа**, его интегрирование между температурами T_2 и T_1 даёт:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Таким образом, для нахождения ΔH при одной температуре необходимо знать эту величину при какой либо другой температуре и зависимости теплоёмкостей всех участвующих в реакции веществ от температуры.

2.3. Второй закон термодинамики и направление

химических реакций

Энтропия

Задачи практики требуют сведений о возможности протекания химических реакций, о полноте их завершения, т.е. о выходе продуктов. Такие задачи связаны с предсказанием направления процессов, и они не могут быть решены на основе закона термодинамики. Простейший пример: смесь – CO и CO₂ - находятся в одном сосуде и представляют собой изолированную систему. Возможно и самопроизвольное разделение этих газов? Так как внутренняя энергия системы в целом не изменяется, то этот процесс не противоречил бы первому закону термодинамики. Подобным же образом этот закон не позволяет предсказать направление реакции $\text{CaCO}_{3(\text{T})} = \text{CaO}_{(\text{T})} + \text{CO}_{2(\text{Г})}$ при тех или иных параметрах состояния (например p и T). Он ограничивается лишь утверждением, что слева направо реакция протекает с поглощением тепла, а в обратном направлении с его выделением (точно в таком же количестве).

При контакте двух твёрдых тел с разной температурой, тепло всегда переходит от более нагретого тела к менее нагретому. Однако с точки зрения первого закона термодинамики возможен и противоположный процесс, т.е. повышение температуры нагретого тела за счёт охлаждения менее нагретого, поскольку при этом соблюдается энергетический баланс.

Для предсказания направления физических и химических процессов необходим другой принцип – **второй закон термодинамики**. *Согласно этому закону невозможно перевести тепло от более холодного тела к более нагретому при отсутствии других изменений в обоих телах или окружающей среде, т.е. тепло само собой не переходит от холодного к нагретому.* Вторым законом термодинамики отражает односторонность всех протекающих процессов в природе. Такие процессы называются естественными или необратимыми и являются самопроизвольными. Они неуклонно приводят к конечному состоянию равновесия. Система в таком состоянии сама собой не может вернуться ни в одно из своих предыдущих состояний. После взрыва гремучей смеси образовавшаяся вода ни может без воздействия извне вновь превращается в смесь H₂ и O₂.

Природа всегда стремится к конечному состоянию системы. Второй закон термодинамики отражает универсальный характер этого явления. Его простейшая формулировка гласит, что *переход тепла от холодного тела к более тёплому не может происходить самопроизвольно.*

Для осуществления такого процесса необходимо затратить работу. Другая равносильная формулировка состоит в том, что *невозможно создать периодически действующую машину, которая производила бы работу за счёт охлаждения окружающей среды (вечный двигатель второго рода).*

Второй закон и необратимость естественных процессов являются следствием атомно-молекулярной природы вещества и хаотического, беспорядочного характера теплового движения частиц.

Рассмотрим в этой связи процессы смешения и разделения двух газов CO и CO₂, образующих смесь в замкнутом сосуде. Найдём вероятность полного разделения смеси, т.е. того, что молекулы первого газа соберутся в одной половине сосуда, а второго в другой половине. Примем для простоты, что сосуд содержит по 500 молекул обоих сортов. Для одной молекулы, например, CO, вероятность попасть в какую-либо из двух половин сосуда равна $\frac{1}{2}$.

Согласно теореме умножения вероятностей, вероятность того, что все 500 молекул CO попадут в одну и ту же половину сосуда, составляет $(\frac{1}{2})^{500}$.

Искомая вероятность определяется так же, как вероятность сложного события с помощью теоремы умножения и равна $(\frac{1}{2})^{500} \cdot (\frac{1}{2})^{500} = (\frac{1}{2})^{1000}$, т.е. ничтожно мала. Вероятность же разделения смеси моля CO и моля CO₂, где числа молекул каждого газа составляет $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро N_A), равна $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2^{N_A}}$ равна $\frac{1}{2}$)

т.е. неизмеримо мала и не отличается от нуля. Так как сумма вероятности событий в данной системе (разделения или смешения газов) равна единице, то вероятность смешения двух газов, ранее занимавших две разные половины сосуда, должна быть равна единице, т.е. газы обязательно смешиваются.

В термодинамике металлургических процессов рассматривается не математическая вероятность, а термодинамическая вероятность W , которая равна числу способов

осуществления данного состояния, т.е. равна числителю математической вероятности. Очевидно, знаменателем является общее число всех мыслимых состояний системы.

Как и величины U и H , W есть функция состояния. Если две системы, характеризуемые значениями W_1 и W_2 , образуют одну сложную систему, но согласно теореме умножения вероятностей

$$W_{1+2} = W_1 W_2 \quad (3.1)$$

так как каждому из W_1 способов осуществления первой системы отвечает, W_2 способов осуществляется второй.

Для характеристики состояния системы вводится энтропия S , определяемая уравнением:

$$S = k \ln W \quad (3.2)$$

Аддитивность S следует из того, что для сложной системы 1+2 она, согласно уравнению (3.1) равна:

$$S_{1+2} = k \ln W_{1+2} = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2$$

Постоянная в уравнение (3.2) вводится так, чтобы связать S с тепловыми характеристиками.

В основе соотношений, при помощи которых предсказывают направление процессов и рассчитывают равновесия химических реакций по теоретическим данным, является уравнение:

$$dS = \delta q / T \quad (3.3)$$

где δq - приращение тепла.

Найти изменения энтропии по этому уравнению можно лишь при условии, что процесс проводится обратимо. Так, при плавлении железа твёрдая и жидкая фазы находятся в равновесии, и температура остаётся постоянной. Поэтому для процесса плавления, $\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл} / T_{пл}$ где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta \theta_{пл}$ абсолютная температура плавления. Для железа $\Delta H_{пл} = 3600$ ккал/(г·атом), $\Delta \theta_{пл} = 1812$ К (1539⁰С), отсюда

$$\Delta S_{пл} = S_{(ж)} - S_{(т)} = 3600 : 1812 = 2 \text{ ккал}/(\text{г} \cdot \text{атом} \cdot \text{К}).$$

С увеличением температуры беспорядочность теплового движения атомов и молекул возрастает и, соответственно, увеличивается энергия. Вычислим, например увеличение энергии ΔS при нагревании железа от 25 до 760⁰С, если его атомная теплоёмкость передаётся уравнением $C_p = 4,18 + 5,92 \cdot 10^{-3} T$ ккал/(г·атом·К). Для нахождения ΔS надо проинтегрировать уравнение (3.3), т.е.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$

В нашем случае

$$\Delta S = S_{1033} - S_{298} = \int_{298}^{1033} \frac{4,18 + 5,92 \cdot 10^{-3} T}{T} dT = 4,18 \ln \frac{1033}{298} + 5,92 \cdot 10^{-3} (1033 - 298) = 9,55 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{атом} \cdot \text{К})$$

[40 Дж/(г·атом·К)].

2.4. Свободная энергия

Большинство металлургических процессов протекают не в замкнутых системах, а сопровождается теплообменом. В таких условиях энтропия уже не является критерием равновесия, следовательно, необходимо выбрать другую функцию. Такую функцию можно построить на основе понятия совершенной работы A . При постоянстве температуры работа представляет собой функцию состояния. Объединим для этого уравнения первого и второго начала термодинамики:

$$\delta q = dU + \delta A \text{ и } dS = \delta q/T, \text{ и}$$

получим следующее уравнение:

$$\delta A = TdS + dU \text{ или } \delta A = -d(U - TS) \quad (4.1)$$

Таким образом, работа при изотермическом обратимом процессе равно убыли новой функции состояния F , определяемой тождеством $F \equiv U - TS$, т.е.

$$\delta A = -dF \quad (4.2)$$

При необратимых процессах совершаемая работа всегда меньше максимальной. Это объясняется потерями энергии на трение, теплопроводность и т.п. Поэтому в таких случаях

$$\delta A < -dF \quad (4.3)$$

Изменение F как функции состояния не зависит от пути процесса. Функция F называется *свободной энергией Гельмгольца*. Подобно изменениям функций U , H и S , изменение F зависит лишь от параметров конечного и начального состояний.

В процессах, происходящих при постоянном объёме, отсутствует работа расширения ($\delta A = pdV = 0$). Поэтому из уравнений (4.2) и (4.3) следует, что $dF \leq 0$. Отсюда вытекает важный вывод, что при обратимых изотермических процессах при постоянном объёме свободная энергия не изменяется, а при обратимых она может только уменьшаться. Таким образом, мерой тенденции реакций к

самопроизвольному протеканию в неизолированных системах при V и T постоянных, является убывь функции F , а условием равновесия – её минимум.

В металлургии чаще процессы протекают не при постоянном объёме, а при постоянном давлении, при котором совершается работа $\delta A = pdV$. Из уравнения (4.2) и неравенства (4.3) следует

$$dF + pdV \leq 0.$$

Если давление постоянно, то p можно ввести под знак дифференциала, следовательно, для обратимых процессов $d(F + pV) = 0$, а для необратимых $d(F + pV) < 0$.

Таким образом, вводится новая функция состояния, определяемая тождеством $G \equiv F + pV$. Так как $U + pV = H$ и $U - TS$, то

$$G = U - TS + pV \text{ и } G = H - TS \quad (4.4)$$

Величина G называется свободной энергией при постоянном давлении, или свободной энергией Гиббса.

В системах при постоянных p и T самопроизвольно могут совершаться только процессы, сопровождающиеся уменьшением G , а условием равновесия является минимум этой функции, т.е. $\Delta G = 0$.

Чтобы использовать систему G для расчётов равновесий, найдём её выражение для идеального газа через параметры состояния p , T и V .

Из уравнения (4.4) следует, что $H = H_0 + \int_0^T C_p dT$, где H_0 – энтальпия вещества при абсолютном нуле. Подставляя это значение H и S из предыдущих уравнений, получим для моля идеального

$$\text{газа: } G = H_0 + \int_0^T C_p dT - C_p T \ln T + RT \ln p = G^0 + RT \ln p,$$

где $G = H_0 + \int_0^T C_p dT - C_p T \ln T$ – есть постоянная величина при $T = const$, имеющая смысл мольной свободной энергии газа при $p = 1 \text{ ат}$. Таким образом, давление определяет величину свободной энергии газа.

Для нахождения зависимости G от температуры продифференцируем уравнение $G = U - TS + pV$, получим $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$. Так как $TdS = \delta q = dU + pdV$, то

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.5)$$

Отсюда следует два уравнения:

$$(\partial G / \partial T)_p = -S \quad (4.6)$$

$$(dG / dp)_T = V \quad (4.7)$$

Подставляя значение S из уравнения (4.6) в уравнение (4.4) получим значение,

$$G = H + (\partial G / \partial T)_p \quad (4.8)$$

которое для металлургических процессов, принимает вид:

$$\Delta G = \Delta H + (\partial \Delta G / \partial T)_p \quad (4.9)$$

Это соотношение, передающее зависимость ΔG от температуры, называется уравнением Гиббса-Гельмгольца. Оно эквивалентно уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.10)$$

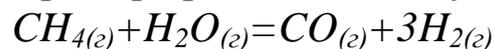
Интегрирование уравнения (4.9) приводит к формуле:

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + JT,$$

где J – константа интегрирования.

2.5. Химическое равновесие

Химические реакции не протекают до конца, т.е. до полного исчезновения исходных веществ. Они прекращаются при достижении системой состояния равновесия. При постоянных p и T это состояние определяется условием $\Delta G = 0$, т.е. равенством сумм функций G для исходных веществ и продуктов реакции. Рассмотрим в качестве примера реакцию между газами:



Пусть в исходной смеси некоторого произвольного состава парциальное давление участников этой реакции составляют $p_{CH_4}, p_{H_2O}, p_{CO}, p_{H_2}$. В какую сторону пойдёт реакция при температуре T ? Для ответа на этот вопрос найдём выражение для изменения функции G для реакции. В смеси идеальных газов поведения каждого из них не зависит от присутствия остальных, поэтому мольная свободная энергия определяется уравнением:

$$G = H_0 + \int_0^T C_p dT - C_p T \ln T + RT \ln p = G^0 + RT \ln p$$

Отсюда следует, что:

$$\begin{aligned} \Delta G = G_{CO} + 3G_{H_2} - G_{CH_4} - G_{H_2O} = G_{CO}^0 + RT \ln p_{CO} + 3G_{H_2}^0 + 3RT \ln p_{H_2} - \\ - G_{CH_4}^0 - RT \ln p_{CH_4} - G_{H_2O}^0 - RT \ln p_{H_2O} \end{aligned}$$

или собирая вместе величины $G^0 (\Delta G = G_{CO}^0 + 3G_{H_2}^0 - G_{CH_4}^0 - G_{H_2O}^0)$ и объединяя члены, включающие p , получим:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (5.1)$$

Допустим теперь, что в смеси прошла реакция и установилось равновесие, при котором парциальные давления приняли другие значения: $P_{CO}, P_{H_2}, P_{CH_4}, P_{H_2O}$, отличающиеся от первоначальных.

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, следовательно:

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{P'_{CO} \cdot (P'_{H_2})^3}{P'_{CH_4} \cdot P'_{H_2O}}.$$

Левая часть этого уравнения есть алгебраическая сумма постоянных величин G^0 , поэтому при постоянной температуре отношение $[P'_{CO} \cdot (P'_{H_2})^3] \div (P'_{CH_4} \cdot P'_{H_2O})$, стоящее в правой части уравнения, тоже постоянно. Оно называется *константой равновесия* K_p , т.е.

$$K_p = [P'_{CO} \cdot (P'_{H_2})^3] \div (P'_{CH_4} \cdot P'_{H_2O}).$$

Таким образом: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$
 (5.2)

При этом уравнение (5.1) принимает вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (5.3)$$

Заметим, что постоянство K_p , т.е. отношения концентраций продуктов реакции и исходных веществ при равновесии, отвечает формулировке закона действующих масс, которая гласит: *при равновесии отношения произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ есть величина постоянная при $T = const$.*

Подобно стандартным тепловым эффектам (ΔH_{298}^0) реакций образования соединений из элементов, соответствующие значения ΔG_{298}^0 соединений сводятся в таблицах стандартных величин. В этих таблицах приводят, кроме того, и абсолютные значения энтропий, как соединений, так и элементов.

Знания величин ΔG_{298}^0 (из таблиц) для реакций образования соединений из элементов позволяет вычислять ΔG_{298}^0 для сложных реакций. Приведём пример использования таблиц для реакции:
 $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$.

$$K_p = (P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}) : (P_{CH_4} \cdot P_{H_2O})$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298CO}^0 + 3\Delta G_{298H_2}^0 - \Delta G_{298CH_4}^0 - \Delta G_{298H_2O}^0 = -32,8 - (-12,1) - (-54,6) = 33,97 \text{ ккал} (142,6 \text{ кДж})$$

Согласно принятому стандартному состоянию для элементов $\Delta G_{298}^0 = 0$, поэтому $\Delta G_{298H_2}^0 = 0$. Таким образом, расчёт показывает, что окисление метана водяным паром невозможно при 298К. Видно, что константа равновесия ничтожно мала:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_{298}^0}{1,987 \cdot 298}\right) = 10^{-25}.$$

Возможна ли эта реакция при более высоких температурах? Оценим величину ΔG^0 , например при 1100К, при помощи уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Из таблицы находим, что $\Delta H_{298}^0 = -26,4 - 0 - (-17,9) - (-57,8) = 49,3 \text{ ккал} (206,2 \text{ кДж})$, а

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298CO}^0 + 3\Delta S_{298H_2}^0 - \Delta S_{298CH_4}^0 - \Delta S_{298H_2O}^0 = 47,3 + 3 \cdot 32,2 - 44,5 - 45,1 = 54,3 \text{ ккал} (228 \text{ Дж}), \text{ следовательно, при 1100К:}$$

$$\Delta G_{1100}^0 = 49271 - 1100 \cdot 54,3 = -10,49 \text{ ккал.}$$

Мы видим, что величина ΔG^0 изменила знак, а значения K достаточно велико:

$$K = e^{\frac{-10496}{1,987 \cdot 1100}} = e^{4,35} = 74$$

т.е. реакция возможно в прямом направлении, и в равновесной смеси должны преобладать продукты реакции.

Из уравнения $pV = nRT$ следует, что парциальное давление компонента i и его концентрация $C_i = \frac{n_i}{V}$ связаны соотношением $p_i = C_i RT$. Поэтому константу равновесия можно также выразить и через концентрации. Величина константы равновесия характеризует отношение парциальных давлений или концентраций веществ в равновесной смеси. Если в такую смесь ввести дополнительное количество того или иного компонента реакции, таким образом, сначала равновесие нарушается, а затем вновь устанавливается так, чтобы отношения парциальных давлений приняло прежнее значение, равное K_p . При этом, однако, абсолютное значение величин $p_i(C_i)$ изменяется. Вообще состав равновесной смеси зависит от концентраций веществ перед реакцией. Поэтому для расчёта выхода реакции и состава смеси при равновесии, кроме величины K_p , необходимо знать и состав исходной смеси. Найдём выход (*выход – это мольная доля продукта в равновесной смеси*) рассматриваемой реакции

окисления метана по окиси углерода. Пусть исходная смесь состоит из 1 моля CH_4 и 1 моля H_2O при общем давлении P_0 . Обозначим через x число молей образовавшейся CO . Тогда при равновесии число молей CH_4 составим $(1-x)$, H_2O — $(1-x)$, CO — x , H_2 — $3x$. Общее число молей в смеси: $(1-x) + (1-x) + x + 3 = 2 + 2x$.

Согласно закону Дальтона в смеси идеальных газов парциальное давление газа i $P_i = P_0 \cdot N_i$, где N_i — мольная доля, т.е. отношение числа молей газа i к сумме молей всех газов (в том числе и i). Отсюда следует, что:

$$P_{CH_4} = P_0 \frac{1-x}{2+2x}, \quad P_{H_2O} = P_0 \frac{1-x}{2+2x}, \quad P_{CO} = P_0 \frac{x}{2+2x}, \quad P_{H_2} = P_0 \frac{3x}{2+2x}$$

Подставим эти величины в выражение для K_p :

$$K_p = \frac{\left(P_0 \frac{3x}{2+2x}\right)^3 \cdot P_0 \frac{x}{2+2x}}{P_0 \frac{1-x}{2+2x} \cdot P_0 \frac{1-x}{2+2x}} = P_0^2 \frac{27x^4}{4(1-x)^2} = 74$$

Полученное уравнение позволяет вычислить x , величина которого при $P_0 = 1 \text{ ат}$ близка к 0,87. Таким образом, мольная доля метана в равновесной смеси составляет: $N_{CH_4} = (1 - 0,87) / (2 + 2 \cdot 0,87) = 0,035$, т.е. в ней остаётся около 3,5% непрореагировавшего метана. Мольная доля H_2O , CO и H_2 составляют соответственно 0,35, 0,23 и 0,70. Таким образом, выход CO составляет 0,23.

2.6. Зависимость константы равновесия от температуры

Эту зависимость можно найти, дифференцируя уравнение $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ по температуре ($d\Delta G^0 / dT = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$) и подставляя результат в уравнение Гиббса-Гельмгольца ($\Delta G^0 = \Delta H^0 + T d\Delta G^0 / dT$): $-RT \ln K_p = \Delta H^0 - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$, откуда

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (6.1)$$

Полученное соотношение, называемое изобарой Вант-Гоффа, показывает, что изменение константы равновесия с температурой определяется знаком и величиной теплового эффекта реакции ΔH^0 . Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, следовательно, производная $\frac{d \ln K_p}{dT}$ отрицательна, соответственно величина K_p уменьшается с ростом температуры. В случае же эндотермических

реакций ($\Delta H > 0$) K_p с увеличением температуры повышается. При качественном рассмотрении равновесий часто пользуются **принципом Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникают процессы, стремящиеся уменьшить результат этого воздействия.

Так, при образовании H_2O по реакции $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$ выделяется тепло (при диссоциации оно поглощается). Очевидно, что при нагревании смеси единственным процессом, способным понизить температуру, является диссоциация H_2O , сопровождающаяся поглощением тепла. Естественно, что при этом равновесие смещается в сторону исходных веществ. В случае реакций, идущих с поглощением тепла, повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону продуктов реакции.

Другим примером может служить влияние давления на реакцию $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$. При повышении внешнего давления в смеси развивается процесс, приводящий к уменьшению общего числа молекул, т.е. к образованию NH_3 . Это в свою очередь уменьшает влияние внешнего давления.

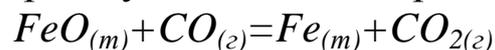
Для нахождения количественной зависимости K_p от температуры следует проинтегрировать уравнение (6.1)

$$\ln K_p = -\Delta H^0 / RT + J \quad (6.2)$$

где J – постоянная интегрирования. Переходя к десятичным логарифмам и учитывая, что $R = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, получим:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + J = -\frac{\Delta H^0}{4,575} \cdot \frac{1}{T} + J \quad (6.3)$$

Таким образом, логарифм константы равновесия есть линейная функция обратной абсолютной температуры. Для построения такой зависимости необходимо знать K_p при нескольких температурах, или, по крайней мере, при двух. Рис. 6.1 на примере реакции



иллюстрирует зависимость $\lg P_{CO_2} / P_{CO}$, т.е. $\lg K_p$ от $1/T$. Тангенс угла наклона прямой линии α в таких координатах равен $-\Delta H^0 / 4,575$ и, следовательно, по его величине может быть вычислен тепловой эффект реакции.

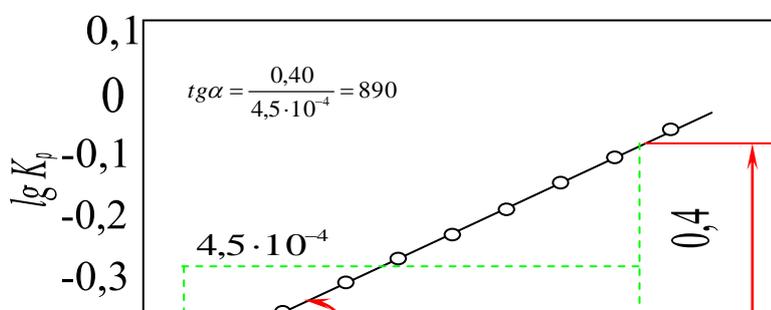


Рис. 6.1. Зависимость логарифма константы равновесия от обратной абсолютной температуры.

Из рис. 6.1. видно, что $\operatorname{tg} \alpha = 0,40 : 4,5 \cdot 10^{-4} = 890$, следовательно, в данном интервале $\Delta H^0 = -4,575 \cdot 890 = -4000 \text{ кал} (16,8 \text{ кДж})$. Пусть K_p известна только при двух температурах T_2 и T_1 , тогда из уравнения (6.3) следует:

$$\operatorname{lg} \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} = \frac{\Delta H^0 (T_2 - T_1)}{4,575 \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (6.4)$$

Для реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ при высоких температурах $\Delta H^0 = -7300 \text{ кал} (30,7 \text{ кДж})$, а величина $K_p = 15,24$ при 600 К . Эти данные при помощи уравнения (6.4) позволяют вычислить K_p при другой температуре, например при 1000 К :

$$\operatorname{lg} K_{p1000} = \operatorname{lg} 15,24 + \frac{-7300(1000 - 600)}{4,575 \cdot 1000 \cdot 600}$$

$$K_{p1000} = 1,33$$

Описанное приближение отвечает независимости изменения энтропии реакции от температуры.

2.7. Третий закон термодинамики

Из первого и второго законов термодинамики вытекают соотношения, которые в принципе позволяют вычислять характеристики равновесий при химических реакциях. Однако осуществление таких вычислений требует знания некоторых экспериментальных данных: *изменения энтальпии реакции при определённой температуре, например, 298 К, теплоёмкостей участников реакции в зависимости от температуры, константы равновесия (или свободной энергии) также при определённой температуре. Энтальпия и теплоёмкости называется*

термическими величинами. Их измерения относительно просты и осуществляются с помощью калориметров. Значительно более трудными является определение констант равновесия, особенно для высокотемпературных металлургических реакций. Между тем развитие металлургии в XX веке потребовало разработки способов расчёта равновесий. Поэтому было важно найти методы расчётов, основанных лишь на экспериментальных данных о термических величинах. Решение задачи стало возможным в результате открытия нового принципа – **третьего закона термодинамики.**

Основное уравнение для определения энтропии $ds = dq/T$ является дифференциальными, следовательно, в выражении энтропии входит постоянная интегрирования. Это означает невозможность определения абсолютного значения энтропии веществ на основании первого и второго законов термодинамики.

Такая неопределённость содержится и в уравнениях для ΔG^0 : $\Delta G = \Delta H + T(d\Delta G/dT)_p$, интегрирование которого приводит к соотношению, содержащему константу интегрирования γ :

$$\Delta G^0 = -T \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT + \gamma T \quad (7.1)$$

Так как $\Delta G^0 = -RT \ln k_p$, то

$$\ln k_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT - \frac{1}{T} \quad (7.2)$$

Невозможность определения абсолютной величины энтропии не позволяет найти ΔG^0 из уравнения $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Таким образом, численные значения k_p и ΔG^0 не могут быть найдены, даже если известны величины ΔH^0 и C_p , позволяющие выразить температурную зависимость ΔH^0 согласно уравнения

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int -\Delta C_p dT.$$

Решение может быть найдено исходя из существования какого-либо свойства, общего для всех тел.

Действительно, опыт показывает, что такое свойство существует. При достижении достаточно низких температур исчезает зависимость свойств тел (объём, энергия и др.) от температуры, т.е. термические коэффициенты стремления к нулю. В этом случае свойства тел не зависят от температуры, а тела находятся в состоянии, называемые вырожденным. Температура, при которых наступает вырождение, различны для различных веществ. Для свинца – легкоплавкого, мягкого металла – это

температура очень низка (близка к абсолютному нулю). Для алмаза это состояние достигается при существовании более высокой температуры (около 90 К), следовательно, при любой более низкой температуре свойства алмаза сохраняют постоянные значения, т.е. не зависят от температуры. Если, например, привести алмаз, имеющий температуру 10 К, в соприкосновении с газом при 80 К, то энергия алмаза не будет увеличиваться. Это противоречит классической механике, поскольку столкновение молекул газа с атомами углерода, находящиеся в узлах кристаллической решётки алмаза, не приводит к передаче энергии.

Объяснение такого явления даёт лишь квантовая механика, согласно которой при периодическом движении микрочастиц их энергия не может изменяться непрерывно, а только строго определёнными, отдельными порциями – **квантами**. *Например, электроны в атомах при спускании или поглощении излучения совершают перескоки только между определёнными, дискретными энергетическими уровнями.*

Колеблущаяся около узла кристаллической решётки частица (атом, ион, молекула) - **осциллятор** – также может находиться лишь на определённых энергетических уровнях, разница между которыми составляет $h\nu$, где h - *постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{34}$ Дж·с*, а ν - *частота колебания*. Величина ν при подобных тепловых колебаниях определяется упругой постоянной и массой частицы.

При достаточно низких температурах средняя энергия теплового движения частиц сравнима с величинами $h\nu$, то она недостаточна для перевода частиц кристалла на более высокие энергетические уровни, и передачи энергии не происходит. Если бы частицы твёрдого тела подчинялись законам классической механики, то их энергия могла бы изменяться непрерывно, описание явления вырождения обусловлена квантовыми законами.

Алмаз отличается большой величиной упругой постоянной и малой массой атомов. Поэтому частота колебаний и, следовательно, расстояние между энергетическими уровнями велики. Это приводит к тому, что алмаз переходит в вырожденное состояние при более высокой температуре, чем другие тела.

Тепловые колебания тяжёлых атомов свинца, наоборот, характеризуется малыми величинами ν , и этот металл достигает

вырожденного состояния лишь при 2 К. Явление вырождения является общим для всех тел. Это позволяет считать, что существует также общий принцип, который даёт возможность определить константу интегрирования в уравнениях

$$\Delta G^0 = -T \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT + YT \quad \ln k_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT - \frac{1}{T}$$

Таким принципом является третий закон термодинамики.

Из сказанного следует, что при низких температурах термодинамические функции перестают зависеть от температуры. В частности, это означает, что производная функции, выражаемая уравнением $(dG/dT)_p = -S$, обращается в нуль при приближении к абсолютному нулю. Следовательно, и $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Это является формулировкой третьего закона термодинамики: **Энтропия индивидуальных кристаллических тел стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю.** Таким образом, устраняется неопределённость в уравнении для энтропии (поскольку $S_0^0 = 0$), что позволяет находить абсолютную величину S по уравнению

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d \ln T \quad (7.3)$$

И известной зависимости C_p от T до температур, близких к абсолютному нулю.

2.8. Метод абсолютных энтропий

Этот метод является основным методом при расчётах равновесий по третьему закону термодинамики. С его помощью константа равновесия химической реакции и, следовательно, её выход вычисляются из следующих уравнений:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad \text{и} \quad \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S^0 \quad (8.1)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению изменений энтропии и энтальпии при реакции $(\Delta H_T^0 \text{ и } \Delta S_T^0)$ при данной температуре. Решение первой части задачи требует знания ΔH_T^0 при одной какой-либо температуре и температурной зависимости разности теплоёмкости продуктов реакции и исходных веществ (ΔC_p) . Это позволяет найти постоянную ΔH_0^0 в уравнении:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (8.2)$$

Для решения второй части задачи необходимо знать абсолютные величины энтропий компонентов реакции. Так, для реакции $C_{\text{графит}} + 2H_{2(g)} = CH_{4(m)}$:

$$\Delta S_T^0 = S_{CH_4}^0 - 2S_{H_2}^0 - S_{\text{графит}}^0 \quad (8.3)$$

Следовательно, для определения ΔS_T^0 нужны данные о величинах энтропии CH_4 , H_2 и *графита*. Значение третьего закона термодинамики состоит в том, что он открыл возможность определения абсолютных величин энтропии веществ. Это осуществляется при помощи уравнения:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d \ln T \quad (8.4)$$

и экспериментальных данных о теплоёмкостях компонентов, измеренных вплоть до температур, близких к 0^0K . Интегрирование уравнения $S = \int_0^T C_p d \ln T$ и вычисление S_T^0 обычно проводится графически. С этой целью строят график зависимости $C_p - \ln T$, как это показано схематически на рис. 8.1.

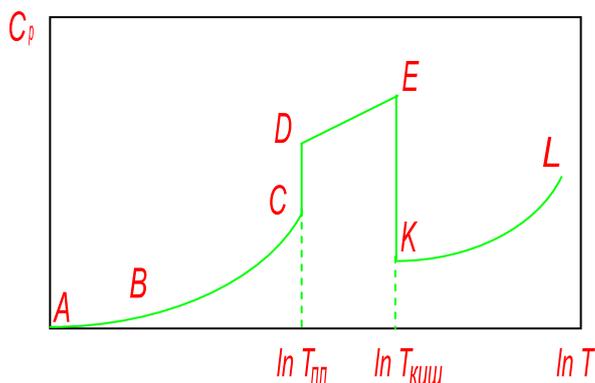


Рис.8.1. Графическое определение энтропии.

Отрезок BC представляет экспериментальные теплоёмкости вещества в твёрдом состоянии. Точка B соответствует самой низкой температуре, при которой для данного вещества можно надёжно определить теплоёмкость (обычно $10-15 K$). При более низких температурах, приближающихся к 0^0K (отрезок AB), теплоёмкость пропорциональна T^3 . Площадь, ограниченная кривой ABC , осью $\ln T$ и ординатой, соответствующей температуре $T_{пл}$, даёт величину энтропии твёрдого тела. Точка C соответствует температуре плавления.

При плавлении поглощается тепло $\Delta H_{i\ddot{e}}$, и энтропия тела возрастает на величину $\Delta S_{i\ddot{e}} = \Delta H_{i\ddot{e}} / T_{i\ddot{e}}$. При плавлении также резко увеличивается теплоёмкость. Дальнейший ход теплоёмкости жидкости описывается кривой DE , где E – точка кипения ($T_{\text{кип}}$). Площадь под кривой DE между ординатами, восстановленных из точек $\ln T_{\text{пл}}$ и $\ln T_{\text{кип}}$, равна возрастанию энтропии жидкости при повышении её температуры в этих пределах. Кипение сопровождается поглощением тепла $\Delta H_{\ddot{e}i}$, и энтропия увеличивается на $\Delta S_{\ddot{e}i} = \Delta H_{\ddot{e}i} / T_{\ddot{e}i}$. Выше $T_{\text{кип}}$ (точка K) теплоёмкость подаёт до величины, соответствующей теплоёмкости газа. Дальнейшее возрастание энтропии газа определяется величиной площади, лежащей под кривой KL .

Примером применения третьего закона термодинамики может служить расчёт равновесия реакции образования метана из элементов:



для которой $\Delta H_{873}^0 = -21,045 \text{ ккал} (88,3 \text{ кДж})$, абсолютные энтропии CH_4 , H_2 и *графита* при $873K$ составляют $56, (23705)$, $38,9 (163,2)$ и $4,8 \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot K)$ [$20,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$] соответственно. Отсюда:

$$\Delta S_{873}^0 = 56,6 - (38,9 \cdot 2) - 4,8 = -26 \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot K) [108 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)]$$

$$\Delta G_{873}^0 = -21045 - 873(-26) = 1653 \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot K) [6940 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)]$$

и наконец $\Delta G_{873}^0 = -RT \ln K_p = 1653 = -4,575 \cdot 873 \lg K_p$; откуда

$$K_p = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} = 0,39$$

Развитие новых металлургических процессов, повышение используемых температур (плазменные печи, космическая и солнечная энергии, использование технического кислорода, нанотехнологии) и давлений привело к необходимости существенного увеличения объёма термодинамических расчётов. В связи с этим широко применяются табулирование накапливаемых термодинамических данных, которые приводятся в виде особых функций и упрощают расчёты. Одной из полезных функций является так называемая **функция свободной энергии Φ** , или приведённый изобарный потенциал, определяемая тождеством:

$$\Phi \equiv (G - H_0^0) / T \quad (8.5)$$

Функция Φ имеет определённое значение для каждого вещества и температуры. В таблицах эти значения приводятся в

широком интервале температур, обычно от 298 до 3000К. Поясним смысл функции Φ и способ её вычисления. Если из обеих частей уравнения Гиббса-Гельмгольца ($G = H - T \frac{dG}{dT}$), представленного в виде $d(G/T) = H^0 d(1/T)$ вычесть тождество $d(H_0^0/T) = H_0^0 d(1/T)$, то получим соотношение: $d\hat{O} = d\left[\frac{(G - H_0^0)}{T}\right] = H^0 - H_0^0 d(1/T)$ (8.6)

где H^0 – энтальпия данного вещества при некоторой температуре T , а H_0^0 - его энтальпия при абсолютном нуле.

Интегрирование этого уравнения от 0 К до температуры T приводит выражение

$$\hat{O}_T = \frac{G_T - H_0^0}{T} - \left(\frac{G - H_0^0}{T} \right)_{T \rightarrow 0} = \int_0^T (H_T^0 - H_0^0) d(1/T)$$

(8.7)

Преобразование этого выражения даёт значение для \hat{O}_δ в виде двойного интеграла:

$$\hat{O}_\delta = \int_0^T \int_0^T C_p dT d(1/T)$$

(8.8)

При химических реакциях изменение функции \hat{O}_δ так же, как и других термодинамических функций состояния, определяется разностью соответствующих величин для суммы продуктов и исходных веществ, т.е. $\Delta\hat{O}_T = \sum \hat{O}_{\text{ид}} - \sum \hat{O}_{\text{энт.в.}}$.

$$\text{Следовательно: } \Delta\hat{O}_\delta = \frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_0^0}{T} = \int (\Delta H_T^0 - \Delta H_0^0) d\left(\frac{1}{T}\right) = \int_0^T \int_0^T \Delta C_p dT d(1/T),$$

где ΔH_T^0 - изменение энтальпии при реакции для температуры T , а ΔH_0^0 - энтальпия той же реакции при абсолютном нуле.

Из определения $\Delta\Phi_T$ и уравнения $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ следует, что

$$\ln K_p = -\frac{\Delta\hat{O}_\delta}{R} - \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad \text{или перехода к десятичным логарифмам:}$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta\hat{O}_T}{4,575} - \frac{\Delta H_0^0}{4,575T}.$$

Глава III. Основные свойства жидкостей металлургических систем

3.1. Основные свойства жидкостей используемых в металлургических процессах

Все металлургические процессы протекают с использованием жидкого состояния вещества. Получить какой-либо металл в чистом виде без перевода вещества в жидкое состояние практически невозможно. В пирометаллургических процессах это расплава, в гидрOMETаллургических процессах же это растворы. По этой причине можно с уверенностью сказать, что свойства расплавов и растворов играют исключительно важную роль во всех технологических процессах получения металлов и сплавов. Эта роль будет усиливаться при развитии нанотехнологической, т.к. наносить такой слой наиболее эффективно из расплавов или растворов.

Одним из основных свойств жидкостей является его поверхностное натяжение.

Молекулы внутренних слоев жидкости окружены соседними молекулами, поэтому силы притяжения, действующие на данную молекулу с разных сторон, взаимно уравниваются. В поверхностном слое действуют силы притяжения со стороны молекул нижних слоев, поэтому молекулы поверхностного слоя как бы втягиваются внутрь жидкости.

Для увеличения поверхности жидкости требуется затратить некоторую работу. Величина работы, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 см^2 , является мерой поверхностной энергии и называется поверхностным натяжением, выражается в миллидисоциях на квадратный метр- мДж/м^2 (эрг/см^2 или дин/см).

Одни вещества хорошо смачиваются жидкостями, другие плохо или совсем не смачиваются. Так, чистое стекло хорошо смачивается водой, ртуть смачивает некоторые вещества, например золото и цинк.

Под действием сил поверхностного натяжения горизонтальная поверхность жидкости искривляется около стенок сосуда, образуя вогнутый или выпуклый мениск.

Всякая изогнутая поверхностная пленка оказывает на жидкость добавочные давления по сравнению с тем, которое испытывает жидкость с плоской поверхностной пленкой. При выпуклой поверхности это добавочные давления положительные, при вогнутой – отрицательные.

Если в сосуд с водой опустить несколько узких стеклянных трубок различного диаметра, то вода поднимется по трубкам вверх и уровень воды в них будет выше, чем в сосуде. Чем меньше диаметр трубки, тем выше поднимется в ней вода. В этом случае трубка смачивается водой, причем образуется вогнутый мениск и действует добавочное отрицательное давление.

Заменим воду в сосуде ртутью и опустим в нее те же трубки. Уровень ртути в трубках будет ниже, чем в сосуде. Чем меньше диаметр стеклянной трубки, тем ниже уровень смачивает стенки трубки, образуется выпуклый мениск и действует добавочные положительные давления.

Одним из основных свойств жидкостей, в том числе расплавленных металлов и шлаков, является вязкость или текучесть. Если шлаки не обладают достаточной текучестью, то нормальная работа металлургических агрегатов нарушается. Режим разлива определяется вязкостью металла.

Вязкость жидкостей, или внутреннее трение характеризуется силой, которую необходимо переложить, чтобы сдвинуть один слой жидкости относительно другого. Вязкость тесно связана со структурой жидкости и определяется силами взаимодействия ионов, атомов и молекул. Размерность динамической вязкости в системе единиц СИ *Па * С. Разлагают динамическую η и кинематическую ν вязкости. Между ними существует следующая зависимость

$$\nu = \eta/\rho$$

где ρ - плотность жидкости.

Размерность кинематической вязкости в системе единиц СИ* $\text{м}^2/\text{с}$.

В системе единиц СГС за единицу вязкости принимается пуаз (П), а единица кинематической вязкости - стокс (СТ) равна $1 \text{ см}^2/\text{с}$.

Чтобы вязкость, выражению в единицах различных систем размерностей, пересчитать в единицы СИ, необходимо соотвествующаяся знания вязкости умножим на следующие переводные множители:

$$\text{СП} = 10^{-3} \text{ н.с}/\text{м}^2 = 10^{-3} \text{ Па.С}$$

$$\text{П} = 0,1 \text{ Н.С}/\text{м}^2 = 0,1 \text{ Па.С}$$

Таблица 3.1.

Жидкость	Температура 0С	Вязкость Па .с х 10	Жидкость	Температура 0С	Вязкость Па .с х 10
Вода	25	0,0089	Сталь	1600	0,05
Глицерин	25	5,0	Чугун	1425	0,07
Кастор.мас ла	25	6,21	Домен. Шлак	1800	0,2-0,5
Медь	1189	0,0329	Мартено в. шлак	1600	0,3-0,5
Олово	301	0,0168			

Данные о вязкости железоуглеродистых расплавов немногочисленны

3.2. Растворы в металлургических системах

Образование растворов сопровождается уменьшением свободной энергии и является самопроизвольным процессом. Это существенно изменяет условия протекания химических реакций в растворах по сравнению с реакциями между чистыми веществами. Например, при растворении FeO в жидком железе свободная энергия системы уменьшается, и поэтому восстановление расплава происходит труднее, чем чистой закиси железа. Это затрудняет очистки стали от кислорода – раскисление.

Большинство металлургических процессов совершается с участием растворов. Расплавленные сталь и чугун представляет собой растворы углерода и других элементов в железе, а жидкие шлаки – растворы оксидов. Водные растворы используются при извлечении цветных металлов из руд, при электролизе и рафинировании.

Раствором называется однородная, состоящая из нескольких веществ система, состав которой может в известных пределах непрерывно изменяться. Химические соединения также однородны, но их состав нельзя непрерывно изменять, так как они подчиняются закону кратных отношений. Частицы компонентов раствора взаимодействует между собой. Природа такого взаимодействия весьма разнообразна. В растворе двух сниженных инертных газов *Ne* и *Ar* оно имеет физический характер. В водных же растворах серной кислоты, образующихся с большим выделением тепла, взаимодействие является химическим. Обычно природа взаимодействия в реальных растворах определяется как химическими, так и физическими факторами. Поведение вещества в растворе отличается от его поведения в чистом состоянии, оно как бы теряет свою индивидуальность. Из-за взаимодействия между молекулами (атомами, ионами) разных компонентов раствора трудно характеризовать термодинамические свойства каждого из них в отдельности. Например, нельзя определить объём, который занимает в растворе тот или иной компонент, но можно изменить объём всего раствора. Поэтому целесообразно относить такие свойства к раствору как целому. Вместе с тем необходимо знать и вклады, которые вносят отдельные компоненты в свойства раствора, которые называются парциальными мольными.

Растворы, прежде всего характеризуются составом, определяемым концентрациями его компонентов. Наиболее удобно выражать концентрацию в мольных долях. Мольной долей компонента i - N_i называется отношение числа его молекул n_i к сумме молекул \sum_n всех компонентов раствора, включая n_i , т.е.

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_n}$$
Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице.

В металлургии часто выражают концентрацию в процентах по массе и обозначают её для металлических растворов квадратными скобками, а для шлаковых круглыми. Например, [С] или [О]- это

концентрация углерода или кислорода в металле, а (FeO) или (SiO_2)- концентрация оксидов в шламе. Концентрацию обозначают также C_i . В водных растворах её обычно определяют как число молей компонента в литре раствора. Часто используют моляльность- число молей компонента в 1000 г растворителя.

Модем раствора называется такое его количество, в котором числа молей компонентов равны их мольным долям. Например, моль раствора углерода в жидком железе при концентрациях $N_i=0,05$ и $N_{Fe}=0,95$ содержит 0,05 моля углерода и 0,95 моля железа.

Учитывая атомные массы углерода и железа (12,00 и 55,85), находим, что масса моля такого раствора равна $12,00 \cdot 0,05 + 55,85 \cdot 0,95 = 53,6575$ г.

В случае, если при образовании раствора соблюдается аддитивность какого-либо свойства q , то, например, для бинарного раствора, содержащего n_1 и n_2 молей компонентов 1 и 2, $q = q_1^0 n_1 + q_2^0 n_2$ где q_1^0, q_2^0 - мольные свойства компонентов в чистом состоянии. Соответственно для одного моля раствора $q_m = q_1^0 N_1 + q_2^0 N_2$. В этом случае $\Delta q = 0$.

Цель термодинамической теории растворов состоит в том, чтобы связать их различные свойства и предсказывать поведение растворов на основании данных о свойствах составляющих их веществ.

В металлургии часто имеют дело с двумя типами растворов: разбавленные и совершенные. Между концентрациями компонентов в разбавленных растворах и их свойствами существует простая связь.

Одним из важных законов разбавленных растворов является закон Генри. Он связывает парциальное давление компонента в газе над раствором p с его концентрацией в этом растворе C . При постоянной температуре отношения C/p есть постоянная величина, которую обозначают буквой z (постоянная Генри).

Закон Генри выражается уравнением отношения $C_i / p_i = z_i$ (9.1) в разбавленном растворе частицы растворённого вещества взаимодействуют только окружающими их частицами растворителя.

Закон Генри позволяет найти выражения для давления пара растворения p_1 в зависимости от его концентрации. Выражая

концентрацию растворённого вещества только в мольных долях и легализуя уравнение (9.1), найдём, что $\ln N = \ln Z + \ln P$

$$\text{Отсюда } P_1 = P_1^0 N_1$$

Этот закон выражает закон Рауля: давление пара растворителя над разбавленным раствором равно давлению пара чистого растворителя (P_1^0), умноженному на его мольную долю.

Часто концентрацию выражают числом молей растворённого вещества m в 1000 г растворителя (моляльность). В разбавленных растворах $m \ll \frac{1000}{M_1}$, где M_1 - молекулярная масса растворителя.

В металлургии часто используются концентрированные растворы (силовы, штейны, шламы). Для физического понимания их свойств сначала рассмотрим идеализированный раствор, образованный близкими на природе веществами, например, Fe+Ni, FeO и MnO и др. Такие растворы называются совершенными.

Так как свойства компонентов близки, взаимодействие их частиц между собой в растворе не отличается от взаимодействия в чистом состоянии. Поэтому образование совершенных растворов происходит без изменения объёма и энтальпии ($\Delta V=0$ и $\Delta H=0$). Таким образом, в соответствии с уравнением $\Delta G = \Delta k - T \Delta S$, $\Delta G = -T \Delta S$, т.е. образование совершенного раствора определяется только возрастанием энтропии ΔS , обусловленными увеличением числа состояний из-за возможностей объёма местами между частицами различных компонентов. Количественное рассмотрение, основанное на теории вероятности, приводит к следующему уравнению для ΔS при образовании бинарного, совершенного раствора:

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

Из него вытекают выражения для химических потенциалов компонентов 1 и 2:

$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1$ и $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2$. Вообще для любого компонента совершенного раствора

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$$

3.3. Термодинамическая активность

Равновесия при реакции с участием реальных растворов не описывается законом действующих масс. Константа равновесия,

выражаемая через концентрации, не является постоянной величиной. Это обусловлено сложным характером взаимодействия между частицами различных компонентов, вследствие которого концентрация не определяет однозначно химический потенциал компонента, как в современных и разбавленных растворах. В связи с этим была введена новая функция – термодинамическая активность a , которая определяется опытным путём. Подстановка, a вместо концентрации в константу равновесия делает з. д. м. справедливым для реальных растворов. Заменяв концентрацию компонента C : на активность a_i , можно выразить химический потенциал уравнением.

$$\mu_i = \mu_i^{CT} + RT \ln a_i$$

где $\mu_i^{\text{н}0}$ - химический потенциал в некотором определённом состоянии, называемым стандартным. Такое определение a_i позволяет сохранить форму термодинамических соотношений, которые использовались для идеализированных растворов. Действительно, уравнение выше подобно уравнениям:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C - RT \ln Z_1 \quad \text{И} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$$

Из уравнения следует, что при $a_i=1$ и $\mu_i = \mu_i^{CT}$, т. е. в стандартном состоянии, активность равна единице.

В расчётах используют два различных способа выбора стандартного состояния.

Для растворов, близких к современным, в качестве, такого целесообразно принять чистые компоненты в том же агрегатном состоянии, что и раствор, т. е. $\mu_i^0 = \mu_i^{CT}$. В этом случае из сопоставления выше указанных уравнений. Видно, что в современных растворах $a_i = N_i$. В металлургических расчётах часто в качестве стандартного состояния выбирают однопроцентный раствор того или иного компонента в металле или шлаке.

Поясним физический смысл понятия активности. Пусть компонент находится в растворе определённой концентрации и в газовой фазе над ним. При равновесии $\mu_{i(\delta-\delta)} = \mu_{i(r)} = \mu_{i(r)}^0 + RT \ln \delta_i$. В растворе другой концентрации, принятом за стандартное состояние, очевидно, что $\mu_{i(\delta-\delta)}^{CT} = \mu_{i(r)}^0 + RT \ln \delta_i^{CT}$. Вычитая из первого уравнения второе, находим:

$$\mu_{i(\delta-\delta)} = \mu_{i(p-p)}^{CT} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{CT}}$$

Сопоставление этого результата с уравнением приводит к следующему выражению для определения активности: $a_i = \frac{P_i}{P_i^{CT}}$.

т. е. активность компонента в растворе равно отношению его парциального давления в газовой фазе над раствором к его парциальному давлению в стандартном состоянии. Так как P_i^{CT} постоянна, то активность пропорциональна P_i .

Отклонения от законов идеальных растворов выражаются через коэффициенты активности γ_i :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$$

В металлургических реакциях участвуют растворы, не являющиеся идеальными, поэтому для расчёта равновесий необходимо использовать активности.

Существует ряд экспериментальных способов определения активности.

Изменение давления пара.

Этот способ непосредственно вытекает из определения активности в соответствии с уравнением : $a_i = \frac{P_i}{P_i^{CT}}$. В металлургических системах давление паров компонентов очень малы. Например, при 110^0 С давление пара железа равно приблизительно $[10^{-5}$ мм* рт.ст. ($1,33$ Н/м²)] . Поэтому их определяют главным образом путём измерения скорости испарения в вакууме, которая пропорциональна P_i .

Таким способом измерили парциальное давление хрома над твёрдыми сплавами С - С_г при 1667 К. В качестве стандартного было выбрано состояние чистого хрома, давление пара которого при 1667 К $P_i^{CT} = 8,06 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. ($1,06$ Н/м²). Давление пара хрома над твёрдым раствором с $N_{cr} = 0,213$ равно $P_{cr} = 2,32 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. ($0,307$ Н/м²) и $\gamma_{cr} = 0,29 / 0,213 = 1,36$. Таким образом, $\gamma_{cr} > 1$, т. е. раствор характеризуется положительными отклонениями от закона Рауля и в нём должна проявляться тенденция к расслаиванию.

Изучение химических равновесий

Давление паров растворённых веществ над разбавленными растворами очень малы и трудно измеримы. Поэтому

целесообразно изучать реакции, в которых данный компонент образует газообразный продукт. Например, для определения активности кислорода в жидком железе следует изучать реакцию $[O] + H_{2(g)} = H_2O_{(g)}$, для которой $K_a = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot a_0}$. Отсюда, зная $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, можно найти a_0 .

Раствор кислорода является разбавленным и $a_0 = [O]$. Поэтому величину K_a можно найти, определяя P_{H_2O} , P_{H_2} и $[O]$.

Изучение распределения компонента между двумя фазами.

Если активность компонента в одной фазе $a_{i(1)}$ известна как функция концентрации, то его активность в другой фазе может быть найдена по величине $L_i = a_{i(1)} / a_{i(2)}$. Эту величину находим из экспериментальных данных о $L_i = \frac{a_{i(1)}}{C_{i(2)}}$ при разных концентрациях $C_{i(2)}$, которые экстраполируют на $C_{i(2)} = 0$, где $C_{i(2)} = a_{i(2)}$.

Изучение растворимости.

Когда из раствора выделяется чистый компонент, его активность равна единице, и соответственно коэффициент активности определяется из уравнения: $a_i = \gamma_i N_i$ где N_i – растворимость, выраженная в мольных долях.

Определение активности компонента по известной активности другого.

Для бинарного раствора такое определение проводится при помощи уравнения: $N_1 \frac{d \ln a_1}{dN_1} = N_2 \frac{d \ln a_2}{dN_2}$

Так как в бинарном растворе $N_1 + N_2 = 1$ и $dN_1 = -dN_2$

$$N_1 d \ln a_1 = -N_2 d \ln a_2$$

Обычно для решения этого уравнения применяют графическое интегрирование в пределах между двумя концентрациями: N_2 и N_2'' .

$$\ln a_1'' - \ln a_1' = \int_{N_2'}^{N_2''} \frac{N_2}{N_1} d \ln a_2$$

При построении кривой в координатах площадь под ними определяет значение коэффициента активности. $\frac{N_2}{N_2} - \ln \gamma_2$

$$\ln \gamma_1'' = - \int_{N_1'}^{N_1''} \frac{N_2}{N_1} d \ln \gamma_2$$

3.4. Правила фаз

Процессы производства чёрных и цветных металлов происходят в сложных гетерогенных системах, содержащих различные фазы. В связи с этим важно знать, какое число фаз в данной системе может сосуществовать при равновесии. Например, представляет интересный вопрос о числе оксидов, которые могут образоваться при окислительном рафинировании металлов. Имеются ли ограничения в числе существующих при равновесии фаз? Как изменяется число фаз при изменении таких параметров, как температура, давление, концентрации?

На эти вопросы даёт ответы правило фаз, являющееся важным термодинамическим обобщением, которое необходимо для анализа металлургических процессов и классификации сложных систем. Это правило лежит также в основе физико-химического анализа, т.е. учения о зависимости свойств сложных систем от состава.

Рассмотрим сначала фазовые равновесия в простой системе, состоящей из одного компонента, на примере воды. На рис.11.1 они представлены диаграммой, выражающей связь между равновесным давлением пара и температурой. В области высокой температур и низких давлений, т.е. ниже линий AO и OB , существует только одна фаза-пар, между линиями OB и OC существует жидкая фаза и между AO и OC твёрдая.

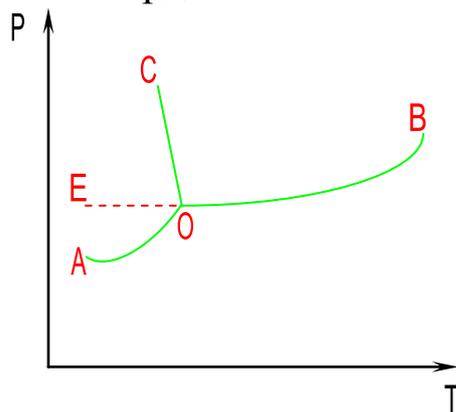


Рис.11.1
Диаграмма
состояния
однокомпонент
ной
системы (вода).

Внутри каждой из этих областей одновременное изменение параметров p и T не приводит к изменению числа фаз.

Например, пар в указанной выше области может существовать при самых различных сочетаниях p и T . Если, однако, эти параметры изменить так, чтобы появилась жидкость или

твердая фаза, например, повысив давление или понизив температуру, то установится равновесие между двумя фазами (жидкость - пар или пар - твердая фаза). При этом условия параметры p и T уже нельзя произвольно менять - определенному значению одного из них соответствует определенное значение другого. Эта связь для равновесия жидкость - пар выражается линией OB , разделяющей области существования этих фаз. Граница между твердой и газовой фазами определяется линией OB , которая передает зависимость давления пара над льдом. Линия OC показывает зависимость температуры плавления льда от давления. Таким образом, три линии на рис.11.1 соответствуют двухфазным равновесиям и выражают для них связь между p и T .

В отличие от однофазных областей, вдоль линий произвольно можно изменять только один параметр. В точке O , где пересекаются все три линии, сосуществуют три фазы - жидкая, твердая и газовая при единственной паре значений p и T . Изменение хотя бы одного из этих параметров приводит к изменению числа фаз.

Равновесные системы можно характеризовать числом параметров или числом **С-степеней свободы**. Эти параметры можно произвольно изменять в определенных пределах, не изменяя число фаз. В рассмотренном случае однофазные системы характеризуются заданием двух параметров, двухфазные - одного и для трехфазных число таких параметров равно нулю. Описание фазовых равновесий в системах с большим числом компонентов (больше одного) существенно сложнее, т.к. для этого требуется много данных, например о взаимной растворимости веществ. Поэтому важно установить общий закон, позволяющий найти число фаз при равновесии для систем с любимым числом компонентов. Таким законом является правило фаз, открытое Д.Гиббсом. Введём ещё два определения, используемые в этом правиле. *Фазой (Φ) называется однородная часть неоднородной системы, характеризующаяся определенным химическим составом и термодинамическими свойствами и отделенная от других частей поверхностью раздела.* Очевидно, в любой системе может быть только одна газовая фаза. Число же твердых или жидких фаз может быть больше.

Число компонентов (K) определяется разностью между числом индивидуальных веществ в данной системе и числом возможных между этими веществами химических реакций.

Найдем связь между C , K и Φ . Для этого подсчитаем полное число переменных Π , определяющих состояние равновесной системы, состоящей из Φ фаз и K компонентов. Чтобы охарактеризовать состав каждой фазы, достаточно знать ($K > 1$) концентрации, а для всех фаз $\Phi (K-1)$. Состояние системы, кроме того, определяется двумя переменными P и T , следовательно, общее число переменных:

$$\Pi = \Phi (K-1) + 2$$

Число степеней свободы C , т.е. число параметров которые остаются неопределенными, равно разности между их общим числом Π и числом связывающих их уравнений.

$$C = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2$$

Это уравнение выражает правило фаз. Из него следует, что число фаз при равновесии в любой гетерогенной системе не может быть больше, чем $K+2$, поскольку число степеней свободы C не может быть меньше нуля. Таким образом, максимальное число фаз в однокомпонентной системе равно 3, как это уже было показано на примере диаграммы состояния воды. Так как при $\Phi=3$, $C=0$, то такую систему называют *инвариантной*. Если число фаз уменьшается до двух, то $C=1$ и система называется *моновариантной*. Наконец, при $\Phi=1$ и $C=2$ система *диварентна*.

Для двухкомпонентных систем правило фаз предсказывает, что максимальное число одновременно присутствующих фаз равно четырем, для трех компонентных - пяти и т.д.

Во многих процессах в металлургии давление остается практически постоянными, поэтому число Π уменьшается на единицу, и соответственно правило фаз выражается уравнением:

$$C = K - \Phi + 1$$

Например, при раскислении железа алюминием в системе $Fe-O-Al$ ($k=3$) в равновесии может находиться четыре фазы.

Применение правила фаз к равновесиям термодинамической диссоциации соединений, например карбонатов $[CaCO_{3(m)} = CaO_{(m)} + CO_{2(r)}]$ показывает, что они являются моновариантными ($\Phi=3$, $K=2$). Это означает, что температура и $K_p = P_{CO_2}$ однозначно связаны.

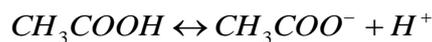
3.5. Элементы электрохимии

Металлургические растворы и расплавы представляют собой электролиты, т.е. состоят из веществ распавшихся на ионы.

Свойства подобных растворов, например водных растворов кислот, оснований и солей, обусловлены самопроизвольной диссоциацией их молекул на ионы. Одним из следствий этого является электропроводность растворов электролитов.

С. Аррениус ввёл понятие о степени электролитической диссоциации α , т.е. отношения числа распавшихся на ионы молекул к их общему числу до диссоциации. Если раствор содержит 1 моль электролита, каждая молекула которого распадается на k ионов, то общее число частиц в результате диссоциации составит $i = (1 - \alpha) + k\alpha = 1 + \alpha(k - 1)$, т.е. увеличится в i раз.

Диссоциацию, например уксусной кислоты, можно рассматривать как реакцию:



и применять к этому равновесию з. д. м. Если общая концентрация кислоты равна C_0 моль/л, то после диссоциации она составит $C_0(1 - \alpha)$, равные между собой концентрации ионов CH_3COO^- и H^+ будут равны $C_0\alpha$. Отсюда константа равновесия (диссоциации)

$$K = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

где $V = 1/C_0$ - объём, в котором при данной концентрации содержится 1 моль кислоты. Таким образом, с увеличением разбавления (V) α должна увеличиваться.

Другой независимый путь определения α основан на измерениях электропроводности растворов. Сила тока I , протекающего через проводник, согласно закона Ома, равна $I = U/r$, где U - разность потенциалов и r - сопротивление.

Так как $r = \frac{\rho l}{S}$, где ρ - удельное сопротивление, l и S - длина и сечение проводника, то $I = \frac{US}{\rho l}$. Вводя плотность тока $i = I/S$, удельную электропроводность $\kappa = 1/\rho$ и падение потенциала на единицу длины (напряжённость) поля $E = U/l$, найдём:

$$i = \kappa E$$

Перенос электричества через раствор при введении в него двух электродов, соединённых с источником электродвижущей силы, осуществляется благодаря движению катионов и анионов в противоположных направлениях. При постоянных температуре и концентрации число всех ионов в растворе постоянно. Поэтому смысл уравнения в том, что увеличение i при возрастании E происходит в результате увеличения скорости движения ионов.

Радиусы катионов и анионов обычно отличаются между собой, поэтому скорости их движения в электрическом поле различны. В растворе бинарного электролита с однозарядными ионами (например, CH_3COOH) скорости катиона и аниона выражаются уравнениями:

$$g_+ = k_+ E \quad \text{и} \quad g_- = k_- E$$

Величины k_+ и k_- называются абсолютными подвижностями ионов, т.е. это скорости в см/с, с которыми ионы двигаются при $E=1В/см$. В водных растворах величины k_+ и k_- имеют порядок $10^4 см^2/(с.В)$.

Зная скорости ионов, можно найти выражение для плотности тока, которая равна сумме абсолютных значений зарядов катионов и анионов, проходящих в противоположных направлениях через сечение $1 см^2$ за $1 с$. Пусть раствор CH_3COOH с концентрацией $C=1 моль/л$ заключён в цилиндрической трубке сечением $1 см^2$, параллельной направлению поля.

Концентрации ионов каждого знака в $1 см^3$ составят $C\alpha/1000$. За $1с$ через сечение трубки под действием поля пройдут все катионы, находящиеся на длине, равной их скорости g_+ , а анионы - на длине g_- . Следовательно, число молей всех перенесённых за $1с$ молей катионов составит $(C\alpha g_+)/1000$, а анионов $(C\alpha g_-)/1000$. Один моль одновалентных ионов несёт $1F(96490\text{ёё})$ электричества. Отсюда общее количество электричества, которое перенесут вместе катионы и анионы, т.е. плотность тока

$$i = (g_+ C\alpha F)/1000 + (g_- C\alpha F)/1000.$$

Так как $g_+ = k_+ E$ и $g_- = k_- E$, то $i = \frac{EC\alpha F}{1000}(k_+ + k_-)$. Произведения $Fk_+ = l_+$ и $Fk_- = l_-$ называются подвижностями ионов и, следовательно, $i = \frac{EC\alpha}{1000}(l_+ + l_-)$. Сравнивая это выражение с

уравнением (15.2), находим, что $\kappa = \frac{C\alpha}{1000}(l_+ + l_-)$. Вводя объём $V = 1000/C$, в котором при данной концентрации содержится 1г-экв электричества, получим:

$$\kappa V = \alpha(l_+ + l_-).$$

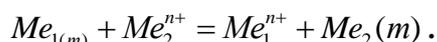
Произведение $\kappa V = \lambda_c$ называется эквивалентной электропроводностью при данной концентрации C и, следовательно, $\lambda_c = \alpha(l_+ + l_-)$.

Сильные электролиты отличаются тем, что в них практически нет недиссоциированных молекул, т.е. $\alpha = 1$. Удельные электропроводности подобных систем, например шлаков и водных растворов сильных электролитов, близки. Так, электропроводность шлаков, состоящих из CaO , Al_2O_3 , и SiO_2 при $1600^\circ C$ составляет более $0,2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а однонормального водного раствора KCl – половину этой величины.

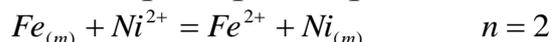
В основе всех окислительно-восстановительных реакций лежит перераспределение электронов. Если реакции окисления и восстановления пространственно разделены, то электроны переходят из области окисления в область восстановления, т.е. возникает их упорядоченное движение – электрический ток. Его источником является свободная энергия химической реакции.

Специальное устройство – гальванический элемент – позволяет направлять поток электронов по металлическим проводникам.

Используем термодинамические соотношения для анализа работы гальванического элемента. Пусть в таком элементе протекает реакция:



Работа, производимая элементом при реагировании 1 моля Me , равна произведению количества протекающего через цепь электричества nF на Э.Д.С. E , т.е. $A = nFE$, где n – число молей электронов, а $F = 96493 \text{ кл}$. Например, для реакции:



При условии обратимости и при постоянных p и T совершаемая элементом работа равна убыли свободной энергии $A = -\Delta G$, и, следовательно,

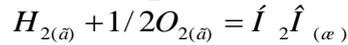
$$\Delta G = -nEF = n96493E.$$

При необратимой работе э. д. с. меньше, так как в этом случае $nEF < -\Delta G$. Если выразить E в вольтах, то величина ΔG получается в джоулях. Поскольку 1 джоуль эквивалентен 0,2389 кал, то

$$\Delta G = -n23050E \text{ кал.}$$

Следовательно, измерения э. д. с. обратимо работающие гальванических элементов позволяет определять изменение свободной энергии при реакции или по известным ΔG вычислять э. д. с. элементов.

Например, при реакции в водородно-кислородном элементе:



$$\Delta G_{298}^0 = -56690 \text{ кал} (238 \text{ кДж}), \quad n=2$$

и, следовательно, $E = -\frac{(-56690)}{2 \cdot 23050} = 1,2 \text{ В.}$

3.6. Типы электродов и гальванических элементов

Если в гальваническом элементе протекает реакция: $A^+ + B = A + B^+$, то $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{B^+}}{a_{A^+}}$. При отсутствии разности потенциалов на границе жидкостей величина E , соответствующая этому уравнению, есть разность между потенциалами электродов A и B . Примем электрод A за электрод сравнения, а величину a_{A^+} постоянной. Тогда потенциал электрода B по отношению к электроду A равен:

$$E_B = E_B^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{B^+}$$

(16.1),

где $E_B^0 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{A^+}$. E_B^0 имеет смысл потенциала электрода B при $a_{B^+} = 1$.

В гальванических электродах различают три типа электродов. Электроды первого рода – металлы в растворах собственных солей, их потенциалы определяются активностями катионов. Потенциалы электродов второго рода определяются активностями анионов и состоят из металла (например, Ag) и его малорастворимой соли ($AgCl$), находящихся в растворе легкорастворимой соли с одноименным анионом (KCl). На электроде происходит реакция $Ag_{(m)} = Ag^+ + e$. В присутствии KCl происходит осаждение: $Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(m)}$.

При избытке $AgCl$ $a_{Ag^+} + a_{Cl^-} = L$ и

$$a_{Ag^+} = L / a_{Cl^-}.$$

Учитывая это и уравнение (16.1), находим

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

где $E_1^0 = E^0 - \frac{RT}{F} \ln L$. Таким образом, E определяется активностью аниона, которая задаётся концентрацией легкорастворимой соли.

Электроды третьего рода состоят из инертных металлов или графита, погруженных в растворы или расплавы и омываемых газами. Так, водородный электрод изготовлен из платины, на поверхности которой электролитически осаждена мелкодисперсная платина, увеличивающая его активную поверхность. Молекулярный водород адсорбируется на поверхности электрода, а затем, ионизируясь, переходит в раствор. Изменение свободной энергии при этом процессе:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(a_{H^+} / P_{H_2}^{1/2}) \text{ и } E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}, \text{ соответственно.}$$

Следственно, потенциал газового электрода зависит как от активности иона в растворе, так и от парциального давления газа. Обычно $P_{H_2} = 1 \text{ ат}$, и, следственно, для водородного электрода $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$. В шкале электродных потенциалов стандартный водородный электрод является электродом сравнения. В этом электроде $P_{H_2} = 1 \text{ ат}$, а активность ионов водорода равна также единице ($a_{H^+} = 1$). Для этого электрода $E^0 = 0$.

Таблица 16.1

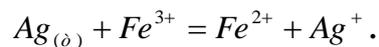
Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C.

Электро д	Электродная реакция	E^0 , В	Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li^+ / Li	$Li^+ + e = Li$	- 3,045	Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,250
K^+ / K	$K^+ + e = K$	- 2,925	Fe^{3+} / Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,036
Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	- 2,870	$H^+ / \frac{1}{2} H_2$	$H^+ + e = \frac{1}{2} H_2$	0,000
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1,660	Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,337

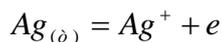
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,763	Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0,440	Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,854
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	- 0,277	Cl^-/Cl_2	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1,359

Данные таблицы 16.1. эквивалентны свободным энергиям образования ионов. Эти величины используют для расчётов равновесий.

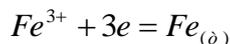
Найдём, например, константу равновесия реакции



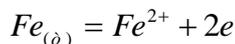
Представим сначала реакцию в виде суммы отдельных электродных процессов и напомним, что величины E_{Me}^0 берутся с тем же знаком, что и в таблице 16.1., если реакция записана как восстановительная (электрон присоединяется к иону), и с обратным знаком при окислении. Учитывая, что $\Delta G_i^0 = -n_i E_i^0 23053 \text{ кал}$, найдём:



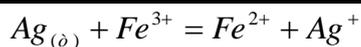
$$\Delta G_1^0 = -(-0,799)23053 = +18417 \text{ кал}$$



$$\Delta G_2^0 = -3(-0,036)23053 = +2489 \text{ кал}$$



$$\Delta G_3^0 = -2(+0,44)23053 = -20284 \text{ кал}$$



$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = +612 \text{ кал}$$

Положительная величина ΔG^0 означает, что при активностях всех ионов, равных единице, реакция пойдёт справа налево. Из уравнения

$$\Delta G_{298}^0 = 612 = -4,575 + 298 \lg K \text{ следует, что } K=0,533.$$

Все реакции в гальванических элементах являются окислительно-восстановительными. Так, в медно-цинковом элементе цинк теряет электроны (окисляется) и переходит в раствор, а ионы меди, приобретая электроны, восстанавливаются и выделяются на электродах.

Таблица 16.1. показывает тенденцию металлов и металлоидов переходить в водный раствор в виде ионов.

Металлы, находящиеся в таблице 16.1. выше водорода, являются более сильными восстановителями и заряжаются

отрицательно по отношению к водородному электроду, а находящиеся ниже – заряжаются положительно. Металлы, стоящие выше в таблице 16.1., более активны, т.е. менее благородны – они вытесняют из растворов более благородные металлы. Например, железо вытесняет кобальт. При активностях $a_{Fe^{2+}} = a_{Co^{2+}} = 1$, и Э. д. с. элемента $Fe/FeCl_2//CoCl/Co$ *положительна*. Из таблицы 16.1. следует, что:

$$E^0 = E_{Fe}^0 - E_{Co}^0 = -(-0,44) - 0,27 = 0,17V$$

(так как железо окисляется, величина E_{Fe}^0 берётся с обратным знаком. Э. д. с. элемента при любых активностях составит:

$$E = 0,17 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Co^{2+}}}.$$

Представленная в таблице 16.1. последовательность есть ряд, в котором сверху вниз уменьшается восстановительная и увеличивается окислительная способность элементов. Так наиболее сильными раскислителями стали являются металлы с наиболее отрицательными значениями E_{Me}^0 , например Ca, Al .

А литий – металл с наименьшим потенциалом ионизации является наименее благородным металлом.

Этот ряд называется *рядом стандартных потенциалов* или *рядом напряжений*.

Глава IV. Анализ физико-химических процессов при выплавке металла

4.1. Общая физико-химическая характеристика процессов получения металлов и методы их исследования

При рассмотрении того или иного процесса, протекающего в условиях определенного промышленного (или лабораторного) агрегата, возникают следующие основные вопросы:

1. Направление процесса и продукты, которые он может дать. При этом известно исходное состояние системы (концентрации реагирующих веществ, давление, температура и т.п.).
2. Характеристика последней стадий процесса, пределы, до которых может протекать процесс, и состояние системы при окончании процесса.
3. Скорость протекания процесса, её зависимость от отдельных параметров, характеризующих данную систему, и изменению во времени при протекании процесса. Иными словами, возможна производительность агрегата, в котором совершается процесс.

Аналогичные вопросы в той или иной форме возникают и у инженера – металлурга. Ему приходится решать, например, будут ли окисляться или восстанавливаться также элементы, как железо, сера, марганец, фосфор, мышьяк, хром или кремния в условиях определенного процесса плавки.

Часто, актуальным является вопрос о том, до каких пределов может быть понижена концентрация компонентов, например серы или фосфора, в условиях данного процесса. Наконец, постоянно возникает вопрос о подборе такого состава шихты или таких

условий хода процесса, минимальный срок и давали бы максимальную производительность металлургического агрегата.

На первые две группы вопросов чётких ответ может дать химическая термодинамика, в настоящий время уже достаточно детально разработана... и позволяющая решать почти любые задачи о равновесии в системе металл-шлак-газ того или иного металлургического процесса.

Данные о равновесии системы в тех условиях, которые практически могут быть созданы в промышленном агрегате, позволяют получить ответ на второй вопрос, поскольку течение процесса возможно только в сторону равновесного состояния и до достижения равновесия, а не от равновесного состояния.

Сравнивая равновесные концентрации реагирующих компонентов с исходными, например, с концентрациями меди, железа, углерода, марганца или серы после расплавления металла, можно определить направление процесса. Если исходные концентрации выше равновесных, то в системе будут развиваться процессы, проводящие к удалению реагирующих компонентов. Обратный процесс может происходить только в том случае, если исходная концентрация элемента ниже равновесной и если в контакте с рассматриваемой металлической фазой находится та или иная фаза, которая может быть источником этого элемента.

Значительно сложнее решить вопросы о скорости процесса. Почти все частные процессы, совершающиеся при выплавке металла, являются сложными и многостадийными. Как известно, результирующая скорость процесса определено его наиболее медленными звеном. Как показали многочисленные исследования, при высоких температурах, свойственных сталеплавильным процессом, в гомогенной среде (в расплаве или в газообразной фазе) скорость химического взаимодействия обычно значительно превышает (во всяком случае, на несколько порядков) скорость таких процессов, как диффузия в жидких (и тем более в твердых) фазах, (металл или шлак) или масса перенос через границу раздела контактирующих фаз металл-шлак, шлак-газ и т.п. В свою очередь скорость диффузии в жидких средах или перехода веществ через границу контактирующих фаз в большой мире (при данной температуре) зависит от гидродинамических характеристик этих фаз. Эти скорости резко возрастании удельных величин контактных поверхностей и т.п.

Статистическая термодинамика-это термодинамика огромных коллективов молекул учитывающейся на основе законов вероятности распределение микронеровностей (флуктуаций), например энтропии частиц в расплаве или в твердой фаз, микрокомпрессии сгустки частиц флуктуации плотности в жидкости) и.т.п. Все это обеспечивает уточнение сведения о равновесии в системе металл-шлак-газ-огнеупоры.

При достаточно частом отборе проб металла и шлака можно обнаружить обычно плавным переход от ветви кривой, соответствующий окислению элемента и переходу его в шлак, к ветви кривой соответствующий обратному переходу компонента из шлака в металл.

Экспериментально данные от концентрации изучаемого компонента в металле и шлаке, соответствующие условию

$$V = \frac{L[Ca]}{dz} = 0$$

Где ([Ca] – концентрация или активность изучаемого компонента), принимаются за равновесие.

Рассмотрим несколько подробнее вопрос о достижимости равновесия в условиях сталеплавильных агрегатов. Рассмотрим для примера мартеновую печь, хотя выводы можно распространить также на случай конверторной плавки и на окислительный период электроплавки.

Состав газовой фазы в мартеновой печи зависит от топлива, избытка воздуха, качества распыления и.т.п., но для определенного вида топлива состав печных газов меняется мало. В среднем можно принять такой состав газов:

4.2. Методы исследования физико-химических процессов протекающих при выплавке металлов

Система металл-шлак-газ в металлургических печах всегда являются многокомпонентной, поэтому в ней одновременно протекает целый ряд различных процессов, которую оказывают друг на друга определенное влияние и в той или мере взаимно связаны.

Наряду с этим протекание каждого из отдельно взятых процессов определяется рядом внешних факторов, таких как интенсивность теплопередачи к металлу, интенсивность перемешивания металла, а также степень совершенства контакта металла и шлака, кинетика растворения в шлаке флюсов и шлакообразования в целом и т.д. Все эти факторы чрезвычайно затрудняют изучению металлургических процессов, что приводит часто к неправильным представлениям о роли отдельных факторов в процессе и, в частности, о их влиянии на производительность агрегата, на выход горного металла или на качество готового металла.

Очень часто под влиянием логически вполне обоснованных предположений о роли того или иного фактора при исследовании производственных процессов поступают следующим образом: используем ряд производственных данных для того, чтобы отложить значения исследуемого параметра на оси абсцисс (в качестве аргумента); соответствующие этим значениям величины другого параметра откладывают на оси ординат. Часто такая обработка экспериментальных данных оказывается недостаточной.

Для выявления характера той или иной связи необходимо провести дополнительный анализ. Можно рекомендовать следующие методы.

Первый, наиболее простой, метод заключается в разбивке всех экспериментальных данных на несколько групп. Внутри каждой группы все факторы, влияющие на исследуемую величину, являющуюся функцией какой-либо одной переменной, принятой в качестве аргумента, остаются постоянными.

Очень часто все поле точек внутри каждой группы отчетливо указывает на наличие некоторой зависимости, располагаясь вдоль той или иной линии или узкой области.

Такой способ позволяет изучить характер изменения функции при изменении аргумента при том или ином значении других параметров, т.е. позволяет, например, определить значения

$$\frac{dy}{dx} = f(x)z, u, v, \dots$$

где y – значение функции
 x – значение аргумента

z , u , v и т.д. – параметры которые могут влиять на величину функции и на скорость ее изменения (ее производную), но внутри данной группы точек остаются постоянными.

Второй прием состоит в том, что исследуемая величина рассматривается как функция нескольких переменных, которые могут быть скомбинированы в некоторый обобщенный аргумент. Так, например, концентрация водорода в шлаке во время плавки в мартеновской печи или дуговой печи зависит не только от количества приложенной извести (q), но также от интенсивности окисления углерода (v_c), вязкости шлака ($\eta_{шл}$), толщины его слоя ($\delta_{шл}$) и температуры металла (t_m). Поэтому можно попробовать взять в качестве аргумента соотношения из следующей последовательности:

$$\frac{q}{v_c} ; \frac{q}{v_c \eta_{шл}} ; \frac{q}{\eta_{шл} \delta_{шл}} ; \frac{q t_m}{v_c \eta_{шл}}$$

или какие либо другие комбинации рассматриваемых параметров

Если на графике $y = f\left(\frac{q}{v_c}\right)$ или $y = f\left(\frac{q}{\eta_{шл} \cdot \delta_{шл}}\right)$

точки располагаются, около какой либо кривой, то это показывает, что данная определения группы факторов, взятых в виде комбинированного аргумента, оказывает наибольшее влияние на величину функций. Это позволяет заключить, что другие переменные факторы мало влияют на величину функции.

Весьма ценная сведения может дать коррекционный анализ имеющихся цифровых данных. Этот метод даёт, во-первых, возможность математически можно определить тип и положение линии (прямой или кривой), отвечающий массиву точек, характеризующих зависимость какого –то одного фактора от другого или от комплекса других факторов, принимаемых за независимые переменные. Часто таким переменным или комплексном таких аргументов выбираются факторы.

Поддающиеся управлению со стороны экспериментатора или производителя.

Во вторых-, при помощи методов множественной корреляции удастся определить степень влияния каждого из нескольких независимых переменных (аргументов) на величину исследуемой переменной. Таким образом, удастся сравнить между собой не только однотипные факторы, как например влияние на концентрацию кислорода: C, Si, Mn, $t_{\text{мет}}$, (FeO), $\Sigma(\text{Fe})$ и т.д. но и составить по степени эффективности такие различные по характеру категории, как качество огнеупоров или степень чистоты шихтовых материалов. Методы выполнения корреляционного анализа (метод усреднения и метод наименьших квадратов) применимы для обработки как в случае большого, так и небольшого числа данных. В последнем случае тоже всего цифровые данные разбиваются на несколько групп, каждая из которых соответствует примерно одному и тому же значению аргумента.

Для этой группы вычисляются среднеарифметическая или средневзвешенные значения функции, которая наносится на график.

В изучении физико-химических процессов, происходящих при выплавке металла, неоценимую услугу оказывают лабораторные исследования, а именно:

1. Лабораторные условия не представляет собой трудности обеспечить постоянство всех факторов, кроме данного исследуемого фактора.

2. В лабораторных условиях можно добиться равновесия в системе металл – шлак – огнеупоры – газ: отборов соответствующие пробы и изменив температуру (а иногда и давления), можно получить все данные, необходимые для расчета константы равновесия изучаемой реакции и изучить термодинамику отдельных реакций металлургических процессов.

3. Изменяя условия проведения эксперимента на лабораторных условиях, можно изучить константу отдельных стадий процесса, увязав полученные данные с параметрами внешних условий (температурой, давлением, интенсивностью перемешивания, размерами межфазных поверхностей и т.п.)

4. Только лабораторный эксперимент может дать надежные результаты измерений характеристик расплава, необходимых для изучения кинетики процессов плавки, таких как вязкость,

плотность, поверхностное нанесение металла и шлака, скорость молекулярной диффузии реагирующих компонентов, удельная межфазная энергия на границе соприкосновения фаз металл-шлак или металл-огнеупор, электропроводность шлака и т.п.

Таким образом, наибольшая ценность лабораторного исследования заключается в возможности находить физико-химические характеристики отдельных составляющих системы металл-шлак-газ, но не в копировании производственных процессов.

4.3. Примеры химических равновесий с участием металлов, шлаков и газов

Растворы, встречающиеся в металлургическом производстве, обычно содержат много компонентов. В результате межчастичного взаимодействия коэффициент активности данного компонента зависит и от его собственной концентрации и от концентрации остальных компонентов. Например, активность серы в жидкой стали увеличивается с ростом в ней концентрации углерода и кремния, а активность углерода уменьшается в присутствии марганца и хрома.

Растворим близкий к разбавленному раствор, в котором растворитель (1) имеет мольную (атомную) долю N , близкую к единице, а мольные доли растворённых веществ $2, 3, 4 \dots - N_2, N_3, N_4 \dots$ достаточно малы. В этом случае зависимость коэффициентов активности каждого из компонентов $2, 3, 4 \dots$ от состава раствора может быть найдена путём разложения в ряд Тейлора функции $f_i = \psi(N_2, N_3, N_4)$. Так, для компонента 2 это уравнение имеет вид:

$$\ln f_2 = \ln f_2^0 + N_2 \varepsilon_2^{(2)} + N_3 \varepsilon_2^{(3)} + N_4 \varepsilon_2^{(4)} \dots \quad (14.1)$$

где $\varepsilon_2^{(2)}, \varepsilon_2^{(3)}, \varepsilon_2^{(4)}$ - так называемые *параметры взаимодействия первого порядка*, выражающие влияние каждого из компонентов на коэффициент активности выбранного (в нашем случае компонента 2). Они являются частными производными:

$$\varepsilon_2^{(2)} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right)_{N_3, N_4} ; \quad \varepsilon_2^{(3)} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} \right)_{N_2, N_4} \dots$$

Следовательно, $\ln f_2 = \sum \ln f_2^{(i)} + \ln f_2^0$, где $\ln f_2^{(i)} = N_i \varepsilon_2^{(i)}$

(14.2)

Как отмечалось, при $N_2 \rightarrow 0$, т.е. в разбавленном растворе компонента 2, в растворителе выполняется закон Генри и величины $f_2^0 = 1$. Тогда из уравнений (14.1) и (14.2) следует, что

$$f_2 = f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots f_2^{(i)} \quad (14.3)$$

где $f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots f_2^{(i)}$ - коэффициенты активности, определяющие влияние компонентов 3, 4...i на коэффициент активности компонента 2.

В качестве примера применения этих соотношений рассчитаем растворимость азота в легированном железе при 1600°C и $P_{N_2} = 1 \text{ атм}$ ($100 \text{ атм} / 10^2$) по данным о величинах $\varepsilon_N^{(i)}$. В нелегированном железе при этих условиях $[N] = 0,043\%$. Очевидно, при одних и тех же давлении и температуре активность в любом сплаве при равновесии. Однако в сплавах из-за присутствия легирующих элементов изменится коэффициент активности азота f_N и, следовательно, его концентрация. Раствор азота в чистом железе является разбавленным, поэтому $a_N^{Fe} = [N]^{Fe}$. Таким образом, учитывая, что $a_N^{Fe} = a_N^{\bar{N}i\bar{e}}$, при 1600°C :

$$a_N^{Fe} = [N]^{Fe} = 0,043 = f_N^{\bar{N}i\bar{e}} [N]^{\bar{N}i\bar{e}} \quad (14.4)$$

Допустим, сто сплав содержит 70% Fe, 20% Ni и 10% Cr. При указанном выборе единиц концентрации и использования десятичных логарифмов параметры взаимодействия имеют значения: $e_N^{(Cr)} = -0,042$, $e_N^{(Ni)} = +0,01$. Отсюда согласно уравнениям (14.3) и (14.4):

$$\lg f_N^{\bar{N}i\bar{e}} = e_N^{(Cr)} [Cr] + e_N^{(Ni)} [Ni] = -0,042 \cdot 10 + 0,01 \cdot 20 = -0,22.$$

Таким образом, $f_N^{\bar{N}i\bar{e}} = 0,76$ (14.4) находим, что $[N]^{chl} = 0,043 : 0,76 = 0,0565\%$.

Заметим, что параметр взаимодействия хромоотрицательная величина и присутствие хрома уменьшает коэффициент активности азота, который меньше единицы. Соответственно, увеличивается равновесная концентрация. Для никеля, наоборот, параметр взаимодействия положителен, а коэффициент активности $f_N^{(Ni)} > 1$. Вообще легирующие элементы, уменьшает f_N , а элементы, не образующие прочных подрядов, наоборот, повышают f_N . Такая же закономерность наблюдается и во влиянии легирующих элементов на активность углерода в металле.

Рассмотрим раствор азота в железе, содержащем только один легирующий элемент, например Ni . В этом случае из уравнения (14.4) получим: $[N]^{Fe} = f_N^{(Ni)} [N]^{\tilde{n}i\tilde{e}}$, что после логарифмирования

$$\lg \frac{[N]^{Fe}}{[N]^{\tilde{n}i\tilde{e}}} = \lg f_N^{(Ni)} = e_N^{(Ni)} [Ni] \quad (14.5)$$

Подобное соотношение, определяющее влияние третьего компонента на растворимость второго, было впервые установлено И.М. Сеченовым, изучавшим зависимость растворимости углекислого газа в крови от концентрации в ней солей. Он указал на явление «*высаливания*», т.е. на понижение растворимости газов в воде при увеличении содержания в ней третьего вещества.

Расплавленные металлургические шлаки, подобно расплавленным солям, проводят электрический ток благодаря переносу зарядов ионами, т.е. они являются ионными растворами. Активность компонентов в шлаках, поэтому определяется активностями составляющих его ионов. Для примера рассмотрим простой случай равновесия газообразного HCl с его водным раствором, который описывается уравнением: $HCl_{(a)} = H^+_{(a\ddot{a}i\ddot{a}\ddot{a})} + \tilde{N}l^-_{(a\ddot{a}i\ddot{a}\ddot{a})}$

Применяя (з. д. м. - закон действующих масс), найдём, что $K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{P_{HCl}}$. Таким образом, парциальное давление P_{HCl} и, следовательно, активность $HCl - a_{HCl}$ в водном растворе определяется произведением активностей ионов H^+ и Cl^- .

В разбавленных растворах, в которых $a_{H^+} = a_{Cl^-} = C_{HCl}$ и поэтому $K = \frac{C_{HCl}^2}{P_{HCl}}$, т.е. P_{HCl} пропорционально не концентрации, а её квадрату.

Как определяются активности концентратов в расплавленной стали? Для железа, являющегося растворителем, естественно выбрать за стандартное состояние чистый жидкий металл при той же температуре, что и раствор. Однако для растворённого углерода такой выбор неудобен, поскольку при этом стандартным состоянием при температурах сталеварения должен быть жидкий, переохлаждённый углерод. Поэтому за такое состояние принимаю раствор углерода в железе некоторой определённой концентрации, при котором он является разбавленным и активность равна концентрации, выражаемой в любых единицах, т.е. $a_c = [C]$. Область составов, где выполняются законы разбавленных растворов, можно определить экспериментально, например, изучая

равновесие: $[C] + CO_{2(a)} = 2CO_{(a)}$, для которого $K_a = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot a_C}$. Если $a_C = [C]$, то равновесное отношение $K'_a = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot [C]}$ должно быть постоянным, не зависящим от $[C]$ и равным K_a . При более высоких концентрациях углерода $K' \neq K_a$. Деля K' на K_a можно найти коэффициент активности углерода $K'/K_a = a_C/[C] = f_C$.

Глава V. Шлаковые расплавы в металлургии

5.1. Шлаки цветных и черных металлов

Шлаковым расплавом называется сложный сплав окислов, получаемый в результате пирометаллургической переработки руды или промежуточных продуктов. Шлаки формируются из окислов пустой породы и специально вводимых флюсов и служат для отделения компонентов пустой породы от ценных продуктов.

Роль шлаковых расплавов в цветной металлургии очень велика. В шлаках при высоких температурах протекают важнейшие химические процессы. Таким образом, термодинамика и кинетика пирометаллургических процессов в ряде случаев непосредственно зависят от физико-химических свойств шлаков. Вследствие обычно низкого содержания ценных компонентов в сырье и высокого содержания компонентов пустой породы пирометаллургические процессы цветной металлургии характеризуются высоким выходом шлака (иногда до 100-120% от массы руды). Свойствами шлака определяются такие показатели металлургического производства как производительность металлургических агрегатов, а также расход топлива и себестоимость передела. В ряде пирометаллургических процессов шлаки выполняют роль защитной среды, предохраняющей полученный металл от окисления. В электротермических процессах, протекающих при высоких температурах, шлаковые расплавы выполняют функции элементов сопротивления. Шлаковые расплавы иногда применяются для очистки жидких

металлов от примесей. В соответствии с законами распределения компонентов между фазами, жидкие шлаки, контактировавшие в ходе процесса с сульфидами (штейнами) или черновыми металлами, всегда содержат некоторое количество цветных металлов. Хотя содержание цветных металлов в шлаке относительно невелико (0,1-1,5%), вследствие большого выхода шлаков потери с ними ценных составляющих значительны. Затраты на сырье в цветной металлургии нередко составляют 80-90% от общих затрат, поэтому проблема снижения потерь металлов с отвальными шлаками является одной из главных в цветной металлургии.

Важнейшими окислами, составляющими основу шлаков цветной металлургии, являются SiO_2 , $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$, CaO , MgO , Al_2O_3 . Кроме того, в них входят в значительно меньших количествах окислы щелочных металлов, ZnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , BaO , MnO и др. В жидких шлаках растворяется заметное количество сульфидов, главным образом FeS . Содержание серы в некоторых шлаках достигает 2-3%.

Таблица 20.1.

Состав шлаков

Процесс	Содержание в шлаке, % (по массе)						
	SiO_2	CaO	FeO	Al_2O_3	ZnO	MgO	S
Отражательная плавка медных концентратов	33-50	2-12	34-45	5-8	до 8	0,5-2,0	0,7
Конвертирование штейнов	13-23	1-3	65-70	1-5	-	0,5-10	0,5-2,0
Шахтная плавка свинцового агломерата	18-25	6-20	23-38	3-6	10-20	0,5-1,0	1,0-1,5
Кислый сталеплавильный шлак	45-60		35-45				
Основной сталеплавильный шлак	15-30	35-60 $\text{CaO}+\text{MgO}$	10-25	5-20 MnO			

В пиromеталлургической практике шлаки в зависимости от состава классифицируют как кислые и основные. К кислым шлакам относят расплавы, содержащие суммарно более 40% окислов кремния и алюминия. К основным - шлаки, содержащие менее 40% SiO_2 , Al_2O_3 .

Под кислотностью шлака понимают отношение числа атомов кислорода, связанного с кремнием, алюминием, фосфором, титаном, т. е. входящего в кислотные окислы (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5), к числу атомов кислорода, образующему основные окислы (FeO , CaO , BaO , MgO) и другие

$$n = O_{\Sigma \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3} / O_{\Sigma \text{MeO}} \cdot$$

Строение оксидных расплавов

До начала 40-х годов в металлургии господствовала молекулярная теория строения силикатных расплавов. Согласно этой теории оксидные расплавы состоят из молекул, в большей или меньшей степени подвергшихся термической диссоциации на простейшие окислы. Постулировалось существование нескольких прочных соединений, которые, по мнению сторонников этой гипотезы, составляли основу шлаковых расплавов. К таким соединениям относили CaO-SiO_2 ; 2FeO-SiO_2 ; 2MnO-SiO_2 ; $3\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$; $4\text{CaO-P}_2\text{O}_5$. При расчете реакций по молекулярной теории все сводилось к подбору эмпирических коэффициентов диссоциации данных соединений. Однако эта теория не может объяснить ряда явлений и свойств шлаковых расплавов, а потому вызвала справедливую критику её основных положений.

В настоящее время всеобщее признание получила ионная теория строения оксидных расплавов.

Согласно ионной теории компоненты, составляющие шлак, находятся в расплаве в состоянии ионной диссоциации. А если так, то все важнейшие электрохимические явления, характерные для растворов электролитов, свойственны также и шлаковым расплавам. Так, например, для ряда жидких силикатов при электролизе наблюдается закон Фарадея, при плавлении некоторых силикатов отмечен скачок электропроводности. Установлено существование электрокапиллярных явлений в расплавах металл

(сульфид) - шлак, осуществлены гальванические элементы в ячейках с расплавленными силикатами в качестве электролита и т. д.

Согласно ионной теории, шлак можно рассматривать состоящим из простейших катионов и сложных анионных комплексов.

Ионы, составляющие шлаковые расплавы, неравноценны по своим энергетическим характеристикам. Это связано с разными эффективными зарядами ионов и их размерами. Критерием «силы» катиона может служить величина ионного потенциала

$$i = \frac{z}{r}, \text{ где } z - \text{ заряд, } r - \text{ радиус иона.}$$

В ряду щелочных и отчасти щелочноземельных катионов по мере роста ионного потенциала наблюдается прямо пропорциональный рост поверхностного натяжения. Это отвечает увеличению электростатического взаимодействия с возрастанием ионного потенциала. Все катионы можно разбить на две большие группы. К первой группе относятся катионы - модификаторы, отличающиеся преимущественно ионным характером связи катионов с кислородом - это катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Катионы Fe, Zn, и др. Многозарядные сильные катионы типа Si, Al, Ti, связь которых с кислородом в значительной мере ковалентна, относятся ко второй группе катионов сеткообразователей.

В общем виде расплавленные силикаты можно характеризовать как сложную микронеоднородную ионную жидкость, способную к полимеризации и обладающую в ряде случаев полупроводниковыми свойствами.

5.2. Тройные диаграммы плавкости окисных систем

Диаграммы состояния шлаковых систем

При смешении компонентов А и В могут образовываться твердые или жидкие растворы. Твердые растворы образуются в том случае, когда атомы или ионы различных элементов, смешиваясь в определенных соотношениях, способны образовывать общую кристаллическую решетку. Неограниченная взаимная растворимость двух компонентов в твердом состоянии

явление редкое. Это связано с рядом ограничений, возникающих из-за различной электронной структуры смешиваемых элементов. Значительно чаще встречаются в практике металлургии области ограниченной растворимости окислов в твердом состоянии, к которым в первую очередь следует отнести различные силикатные и MeO -м SiO_2 и шпинельные фазы ($\text{Me}'\text{O}-\text{Me}''\text{O}_3$).

При переходе вещества в жидкое состояние возможности существования непрерывного ряда растворов заметно увеличиваются. Хотя, как указывалось ранее, в строении твердого тела и жидкости имеется много общего, отсутствие дальнего порядка и резкое увеличение концентрации вакансий в жидкости ослабляет ограничивающее влияние энергетического фактора.

Бинарные оксидные системы, составляющие основу шлаков, лишь в очень редких случаях образуют непрерывный ряд твердых растворов. В качестве примера можно привести системы, составленные из следующих компонентов:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{MgO}-\text{NiO}$; $\text{MgO} - \text{FeO}$; $\text{MgO} - \text{FeO}$; $\text{CaO}-\text{MnO}$; и некоторые другие.

Подавляющее большинство шлаковых расплавов цветной металлургии относится к силикатам. Представление с фазовых превращениях, в частности о температуре плавления простейших силикатов, дают бинарные диаграммы состояния.

Характерной особенностью всех диаграмм плавкости бинарных силикатов является наличие в средней области диаграммы (40-70% SiO_2) одной или нескольких эвтектик, имеющих более низкие температуры плавления, чем исходные окислы SiO_2 и Me_xO_y .

Для ряда бинарных силикатных систем характерно существование одного или нескольких устойчивых химических соединений. Так например, известны следующие устойчивые химические соединения $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$; $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$; $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ и т.д.

Рассмотрим более подробно диаграммы состояния $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{SiO}_2$, составляющие основу шлаков цветной металлургии.

Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ характеризуется наличием в твердом состоянии двух устойчивых химических соединений $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

($T_{\text{пл}}=1540^{\circ}\text{C}$) и 2CaO-SiO_2 ($T_{\text{пл}}=2130^{\circ}\text{C}$). $T_{\text{пл}}$ свободных окислов кальция и кремнезема равны соответственно 2570 и 1713 $^{\circ}\text{C}$.

Кроме этих химических соединений, в системе имеются еще два соединения 3CaO-SiO_2 и 3CaO-2SiO_2 устойчивые в ограниченном температурном интервале. Более острая форма максимума на линии ликвидуса для 2CaO-SiO_2 указывает на более высокую устойчивость этого соединения, по сравнению с CaO-SiO_2 .

Горизонтальные линии на двойной диаграмме однозначно определяют температуру равновесного сосуществования трех конденсированных и одной газообразной фаз.

Число степеней свободы у системы при этих условиях равно нулю (инвариантная система). Нельзя произвольно изменить температуру, чтобы при этом число фаз осталось прежним ($C=K-\Phi+1=2-4+2=0$). Так, в интервале составов до 55% SiO_2 при $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ равновесно сосуществуют тридимит (кристаллическая разновидность) SiO_2 , 2CaO-SiO_2 и газовая фаза.

Диаграмма состояния позволяет выявить области составов с сравнительно низкими температурами плавления, что помогает металлургам правильно выбирать состав шлака необходимого для технологических целей.

Силикаты железа и его окислы представляют собой наиболее важную составляющую шлаков цветной металлургии. Именно окислы железа оказывают решающее влияние на электропроводность, вязкость, потери металлов. Железо дает несколько степеней окисления, что сильно меняет активность кислорода в расплавах, концентрацию дырок и другие физические и термодинамические свойства расплавов.

Для суждения о фазовых превращениях в силикатах железа рассмотрим диаграмму FeO-SiO_2

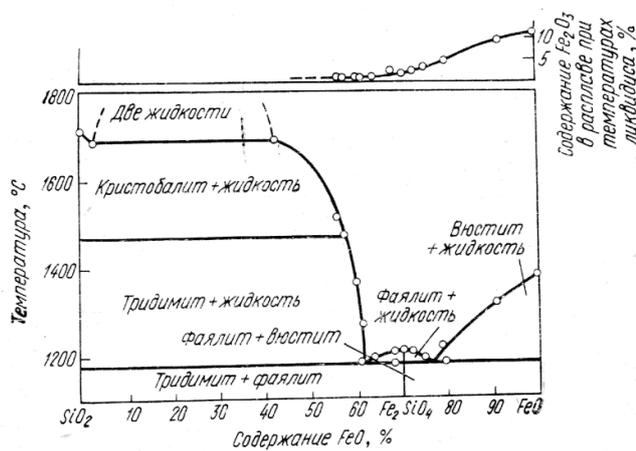


Рис. 5. Диаграмма состояния системы FeO-SiO₂

В рассматриваемой системе установлено наличие одного устойчивого химического соединения - фаялита (2 FeO-3SiO₂) с температурой плавления 1205°C. О его незначительной прочности говорит пологий максимум на кривой ликвидуса. Шлаковые расплавы некоторых процессов цветной металлургии (например, конвертирования) на диаграмме расположены несколько правее фаялита и имеют $t_{пл}$ ниже 1200° С.

В одной эвтектике (76% FeO, 24% SiO₂) в равновесии находятся силикатный расплав, вюстит и фаялит. В другой (62% FeO, 38% SiO₂) — силикатный расплав, тридимит и фаялит.

Более высокий ионный потенциал Fe²⁺ по сравнению с Ca²⁺ приводит к расслаиванию системы при более низких концентрациях FeO, добавляемой к SiO₂.

На треугольных диаграммах изображения зависимость от состава какого-либо свойства (температура плавления, вязкость, плотность и т.д.) системы, состоящей из трех компонентов. В вершинах равностороннего треугольника расположены компоненты тройной системы А,В,С. На сторонах треугольника находится двойные составы соответственно из А и В; В и С; А и С.

Внутри треугольника расположены все тройные составы.

При определении составов тройных сплавов, лежащих в плоскости треугольника, используют известные геометрические свойства равностороннего треугольника.

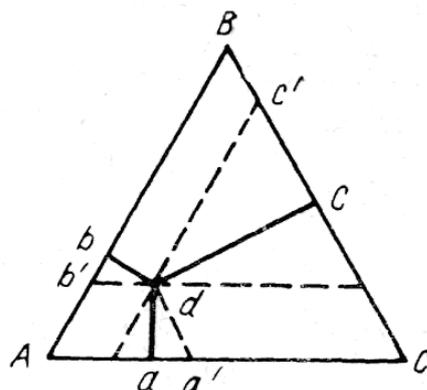


Рис.6. Проекция сечения тройной диаграммы на горизонтальную плоскость

Сумма перпендикуляров, опущенных из заданной точки на его стороны, равна высоте треугольника, или сумма отрезков, отсекаемых на сторонах треугольника параллельными им линиями, равна стороне треугольника.

Приняв высоту или сторону треугольника за 100%, можно выразить количество соответствующего компонента в сплаве с помощью перпендикуляра или отрезка на стороне треугольника.

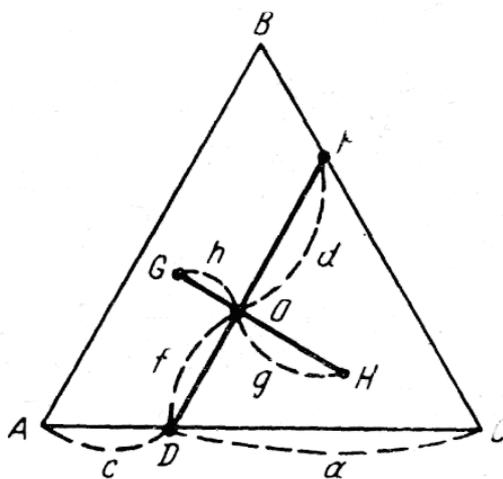


Рис. 7. Концентрационный треугольник (иллюстрация применения правила рычага к тройным системам).

Известное правило рычага, которое широко используется при нахождении количества сплава для двойных диаграмм, может быть применено и к тройным диаграммам состояния.

Если рассматривать составы, находящиеся на одной линии в плоскости треугольника, то к ним применимо правило рычага. Так, например, составы, лежащие на линии AC, подчиняются следующим закономерностям отрезок AC отвечает количеству сплава состава D, отрезок DC (a) соответствует содержанию в сплаве D компонента A, AD (c) - компонента C. Для сплавов, расположенных на линии DOF, отрезок DF - общее количество сплава O (принимается обычно равным 100%), отрезок OD - пропорционален количеству сплава F отрезок OF(d) - количеству сплава D.

Тройные диаграммы состояния ближе соответствуют составу реальных металлургических шлаков, чем бинарные. Эти диаграммы можно использовать в первом приближении для определения границ ликвидуса шлаков различных пирометаллургических процессов, а также при оценке хода кристаллизации, последовательности выделения фаз и температур кристаллизации.

Тройная диаграмма CaO-SiO₂-Al₂O₃

Внутри концентрационного треугольника имеются точки, отвечающие составам двух устойчивых химических соединений: А - соответствует анортиту CaO-Al₂O₃-2SiO₂, $t_{пл}=1550^{\circ}\text{C}$. и В - гелениту 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, $t_{пл} = 1590^{\circ}\text{C}$.

Соединения образуют восемь двойных и тройных эвтектик с наиболее низкими температурами плавления, а также сложные перитектики.

В верхней части диаграммы, около угла SiO₂ располагается область расслаивания трехкомпонентной системы. На диаграмме она заштрихована. Положение стрелок на линиях пересечения поверхности ликвидуса указывает последовательность хода кристаллизации при охлаждении расплава.

Промерим ход кристаллизации тройного сплава состава O. На рисунке изображена часть диаграммы CaO-SiO₂-Al₂O₃.

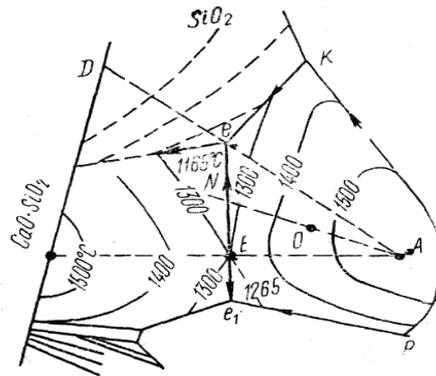


Рис. 8. Последовательность кристаллизации фаз в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

В поля расположено сплава O находится химическое соединение A с температурой выше 1500°C . При снижении температуры расплава состава O примерно до 1450°C из него начинают выпадать кристаллы тугоплавкого химического соединения A .

В системе в этом случае в равновесии будут находиться кристаллы A и жидкость. По мере обеднения расплава кристаллами A состав жидкости будет меняться по прямой NOA , представляющей проекцию вертикального сечения тройной диаграммы на плоскость. Состав жидкой фазы по мере охлаждения приближается к точке N , являющейся пересечением прямой AON с линией двойной эвтектики ee_1 . Примем исходное количество расплава состава O , равным отрезку NA . Тогда по правилу рычага при температуре несколько ниже 1300°C количество выпавших кристаллов A будет представлено длиной отрезка ON , а количество оставшейся жидкости состава N отрезком OA . При дальнейшем охлаждении расплава N из него будет выпадать двойная эвтектика состава E , образованная химическим соединением A и соединением $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, устойчивым в соседней области. Состав остающейся жидкости будет меняться от N к точке e , которая лежит на прямой Ee . Температура кристаллизации двойной эвтектики при этом меняется, поскольку система моновариантна. Количество фаз может быть определено для каждой температуры по правилу рычага. Точка e отвечает составу тройной эвтектики, с наименьшей $t_{\text{пл}}$ в рассматриваемом участке равной 1165°C . При охлаждении до этой температуры жидкость исчезнет, закристаллизовавшись в виде тройной

эвтектики, образованной тремя химическими соединениями SiO_2 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и А.

Если количество сплава состава N выразить отрезком Ee, то количество двойной эвтектики определится длиной отрезка Ne.

Таким образом, в окончательно затвердевшем сплаве состава O будут присутствовать первичные кристаллы соединения А, двойная эвтектика и тройная эвтектика состава e. В точке тройной эвтектики система нонвариантная и поэтому кристаллизация протекает при постоянной температуре.

Тройные диаграммы состояния систем, содержащих окислы железа, изучены значительно хуже. Это связано с трудностями, вызываемыми необходимостью количественного учета содержания O_2 в газовой фазе.

В системе $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, наиболее легкоплавкие шлаки отвечают содержанию SiO_2 25-35% при низком $P_{\text{O}_2} = 10^{-9} - 10^{-12}$ ат. Такая концентрация SiO_2 характерна для шлаков, полученных при конвертировании металлургических штейнов. Однако газовая фаза конвертера содержит значительно больше кислорода ($P_{\text{O}_2} = 3,0 \cdot 10^{-6}$ ат).

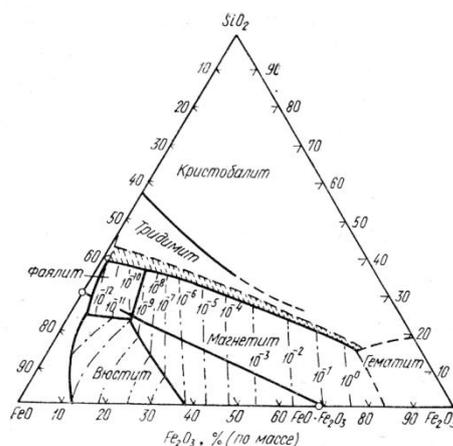


Рис.9. Диаграмма состояния системы $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (пунктиром нанесены равновесные составы газовой фазы (по А. Муану).

Очень важно проследить влияние равновесного давления кислорода на фазовый состав и $t_{\text{пл}}$. Допустим, что исходный сплав, нагретый до 1250°C , лежал на стороне FeO-SiO_2 и содержал 20% SiO_2 . Повышение равновесного давления кислорода с $P_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ до 10^{-2} ат поведет к тому, что фигуративная точка, определяющая состав системы, будет перемещаться по горизонтальной линии, параллельной основанию $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

слева направо, пока не встретится с изобарой 10^{-2} ат. При этом она окажется в области первичной кристаллизации магнетита.

Температура начала кристаллизации сплава в новом состоянии равновесия составит 1480°C . Шлак станет гетерогенным и расплавить его при температурах обычных металлургических процессов просто не удастся.

Приведенные диаграммы четко показывают недопустимость переокисления расплавов, содержащих окислы железа. Окисление расплавов идет быстро. Даже небольшое увеличение давления кислорода в системе или кратковременный контакт шлаков, с кислородом приведет к повышению содержания Fe(III).

Практика показывает, что содержание Fe_3O_4 в промышленных конвертерных шлаках цветной металлургии может достигать 20%.

Построенные диаграммы плавкости сложных систем $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$; MgO-FeO-SiO_2 позволяют выбирать составы наиболее легкоплавких шлаков различных пиromеталлургических процессов.

Добавка Al_2O_3 и особенно CaO к шлакам, близким по составу к фаялиту, снижает температуру затвердевания, а добавка MgO ее повышает.

5.3. Физико-химические свойства шлаковых систем

Вязкость шлаковых расплавов

Вязкость имеет важное значение для практики металлургического производства. От величины вязкости зависит кинетика металлургических реакций, процессы массо передачи в расплавах. Большое влияние оказывает вязкость на величину потерь металлов со шлаком, так как от этого параметра зависит кинетика ликвационного разделения фаз.

Вязкость жидкостей представляет собой структурно чувствительную характеристику, позволяющую получать важную информацию о строении жидкости.

Из рассмотрения сущности явления вязкого течения следует, что величина коэффициента вязкости должна, прежде всего, зависеть от размера частиц расплава. В шлаковых расплавах наиболее

крупными единицами будут кремнекислородные комплексы. Их структура и размеры являются определяющими в зависимости вязкости шлака от его состава. Чем кислее шлак, тем больше размер кремнекислородных комплексов и тем соответственно выше их вязкость.

Увеличение в шлаке содержания других кислотных окислов (Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 и др.) также повышает вязкость, хотя и несколько в меньшей степени, чем при увеличении содержания кремнекислоты.

Зависимость вязкости от температуры, как показано Френкелем, описывается экспоненциальным законом:

$$\eta = B e^{\frac{E_{\eta}}{RT}},$$

где B - предэкспоненциальный фактор, величина постоянная для определенных жидкостей;

E_{η} - энергия активации вязкого течения (ккал/моль).

Для всех типов шлаков характерно резкое уменьшение вязкости с повышением температуры. Температурная зависимость вязкости шлаковых расплавов от состава проявляется различно. На практике металлургические шлаки иногда характеризуют как кислые ($>40\% SiO_2$) или как основные. Малая подвижность крупных жестко связанных кремнекислородных анионов в таких расплавах затрудняет процесс кристаллизации. Это отражается в том, что по достижении температуры ликвидуса шлак ведет себя как переохлажденная жидкость. Вязкость расплава плавно повышается с понижением температуры и после достижения ликвидуса (кривая 1). (рис.22.1).

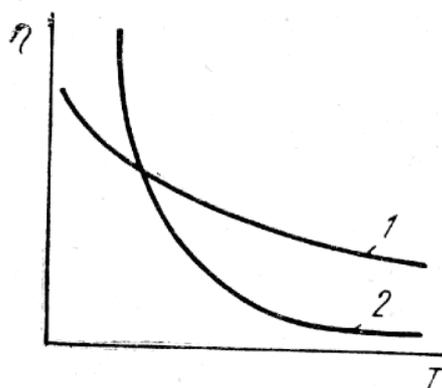


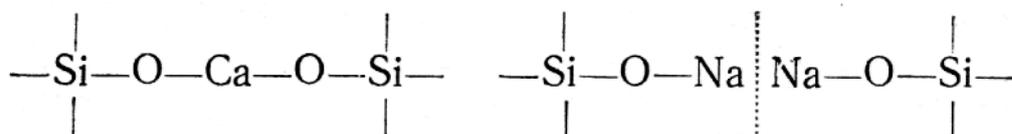
Рис.22.1. Температурная зависимость вязкости кислых (1) и основных (2) шлаков

Совершенно по-другому ведет себя основной шлак с низкой концентрацией кремнезема. Кремнекислородные анионы представлены в таком расплаве более простыми ассоциациями. Подвижность шлака высокая. При достижении температуры ликвидуса наступает быстрая кристаллизация шлака в результате выпадения из расплава тугоплавких составляющих. Гетерогенизации шлака, как будет показано дальше, ведет к резкому возрастанию вязкости (кривая 2).

Энергия активации вязкого течения определяет энергию, которую необходимо затратить для совершения элементарного акта перемещения частиц. Она зависит от размера структурной единицы жидкости и от природы перемещаемых частиц. Важнейшее влияние на вязкость шлаков и энергию активации вязкого течения оказывает кислотность шлака. По мере увеличения кислотности возрастает размер кремнекислородных комплексов, а вместе с этим и вязкость. Например, энергия активации жидкого кварца очень высока (150 ккал/моль), вязкость его порядка 3 млн. П. Такая большая величина вязкости служит дополнительным подтверждением сохранения трехмерной жесткой сетки кремнезема после расплавления

По мере разрушения трехмерной сетки уменьшаются структурные единицы вязкого течения, которые представлены комплексными силикатными анионами различного состава, зависящего от концентрации SiO_2 . Энергия активации вязкости бинарных силикатов, содержащих более 12% Me_2O или 20% MeO снижается соответственно до 35 и 60 ккал/моль.

Отмечено, что вязкость и E_{η} при введении в расплав окислов двухвалентных металлов выше, чем при добавке одинакового мольного количества окислов одновалентных металлов. Это связано с образованием «мостиковых» связей у двухвалентных металлов с кислородом, которые хотя и слабее связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, но тем не менее «сшивают» между собой отдельные кремнекислородные комплексы, чего не наблюдается при введении в расплав Me_2O . В качестве примера запишем схематично структурную формулу силикатов $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.



Катионы, имеющие равный заряд, оказывают примерно одинаковое влияние на изменение вязкости. Однако при этом все же не безразлично, какой окисел вводится в виде флюса в силикатный расплав для снижения его вязкости. Температурный интервал реальных металлургических процессов довольно узок, что определяется ограниченной стойкостью футеровки, расходами энергии и т.д. Поэтому добавка в силикат, например, тугоплавкой MgO приводит к тому, что при температуре процесса перегрев расплава над линией ликвидуса оказывается незначительным, или шлак вообще оказывается не полностью расплавленным, тогда как FeO снижает общую температуру плавления шлака и обеспечивает лучшие условия для перегрева и понижения вязкости.

На практике для различных процессов установлена допустимая вязкость. Так, для процесса шахтной плавки этот предел составляет примерно 10-20 П, для отражательной плавки еще возможна работа при вязкости, достигающей 100 -150 П.

Шлаки, содержащие свыше 50% SiO_2 , имеют вязкость более 50 П. Для снижения величины вязкости в качестве флюсов вводят известняк и железную руду (CaO и FeO). Добавка окислов двухвалентных металла снижает вязкость, если расплав остается при этом гомогенной жидкостью. Если при добавлении окислов заметно возрастает $t_{пл}$ плавления и возможно выпадение из него тугоплавких составляющих, вязкость шлака возрастает.

В настоящее время вязкость шлаковых расплавов большинства пиromеталлургических процессов изучена достаточно полно. Составлена важнейшая для цветной металлургии диаграмма вязкости системы $FeO-CaO-SiO_2$. Между $t_{пл}$ и η расплавов наблюдается отчетливая взаимосвязь. Более легкоплавкий шлак при одинаковой температуре измерения вязкости будет одновременно и более жидкотекучим.

Эта диаграмма позволяет выбрать оптимальный состав шлака. Например, в медном производстве состав шлаков меняется в пределах 30 - 40% SiO_2 , 10 - 30% CaO и 25 - 45% FeO . Подобные составы отвечают наиболее низким значениям вязкости расплавов.

В металлургической практике часто приходится иметь дело с гетерогенными шлаковыми расплавами. При температурах

пирометаллургических процессов растворимость некоторых окислов в шлаке ограничена. Такие окислы, как Fe_3O_4 , ZnO , MgO , Cr_2O_3 и другие при концентрации их в шлаке, превышающей предел растворимости, выпадают из расплава в виде твердых кристаллов. Согласно правилу Эйнштейна вязкость таких гетерогенных шлаков возрастает:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi),$$

где η_0 - вязкость гомогенной жидкости;

ϕ - отношение объема диспертированного твердого вещества к общему объему системы.

Поверхностные свойства шлаковых расплавов имеют важное значение в пирометаллургических процессах. Большинство процессов в цветной металлургии протекает в гетерогенных системах, имеющих поверхность раздела несмешивающихся фаз. Свойства поверхностей и взаимодействие на их границе часто определяют многие технологические показатели процесса. В частности, от величины поверхностного натяжения на границе штейн - шлак зависят размеры устойчивого зародыша и процесс коалесценции капель в расплавах, смачивание шлаком флюсов и огнеупоров, а вместе с этим и кинетика взаимодействия шлаков с флюсом, пропитка и разрушение огнеупоров. Поверхностные свойства в значительной степени влияют на скорость большинства пирометаллургических процессов, вспенивание шлаковых расплавов и выделение газов из металлов.

Между величиной поверхностного натяжения и природой связи в жидкостях существует определенная корреляция. Молекулярная связь осуществляется слабыми молекулярными силами, что проявляется в малой величине поверхностного натяжения (20-30 эрг/см²). У ионных расплавов величина поверхностного натяжения заметно выше (100-200 эрг/см²).

У расплавов, включающих сильные в энергетическом отношении катионы, в которых связь носит смешанный ионоковалентный характер, величина поверхностного натяжения колеблется в пределах 200-400 эрг/см². К этому классу жидкостей и принадлежат металлургические шлаки.

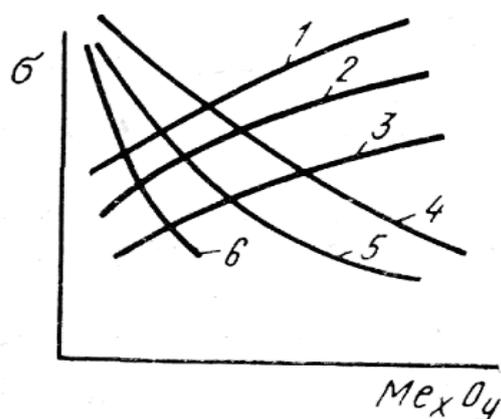


Рис. 23.1. Схематичное изображение влияния некоторых окислов на изменение поверхностного натяжения шлака:
 1- MgO; 2- CaO; 3-FeO; 4-Al₂O₃; 5-SiO₂; Fe₃O₄

Ионы Al³⁺ и Si⁴⁺ относятся к катионам - комплексообразователям. Повышение доли ковалентной составляющей связи приводит к насыщению связей внутри таких структурных единиц, как кремнекислородные и алюмосиликатные комплексные анионы. Размеры комплексных образований возрастают, а вместе с этим уменьшается и поверхностное натяжение, прочность их связи с массой расплава ослабевает. Повышение величины поверхностного натяжения при введении в расплав ионов-модификаторов связано с разрушением кремнекислородных комплексов. Кислотность шлака или содержание в нем кремнезема играет решающую роль. Разница во влиянии катионов менее существенна. Тем не менее замещение в трехкомпонентном шлаке окиси кальция на окислы других металлов приводит к закономерному изменению σ расплава. Поверхностное натяжение шлака в ряду катионов повышается по мере возрастания ионного потенциала:

$$\sigma_{Ba^{2+}} < \sigma_{S_2^{2+}} < \sigma_{Ca^{2+}} < \sigma_{Mg^{2+}}$$

Основу большинства шлаковых расплавов цветной металлургии составляют расплавы системы FeO-CaO-SiO₂. Поверхностное натяжение в этой системы в широком диапазоне составов меняется незначительно (385-460 эрг/см²), так как энергии взаимодействия присутствующих в этом расплаве катионов с анионами кислорода близки между собой. Увеличение в шлаке концентрации SiO₂ понижает σ шлаков в связи с усложнением структуры комплексных анионов.

Существенное влияние на величину поверхностного натяжения расплавов оказывает присутствие в шлаках поверхностно активных веществ. Согласно уравнению Гиббса величина адсорбции определяется уравнением

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da},$$

где Γ - адсорбция, моль/см²;

a - активность;

σ - поверхностное натяжение, эрг/см².

Катионы или анионы, имеющие слабую энергию связи со своими соседями, вытесняются в поверхностный слой. В шлаках к таким компонентам относятся катионы щелочных металлов, фосфора, анионы серы, фтора и другие.

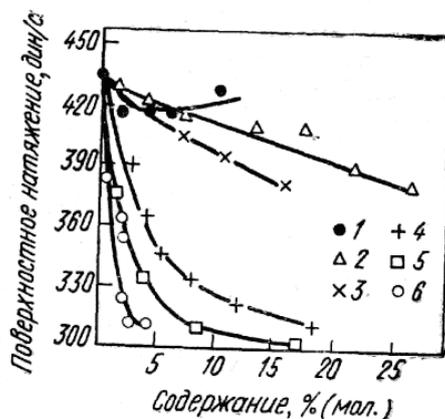


Рис. 23.2. Влияние некоторых соединений на поверхностное натяжение шлака (27% CaO, 36% FeO, 6% Fe₂O₃, 31% SiO₂) при температуре 1350°С:
1-MnO·SiO₂; 2-TiO₂; 3-SiO₂; 4-Na₂O; 5-CaF₂; 6-P₂O₅.

Температурная зависимость поверхностного натяжения шлаковых расплавов раскрывает особенности строения жидких шлаков.

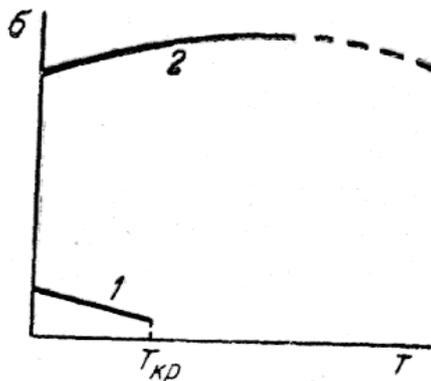


Рис.23.3. Температурная зависимость поверхностного натяжения металлургических шлаков (2) и молекулярных жидкостей (1)

Наблюдается аномальное возрастание величины σ с температурой, которое связано с разукрупнением кремнекислородных комплексов вследствие ослабления внутренних связей, а также с уменьшением микронеоднородности и поверхностной активности. При уменьшении величины ионного потенциала $i = Z/r$, а следовательно, при увеличении радиуса структурных единиц, величина σ расплава должна снижаться. Рост температуры влечет за собой распад крупных анионных комплексов, снижение величины r и, как следствие, повышение σ . При достижении очень высоких температур, когда все комплексные ионы распадутся на составляющие, поверхностное натяжение шлака с ростом температуры будет снижаться, т. е. подчиняться закономерностям нормальных жидкостей.

Определенную роль в повышении σ расплава с ростом температуры играет развитие процесса десорбции и связанное с этим явлением уменьшение микронеоднородности расплава.

Плотность жидких шлаков

Плотность или обратная ей величина — молярный объем, представляют собой важные физико-химические характеристики металлургических расплавов. Молярный объем V , см^3 определяется по уравнению

$$V = \frac{M}{\rho},$$

где M - молекулярная масса;

ρ - плотность г/см^3 .

Молярный объем идеальной смеси нескольких компонентов можно подсчитать по уравнению $V = N_1V_1 + N_2V_2 + \dots + N_nV_n$, из которого следует, что молярный объем подчиняется правилу аддитивности.

Таким образом, для идеальных растворов (расплавов) двух компонентов изменение молярного объема при переходе от компонента А к компоненту В укладывается на прямую линию

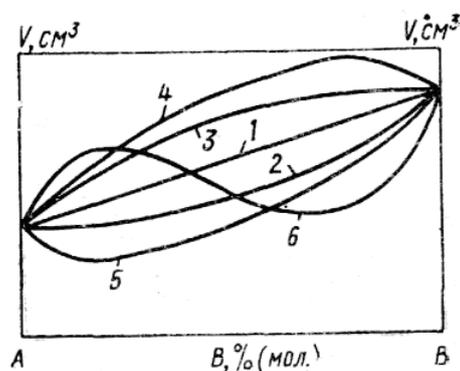


Рис.23.4. Возможные случаи отклонения молярного объема в расплавах АВ от аддитивной прямой

Отклонение от аддитивной прямой характеризует взаимодействие между структурными единицами расплава. Так, наличие отрицательного отклонения говорит об усилении взаимодействия между частицами, определяющего более плотную упаковку частиц - кривая 2.

Увеличение расстояния между частицами, ослабление энергии связи, предшествующее расслаиванию фаз, выражается в наличии положительного отклонения (кривые 3).

Интересную информацию об изменении структуры вещества при расплавлении дает изучение скачка величины плотности при температуре плавления. Например, плотность твердого кварца равна $2,3 \text{ г/см}^3$. После расплавления плотность жидкого кварца изменилась незначительно ($2,2 \text{ г/см}^3$).

Очень малый коэффициент объемного расширения свидетельствует о том, что у кварца при расплавлении сохраняется жесткая трехмерная сетка, характерная для твердого состояния.

Определение плотности представляет интерес не только с теоретических позиций, но важно для решения ряда практических задач металлургического производства. Знание этой величины необходимо для расчета объема металлургического оборудования, кинетики ликвационного разделения фаз и других. Плотность шлаков возрастает при введении добавок с большим удельным весом (Fe_3O_4 , FeO , ZnO , BaO) и снижается при добавке более легких компонентов (CaO , MgO , SiO_2).

Таблица 23.1

Процесс	Содержание в шлаке, % (по массе)	Температ	Плотнос ть г/см^3
---------	-------------------------------------	----------	-------------------------------

	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	ура, °С	
Отражательная плавка медных компонентов	33-42	2-12	35-45	5-8	1200-1300	2,8-3,3
Конвертирование штейнов	20-28	1-3	65-70	1-5	1200-1300	3,5-4,3

С повышением температуры плотность шлаковых расплавов прямо пропорционально понижается. Для грубых расчетов ориентировочно можно считать, что плотность шлаковых расплавов уменьшается на 0,2-0,3 г/см³ при увеличении температуры на 100°С.

Диффузия в шлаковых расплавах

Величины коэффициентов диффузии D ионов в шлаковых расплавах на 1,5-2 порядка превышают соответствующие величины в твердых телах. Например, D иона Ca²⁺ в твердом стекле при температуре 800°С равен $3,1 \cdot 10^{-8}$ см²сек⁻¹, в расплаве при 1000°С $3,0 \cdot 10^{-8}$ см²сек⁻¹. Данное явление становится понятным, если вспомнить, что при расплавлении твердого тела резко увеличивается число вакансий, облегчающих миграцию катионов по тому или иному механизму.

Значения коэффициентов самодиффузии, величина энергии активации диффузии в бинарных силикатах зависят от прочности связи иона в шлаковых расплавах. Например, ионный потенциал Na⁺ больше, чем K⁺, что указывает на более прочную связь Na-O, чем K-O. В расплавах бинарных силикатов E диффузии этих катионов соответственно равны 11,9 и 10,2 ккал/моль.

Однако эта зависимость далеко не однозначна; имеют значение также и размеры катионов. Сильная связь между катионами сеткообразователями и кислородом соответствует низким значениям коэффициентов диффузии этих катионов в расплаве. При прочих равных условиях величина коэффициентов диффузии катионов-модификаторов в расплавах, как правило, на порядок выше, чем катионов – сеткообразователей.

Типичные катионы-сеткообразователи Si и Al имеют значения D на порядок меньше, чем D_{Ca} и D_N : Анион кислорода в силикатных расплавах прочно связан с катионами Si и входит в состав кремнекислородных комплексов. Следовало бы ожидать, что величина коэффициента диффузии кислорода будет мало отличаться от D_S . Однако D_{O_2} оказались неожиданно высокими. Видимо, механизм диффузии O_2 в расплаве иной и связано с поворотом кремнекислородных комплексов или присоединением O^{2-} с одного конца цепи и отделением с другой.

С повышением температуры скорость диффузии ионов в расплаве возрастает по уравнению:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где E - энергия активации диффузии (ккал/моль);

D_0 – предэкспоненциальный фактор, характеризующий значения диффузии при $1/T \rightarrow 0$ (см²/сек).

Согласно закону Нернста—Эйнштейна механизм переноса зарядов эквивалентен механизму диффузии ионов в электролите:

$$D = \frac{\lambda RT}{ZF},$$

где λ - эквивалентная электропроводность (электропроводность грамм-эквивалента, заключенного между электродами при толщине слоя 1 см);

Z - валентность;

F - постоянная Фарадея.

Однако на практике для шлаковых расплавов это уравнение нельзя использовать. Таким образом, движение ионов у последних зависит от многих факторов: взаимодействия между частицами, возможности совместной диффузии, наличие вакансий и т.д.

5.4. Потери металлов со шлаком

Пирометаллургическое производство цветных металлов характеризуется высоким выходом шлаков по отношению к выплавленному металлу. Иногда при плавке количество шлаков в десятки раз превышает выход ценных промышленных промпродуктов, в которых концентрируется металл. Поэтому, хотя

содержание цветных металлов в шлаке относительно невелико (0,1—2,0%), общие потери составляют внушительную цифру.

При решении сложной задачи снижения потерь металлов с промышленными шлаками необходимо иметь точную информацию о формах нахождения металлов в жидких промышленных шлаках.

В настоящее время удалось получить достаточно объективную картину форм нахождения цветных металлов в шлаках важнейших пиromеталлургических процессов.

По сложившейся традиции формы нахождения металлов в жидких промышленных шлаках принято делить на три вида:

- 1) химические;
- 2) физические;
- 3) механические.

Химические потери обязаны своим происхождением обратимости реакций восстановления или сульфидирования окислов цветных металлов:



$$K_1 = \frac{a_{\text{Me}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MeO}} \cdot P_{\text{CO}}} \quad \text{или} \quad K_2 = \frac{a_{\text{Me}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MeO}} \cdot P_{\text{H}_2}}$$



Величина потерь цветных металлов в растворенной форме (a_{MeO}) в этом случае определяется термодинамикой реакции. В промышленных условиях реакции могут не дойти до равновесного состояния, что приведет к повышению доли химических потерь металлов со шлаком.

Физические потери связаны с растворением в шлаке сульфидов или металлов и определяются законами распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Первый и второй вид потерь отличаются друг от друга лишь механизмом перехода металлов через межфазную границу. Согласно ионной теории строения шлаковых расплавов металл в обоих случаях должен находиться в шлаке в растворенном состоянии в виде ионов. Возможность существования металла в шлаках в виде атомов маловероятна для случая железистых шлаков цветной металлургии, вследствие высокой концентрации ионов переменной валентности (Fe^{3+} , Cr^{3+} , As^{5+} и др.). В их присутствии атомы металла должны переходить в ионы.

Химические и физические потери металлов со шлаком можно объединить в единую группу под названием электрохимические потери металлов, механические потери имеют место при неполном разделении фаз и возникают вследствие запутывания в шлаке мельчайших капель жидкого штейна или металла.

Обширный экспериментальный материал, накопленный за последние десятилетия, позволяет достоверно определить для равновесных условий соотношение между электрохимическими и механическими потерями металлов в шлаках для важнейших пиromеталлургических процессов (табл. 24.1).

Таблица 24.1.

Шлаки	Потери		
	общие, % (по массе)	механические, %	электро- химические, %
Шахтная плавка медных руд	0,3-0,4 Cu	70-75 Cu	25-30 Cu
Отражательная плавка медных концентратов	0,3-0,5 Cu	80-65 Cu	20-35 Cu
Конвертирование медных штейнов	1,5- 3,0 Cu	40-50 Cu	50-60 Cu

Во всех случаях, когда процесс протекает при сравнительно невысоком парциальном давлении кислорода (в нейтральной или восстановительной атмосфере печи) механические потери цветных металлов преобладают в общем балансе потерь. Наоборот, если технологический процесс ведется в окислительной атмосфере, то на первый план часто выходят электрохимические потери.

Следовательно, газовая атмосфера промышленных агрегатов – один из важнейших факторов, определяющих переход металлов в шлак в растворенном состоянии.

Действительно, равновесие реакции восстановления при увеличении P_{CO_2} или P_{H_2O} газовой фазы смещается в сторону повышения активности (концентрации) окисла металла в шлаке. Кроме того, все шлаки цветной металлургии представляют собой железистые расплавы. При повышении P_{O_2} системы, как это следует

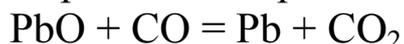
из предыдущего изложения, в шлаке повышается содержание Fe^{3+} , что в свою очередь приводит к взаимодействию высших окислов железа с сульфидами железа и цветных металлов по суммарной реакции



Таким образом, возрастание парциального давления кислорода в газовой среде сопровождается одновременно увеличением содержания Fe^{3+} и Me^{2+} в шлаке.

Повышение P_{O_2} увеличивает степень разупорядоченности системы и концентрацию вакансий железа. Последнее способствует повышению растворимости цветных металлов в силикатном расплаве, благодаря размещению катионов тяжелых металлов по вакансиям железа.

На величину электрохимических потерь, естественно, оказывает непосредственное влияние и такой фактор, как температура. Так, константа равновесия реакции

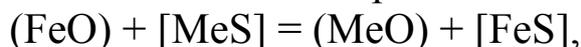


с ростом температуры заметно снижается, что отвечает повышению содержания электрохимических потерь свинца в шлаке (табл. 24.2).

Таблица 24.2.

Температура. °С	Содержание Pb^{2+} , растворенного в шлаке, %	ΔG , ккал/мол ь	ΔS , ккал/ (моль- град)	ΔH , ккал/мол ь	$K \cdot 10^{-3}$
1150	0,15	-18,46	1,15	-16,82	0,453
1200	0,20	-17,64	- 0,597	-18,52	0,340
1250	0,23	-16,93	- 2,33	-20,49	0,272
1300	0,29	-16,40	- 3,93	-22,58	0,235
1350	0,31	-16,30			0,219

Приведенное изменение равновесных соотношений при повышении температуры подтверждается принципом Ле-Шателье, так как реакция восстановления окиси свинца в шлаке - реакция эндотермическая. Подобный ход зависимости наблюдается в случае обменных реакций окислов цветных металлов и сульфида железа. Некоторые данные значений константы равновесий реакции



Построенной по экспериментальным данным.

Таблица 24.3

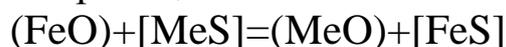
Влияние температуры на величину константы реакции

Металл	K, при температуре, °C		
	1250	1300	1350
Co	3,5-10 ⁻²	6,9-10 ⁻²	7,4-10 ⁻²
Cu	1,2-10 ⁻⁵	1,3-10 ⁻³	2,9-10 ⁻⁵
Ni	1,7-10 ⁻⁴	2,5-10 ⁻⁴	3,0-10 ⁻⁴

Повышение температуры способствует увеличению содержания растворенных цветных металлов в шлаке.

Заметное влияние на величину электрохимических потерь металлов в промышленных шлаках оказывает также содержание цветных металлов в штейновой фазе.

Равновесие обменной реакции



при повышении концентрации цветного металла в штейне и сохранении постоянства константы равновесия неизбежно влечет за собой увеличение содержания растворенного металла в шлаке.

В том случае, когда переход сульфида MeS в шлак осуществляется путем растворения сульфида, т. е. по реакции $[\text{MeS}] \leftrightarrow (\text{MeS})$, обогащение штейна цветными металлами, в соответствии с законом распределения, приводит к повышению содержания растворенного металла в шлаке.

В качестве примера рассмотрим распределение свинца между расплавом PbS-FeS и железосиликатным шлаком в зависимости от содержания сульфида свинца в штейне при 1300°C ($P_{\text{CO}} : P_{\text{CO}_2} = 3:1$).

С ростом концентрации PbS в сульфидном расплаве увеличивается содержание растворенного свинца в шлаке и снижается концентрация растворенной серы:

Содержание PbS в расплаве, % (по массе)							
	100	91,5	80	70	60	40	20
Содержание в шлаке, % (по массе):							
Pb	1,4	1,24	1,16	1,0	0,88	0,5	0,34
S	0,32	0,43	0,45	0,58	0,63	0,64	0,64

Последнее обстоятельство связано с большей растворимостью в шлаке сульфида железа по реакции $[\text{FeS}] \leftrightarrow (\text{FeS})$, чем сульфида

свинца. Аналогичные зависимости получены для медных, никелевых и полиметаллических штейнов.

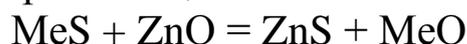
Большое влияние на содержание растворенных цветных металлов в шлаке оказывает состав шлака. Согласно реакции:



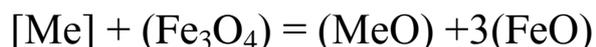
Повышение концентрации окислов железа в шлаке сдвигает равновесие в левую сторону, т. е. в сторону повышенного перехода растворенных цветных металлов в шлак. Кроме того, повышение концентрации FeO в шлаке, при постоянном p_{O_2} увеличивает содержание также и трехвалентного железа в расплаве. Это приводит к смещению равновесия реакции:



Аналогичное влияние на потери растворенных металлов в силикатных расплавах оказывает и окись цинка. Вследствие обменной реакции между MeS и ZnO происходит перераспределение цинка между шлаком и штейном с одновременным растворением цветных металлов в шлаке:



Если в контакте с железосиликатными расплавами находятся не сульфиды (штейны), а черновой металл, то по-видимому, повышение содержания растворенных металлов с увеличением в шлаке концентрации окислов железа объясняется развитием реакции



Следовательно, растворимость металлов резко возрастает при увеличении степени окисленного шлака и парциального давления кислорода в газовой фазе.

Вероятный механизм перехода цветных металлов из штейновой или металлической фазы через межфазную границу в шлак можно представить следующим образом.

При соприкосновении двух жидких фаз, например, свинец-шлак, на границе раздела возникает двойной электрический слой. Образующееся при этом электрическое поле препятствует переходу металлов из одной фазы в другую.

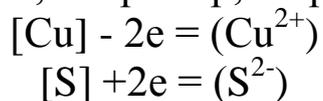
Макроскопически заметный переход катионов металла в шлак из металлической или штейновой фазы возможен лишь до тех пор, пока он не сопровождается чрезмерным накоплением зарядов на обкладках двойного слоя, заметно увеличивающим энергетический

барьер, который надо преодолевать катионам при переходе межфазной границы. Увеличение плотности заряда на сульфидной обкладке будет сопровождаться повышением плотности заряда шлаковой обкладки, что приведет к отталкиванию катионов меди вглубь сульфидной фазы.

Таким образом, макроскопическое растворение металлов в шлаке возможно лишь в том случае, если переход межфазной границы частицами штейновой (металлической) фазы не будет сопровождаться большим изменением плотности заряда двойного электрического слоя.

Это может иметь место при следующих четырех вариантах.

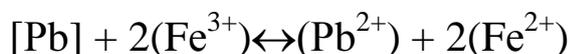
1. Если из чернового металла или штейна в шлак одновременно переходят катионы и анионы, например, по реакциям:



2. При обменной реакции между катионами металлической (штейновой) и шлаковой фазы, в качестве примера можно привести реакцию:



3. В случае перезарядки поливалентных катионов шлаковой фазы:



4. Если растворение металла и штейна в шлаке осуществляется в результате перехода межфазной границы незаряженными частицами (атомами или молекулами).

По первому варианту преимущественно протекает растворение в шлаке сульфидов меди, свинца и никеля из их штейнов. Вторым вариантом реакций свойствен кобальтсодержащим штейнам и системам штейн — цинксодержащие шлаки. Третий вариант определяет растворение черновых металлов (свинца, олова, меди), а также может играть значительную роль во всех остальных случаях, если концентрация трехвалентного железа в шлаке значительно выше равновесной. Возможность перехода металлов в шлак в виде незаряженных атомов доказана Ф.Ричардсоном для случая безжелезистых силикатных расплавов. Для систем цветной металлургии этот вариант, по-видимому, не имеет большого значения.

Механические потери металлов со шлаком

Во многих промышленных процессах механические потери составляют основную долю потерь цветных металлов со шлаком. Механические потери представлены каплями металла (штейна) различной крупности, которые не успели выделиться из шлаковой фазы в данное (штейн или металл) время пребывания расплавов в металлургическом агрегате. Размер таких капель в промышленных шлаках колеблется в пределах от 0,5 мкм до 0,2 мм. Основная масса имеет размеры 10-100 мкм. Верхний предел (0,2 мм) крупности штейновых капель может быть рассчитан на основании формуле

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) \eta^2 g}{\eta_2} \frac{3(\eta_1 + \eta_2)}{(3\eta_1 + 2\eta_2)}$$

где v - скорость осаждения капли, см/с;

g - ускорение силы тяжести, г·см/с²;

ρ_1 и ρ_2 - соответственно плотность более и менее плотной жидкости, г/см³;

η_1 и η_2 - вязкость более плотной и менее плотной жидкости, П;

r - радиус осаждающейся капли, см.

Если принять глубину шлаковой ванны равной 50 см, вязкость шлакового расплава 5 пз, а штейнового 0,1 пз, а разность плотностей фаз 3 г/см³, то на основании этой формулы можно подсчитать скорость и время осаждения капель различной крупности. Такой расчет был выполнен А. Н. Попковым для случая медно-никелевых штейнов:

Таблица 25.1.

Диаметр капли, мм	1,0	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,05
Скорость осаждения, см/с	0,49	0,123	0,099	0,049	0,0012	0,0002	0,00005	$12 \cdot 10^{-6}$
Время осаждения	1 мин	6 мин	42 мин	2 час 50	11 час 33 сек	2,9 сутки	11,6 сутки	48 суток

на глубину 50 см	42 сек	48 сек	30 сек	сек				
---------------------	-----------	-----------	-----------	-----	--	--	--	--

Время нахождения расплава в отражательных печах или электропечах не превышает 2-2,5 ч. Отсюда следует, что основное количество капель металла или штейна крупнее 0,1 мм успеют осесть в донную фазу, а более мелкие капли останутся в шлаке во взвешенном состоянии. Возрастание вязкости расплава, снижение градиента плотностей шлака и штейна и увеличение глубины шлаковой ванны затрудняют осаждение капель штейна, повышают верхний предел крупности капель штейна, запутавшихся в шлаке.

Нижний предел крупности (0,5 мкм) штейновых или металлических капель в шлаке определяется устойчивостью мелких капель. Мелкие капли характеризуются избыточной поверхностной энергией, а потому и большей растворимостью. Вследствие разной величины растворимости и скорости растворения капель различной крупности в шлаковой среде должна осуществляться изотермическая перегонка вещества от мелких капель к крупным. Закономерность такого переноса вещества вытекает из известного в физике закона Гиббса-Томсона:

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = \frac{2\sigma M}{RT r \rho},$$

где C_1 - пересыщенная концентрация компонента дисперсной фазы у поверхности капли радиуса r ;

C_0 - насыщенная концентрация в объеме дисперсионной среды;
 σ - межфазное натяжение;

M - молекулярная масса;

ρ - плотность дисперсной фазы.

Различие в концентрациях у поверхности мелких и более крупных капель вызывает диффузионный поток от поверхности мелких, где концентрация растворенных компонентов более высокая, к поверхности крупных, где концентрация металла в насыщенном растворе ниже. Возникающее при этом пересыщение приводит к выделению растворенных сульфидов на крупных каплях и способствует их росту, мелкие капли при этом полностью исчезают. По этой причине невозможно существование коллоидов сульфидов в шлаках. Минимальный критический размер капель штейна в жидком шлаке составляет примерно 0,5 мкм.

Рассмотрим причины, вызывающие диспергирование штейна или металла в шлаковом расплаве. Тонкое эмульгирование штейна

(или металла) в шлаке может быть результатом действия 5 причин, действующих порознь или совместно.

1. Мелкая вкрапленность и низкая концентрация сульфидов или окислов цветных металлов в исходном сырье.

2. Чередование по времени или в разных частях аппарата процессов восстановления и окисления расплава или процессов его окисления и сульфидирования. Это является следствием разного значения P_{O_2} в разных частях аппарата, разных температур, а также следствием введения различных флюсов.

3. Смачивание и растекание по порам и трещинам твердых окислов жидких сульфидных материалов. Сульфидные минералы, заключенные в массе кусков окислов или силикатов, имеют более низкую температуру плавления, чем вмещающая пустая порода. При загрузке этого материала в зону высоких температур сульфиды плавятся в первую очередь и проникают в поры и трещины твердой фазы.

4. В случае плавления компонентов, отличающихся высокой упругостью паров, в зоне высоких температур может происходить возгонка, а в зоне низких - конденсация веществ, содержащих цветные металлы. Этот процесс будет сопровождаться рассеиванием вещества по большей поверхности.

5. Определенное значение в увеличении механических потерь может иметь газовая флотация в расплавах. Некоторые пирометаллургические реакции, например, взаимодействие Fe_3O_4 с сульфидом железа, сопровождаются выделением газовых пузырьков, зарождающихся на границе штейн - шлак. К этим пузырькам вследствие поверхностных сил прилипают капли штейна. Если подъемная сила газовых пузырей больше силы тяжести капель штейна, то прилипающие к газовому пузырьку капли штейна выносятся на поверхность.

Возможность газовой флотации в расплавах определяется неравенством:

$$V_1 \rho_2 > V_2 \rho_1 - V_2 \rho_2,$$

где V_1 и V_2 - объемы газовых пузырей и капли штейна, $см^3$;
 ρ_1 и ρ_2 - удельный вес штейна и шлака, соответственно $г/см^3$.

Если подъемная сила пузырька близка к силе веса, то частица будет находиться во взвешенном состоянии в шлаке.

Для уменьшения доли механических потерь необходимо осуществлять мероприятия, направленные на ослабление действия вышеперечисленных причин, вызывающих эмульгирование штейновых капель в шлаке. Однако технологическое воплощение поставленной задачи часто весьма сложно. В ряде случаев более простым может оказаться путь снижения уже образовавшихся механических потерь в ходе плавки.

Рассмотрим факторы, способствующие осаждению капель жидкого штейна или металла в донную фазу. Обратимся к известному уравнению Стокса

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) \eta^2 g}{\eta_2} \frac{3(\eta_1 + \eta_2)}{(3\eta_1 + 2\eta_2)}$$

Ускорению осаждения капель штейна должно способствовать:

- 1) снижение вязкости шлака;
- 2) увеличение градиента плотности жидкого шлака и штейна;
- 3) уменьшение высоты слоя шлака в металлургическом агрегате;

4) увеличение размеров капель штейна или металла в шлаковом расплаве путем их принудительного слияния - коалесценции. Использование последнего фактора с целью снижения потерь металлов со шлаком особенно эффективно, так как радиус частицы входит в формулу в квадрате.

Однако, скорость коалесценции штейновых капель в шлаковых расплавах при отсутствии перемешивания или другого воздействия невелика. Среди причин, затрудняющих процесс слияния капель в расплавах, отметим следующие.

1. На поверхности капель штейна или металла, взвешенных в шлаке, имеются электрические заряды одного и того же знака. Наличие двойного электрического слоя на поверхности капель препятствует сближению частиц на такое расстояние, где преобладающее действие оказывают силы притяжения.

2. Концентрация дисперсной фазы в системе шлак-штейн относительно невелика. Поэтому частота встреч между отдельными каплями мала.

3. Основная масса штейновых или металлических капель, эмульгированных в шлаке после отделения крупных капель, незначительно различается по крупности 10-100 мкм. В результате скорость движения этих капель в поле тяготения друг относительно

друга невелика. Поэтому количество столкновений капель, как первичное условие процесса коалесценции, ограничено.

4. Адсорбционные слои, расположенные на межфазной границе шлак - штейн отличаются по своим физическим свойствам от массы расплава. Адсорбированные слои шлака характеризуются повышенной вязкостью, упругостью и механической прочностью, что также затрудняет процесс коалесценции.

На кинетику коалесценции штейновых или металлических капель в шлаке можно воздействовать несколькими способами. Важнейшим из них будет направленное изменение состава контактирующих фаз с целью повышения межфазного натяжения системы. Чем больше межфазное натяжение, тем меньше образуется зародышей, но каждый из них имеет большие размеры.

Убыль свободной энергии процесса коалесценции находится в прямой зависимости от величины межфазного натяжения

$$dF = \sigma_{1-2} dS$$

Таким образом, увеличение межфазного натяжения в системе будет способствовать повышению крупности штейновых включений.

Другим методом воздействия на кинетику процесса укрупнения капель в расплавах служит принудительное турбулентное перемешивание штейна со шлаком. Согласно данным, уже при трехминутном перемешивании концентрация самых мелких фракций взвешенной штейновой фазы уменьшается в два раза. Целесообразно проводить перемешивание именно в присутствии извлекающей фазы (штейнов, металлов). В этом случае кинетической энергии при продувании массы газами или механическом перемешивании недостаточно, чтобы осуществить тонкое диспергирование штейна. Капли его оказываются достаточно крупными и сравнительно быстро отделяются от шлака.

При наличии в шлаке крупных капель, капли разной крупности при перемешивании и последующем отстаивании движутся с разной скоростью относительно шлака, что резко увеличивает вероятность их встречи и укрупнения.

Перемешивание одного шлака без штейна или другой извлекающей фазы не даст существенного эффекта, поскольку мелкие частицы и при перемешивании относительно шлака, а

следовательно, и друг относительно друга, остаются практически неподвижны.

Весьма существенное значение имеет выбор извлекающей фазы. Она должна иметь максимально высокое поверхностное натяжение, большую плотность и хорошую растворимость по отношению к ценным компонентам. Это может быть металлизированный штейн, фосфидный расплав. В ряде случаев особенно перспективным будет чугун.

Ускорению процесса коалесценции способствует также повышение температуры, которое снижает вязкость шлака и увеличивает межфазное натяжение у большинства пиromеталлургических расплавов.

Процесс коалесценции, как отмечено на практике, протекает более интенсивно в условиях восстановительной атмосферы. Возможно, это связано, прежде всего, с восстановлением магнетита, но вероятно также восстановление части железа шлака с переходом его в штейн. При этом заметно повышается межфазное натяжение. Можно предположить, что создание восстановительных условий оказывает влияние на строение двойного электрического слоя.

5.5. Способы переработки отвальных шлаков

В США была рассмотрена возможность переработки отвальных шлаков медеплавильного производства способом последовательного восстановления всех металлов (процесс «Стратеджик-Юди»). Предусматривалась переработка шлака, содержащего: 0,5 % Cu, 2 % Zn, 33 % Fe и по следующей схеме: восстановительная плавка с углем в отражательной печи при температуре 1430⁰С с отгонкой Zn и отстаиванием штейна;

- последующее восстановление в электропечи железа с получением чугуна и отвального шлака;
- переработка чугуна в электропечи на сталь;
- производство из отвального шлака стройматериалов (блоки, шлаковата).

Возможность переработки отвальных шлаков была подтверждена на опытной установке производительностью 25 т/сут. Установка включала барабанную печь длиной 12 м и три электропечи мощностью 1000 кВт каждая. В барабанной печи

обжигали известняк. В первой печи вели восстановительную плавку с добавкой кокса, извести и пирита. В результате обезмеживания получали бедный штейн (4 - 5 % Cu, 14 – 15 % Fe) и железистый шлак. Цинк отгоняли и улавливали в виде пыли. Богатый по содержанию CO газ использовали для отопления барабанной печи. Железистый шлак во второй электропечи перерабатывали с добавкой извести и кокса на сталистый чугун (1 – 1,25 % C; 0,12 % P и 0,3 % S) и силикатно-известковый шлак. Чугун перерабатывали в третьей электропечи на сталь, а шлак направляли на производство стройматериалов. Из 5,5 т. отвального шлака при расходе 4,7 т. известняка, 0,44 т. пирита и 0,6 т. угля получилось 2 т. стали, 0,15 т. окиси цинка, 0,15 т. серы и 25 кг Cu и 5 т. отвального силикатно-известковистого шлака.

Одностадийные электротермические способы переработки отвальных шлаков

Достоинством одностадийных схем является простота аппаратного оформления, относительно низкие капиталовложения и эксплуатационные расходы, меньшие затраты электроэнергии. Недостатком схем являются потери меди и благородных металлов с чугуном.

Переработка шлаков Карсакпайского медеплавильного завода

Обеднение подвергали шлак состава %: 1,1-Cu, 0,5-Pb, 0,4-Zn, 15,9-Fe, 49,7-SiO₂, 6,2-Al₂O₃, 0,9-MgO, 10,6-CaO. Расход кокса составляет 2 %, извести 12 % от массы шлака. Состав сплава %: 8,2-Cu, 0,8-Pb, 0,24-Zn, 75,6-Fe, 10,8-S, 0,6-C. Состав обедненного шлака: 0,11-Cu, 0,07-Pb, 0,2-Zn. Извлечение металлов в сплав составило %: 90-Cu, 60-Fe, 22-Pb, 7-Zn. Извлечения в возгоны, %: 64-Pb, 50-Zn. Расход электроэнергии на плавление шлака составил 700 кВт*ч/т, на восстановление 320 кВт*ч/т. Обеднение шлаков осуществляется в электропечи под воздействием карбида кальция, получаемого из восстановительной шихты над расплавом в электропечи. Температура процесса 1350-1450⁰C. Продолжительность процесса 4 часа – плавление и перегрев и 1,5 часа – восстановление. Значительную часть стоимости обеднения

шлаков составляет стоимость электроэнергии (для твердого шлака 66-79 % и для жидкого 42-59 % от стоимости передела).

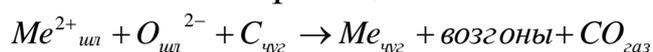
Переработка шлаков Джезканганского завода

Шлаки – маложелезисты. При добавке 5 % кокса 15 % пиритного концентрата и 5 % извести получают обедненные отвалы шлаки, пригодные для получения строительных материалов. При этом 90 % Cu, 80 % Ag, 98 % Au извлекаются в металлизированный штейн, в который переходит из шлака около 50 % железа. Большая часть Zn и Pb отгоняется в пыль.

Конечный шлак содержит, %: 6,5-Fe, 0,08-Cu, 0,12-Pb, 0,2- Zn.

Цементационный способ переработки отвалных шлаков

Способ основан на использовании высокой активности углерода, растворенного в жидком чугуна, и протекает на границе чугуна – шлак по слою шлака по реакции:



Окись углерода и пары летучих металлов обеспечивают перемешивание ванны, что способствует более высокой скорости извлечения ценных металлов из шлака, чем при работе с твердыми восстановителями.

Восстановительные из шлака Cu, Ni, Co и Fe переходят в чугун, а Zn, Pb, Sn и редкие металлы в возгоны.

Для обеспечения непрерывного протекания процесса восстановления металлов необходимо пополнять содержание углерода в чугуна в пределах 2-4 %, для чего периодически подают в чугун измельченный кокс с помощью сжатого воздуха. В лабораторных и полупромышленных опытах степень извлечения составило более 90 %.

Недостатки: получаемый медистый чугун с 2-4 % Cu имеет ограниченный сбыт, а извлечение меди из чугуна связано с большими затратами.

Цементационный способ переработки шлаков с выделением меди в самостоятельную богатую фазу

Исследованиями А.В.Ванюкова с сотрудниками было показано, что наличие серы, которая неизбежно распределяется между обедняемым шлаком и цементационным сплавом, вносит

существенные изменения в условия обезмеживания. Если содержание S в цементационном сплаве не будет превышать 1,5 – 2 %, то при входе обеднения из сплава по меди насыщения его медью последняя будет выделяться в самостоятельную фазу с высокой концентрацией меди (90-94 %), что почти соответствует черновой меди. Для обеспечения низкого содержания S в цементационном сплаве необходимо поддерживать в чугуна высокую концентрацию углерода и перерабатывать шлаки с высоким содержанием меди (например, шлаки автогенных процессов).

В процессе единственный расходуемый реагент – углерод. Одной и той же порцией чугуна непрерывно или периодически можно обеднять многие порции шлака.

Наулегроживание можно проводить коксом, продувкой аэросмесью угольной пыли и азота, природным газом. Лучшие показатели получены при использовании природного газа, т.к. при разложении метана образуются сажистый углерод и водород. Предполагается, что сажистый углерод должен усваиваться цементационной фазой, а водород – расходоваться на восстановление трехвалентного железа шлака.

В лабораторных условиях наблюдается значительный вынос сажистого углерода из печи в силу тонкодисперсной структуры сажи и малой высоты слоя чугуна над соплом.

Восстановительное обеднение шлаков в конвертере

В начале 60-х годов компания «Рокана Корпорейшн» провела исследование процесса, совмещающего восстановительную плавку шлака с обеднением медного шлака пиритом. Испытания проводили в 6-ти т. горизонтальном конвертере. Продувку производили пылеугольной смесью, взятой в соотношении пыль: воздух = 1 : 12. После достижения заданной температуры 1310⁰С в пылевоздушную смесь вводили сухой пиритный концентрат. После продувки расплав отстаивался в течение 15 минут. В результате эксперимента удалось извлечь 90 % Cu и Co в бедный штейн, содержащий 5 – 15 % меди и 5 – 10 % кобальта. Результаты экспериментов:

	Содержание	Содержание	Содержание	Извлечение,
--	------------	------------	------------	-------------

	в исходном шлаке, %	в обедненном шлаке, %	в шлаке, %	%
Cu	0,77	0,08	6,48	93
Co	0,86	0,11	5,26	88

Расход добавок составил, кг/ кг меди:

Пирита – 23

Угольной пыли - 10

В качестве восстановителя могут быть использованы также природный газ и мазут. Целесообразность способа зависит от стоимости пирита и восстановителя.

5.6. Строение и некоторые физико-химические свойства сульфидных расплавов и штейнов

Сульфидные расплавы играют важную роль в металлургии цветных металлов.

характер химической связи в жидких сульфидах в очень сильной степени зависит от отклонения их составов от стехиометрии. При этом может преобладать как металлический, так и ковалентный тип связи.

По данным экспериментов в сульфидных расплавах, близких к стехиометрии, доля ковалентной связи выше, чем в шлаковых системах. При этом отмечено, что для ряда сульфидов при плавлении доля ионной составляющей в общей энергии связи уменьшается. Многие сульфиды переходят из твердого состояния в жидкое по типу полупроводник—полупроводник.

Подтверждением значительной доли ковалентных связей в жидких сульфидах могут служить следующие факты.

1. Электролизом расплавленных сульфидов тяжелых цветных металлов не удается выделить на электродах металл.

2. Величина электропроводности жидких сульфидов значительно превышает величины, свойственные ионным системам.

3. Температурный коэффициент электропроводности зависит от стехиометрического состава жидких сульфидов.

4. При недостатке серы в системе температурный коэффициент электропроводности dx/dt отрицателен, что характерно для металлов, при избытке серы он нередко меняет

знак и для расплавов становится характерна полупроводниковая проводимость.

Вследствие значительной доли ковалентной составляющей в общем балансе энергии структурные единицы сульфидных расплавов должны стремиться к ассоциации.

Согласно этим данным для сульфидных расплавов характерно стремление к образованию группировок, одни из которых обогащены серой, другие, наоборот, содержат избыток металла.

С микронеоднородностью расплавов связана некоторая аномалия свойств сульфидов, в частности положительный температурный коэффициент поверхностного натяжения для некоторых сульфидов.

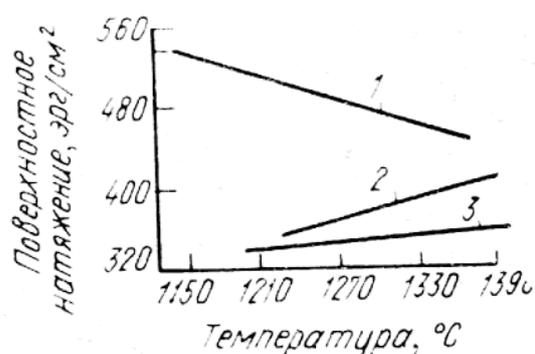


Рис. 15. Температурная зависимость поверхностного натяжения сульфидов меди (2) никеля (1) и железа (3)

Аномальная зависимость поверхностного натяжения Cu_2S и FeS указывает на то, что в этих соединениях в жидком состоянии наблюдается стремление к ассоциации структурных единиц. Аналогичная зависимость характерна для медных и Cu-Pb штейнов.

В твердом состоянии многие сульфиды являются полупроводниками. При переходе в жидкое состояние некоторые из них сохраняют свои полупроводниковые свойства, (Например FeS с соединения не менее 38-40% серы).

Знание температур плавления штейнов позволяет металлургам работать с получением штейнов оптимального состава, обеспечивающих безаварийную работу печных агрегатов в интервале заданных температур. Сульфиды представляют собой химические соединения переменного состава с большей или меньшей областью гомогенности. К ним следует отнести Cu_2-xS ,

Fe_{1-x}S , Pb_xS и другие. При построении диаграмм сложных сульфидных систем необходимо следить за тем, чтобы по отношению к данному составу конденсированной фазы давление паров серы было равновесным. Большой экспериментальный материал по диаграммам плавкости псевдобинарных и тройных сульфидных систем получен без учета этого положения. Термограммы сульфидов были изучены в атмосфере азота, восстановительной атмосфере или в условиях вакуума, что вносит некоторую неточность, тем не менее эти диаграммы представляют собой большую ценность.

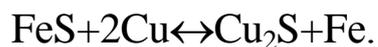
Диаграмма $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$, установлено, что в этой системе отсутствуют какие-либо химические соединения, кроме исходных. При содержании 50% (по массе) Cu_2S и температуре 950°C на диаграмме имеется эвтектическая точка В. С обеих сторон диаграммы имеется широкая область твердых растворов, Растворимость FeS в Cu_2S при эвтектической температуре по данным различных исследователей колеблется в пределах 36-50%, а Cu_2S в FeS - в интервале 8 - 18%.

Система $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$, Высшие сульфиды меди и железа соединения нестойкие и при высоких температурах разлагаются. Расплавы, лежащие правее линии $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$, будут разлагаться с потерей серы.

Установлено, что в жидком состоянии в системе имеется широкая область расслаивания. Область расслаивания пересекают прямые линии — коноды. Конодами называются линии, проведенные через гетерогенные области фазовой диаграммы, соединяющие точки, отвечающие составам фаз, находящихся в равновесии при заданных температуре и давлении. Например, при 1200°C жидкость состава А расслаивается на два расплава, один из которых близок по составу к металлической меди, другой, сульфидный, содержит 50% Си. Количество несмешивающихся фаз может быть определено по правилу рычага.

В системе имеются две тройные точки — тройная перитектика возле медного угла (точка e) и тройная эвтектика, состав которой отвечает точке e_1 .

Диаграмма $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$ относится к классу так называемых взаимных систем, для которых характерно взаимодействие между компонентами, образующими систему.



Как видно из рисунка, штейновые расплавы имеют более низкую температуру плавления, чем шлак. Этот факт оказывает существенное влияние на поведение штейнов, при плавке. Как видно из плаката, металлизированные штейны расположены в сравнительно узкой полосе составов, ограниченной с одной стороны кривой расшлаивания, с другой линией псевдобинарной системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$, за которой лежат составы нереализуемых расплавов. Следует обратить внимание на то, что сульфиды растворяют заметное количество металлов (составы их лежат ниже линии $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$), -поэтому нельзя использовать для транспорта штейна и его хранения металлическую, нефутерованную или неошлакованную аппаратуру.

Важно отметить, что содержание серы как в металлизированных штейнах, так и в штейнах, насыщенных окислами железа, близко к 25% (правило Мостовича). Этим правилом пользуются достаточно часто при проведении металлургических расчетов.

Вязкость сульфидных расплавов, значительно меньше вязкости силикатов. Особенно низкой вязкостью отличаются железистые расплавы. По этой причине штейны, особенно бедные, легко проникают в малейшие поры и трещины. Вязкость сульфидов падает с увеличением содержания серы. Так, вязкость в система $\text{FeS} - \text{Cu}_2\text{S}$: при их равном соотношении составляет: при $1200^\circ\text{C} - 230\text{П}$; $1300-210\text{П}$; $1500-180\text{П}$: вязкость расплавов снижается с повышением температуры и содержание FeS в системе. Минимум вязкости имеют расплавы в средней части составов.

Плотность расплавов имеет важное значение для разделения фаз. Чем больше разность плотностей шлака и штейна, тем быстрее идет их разделение.

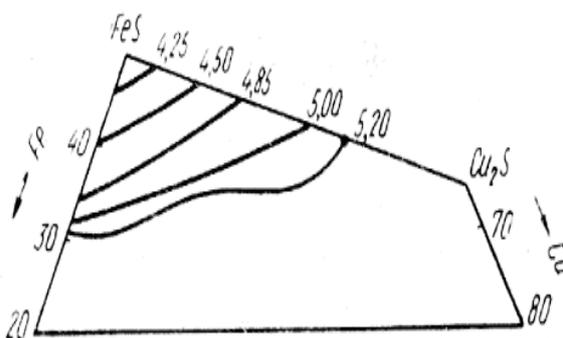


Рис. 16. Диаграмма плотности расплавов системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$

Из графика верно, что плотность штейнов возрастает при увеличении содержания меди от 4,0 до 5,2 г/см³ при уменьшении в них серы. Плотность ощутимо меняется с температурой. Плотность Cu₂S плавно снижается с ростом температуры. Скачок при температуре плавления сравнительно невелик (плотность уменьшается с 5,37 г/см³ до 5,27).

Некоторое уменьшение плотности при этом свидетельствует о разрыхлении структуры и возможном возрастании доли ковалентной связи.

Зависимость поверхностного натяжения от состава для системы Cu – Fe – S при 1300°С :

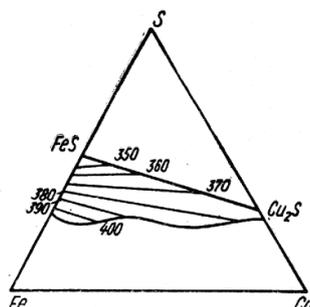


Рис. 17. Диаграмма изотенз в системе Cu – Fe – S

Диапазон изменения σ в медных штейнах 350-400 эрг/см², в никелевых штейнах 350-600 эрг/см². Большие значения σ связаны с повышенным содержанием в них свободных металлов (большая степень металлизации).

Накопленный экспериментальный материал позволяет вести термодинамические расчёты и выбрать оптимальные условия для ведения технологического процесса.

5.7. Применение статической термодинамики к жидким шлакам и штейнам

Жидкие штейны и шлаки представляют собой гомогенные растворы и к ним применимы все положения статической термодинамики. Важнейшими термодинамическими характеристиками являются активность и коэффициент активности компонентов в растворе. Вследствие взаимодействия растворенного вещества с растворителем вычисленная из значений термодинамических функций концентрация оказывается отличной от определенной. Например, прямыми методами анализа. Эта

величина получила название «активность». Связь между концентрацией и активностью выражается зависимостью

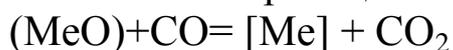
$$A = \gamma N,$$

где a - активность;

N — концентрация (обычно в молекулярных долях) ;

γ - коэффициент активности.

При расчетах любых термодинамических равновесий, устанавливающихся с участием шлаковой или штейновой фаз, приходится пользоваться этими величинами. Например, чтобы рассчитать термодинамически возможный выход металла при его восстановлении из жидкого шлака по реакции:



необходимо подставлять в уравнение константы равновесия не концентрацию окисла, а его активность:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{Me}}}{P_{\text{CO}} \cdot a_{\text{MeO}}}$$

При переходе в раствор вещества утрачивают свои индивидуальные свойства, становясь частью раствора. Общая энергия раствора будет складываться из энергии, вносимой отдельными компонентами и энергии взаимодействия между составными частями раствора. Согласно второму закону термодинамики, изменение энергии системы при образовании раствора может быть определено по выражению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Теплота смешения может служить полуколичественной характеристикой способности соединений образовывать устойчивые растворы. Если соединения близки по своим физико-химическим свойствам (смеси солей с общим катионом, смесь FeO-MnO и др.), то величина теплоты смешения близка к нулю. Такие соединения легко образуют как жидкие, так и твердые, так называемые совершенные растворы. Наоборот, при смешении окислов, в состав которых входят катионы-модификаторы и катионы-сеткообразователи, образование шлака сопровождается, как правило, значительными тепловыми эффектами.

Это может быть объяснено, по - видимому, уменьшением силы кулоновского отталкивания между ионами в растворе, по сравнению с кулоновскими шлами в расплавах отдельных окислов.

Расчетный метод определения активностей должен исходить из определенной физической модели жидкого шлака.

Ранее, когда господствовала молекулярная теория строения шлаковых расплавов, активность окислов в шлаке вычисляли следующим образом. Например, общая концентрация окиси свинца в шлаке, определенная аналитическим путем, складывалась из следующих составляющих:

$$\Sigma \text{PbO} = (\text{PbO})^{\text{Fe}_2\text{O}_3} + (\text{PbO})^{\text{SiO}_2} + (\text{PbO}),$$

где $(\text{PbO})^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ - концентрация окиси свинца, связанная в ферриты свинца;

$(\text{PbO})^{\text{SiO}_2}$ - концентрация окиси свинца, связанная в силикаты;

(PbO) - концентрация свободной, химически несвязанной окиси свинца.

Активность окиси свинца характеризуется концентрацией свободной окиси свинца, а не её общей концентрацией. PbO определяется химическим путем из затвердевших шлаков. Однако, в действительности в силикатном расплаве отсутствуют молекулы соединений, а кристаллы минералов, выделившиеся из расплава при охлаждении, будут вторичными образованиями.

Попытка применить положения статистической термодинамики к расчету активности компонентов в жидких шлаках с учетом неравноценности ионов была предпринята В. А. Кожеуровым. Для расчетов он предложил модель регулярных ионных растворов. Под обычными регулярными растворами понимается раствор, в котором различие во взаимодействиях однородных и разнородных частиц невелико, что приводит к хаотическому пространственному распространению составных единиц раствора. В таких растворах отсутствуют какие-либо группировки, характеризующиеся повышенной упорядоченностью частиц. Считая, что расплав состоит только из катионов-модификаторов и сеткообразователей, равномерно окруженных анионами кислорода, В. А. Кожеуров получил формулу:

$$RT \ln \gamma_q = \sum_{i=1}^{q-1} x_i Q_{iq} + \sum_{i=q+1}^k x_i Q_{qi} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i}^k x_i x_j Q_{ij}$$

где γ_q - коэффициент активности компонента q;

Q_{iq} , Q_{qi} , Q_{ij} - энергии смешения соответствующих пар компонентов i и q, q и i, i и j;

x_i, x_j - мольные доли окисла и в то же время ионные доли соответственно катиона i и j .

Мольная доля окисла определяется по уравнению:

$$x_i = \frac{v_i n_i}{\sum_{i=1}^k v_i n_i}$$

где v_i - число катионов в химической формуле окисла;

n_i - число молей окисла в шлаке.

Для бинарной системы это выражение значительно упрощается:

$$\ln \gamma_i = \frac{x_2^2 Q_{1,2}}{RT}$$

Сравнение экспериментальных и расчетных по приведенным формулам данных показало удовлетворительную сходимость результатов для основных шлаков (вплоть до 28% SiO_2)

В случае кислых шлаков для бинарных систем MeO-SiO_2 формулы, предложенные Кожеуровым В.А., выглядят следующим образом:

$$RT \ln \gamma_1 = Q_{1,2} N_2^2 + q(3N_2 - 1 - 6N_1 N_2)(3N_2 - 1),$$

$$RT \ln \gamma_2 = Q_{1,2} N_1^2 + 6q N_1^2 (3N_2 - 1),$$

где 1,2-тепловой эффект, учитывающий образование группировок Me-O-Si ;

q - теплота, обусловленная «принудительной» полимеризацией с образованием связей Me-O-Si ;

N_1 и N_2 - мольные доли компонентов. О. А. Есиным и другие были эмпирически подобраны обе составляющие теплот смешения Q и q для важнейших бинарных силикатов, ккал:

	Q	q
CaO - SiO ₂	- 46,0	+ 50,5
MgO - SiO ₂	- 35,0	+ 41,1
FeO - SiO ₂	- 2,7	+ 13,8
PbO - SiO ₂	- 0	+ 9,2

Эти же авторы предложили расчетное уравнение для псевдотройной системы $(\text{CaO}+\text{MgO})N_1, (\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)N_2$ и $(\text{SiO}_2)N_3$ для 1600°C:

$$\lg \gamma_2 = -(0,81N_2 - 0,2N_2)(1 - N_1) - 0,5N_3^2(1 - 2N_1) + 9,7N_2N_3 - 19,4N_3^2$$

В рассмотренных моделях совершенно игнорируется влияние дефектности структуры жидкого шлака на коэффициенты активности компонентов. Концентрация дефектов должна оказывать большое влияние на все термодинамические характеристики расплавов, в том числе и на активность. Однако расчет термодинамических характеристик веществ и соединений с учетом их дефектности структуры в настоящий момент находится пока на стадии становления и накопления материала. Поэтому на сегодняшний день наиболее надежными следует пока считать данные по активностям, полученным экспериментальным путем.

Для цветной металлургии большое значение имеют шлаковая система $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{(Fe}_3\text{O}_4)\text{-SiO}_2$ и активности компонентов в ней при температурах 1250-1350°C.

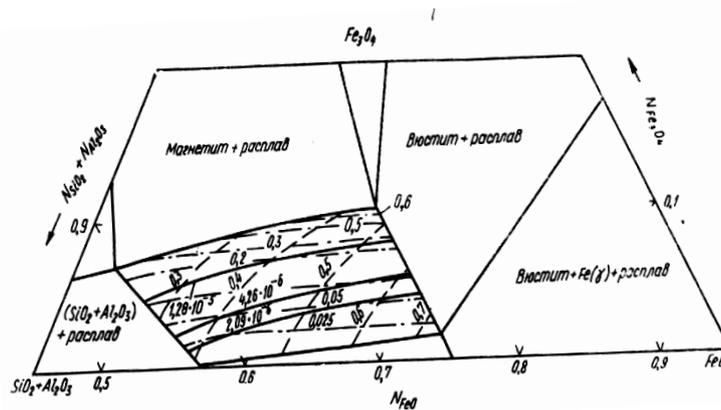


Рис.28.1. Диаграмма активностей в системе $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ при

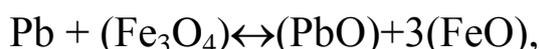
$$\text{---} a_{\text{O}} = \sqrt{P_{\text{O}_2}}; \quad \text{- · -} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}; \quad \text{---} a_{\text{FeO}}$$

В этой системе гомогенный шлаковый расплав сохраняется лишь в сравнительно небольшой области.

На диаграммы нанесены такие значения P_{O_2} . По данным И. С. Куликова, равновесное давление кислорода при температурах 1370-1390°C будет равным 10-18 ат над системой Si-SiO₂, 10-10 ат - над системой Fe-Fe(1-x)O и уже 10-10 ат над системой вюстит - магнетит.

Активность магнетита в шлаковых расплавах значительно выше молярной доли этого компонента, что свидетельствует о большом положительном отклонении этих растворов от идеальных систем.

Пользуясь полученными данными, можно рассчитать многие химические взаимодействия, протекающие с участием шлаковой фазы. В качестве примера рассмотрим растворение свинца в силикатном расплаве. Как было показано авторами, растворимость свинца в железистом шлаке определяется главным образом развитием реакции:



т.е. зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе

Таблица 28.1.

Растворимость свинца в шлаке в зависимости от парциального давления p_{O_2} в газовой фазе

$p_{\text{O}_2}^{1/2}$, ат	a Fe_3O_4	a FeO	Содержание (PbO) в шлаке, %	
			расчетные данные	экспериментальные
2,25-10—6	0,13	0,30	0,47	0,55
1,95-10—5	0,17	0,37	0,36	0,33
1,53-10—5	0,103	0,35	0,27	0,30
3,06-10—6	0,025	0,42	0,03	0,06

Концентрация PbO вычислена из соотношения:

$$(PbO) = \frac{K a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{a_{\text{FeO}}^2},$$

где K - константа равновесия реакции.

Хорошая сходимость результатов свидетельствует о надежности данных по активностям окислов железа. Эти данные могут быть использованы для расчета взаимодействий в конвертерном процессе, при отражательной плавке и в других пиromеталлургических процессах.

Методы определения активности

Экспериментальные методы определения активности сводятся к изучению различных равновесий с участием растворов. Зная

активность компонентов в какой-либо фазе, подчиняющейся простым законам (идеальный газ, разбавленный раствор) находят его активность в равновесном с этой фазой реальном растворе.

Измерение давления пара. Этот способ удобен для летучих компонентов. В совершенных растворах активность компонента i определяется из измерения его пара над раствором и в чистом состоянии:

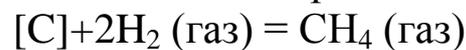
$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$

Например, давление пара жидкого при 957°Л $P_{\text{zn}}^0 = 0,0612$ атм, а его давление над сплавом Zn-Sn, где $N_{\text{Zn}} = 0,226$, составляет $P_{\text{Zn}} = 0,0208$ атм. Отсюда $a_{\text{zn}} = \frac{0,0208}{0,0612} = 0,340$ и $\gamma_{\text{zn}} = \frac{0,340}{0,226} = 1,505$.

Таким образом, $\gamma = \frac{a}{c}$ поскольку, $a = \gamma c$.

Изучение химического равновесия

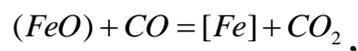
Активности малолетучих веществ, например, углерода, практически невозможно определить из измерения давления пара. В таких случаях целесообразно изучать равновесия этого компонента в растворе с газовой смесью. Так, для раствора углерода в γ -Fe можно воспользоваться реакцией.



Константа равновесия которой $K = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2 a_{[\text{C}]}}$

Для нахождения K следует определять равновесные отношения $\frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2 [\% \text{C}]}$ при низких концентрациях углерода и экстраполировать их на нулевую концентрацию углерода, где $[\% \text{C}] = a_{\text{C}}$, где $[\% \text{C}]$ - концентрация углерода в Fe.

Активность закиси железа в жидком шлаке может быть найдена путем изучения равновесия:



$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} a_{(\text{FeO})}},$$

где K – находится по составу газовой смеси, равновесной с чистой FeO ($a_{\text{FeO}}=1$).

В расплавах, богатых FeO имеются отрицательные отклонения вследствие тенденции к образованию силиката $\text{FeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$.

При большом N_{SiO_2} наблюдаются положительные отклонения, и кривая a_{FeO} проходит через максимум. Наличие максимума показывает, что a_{FeO} может быть одинаковой при разных составах, т.е. возможно равновесие двух жидких фаз – расслаивание.

Для определения активности часто используется метод измерения ЭДС гальванических элементов.

1. А.А. Юсупходжаев, С.Р. Худояров, Х.Р. Валиев, Ш.Т. Хожиев, И.К. Матмусаев. Взаимодействие компонентов шихты при их нагреве в металлургических печах// Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference “Modern Scientific Achievements and Their Practical Application” (October 27 – 28, 2016, Dubai, UAE). Ajman, 2016, № 11(15), Vol. 1, с. 24 – 27.

2. Каримова Т.П., Самадов А.У., Саидова М.С., Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т. Разработка эффективной технологии снижения потери меди со шлаками методом автоматизации процесса разлива конвертерных шлаков при сливе// Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference “Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development” (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). Ajman, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 40 – 43.

3. А.А. Юсупходжаев, С.Б. Мирзажонова, Ш.Т. Хожиев. Повышение комплексности использования сырья при переработке сульфидных медных концентратов// Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference “Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development” (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). Ajman, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 45 – 48.

4. А.А. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiyev. Methods of decreasing of Copper loss with Slag in Smelting Processes// International Academy Journal Web of Scholar. Kiev, March 2017, № 2(11), Vol. 1, PP. 5 – 8.

5. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев, Ж.С. Мамиркулов. Технология получения металлизированных железных концентратов из низкосортного сырья// Сборник статей победителей IX Международной научно-практической конференции “World Science: Problems and Innovations”, состоявшейся 30 апреля 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 176. С. 152 – 156.

6. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев, С.Ш. Эргашев. Ресурсосберегающие технологии в металлургии меди// Сборник статей победителей IX Международной научно-практической конференции “World Science: Problems and Innovations”, состоявшейся 30 апреля 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 176. С. 157 – 160.

7. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, J.S. Mamirkulov. The analysis of physic chemical properties of metallurgical molten slags// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 12 – 15.

8. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, G.A. Kimsanboeva. The analysis of the arch of service of autogenous smelting furnaces during processing of copper sulfide concentrates// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 16 – 18.

9. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, S.B. Mirzajanova. Usage of reducing-sulfidizing agents in copper-bearing slags depletion// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 19 –21.

10. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, J. Usarov. Reasons of copper loss with slag// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С.22 –23.

11. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, V.K. Nodirov. Modern state of technology of copper extraction// Сборник статей победителей VIII Международной научно-практической конференции “Современная экономика: актуальные вопросы, достижения и инновации”, состоявшейся 20 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 2, № 191. С.59 –61.

12. M.M. Yakubov, A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Hojiyev. Eritish jarayonida misning shlak bilan isrofini kamaytirish yo'llari // Kompozitsion materiallar. Toshkent, 2017, №1. 18 – 19 b.

13. Yusupkhodjayev A.A., Khojiev Sh.T., Kimsanboeva G.A. Studying of the clinker coating formed on internal the laying of the oxygen-torch furnace at fusion of sulphidic copper concentrates // Сборник статей XIII Международной научно-практической конференции “European research”, состоявшейся 7 декабря 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 248. С. 62 – 65.

14. Khojiev Sh.T., Ruziev Z.N., Ochildiev K.T. The development of non-waste technology in mining and metallurgical productions // Сборник статей II Международной научно-практической конференции “Advanced Science”, состоявшейся 17 января 2018 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2018, Часть 1, № 268. С. 68 – 71.

15. Samadov A.U., Khojiev Sh.T., Buzurkhanova F.S., Ruziev Z.N. Perspective method of smelting low-sulfur copper concentrates // Научные достижения и открытия современной молодёжи: сборник статей III Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 38 – 41.

16. Yakubov M.M., Khojiev Sh.T., Yavkochiva D.O. Studying of laws of smelting processes of sulfide concentrates // European Scientific Conference: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. В 2 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 91 – 93.

17. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Исмаилов Ж.Б. Изучение свойства шлаков медеплавильных заводов // Высокие технологии, наука и образование: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей II Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 28 – 30.

18. Хожиев Ш.Т., Очилдиев К.Т., Хотамкулов В.Х. Переработка медно-алюмосиликатных руд // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 142 – 144.

19. Валиев Х.Р., Хожиев Ш.Т., Файзиева Д.К. Исследование селективного извлечения металлов из титаномагнетитовых руд // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 145 – 147.

20. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Ismailov J.B. Recycling of slag from copper production // Инновационные процессы в науке и образовании: сборник статей Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 51 – 53.

21. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Valiev X.R., Saidova M.S., Omonkhonov O.X. Application of Physical and Chemical Methods for Processing Slags of Copper Production // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 1, January 2019. pp. 7957 – 7963.

22. Khojiev Sh.T. Pyrometallurgical Processing of Copper Slags into the Metallurgical Ladle // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 2, February 2019. pp. 8094 – 8099.

23. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Абдукаримова Ф.У., Толибова Х.Г. Плавка в жидкой ванне освоена на медеплавильном заводе Алмалыкского горно-металлургического комбината // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 71 – 73.

24. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Толибова Х.Г., Абдукаримова Ф.У. Комплексная переработка тонкого пыли медеплавильного производства

// Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 74 – 76.

25. Khojiev Sh.T., Irsaliyeva D.B., Muhammadiev Sh.A., Ergasheva M.S. Method for recycling of converter slags into the metallurgical ladle // Современная наука: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 56 – 58.

26. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Abdikarimova F.O’., Tolibova X.G’. Method for pyrometallurgical processing of copper casting slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 62 – 64.

27. Khojiev Sh.T., Tolibova X.G’., Abdikarimova F.O’., Rakhmataliev Sh.A. Solubility of copper and cobalt in iron-silicate slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 65 – 67.

28. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Babaev B.S. Mechanical and physico-chemical copper losses in slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 68 – 70.

29. Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Babaev B.S., Yavkochiva D.O. Recycling of copper slags with local reductants // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 71 – 73.

30. Сафаров А.Х., Хожиев Ш.Т. Разработка безотходной технологии производства золота // “Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o’rni” nomli Respublika ilmiy-texnikaviy anjumanining ma’ruzalar to’plami / Toshkent: ToshDTU, aprel, 2019. 440 – 442 b.

31. Абдикаримова Ф.У., Хожиев Ш.Т. Способ переработки медных шлаков // “Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o’rni” nomli Respublika ilmiy-texnikaviy anjumanining ma’ruzalar to’plami / Toshkent: ToshDTU, aprel, 2019. 535 – 537 b.

32. Сафаров А.Х., Хожиев Ш.Т. Разработка безотходной технологии производства золота // Международный научный журнал “Молодой Учёный”, № 17 (255), часть I. -Казань: издательства «Молодой ученый», 2019. С. 47 – 49.

33. Khojiev Sh. T., Safarov A. X., Mashokirov A. A., Imomberdiyev S. F., Khusanov S. U., Umarov B. O. New method for recycling of copper melting slags// Международный научный журнал “Молодой Учёный”, № 18 (256), часть II. -Казань: издательства «Молодой ученый», 2019. С. 133 – 135.

34. Abjalova H.T., Hojiyev Sh.T. Metallning shlak bilan isrofi va uni kamaytirish yo'llari // akademik T.M. Mirkomilovning 80 yilligiga bag'ishlangan universitet miqyosidagi talaba va yosh olimlarning ilmiy tadqiqot ishlarida "Innovatsion g'oyalar va texnologiyalar" mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumanining ma'ruzalar to'plami / Toshkent: ToshDTU, 17-18- may, 2019. 95 – 97 b.

35. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Хайруллаев П.Х., Муталибханов М.С. Исследование влияния температуры и содержания меди на плотность медеплавильных шлаков // Monografia Pokonferencyjna "Science, Research, Development": Technics and technology. – Warszawa: "Diamond trading tour". – 2019. С. 6 – 9.

36. (SCOPUS) A.A. Yusupkhodjaev, Sh.T. Khojiev, B.T. Berdiyarov, D.O. Yavkochiva, J.B. Ismailov. Technology of Processing Slags of Copper Production using Local Secondary Technogenic Formations// International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, Volume-9, Issue-1, November 2019. P. 5461 – 5472. DOI: 10.35940/ijitee.A4851119119.119119

37. Хожиев Ш.Т., Нусратуллаев Х.К., Акрамов У.А., Ирсалиева Д.Б., Мирсаотов С.У. Минералогический анализ шлаков медеплавильного завода Алмалыкского горно-металлургического комбината // "Студенческий вестник": научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 62 – 64.

38. Хожиев Ш.Т., Зайниддинов Н.Ш., Мирсаотов С.У., Ирсалиева Д.Б., Мамараимов С.С., Муносибов Ш. Термогравитационное обеднение шлаков медного производства // "Студенческий вестник": научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 65 – 68.

39. Хожиев Ш.Т., Эркинов А.А., Абжалова Х.Т., Мирсаотов С.У., Мамараимов С.С. Использование металлургических техногенных отходов в качестве сырья // "Студенческий вестник": научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 69 – 71.

40. A.A. Yusupkhodjaev, Sh.T. Khojiev, P.K. Khayrullayev. Technology for the complex processing of wastes of non-ferrous metallurgy // Proceedings of the International Conference on Integrated Innovative Development of Zarafshan Region: Achievements, Challenges and Prospects. Navoi, November 27 – 28, 2019. PP. 129 – 135.

41. (SCOPUS) Sh.T. Khojiev, A.A. Yusupkhodjaev, D.Y. Aribjonova, G.B. Beknazarova, D.N. Abdullaev. Depletion of Slag from Almalyk Copper Plant with Aluminum Containing Waste// International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, Volume-9, Issue-2, December 2019. P. 2831 – 2837. DOI: 10.35940/ijitee.B7200.129219

Книги: 2017 -2019 г

1. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев. Пирометаллургия: конспект лекций для магистров. Ташкент: ТашГТУ, 2017 г. – 62 с.
2. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев. Пирометаллургия: методическое руководства к практическим занятиям для магистров. Ташкент: ТашГТУ, 2017 г. – 46 с.

Патенты: 2017 – 2018 г

1. Патент на изобретение № IAP 2017 0257. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев. Способ переработки медных шлаков с использованием отходов автомобильных шин. Официальный бюллетень Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. № 1(213). Ташкент, 2019. С. 24-25 (в экспертизе по сущности).
2. Патент на изобретение № IAP 2018 0095. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев, О.Х. Омонхонов, В.Х. Хотамкулов. Способ переработки сульфидных медных концентратов. Официальный бюллетень Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. № 9(221). Ташкент, 2019. С. 22 (в экспертизе по сущности).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие		3
Глава 1. Анализ твердого состояния вещества.		5
1.1.	Кристаллическое строение металлов	5
1.2.	Кристаллические решетки металлов	7
1.3.	Реальное строение металлических кристаллов	11
1.4.	Дефекты структуры кристаллов	14
1.5.	Строение твердых тел и их роль в ходе металлургических процессов	18
1.6.	Строение и физико-химические свойства твердых тел	21
Глава 2. Основные законы термодинамики применяли при анализе металлургических систем		25
2.1.	Термодинамика	25
2.2.	Термохимия	28
2.3.	Второй закон термодинамики и направления химических реакций	31

2.4.	Свободная энергия	34
2.5.	Химическое равновесие	37
2.6.	Третий закон термодинамики	42
2.7.	Метод абсолютных энтропий	45
Глава 3. Основные свойства жидкостей металлургических систем		49
3.1.	Основные свойства жидкостей используемых в металлургических процессах	49
3.2.	Растворы в металлургических системах	51
3.3.	Термодинамическая активность	54
3.4.	Правила фаз	57
3.5.	Элементы электрохимии	60
3.6.	Типы электродов и гальванических элементов	64
Глава 4. Анализ физико-химических процессов при выплавке металла		68
4.1.	Общая физико-химическая характеристика процессов получения металлов и методы их исследования	68
4.2.	Методы исследования физико-химических процессов, протекающих при выплавки металлов	70
4.3.	Примеры химических равновесий с участием металлов, шлаков и газов	74
Глава 5. Шлаковые расплавы в металлургии		77
5.1.	Шлаки цветных и черных металлов	77
5.2.	Тройные диаграммы плавкости окисных систем	80
5.3.	Физико-химические свойства шлаковых систем	87
5.4.	Потери металлов со шлаком	98
5.5.	Способы переработки отвальных шлаков	110
5.6.	Строение и некоторые физико-химические свойства сульфидных расплавов и штейн.	114
5.7.	Применение статической термодинамики к жидким шлакам и штейнам	118

