



Моделирование взаимосвязи параметров уравнения Аррениуса применительно к термическим активируемым явлениям переноса в шлаковых расплавах производства марганцевых ферросплавов

Представлены результаты моделирования взаимосвязи параметров уравнения Аррениуса применительно к представлению математической зависимости исследуемых свойств множества процессов от температуры. Проанализировано правило Мейера-Нелдела о линейной зависимости логарифма предэкспоненциального параметра уравнения Аррениуса от энергии активации реакций (явлений). Приведены и обсуждены впервые полученные линейные зависимости предэкспоненциального параметра (множителя) от энергии активации вязкости и электропроводности расплавов шлаков выплавки марганцевых ферросплавов, как и для шлаков других металлургических процессов, имеющие с учетом правила Мейера-Нелдела фундаментальную природу. Ил. 2. Библиогр.: 12.*

Ключевые слова: уравнение Аррениуса, термически активируемые явления вязкости и электропроводность, правило Мейера-Нелдела, шлаки выплавки марганцевых ферросплавов, взаимосвязь логарифма предэкспоненциального фактора и энергии активации

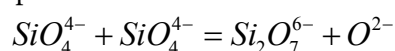
The results of modeling of interrelation of Arrhenius equation characteristics as applied to presenting of mathematical dependence of analyzed properties of numerous processes on the temperature are presented. Meyer-Neldel rule concerning logarithm linear dependence of preexponential parameter of Arrhenius equation on activation energy of reactions (phenomena) is analyzed. Novel linear dependences of preexponential parameter (multiplier) on activation energy of viscosity and electroconductivity of melted slag of manganese ferroalloys production, and for slag of other metallurgical processes having fundamental nature as well, according to Meyer-Neldel rule, are given and discussed.

Key words: Arrhenius equation, thermal activatable phenomena of viscosity and electroconductivity, Meyer-Neldel rule, melted slag of manganese ferroalloys, interrelation of preexponential factor logarithm and activation energy

Вязкость и электропроводность являются одними из основных свойств шлаковых расплавов выплавки ферросплавов и электростали в дуговых электропечах. Шлаки электрометаллургических процессов, в том числе и выплавки марганцевых ферросплавов, представляют собой многокомпонентные системы. Определяющим составом этих шлаков являются оксиды: основные (CaO, MnO, MgO, FeO), кислотные (SiO₂, P₂O₅) и амфотерные (Al₂O₃ и др.). Кроме оксидов в шлаках содержатся сульфиды MnS, CaS.

Структура оксидных шлаковых расплавов, как правило – силикатного состава, весьма сложна и продолжает оставаться во многом дискуссионной. По современным представлениям жидкие шлаки являются олигомерно*-ионными расплавами, степень полимеризации которых в большой степени зависит (при прочих равных условиях) от отношения $n = \text{SiO}_2 / \text{MeO}$ (MeO – основные оксиды). При отношении $n = 2$, каждый тетраэдр SiO₄⁴⁻ в «кислых» оксидных расплавах формируется в структуры бес-

конечной плоскости тетраэдров, а в случае $n = 1$, структура склонна к образованию бесконечных цепей тетраэдров. Кристаллохимической структурной единицей кварца является мономер тетраэдр SiO₄⁴⁻, атом кремния в котором находится в центре, а атомы кислорода по его вершинам. Согласно полимерной модели О. А. Есина [2], два мономера SiO₄⁴⁻ могут образовывать усложненный анион-димер по схеме



В двойных системах MeO – SiO₂ как анион SiO₄⁷⁻, так и O²⁻ разделены катионными оболочками. При понижении отношения SiO₂ / MeO сеть тетраэдров разрывается с образованием сначала фрагментов (колец) и затем дисперсных кластеров кремнезема. Алюминат-ион, вследствие своей амфотерности, может как стабилизировать силикатную сеть (с образованием AlO₄⁵⁻), так и разрушить ее (при высокой основности шлака).

© Гасик М. М., Гасик М. И., 2014 г.

* Аррениус (Arrhenius) Сванте Август (1859 – 1927 гг.) шведский физико-химик, чл. Шведской АН (1901 г.), почетный член академий и обществ многих стран, АН СССР (1926 г.), лауреат Нобелевской премии (1903 г.).

* Олигомерный – (от греч. Oligos – немногий, незначительный).

Основные физические свойства шлаков производства марганцевых ферросплавов, как и другой металлургической продукции, связаны с процессами переноса (транспортные явления): диффузия (массо-перенос); вязкое течение (перенос массы и момента движения); электрической проводимости (перенос заряда). В связи с этим актуальной задачей является предсказание свойств шлаковых расплавов и, прежде всего, вязкости и электропроводности, поскольку они в значительной мере относятся к основным факторам, определяющим ход процессов выплавки ферросплавов в дуговых электропечах, а вязкость – и в других металлургических агрегатах.

Аналитические зависимости вязкости и электропроводности от температуры; уравнение Аррениуса

Вязкость шлаковых расплавов, исторически линейная связь $\ln \kappa \cdot T^{-1}$, была установлена опытным путем. Впервые эта связь была представлена Худом (Hood J.J. 1878) [3]. Экспериментальное соотношение приобрело некоторое теоретическое значение после работ Вант-Гоффа (Vant Hoff H.), который выразил константу равновесия реакции K от температуры уравнением аналогичного вида

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + const.$$

М. Браун, Д. Доллимер и А. Галвей [4] отмечают, что Аррениус (1889 г.), а также Харкерт и Эссен (1895 г.), получили уравнение на основании результатов Худа

$$\lg \kappa = a - \frac{b}{T} \quad \text{или} \quad \kappa = A \exp(-E/RT),$$

которое, как отмечено выше, получено не теоретически, а скорее всего, интуитивно, путем сравнения с уравнением Вант-Гоффа. Вместе с тем, в настоящее время уравнение Аррениуса получило общее признание. Альтернативного выражения такой же зависимости до сих пор не найдено. Аррениусово уравнение, предложенное им в 1889 г., применимо для математического представления зависимости исследуемых свойств множества сложных химических реакций и других физических процессов от температуры.

Одной из главных задач, например, теоретических исследований природы деформационных и др. процессов, является объяснение происходящих при этом явлений. К. Фрей* приводит несколько попыток согласовать данные сопровождающих деформационных явлений с эмпирическими законами течения, связывающими напряжение и деформации и включающими различные параметры, зависящие от температуры, давления и др. Большинство данных согласуются с формулой закона течения, предложенного Виртманом первоначально для металлов:

$$\frac{d\varepsilon}{dl} = A \cdot \sigma \cdot n \exp[-Q/RT],$$

где ε - деформация, σ - напряжение, A – постоянная,

не зависящая от температуры, R – газовая постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

При этом отмечается, что результаты, удовлетворяющие уравнение, дают вариации n от 2 до 10, A – между 10^2 и 10^{10} и Q – между 20 и 130 ккал/моль, в зависимости от материала.

Представление фундаментального уравнения Аррениуса – температурной зависимости константы скорости элементарной химической реакции, имеет вид

$$\kappa = A \exp(-E_a/kT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель, размерность A совпадает с размерностью константы скорости реакции κ ; E_a – энергия активации, обычно принимающая положительное значение; T – температура, K ; k - постоянная Больцмана*. Принято приводить E_a в расчете не на одну молекулу, а на число частиц $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (постоянная Авогадро) и выражать в кДж/моль. В этих случаях в уравнении Аррениуса величину κ (постоянная Больцмана) заменяют газовой постоянной R (8.3144(26), Дж/(моль·К).

График зависимости $\ln \kappa$ от $1/RT$ (аррениусов график) – прямая линия, отрицательный наклон которой определяется энергией активации E_a . При невыполнении некоторых условий (например, наличия туннельного эффекта) аррениусов график может отклоняться от прямой линии.

Зависимость вязкости от температуры может также быть представлена простым уравнением Аррениуса, остающегося наиболее применяемым в литературе

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT}, \tag{1}$$

в котором учитывается, что вязкое течение является термически активированным явлением. Однако это уравнение не принимает во внимание, что ионный состав жидких шлаков меняется с температурой и что отношение ионов и ионных комплексов зависит также и от состава газовой фазы, в частности, от окислительно-восстановительного ее потенциала. Для более широкого интервала было экспериментально отмечено, что энергия активации вязкого течения, определяемая по уравнению (1), не остается постоянной величиной.

Известна другая температурная зависимость $\ln \eta$ от температуры, которая выражена измененной формулой Аррениуса (2)

$$\ln \eta = \ln A + \ln T + \frac{E_a}{RT} \tag{2}$$

Во многих практических случаях (ограниченность интервалов температур существования гомогенного оксидного расплава, погрешности измерения вязкости и др.) оба уравнения эмпирически описывают результаты достаточно удовлетворительно, хотя и не дают ответа на вопрос, почему расплав того или иного состава имеет ту или иную энергии активации.

* Минералогическая энциклопедия. Под ред. К. Фрея. Пер. с англ. Л: Недра, 1985 – 512 с.

* Больцмана постоянная $k = 1.380662(44) \cdot 10^{-23}$, Дж·К⁻¹.

Поэтому уравнение Аррениуса в таком виде ограничивает возможность предсказывать вязкость оксидных, фторидных, сульфидных расплавов произвольного состава.

Для описания и представления вязкости шлаков было предложено множество различных теоретических моделей. Условно их можно разделить на эмпирические (включая статистические), структурные и термодинамические модели. Точность всех известных моделей значительно зависит от состава шлака и рассматриваемого диапазона вязкости и температуры.

Модель Иида [5] предполагает, что расплав шлака основан на олигомерной силикатной матрице, структура которой учитывается безразмерным параметром силикатоподобных сетей. Эта модель достаточно сложна и требует использования индекса основности расплава для коррекции рассчитанных параметров с другими данными.

Известна модель Королевского технологического университета (Стокгольм), согласно которой используется подход к суммированию энергии активации вязкого течения [6]. Вычисления вязкости удовлетворительны в системах SiO_2 -CaO-FeO- Al_2O_3 -MgO-MnO. Ограниченностью использования этой модели является отсутствие опубликованных параметров, т. к. они каждый раз определяются из термодинамических баз данных.

Модель Рибо [7] основана на уравнении Вейтмана-Френкеля, коэффициенты А и В которого статистически коррелируют с химическим составом шлака. Несмотря на популярность, эта модель не может быть правильно применена в ограниченных случаях при определении вязкости расплавов даже в таких простых системах, как SiO_2 -CaO- Fe_2O_3 или SiO_2 -FeO-MnO- Fe_2O_3 и др.

По общему признанию исследователей в настоящее время нет сбалансированного и научно обоснованного модельного подхода к математическому описанию закономерности вязкости сложных оксидных шлаковых расплавов температуры и состава.

Электропроводность шлаковых расплавов

Для описания электропроводности шлаковых расплавов, как и для вязкости, были предложены различные теоретические модели. Эти модели основаны на представлении шлаков как ионных жидкостей либо на упрощенных феноменологических соотношениях. Для установления закономерностей изменения электропроводности и вязкости расплавов сложных химсоставов от параметров электронного строения шлаковых расплавов Э. В. Приходько [8] применил разработанную им, на основе теории направленной химической связи, модель электронной структуры окисного расплава, трактуемого как химическая единая система, влияние состава которой на структуру и свойства определяется соотношением характеристик межатомных связей в непрерывном анионном каркасе. Получены регрессионные уравнения, описывающие вязкость и электропроводность шлаковых расплавов в широком диапазоне составов и температур [9]. Теоретические положения

разработанной модели и результаты практического ее применения изложены в монографиях и журнальных статьях [8, 9].

Силикатные шлаки производства марганцевых ферросплавов имеют тенденцию к образованию силикатных сеток с различной степенью олигомеризации, поэтому для них сложно установить понятие «средней частицы». Для шлаков системы MnO-SiO₂-CaO предлагалось использовать «эквивалентную электропроводность» λ [10], связанную с фактической удельной электропроводностью с χ уравнением (3)

$$\lambda = \frac{\chi V_m}{2(1 - N_{\text{SiO}_2})}, \quad (3)$$

где λ – молярный объем жидкого шлака, м³/моль; N_{SiO_2} – мольная доля SiO₂.

Однако выполненные эксперименты не подтвердили подобные зависимости ни от концентрации оксидов, ни от термодинамических функций расплавов.

Для предсказания поведения электропроводности, как и для вязкости шлаков сложных силикатных систем, в настоящее время все еще нет надежных и научно обоснованных инженерных моделей и методов вычисления.

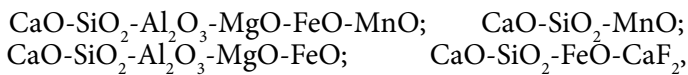
Безмодельный математический анализ экспериментальных данных вязкости и электропроводности для шлаковых расплавов в широком диапазоне концентраций

Во многих случаях экспериментальные и модельные данные о вязкости и электропроводности шлаковых расплавов имеют высокую размерность (большое количество переменных) и обычно представляются в табличном виде. В этих случаях нелегко визуально обнаружить закономерности между приведенными параметрами и оценить влияние различных факторов. Использование многозадачной оптимизации и поверхности отклика (метамоделирование) позволяет оценить экспериментальные данные более адекватно и сделать достоверные и воспроизводимые предсказания поведения свойств шлаков без использования различных гипотез о строении шлаковых расплавов и их взаимодействии.

В настоящей работе рассматривается такой подход к анализу вязкости и электропроводности шлаков, который не привлекает изначально постулированных моделей или предпосылок. Принципиальная особенность и практическая значимость такого подхода заключается в получении адекватной оценки конечного результата (величины вязкости и электропроводности) как функции состава шлака и температуры, но без привлечения каких-либо промежуточных гипотез, адекватность которых не может быть подтверждена достаточной степенью достоверности. Этого можно достичь, если имеется достаточное количество табулированных экспериментальных данных, которые можно обработать новыми математическими методами.

В настоящей работе математической обработки

был подвергнут большой массив данных о вязкости шлаковых расплавов окисных систем:



для которых значения lnA изменялись от θ 4,50 до 39,20 и E_a от 49,78 до 611,09 кДж/моль соответственно (шлаки: ферросиликомарганца, низкоуглеродистого феррохрома, ферромolibдена, синтетические фторидные флюсы).

Полученная взаимосвязь параметров предэкспоненциального фактора lnA (по уравнению Аррениуса) и энергии активации E_a вязкость шлаков представлена на рис. 1, которая подтверждает хорошую линейную корреляцию независимо от состава шлаков.

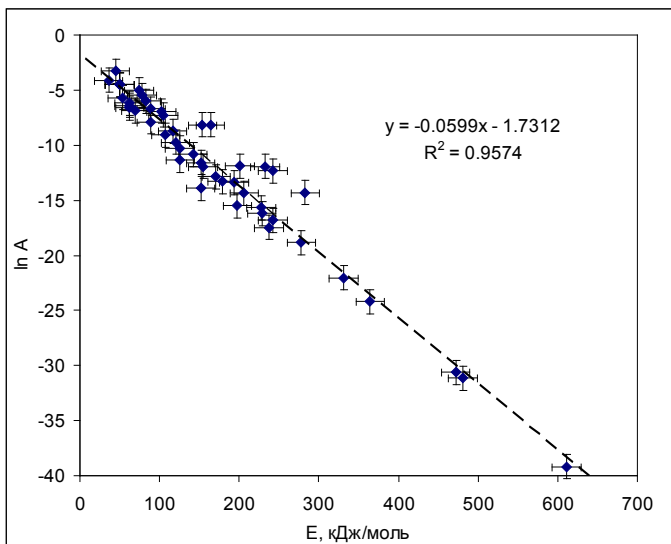


Рис. 1. Зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации вязкого течения шлаков. Указанные на графике погрешности – стандартная ошибка

Важно отметить, что шлаки с высоким и низким содержанием SiO₂, FeO, MnO, CaF₂ и серы, как и шлаки, вообще не содержащие этих компонентов, описывается одной и той же зависимостью (4)

$$\ln A_{\eta} = -0,0599E_a - 1,7312, \quad R^2 = -0,9574. \quad (4)$$

Для взаимосвязи параметров уравнения Аррениуса применительно к электропроводности шлаков системы MnO-SiO₂-CaO в литературных источниках имеется детальный набор экспериментальных данных. Впервые получена зависимость lnA_χ от E_a (рис. 2) также, как и для случая вязкости, показывает хорошую линейную корреляцию независимо от химсостава шлака и соотношения компонентов в нем.

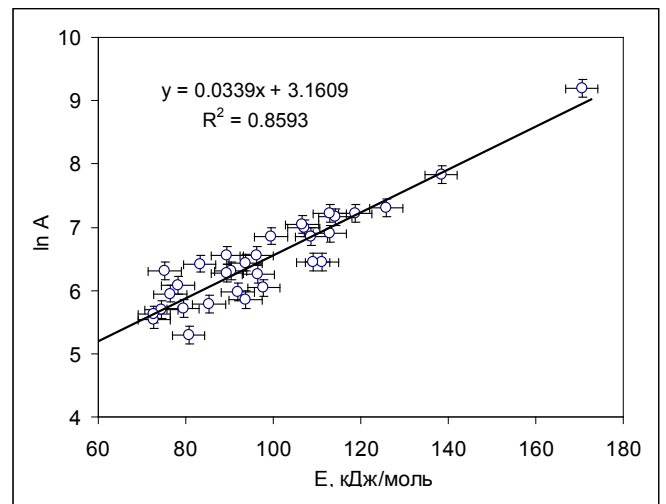


Рис. 2. Зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации электропроводности. Указанные на графике погрешности – стандартная ошибка

В отличие от рис. 1 для вязкости, в случае электропроводности прямая линия характеризуется положительным наклоном и описывается следующим уравнением (5)

$$\ln A_{\chi} = 0,0339E_a + 3,1609, \quad R^2 = 0,8593 \quad (5)$$

Таким образом, и для вязкого течения, как и электропроводности шлаковых расплавов, впервые установлен один и тот же эффект – линейная зависимость логарифма предэкспоненциального фактора от энергии активации для шлаков самых разных химсоставов и их температур. Выявленную зависимость нельзя объяснить только с позиций олигомерации сеток силикатных ионов, так как такой зависимости подчиняются и шлаки, в которых содержание сеткообразующего оксида (SiO₂) мало или кремнезем вообще отсутствует. Следовательно, впервые для расплавов окисных, оксидно-фторидных систем, как и для металлургических шлаков вообще, установлены взаимосвязи параметров аррениусового уравнения, и эти взаимосвязи должны иметь фундаментальную природу.

Линейная зависимость логарифма предэкспоненциального фактора процесса переноса от энергии активации этого процесса действительно была обнаружена в полупроводниковых материалах и получила название *правила Мейера-Нелдела* (ПМН) [11] (1937 г.). Впоследствии это правило оказалось справедливым для многих процессов и в различных случаях физики, химии, биологии и электроники.

Для группы реакций, существенно различающихся экспериментальными кинетическими параметрами (скорости реакции), А. Galuey [12] (1977 г.) ввел так называемый компенсационный эффект. Этот эффект проявляется в твердофазных реакциях, для которых влияние изменения А на скорость реакции компенсируется в большей или меньшей степени соответствующим изменением Е и часто записывается

в виде $\lg A = B + eE$, где B и e - константы.

Обстоятельный анализ первоисточников показал, что применительно к оксидным, оксидно-фторидным серосодержащим системам, как и к металлургическим шлакам вообще, фундаментальность правила Мейера-Нелдела (как и компенсационного эффекта, следующего из этого правила, но без ссылки на правило ПМН) никто не подтверждал, и поэтому результаты настоящего исследования в отношении установленных нами зависимостей $\ln A$ от E_a являются приоритетными.

Обработка данных, представленных на рис. 1, позволила выявить, что (с учетом ПМН) вязкость любого гомогенного шлакового расплава (в пределах экспериментальной погрешности) описывается одним фундаментальным уравнением (6)

$$\eta = 0,1771 \exp \left(\frac{E}{R} \left\langle \frac{1}{T} - \frac{1}{2008} \right\rangle \right), \quad (6)$$

где 0,1771 – настоящая константа вязкости, E_a – зависящая от химсостава шлака энергия активации и 2008 – изокинетическая температура для вязкости. При этой температуре вязкость всех шлаков должна быть близка к одному и тому же значению – настоящей константе вязкости 0,17-0,18 Па·с, при условии, что гомогенный оксидный расплав устойчив при температуре и его состав и структура не сильно изменились.

Аналогичные подходы и математическая обработка позволили получить зависимость электропроводности шлаковых расплавов от температуры и энергии активации (7)

$$\chi \approx 23,6 \exp \left(-\frac{E_a}{R} \left\langle \frac{1}{T} - \frac{1}{3550} \right\rangle \right), \quad (7)$$

где 23,6 – настоящая константа электропроводности, E_a – зависящая от состава шлака энергия активации и 3550 – изокинетическая температура для электропроводности шлаков. Выражение (8) действительно для системы MnO-SiO-CaO, так как значения $\ln A$ и E_a табулированы только для системы. Оно может быть уточнено с привлечением дополнительных надежных данных по другим составам шлаков. В ранее опубликованной нашей работе [12] была впервые обоснована зависимость изменения энергии активации электропроводности от состава шлака с использованием метамоделирования. Метамоделирование дает адекватное описание зависимости E_a от состава шлака, в том числе при экстраполяции на другие составы. Несмотря на сложные фундаментальные выражения для энергии активации, эта зависимость легко представляется в виде алгоритма для численного расчета. В настоящей работе этот метод дополнен предсказанием для энергии активации вязкого течения с использованием нейтральных сетей.

Выводы

1. Систематически проанализированы зависимость энергии активации и предэкспоненциально-

го фактора уравнения Аррениуса для вязкости и электропроводности расплавов, сложных оксидных, оксифторидных и фторидных систем и впервые показана фундаментальная применимость правила Мейера-Нелдела для этой взаимосвязи.

2. Методом метамоделирования впервые получены и обсуждены зависимости предэкспоненциального фактора от энергии активации вязкости и электропроводности расплавов шлаков выплавки марганцевых ферросплавов, имеющих фундаментальную природу.

3. Установлено, что метамоделирование позволяет получить инженерные зависимости параметров с достаточно высокой точностью для использования в технологической практике производства марганцевых ферросплавов как смежных видов продукции.

Библиографический список

1. Гасик М. И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992, - 608 с.
2. Есин О. А. К расчету активности кремнезема по полимерной модели. В кн.: Физико-химические исследования металлургических процессов. Выпуск 3. Свердловск. Изд-во УПИ, 1975, - С. 19-35.
3. Hood J. J. Philos. Mag. 6, 731 (1878), 20,323/ (1885/ Цитируется по [4]).
4. Браун М., Доллимер Д., Галвей А. Реакции в твердых тел. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1983, 360 с.
5. Iida T., Morita Z., Mizobuchi. Relationships between a parameter deduced from viscosity and some physico – chemical properties of molten slags // Proc. 3rd Inter. Coaf. Molten slags and Fluxes. London: Institute of Metals. – 1988/ - pp 199-202.
6. Seetharaman S., Sichen D. Estimation of viscosities of binary metallic melts using Gibbs energies of mixing / Metall. mater. Trans. B. – 1994, - 25 B. – pp. 589-595.
7. Kondratiev A., Jak E., Hayes P. C. Predicting slag viscosities in metallurgical systems // Journal of Metals (JOM), - 2002, № 11, - pp. 41-45.
8. Приходько Э. Р. О роли параметров межатомного взаимодействия в формировании малоотходных процессов в электротермии. – М.: Наука, 1985, - С. 21-31.
9. Приходько Э. В., Хамхотько А. Ф. Зависимость вязкости шлаковых расплавов от параметров модели электронного строения // АН СССР. Неорганические материалы. 1983, т. 19, № 5. С. 830-834.
10. Segers L., Fontana A., Winand R., Conductivities electriques de mélanges de silicates fondues du systeme CaO-SiO₂-MnO // Electroch. Acta. – 1978. – p. 1281-1286.
11. Meyer W., Neldel H/ Uber die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten e und der Mengenkosten a in der Leitwerts – Temperatur for mel bei oxydischen Halbbeiteria // Z. fur technische Physik. – 1937, № 18, ss. 588-593.
12. Galwey A/K/ Adv. Catal. 26, 247 (1977)/ Цитируется по [4].

Поступила 24.02.2014