



Рис. 1. Диаграмма изолиний электропроводности шлака при температуре: а - 1580 °С; б - 1550 °С; в - 1520 °С, (цифры на диаграмме – электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹)

Полученные закономерности предполагают возможность электрического воздействия на систему для регулирования процессов протекания электрохимических реакций на границе раздела огнеупор-шлак.

УДК 669.184

А.Н. Стоянов, Б.М. Бойченко, К.Г. Нізяєв, Є.В. Синегін, Л.С. Молчанов

Національна металургійна академія України

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРУ МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ НА МЕЖІ «ТВЕРДА-РІДКА» ФАЗИ НА ОСНОВІ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТА ФІЗИЧНОЇ МЕХАНІКИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ

Процеси взаємодії компонентів основної футеровки з рідким шлаком та металом мають суттєве значення з точки зору оптимізації роботи сталеплавильних агрегатів. Стійкість футеровки в значній мірі визначається швидкістю та повнотою переходу тих чи інших елементів шлаку через межу фаз.

Оскільки шлак є іонним розплавом, то взаємодія компонентів футеровки з шлакометалевим розплавом має електрохімічну природу, тобто кожна окислювально-відновлювальна реакція представляє собою сукупність окремих окислювальних й відновлювальних стадій, які мають назву електродних процесів. Термодинамічний розгляд рівноваги у системі вогнетрив-шлак, вогнетрив-метал може бути проведений без урахування природи взаємодії фаз. Аналогічний підхід припустимий й у кінетичному аналізі, якщо усі активаційні (не дифузійні) стадії процесу протікають без гальмування, тобто наближаються до рівноваги.

Урахування природи взаємодії вогнетриву та шлакового розплаву дозволяє визначити вплив різних технологічних факторів на термодинамічні й кінетичні характеристики реакцій, пов'язати ці характеристики з будовою фаз. Це також дозволяє зробити кількісну оцінку змін властивостей в системі вогнетрив–шлакометалевий розплав під впливом електричного струму, що протікає крізь міжфазну межу (електрошлаковий переплав, обробка металу на ковші–печі та т.п.). У тих випадках, коли частка кінетичних гальмувань може бути суттєвою, кількісний розрахунок швидкості процесів унеможлиблюється без урахування електрохімічного характеру взаємодії.

Якщо в якості компонентів вогнетриву, шлакової фази, або металу обрані заряджені частки, то у термодинамічних співвідносинах необхідно враховувати їх електростатичну енергію та замість хімічного потенціалу використовувати електрохімічний.

В стані рівноваги системи усі компоненти в тій чи іншій кількості присутні в обох фазах. Кожен з них впливає на формування електродного потенціалу, тому неможливий кількісний термодинамічний розгляд часного процесу розподілення якого-небудь елементу. Навіть у простому випадку, коли в системі можна враховувати лише одну окислювально–відновлюючу реакцію, необхідно мати на увазі, що вона є сукупністю двох електродних процесів: окислювальної (анодної) та відновлювальної (катодної) стадії.

Якщо обидві стадії, а відповідно, і реакції в цілому знаходяться в стані рівноваги, то їх рівноважні електродні потенціали однакові.

У загальному випадку:

$$K = \exp\left[(\varphi_K^0 - \varphi_a^0) \cdot z \cdot F\right] \quad (1)$$

де φ_K^0 та φ_a^0 –стандартні електродні потенціали для катодного і анодного процесів відповідно. Для більш складної системи, в якій одночасно протікає декілька (напри-

клад, n) електродних процесів, вищенаведене також є справедливим. Для кожного процесу можна записати вираз

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Pa_i^{V_i}(Ox)}{Pa_i^{V_i}(Red)} \quad (2)$$

де $Pa_i^{V_i}(Ox)$ – добуток активностей реагентів у окислювальній системі (до приєднання електронів); $Pa_i^{V_i}(Red)$ – теж саме, для відновлювальної системи (після приєднання електронів); V_i – стехіометричні коефіцієнти; z – кількість електронів у стехіометричному виразі процесу, а потім врахувати, що на межі фаз встановлюється єдиний електродний потенціал:

$$\varphi_p = \varphi_p^{(1)} = \varphi_p^{(2)} = \dots = \varphi_p^{(n)}$$

Таким чином, отримаємо n-1 незалежних рівнянь, які пов'язують між собою рівноважні активності реагентів, тобто n-1 співвідносин типу (1), що характеризують константи рівноваги незалежних в термодинамічному значенні реакцій.

У будь-якому розчині еквівалентні концентрації катіонів S_k та аніонів S_a дорівнюють один одному і розчин, в цілому, електрично нейтральний. Але при зануренні у розчин електроду тотожність S_k та S_a у його поверхні порушується. Електрод або надсилає свої катіони у розчин, або притягує з розчину іони певного знаку. В обох випадках розчин, який безпосередньо прилягає до електроду, збагачується іонами якого-небудь одного знаку заряду, утворюючи рідинну обкладинку подвійного шару.

У всіх випадках процеси, що призводять до порушення електричної нейтральності розчину у місці пригасання його з електродом, припиняються, коли встановлюється рівноважний скачок потенціалу, що запобігає подальшому накопиченню заряду.

Рівноважному стану відповідає подвійний шар визначеної будови. Еквівалентні концентрації S_k та S_a у вищезгаданих типових випадках утворення подвійного шару у поверхні електроду (в рідинній обкладці) неоднакові. В граничному варіанті поверхня електроду межує з іонами тільки одного знаку заряду.

Вираз (1) дозволяє використовувати у металургійних системах відомий в електрохімії спосіб систематизації даних про термодинамічні характеристики окислювально-відновлювальних реакцій. Також можливе експериментальне визначення констант рівноваги та інших термодинамічних характеристик взаємодії шляхом визначення е.р.с., при цьому реакція, яка вивчається, може бути віддалена від рівноваги.