

## Моделирование линейной зависимости логарифма предэкспоненциального множителя от энергии активации уравнения аррениуса по данным о вязкости и электропроводности металлургических шлаков

I. I. Korol, M. I. Gasik /Dr. Sci. (Tech.)/

National Metallurgical Academy of Ukraine

### Simulation of linear dependence logarithms pre-exponential factor from activation energy arrhenius aquation according on the toughness and conductivity metallurgical slags

**Цель.** Возможности повышения извлечения марганца на основе данных математического моделирования зависимости энергии активации вязкости и электропроводности от предэкспоненциального множителя на основе высокоглиноземистых шлаков.

**Методика.** Поиск данных о выплавках, определение линейной зависимости, анализ влияния химического состава на исследуемые зависимости. Неоднородность полученных данных являются результатом влияния химического состава на природу шлаков, в том числе вязкость и электропроводность.

**Результаты.** Приведена краткая характеристика уравнения Аррениуса зависимости константы скорости элементарной химической реакции  $k$  от температуры  $k = A \cdot \exp^{-E_a/RT}$  и для случая, когда величина  $k$  (постоянная Больцмана) заменяется газовой постоянной  $R$ . Проанализировано правило Мейера – Нелделлы о линейной зависимости  $\ln A(E_a)$  для многих процессов.

**Научная новизна.** Проанализирована впервые полученная линейная зависимость  $\ln A_\eta(E_\eta)$  и  $\ln A_\chi(E_\chi)$  для вязкости и электропроводности марганецсодержащих шлаковых оксидных систем. Подтверждена применимость правила Мейера – Нелделлы при анализе вязкости и электропроводности. Выявлено влияние химического состава (в частности глинозема) на  $\ln A_\eta(E_\eta)$  и  $\ln A_\chi(E_\chi)$ .

**Практическая значимость.** Определена возможность ведения процесса на основе высокоглиноземистых руд при выплавке ферросиликомарганца. (Ил. 5. Библиогр.: 10 назв.)

**Ключевые слова:** аррениусово уравнение, туральный логарифм, предэкспоненциальный множитель, энергия активации, правило Мейера – Нелделлы, шлаки, вязкость, электропроводность, линейная зависимость, результаты, анализ.

**Характеристики уравнений Аррениуса, Френкеля и правила Мейера – Нелдела.** Общеизвестно, что уравнение Арренса представляет собой температурную зависимость константы скорости элементарной химической реакции [1; 2]:

$$k = A \cdot \exp^{-E_a/kT} \quad (1)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель (размерность совпадает с размерностью  $E_a$ );  $E_a$  – энергия активации, обычно принимающая положительные значения;  $T$  – абсолютная температура;  $k$  – постоянная Больцмана  $1,3806 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>. Принято приводить  $E_a$  в расчете на одну молекулу, а на число частиц  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  (постоянная Авагадро) и выражать в кДж/моль. В этих

случаях в уравнении Аррениуса величину  $k$  заменяют газовой постоянной  $R$  (8,31 Дж/моль·К). График зависимости  $\ln k$  от  $1/T$  (аррениусов график) – прямая линия, отрицательный наклон которой определяется энергией активации  $E_a$  и характеризует положительную зависимость  $k$ . Уравнение Аррениуса применимо к множеству сложных реакций. При описании процессов с применением этого уравнения иногда некорректно принимать предэкспоненциальный множитель  $A$  как постоянную величину. Исторически линейная связь  $\ln k - T^{-1}$  впервые была установлена Худом. Вместе с тем уравнение Аррениуса получило общее признание. Альтернативности выражения этой зависимости не найдено.

Уравнение Френкеля. К числу универсальных и теоретически обоснованных относится экспоненциальное уравнение кинетической теории жидкости Я. И. Френкеля:

$$\eta = A \cdot e^{E_{\eta}/kT} \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $E_{\eta}$  – энергия активации вязкого течения.

*Правило Мейера – Нелдела.* Спустя 48 лет с момента открытия уравнения Аррениуса (1889 г.) немецкие исследователя W. M. Meyer и H. Neldela опубликовали работу [3], в которой впервые была получена линейная зависимость натурального логарифма предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса от энергии активации. Эта линейная зависимость получила название правила Мейера – Нелдела. Впоследствии зависимость оказалась справедливой для многих процессов и в различных случаях физики, химии, биологии и электроники [7]. Однако возможность применения данной зависимости для характеристик свойств шлаков (савов) металлургических систем в литературных источниках нуждалась в подтверждении. Были выполнены приоритетные работы по применимости правила Мейера – Нелдела к анализу металлургических систем, а их результаты представлены на Международном конгрессе по ферросплавам INFACON-12 (Хельсинки, 2010 г.) [4] и опубликованы в журнале «Металлургическая и горнорудная промышленность» [5].

Математическому моделированию зависимости  $\ln A_{\eta}(E_{\eta})$  и  $\ln A_{\chi}(E_{\chi})$  в работах [4; 5] был подвергнут информационный ресурс данных по вязкости и электропроводности шлаковых расплавов различных процессов выплавки марганцевых ферросплавов. Представленная на рис. 1 зависимость  $\ln A_{\eta}(E_{\eta})$  подтверждает хорошую линейную корреляцию величины  $\ln A_{\eta}$  от энергии активации вязкого течения шлаков  $E_{\eta}$  выплавки марганцевых ферросплавов.

Зависимость  $\ln A_{\chi}(E_{\chi})$  (рис. 2) также показывает достоверную линейную корреляцию для электропроводности шлаков марганцевых ферросплавов.

Таким образом, для вязкого течения и для электропроводности подтверждается линейная зависимость предэкспоненциального множителя от энергии активации для шлаковых расплавов различных химических составов.

**Исследование доменных шлаков.** Компьютерной математической обработке были подвергнуты данные о температурных зависимостях вязкости и электропроводности доменных шлаков ( $CaO$  34–47%,  $SiO_2$  33–42,  $MnO_3$ –10%,  $Al_2O_3$  5–12%), полученные в работах по различным методикам. Результаты корреляционного анализа представлены на рис. 3.

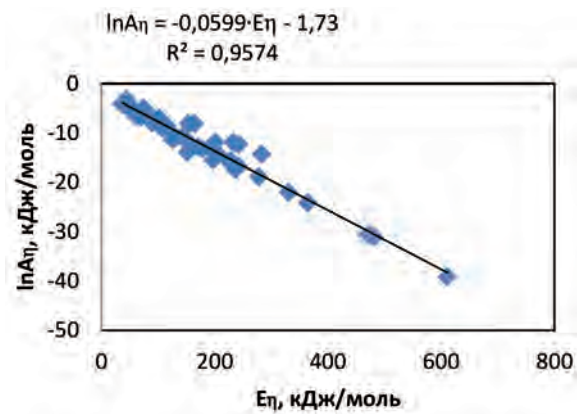


Рис. 1. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от энергии активации  $E_{\eta}$  вязкого течения шлаков выплавки марганцевых ферросплавов [4]

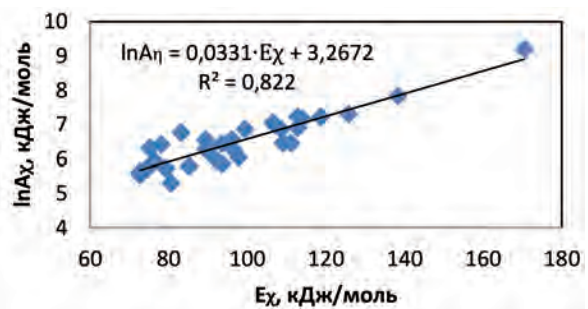


Рис. 2. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от энергии активации  $E_{\chi}$  электропроводности шлаков выплавки марганцевых ферросплавов [4]

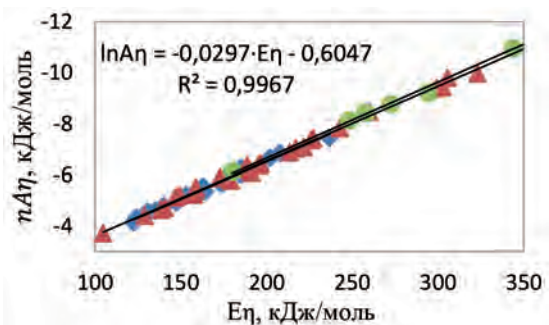


Рис. 3. Взаимосвязь натурального логарифма предэкспоненциального множителя и энергии активации вязкого течения шлаковых расплавов по различным литературным источникам:  $\diamond$  – [141];  $\square$  – [143,23];  $\circ$  – [142]

Как следует из данных рис. 3, для вязкости доменных шлаков выплавки чугуна также наблюдается линейная корреляция натурального логарифма предэкспоненциального множителя  $\ln A_{\eta}$  от энергии активации  $E_{\eta}$ .

**Исследование шлаков плавки ферросиликомарганца.** Исследованию температурных зависимостей вязкости и электропроводности в работе [10] были подвергнуты шлаки различного состава с повышенным содержанием глинозема (от 11,5 до 23 %, табл. 1).

В первоисточнике [10] результаты экспериментального исследования влияния химсостава шлаков на вязкость и электропроводность при задаваемых температурах представлены графически. Вычисленные нами значения энергии активации вязкого течения и электропроводности этих шлаков в гомогенной области представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Приведенные в табл. 2 данные описываются обобщенным уравнением  $\ln A_\eta = f(E_\eta)$ , представленным графически на рис. 4, для опытных шлаков (№ 1-7):

$$\ln A_\eta = 0,0568 \cdot E_\eta - 3,6325; \quad R^2 = 0,9818 \quad (3)$$

Таблица 1

Химические составы модельных шлаков ферросиликомарганца [10]

№ п/п	Содержание компонента, % масс			
	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	45	11,5	32	11,5
2	43	12	33	12
3	40	13	34	13
4	37	15	33	15
5	34	16,5	33	16,5
6	29	20,5	30	20,5
7	23	24	30	23

Таблица 2

Значения величин  $A_\eta$  и  $B_\eta$  в уравнениях зависимости  $\ln \eta = \frac{A_\eta}{T} + B_\eta$  опытных шлаков ферросиликомарганца и вычисления энергии активации вязкости  $E_\eta$  [10]

№ п/п	Опытные шлаки		
	$A_\eta$	$B_\eta$	$E_\eta$ , кДж/моль
1	13987	-10,40	116,23
2	13025	-9,63	108,23
3	14837	-10,64	123,29
4	14922	-10,612	124,06
5	15990	-11,20	132,87
6	17324	-11,82	143,96
7	17903	-12,036	148,77

Таблица 3

Значения величин  $A_\chi$  и  $B_\chi$  в уравнениях зависимости  $\ln \chi = \frac{A_\chi}{T} + B_\chi$  опытных шлаков ферросиликомарганца и вычисления  $E_\chi$  соответствующих шлаков [10]

№ п/п	Опытные шлаки		
	$A_\chi$	$B_\chi$	$E_\chi$ , кДж/моль
1	-11271	11,62	93,66
2	-11913	11,86	98,99
3	-9462	10,41	78,62
4	-11980	11,78	99,55
5	-10501	10,83	87,26
6	-12280	11,49	102,04
7	-12360	11,27	102,17

Приведенные в табл. 3 данные описываются обобщенным уравнением  $\ln A_\chi = f(E_\chi)$ , представленным графически на рис. 5, для опытных шлаков (№ 1-7):

$$\ln A'_\chi = -0,0501 \cdot E_\chi + 6,5795; \quad R^2 = 0,6927 \quad (4)$$

Получение низкого значения коэффициента детерминации во многом зависит от изменения химического состава шлака, а именно повышенного содержания глинозема.

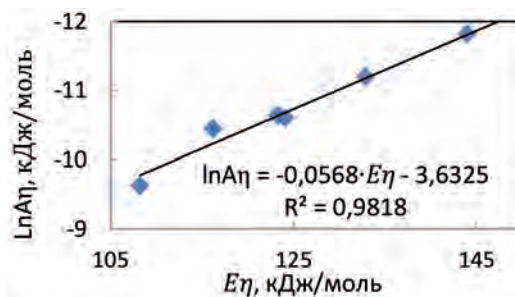


Рис. 4. Взаимосвязь натурального логарифма предэкспоненциального множителя  $A_\eta$  и энергии активации вязкого течения опытных шлаков [10]

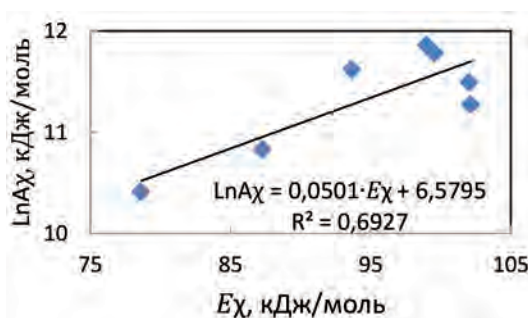


Рис. 5. Взаимосвязь натурального логарифма предэкспоненциального множителя  $A_\chi$  и энергии активации электропроводности опытных шлаков [10]

### Выводы

1. Проанализировано уравнение Аррениуса зависимости константы скорости единичной химической реакции от температуры, в том числе при замене по определенной процедуре константы Больцмана газовой постоянной, а также уравнение кинетической теории жидкости Я. И. Френкеля.

2. Рассмотрено правило Мейера - Нелделы (M - N) о линейной зависимости между натуральным логарифмом предэкспоненциального множителя и энергией активации уравнения Аррениуса.

3. Подданы анализу результаты впервые выполненного математического моделирования взаимосвязи  $\ln A = f(E_a)$  на основе данных о температурной зависимости вязкого течения и электропроводности шлаков выплавки марганцевых ферросплавов, подтвердившие приме-



нимость правила М – N к шлакам производства марганцевых ферросплавов.

4. Путем математической обработки информационного ресурса данных о вязкости доменных шлаков вылавки чугуна в доменных печах получены линейные зависимости  $\ln A = f(E_a)$ , что также подтверждает применимость этой закономерности, имеющей фундаментальную составляющую.

**Библиографический список / References**

1. Никитин Е. Б. Аррениуса уравнение. Химическая энциклопедия / Е. Б. Никитин. – М.: БСЭ, 1983. – Т. 1. – С. 202–203.

Nikitin E. B. *Arrhenius equation*. Chemical encyclopedia. Moscow, 1983. Vol. 1, pp. 202-203.

2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.

Frenkel Y. *Kinetic Theory of Liquids*. L., Science, 1975, 592 p.

3. Meyer W., Neldel H. Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten  $\epsilon$  under der Mengenkosten  $\gamma$  in der Leitwert-Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern. *Z. fur technische Physik*. 18. Pp. 588-593.

4. Gasik M.M., Gasik M.I. Multi-variation analysis and optimization of electrical conductivity of MnO-CaO-SiO<sub>2</sub> slags. *Proc. 12th Intern. Ferroalloys*.

5. Гасик М. М. Моделирование взаимосвязи параметров уравнения Аррениуса применительно к термически активируемым явлениям переноса в шлаковых расплавах производства марганцевых ферросплавов / М. М. Гасик, М. И. Гасик // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2014. – № 2. – С. 15–19.

Gasik M. M., Gasik M. I. *Modeling relationship Arrhenius equation parameters applied to a heat-activated transport phenomena in molten slag production of manganese ferroalloys*. *Metallurgical and Mining Industry*. 2014, no. 2, pp. 15-19.

6. Бачинин А. А. Результаты изучения физических свойств доменных шлаков меткомбината им. Ильича / А. А. Бачинин, С. В. Нестеренко и др. // *Сталь*. – 1996. – № 10. – С. 7–13.

Bachini A., Nesterenko S. and the others. *The results of the study of the physical properties of blast furnace slags metallurgical combine Ilyich*. *Steel*. 1996, no. 10, pp. 7-13.

7. Улахович В. А. Изучение шлакового режима в условиях работы доменных печей Череповецкого металлургического завода / В. А. Улахович, Л. Л. Левин, В. И. Солодков и др. // *Сталь*. – 1980. – № 8. – С. 654–658.

Ulahovich V., Levin L., Solodkov V. and the others. *Study mode slag in a blast furnace operation Cherepovets Metallurgical Plant*. *Steel*. 1980, no. 8, pp. 654-658.

8. Нестеренко С. В. Вязкость, плавкость и электропроводность шлаков системы CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> – 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками 2% S, 1% MnO и 0,5% K<sub>2</sub>O / С. В. Нестеренко // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1974. – № 4. – С. 29–33.

Nesterenko S. *The toughness, melting behavior and electrical conductivity of the slag system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> – 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with adds 2% S, 1% MnO & 0,5% K<sub>2</sub>O*. *News AS USSR. Metals*. 1974, no. 4, pp. 29-33.

9. Жмойдин Г. И. Физические свойства доменных шлаков и влияние на них окиси магния, серы, марганца и железа / Г. И. Жмойдин, И. С. Куликов // *Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо*. – 1983. – № 5. – С. 25–32.

Zhmoydin G. *Physical properties of blast-furnace slag and the effects of magnesium oxide, sulfur, manganese and iron*. *News AS USSR. DoTS. Metallurgy and fuel*. 1983, no. 5, pp. 25-32.

10. Чубинидзе Т. А. Исследование вязкости и электропроводности обычных шлаков силикомарганца и с повышенным содержанием глинозема / Т. А. Чубинидзе, Г. Д. Майсурадзе, В. Д. Бейдер // *Физикохимия и металлургия марганца*. – М.: Наука, 1983. – С. 20–23.

Chubinidze T., Maisuradze G., Beider V. *Investigation of toughness and conductivity of conventional slag and silicomanganese with high alumina content*. *Physical chemistry and metallurgy manganese*. Moscow, Science, 1983, pp. 20-23.

**Purpose.** Possibilities of increasing manganese-based data extraction mathematical modeling of dependence of the viscosity of the activation energy and pre-exponential factor of the conductivity on the basis of high-slag.

**Methodology.** Search for melts data defining a linear relationship, analysis of the influence of chemical composition on the investigated dependence. The heterogeneity of the data are the result of the influence on the nature of the chemical composition of slag, including viscosity and conductivity.

**Findings.** A brief description of the Arrhenius equation according to constant elementary chemical reaction rate  $k$  on the temperature  $k = A \cdot \exp^{-E_a/RT}$  and for the case where the value of  $k$  (Boltzmann constant) is replaced by the gas constant  $R$ . Analyzed the rule of Meyer – Neldela linear dependence  $\ln A(E_a)$  for many processes.

**Originality.** Is discussed for the first time obtained a linear relationship  $\ln A_{\eta}(E_{\eta})$  and  $\ln A_{\chi}(E_{\chi})$  for viscosity and electrical conductivity of the oxide of manganese slag systems. Affirming the applicability of Meijer – Neldely rules in the analysis of viscosity and electrical conductivity. The influence of chemical composition (in particular alumina) on  $\ln A_{\eta}(E_{\eta})$  and  $\ln A_{\chi}(E_{\chi})$ .

**Practical value.** Definitions opportunities of the process based on high-alumina ore in the smelting of ferrosilicon manganese.

**Key words:** Arrhenius equation, the natural logarithm, exponential factor, the activation energy, typically Meyer-Neldely, slag viscosity, electrical conductivity, linear relationship, results analysis.

**Поступила 29.08.2016**