

669.04
П 222
✓
Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

Инженер Пашкеев И.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЯНОГО ПАРА
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$

Специальность 05.321 -

"Металлургия черных металлов"

(Диссертация написана на русском языке)

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск, 1971

ЧПИ

669.046.58 : 669.788 : 541.8

Работа выполнена на кафедре физической химии Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Научные руководители: профессор, доктор технических наук КОЖУРОВ В.А.; доцент, кандидат технических наук АНТОНЕНКО В.И.

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук ПОВОЛОЦКИЙ Д.Я., старший научный сотрудник, кандидат технических наук ДАНИЛОВИЧ Ю.А.

Ведущее предприятие - Челябинский электрометаллургический комбинат.

Автореферат разослан

"3" *декабря* 1971 г.

Защита диссертации состоится " "

1971 г.

на заседании Совета по присуждению ученых степеней Металлургического факультета Челябинского политехнического института (г. Челябинск, проспект Ленина, 76, главный корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в 2-х экземплярах, заверенных печатью).

Ученый секретарь Совета

доцент, канд. техн. наук

В. Гончар

(Гончар В.Н.)



Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

Инженер Пашкеев И.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЯНОГО ПАРА
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$

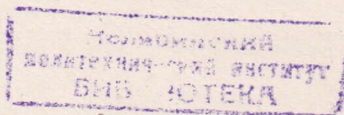
Специальность 05.321 -

"Металлургия черных металлов"

(Диссертация написана на русском языке)

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск, 1971



Работа выполнена на кафедре физической химии Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Научные руководители: профессор, доктор технических наук КОЖЕУРОВ В.А.; доцент, кандидат технических наук АНТОНЕНКО В.И.

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук ПОВОЛОЦКИЙ Д.Я., старший научный сотрудник, кандидат технических наук ДАНИЛОВИЧ Ю.А.

Ведущее предприятие - Челябинский электрометаллургический комбинат.

Автореферат разослан " " 1971 г.

Защита диссертации состоится " " 1971 г.

на заседании Совета по присуждению ученых степеней Metallургического факультета Челябинского политехнического института (г. Челябинск, проспект Ленина, 76, главный корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в 2-х экземплярах, заверенных печатью).

Ученый секретарь Совета
доцент, канд. техн. наук

В. Гончар

(Гончар В.Н.)

Водород занимает особое место среди газов, растворяющихся в металлах. Вопросы теории взаимодействия водорода с твердой и жидкой сталью, сведения о его содержании в готовом металле и о его отрицательном влиянии на свойства и качества металла изложены в трудах А.Н.Морозова, Д.Я.Поволоцкого, Н.А.Галактионовой и др. Дальнейшее изучение зависимости содержания газов в стали от технологических особенностей и способов её выплавки и обработки выдвинуло перед теоретической металлургией ряд новых задач и среди них - расчет растворимости водорода в жидких шлаках.

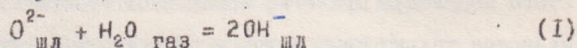
В настоящее время не вызывает сомнения, что водород при производстве стали поступает после образования шлакового покрова в металлическую ванну преимущественно через шлак, являющийся промежуточной емкостью на пути потока водорода из атмосферы печи в металл. Физические и химические свойства шлака влияют на скорость этого перехода. При этом источником водорода в шлаковых расплавах являются только пары воды, а равновесная с газовой фазой концентрация водорода (гидроксид) в шлаках подчиняется закону квадратного корня.

Вопросу растворимости водорода в жидких шлаках посвящено много работ как у нас, так и за рубежом (см. работы В.И.Явойского, О.А.Есина, С.К.Чучмарева, И.А.Новохатского и др., а также Дж.Уолша (США), Дж.Юса (США), Т.Фувы (Япония), М.Имаи (Япония) и др.). При этом накоплен экспериментальный материал, установлены отдельные закономерности, изложены различные точки зрения на механизм растворения паров воды в шлаках. Математическая же зависимость растворимости паров воды в шлаковых расплавах как функция состава и температуры была получена в результате работ В.А.Кожеурова.

Однако данные по растворимости водорода в оксидных расплавах еще не исчерпывающие, а предлагаемые в ряде работ уравнения расчета растворимости водорода в шлаках в небольших интервалах температур применимы лишь для шлаков определенного состава или в ограниченных областях концентраций. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение растворимости водорода в таких важных для металлургии системах как $CaO-Al_2O_3-SiO_2$; $Al_2O_3-SiO_2-MgO$, $CaO-SiO_2-MgO$; $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$, а также проверка возможности обобщения полученных результатов на основе теории ионных растворов с произвольным числом катионов и анионов.

Расчет величины растворимости водяного пара в оксидных расплавах.

Теоретические и экспериментальные исследования позволяют считать, что водород в шлаках находится в форме ионов OH^- . Тогда процессу его усвоения расплавом из газовой фазы отвечает реакция:



В соответствии с этой реакцией концентрация водорода (гидроксила) в расплавах оказывается пропорциональной корню квадратному из парциального давления водяного пара в газовой фазе, а коэффициент пропорциональности зависит от состава оксидного расплава и температур:

$$(OH) = K \sqrt{P_{H_2O}} \quad (2)$$

Для нахождения зависимости коэффициента K уравнения (2) от состава оксидного расплава или для получения уравнения растворимости водяного пара в оксидных расплавах необходимо найти соотношения, характеризующие термодинамические свойства компонентов в ионном растворе с произвольным числом катионов и анионов. В основу

методики их нахождения положены принципы, изложенные ранее В. А. Кожеуровым¹⁾.

Принимая, что катионы и анионы размещены по соответствующим местам квазикристаллической решетки по закону случая, найдем, что число анионов j около данного катиона в среднем равно $z y_j$ (z - координационное число, y_j - ионная доля аниона j). В растворе, содержащем I моль катионов, число катионов i равно $N_0 x_i$ (N_0 - число Авогадро, x_i - ионная доля катиона i), а число связей катионов i с ближайшими анионами j равно $N_0 z x_i y_j$. Поэтому энергия расплава, содержащего I моль катионов, выразится следующим образом:

$$E = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_j N_0 z \epsilon_{ij} \quad (3)$$

Здесь ϵ_{ij} - энергия связи между катионом i и анионом j .

В реальных ионных растворах, содержащих катионы и анионы разного типа, отклонения от законов совершенных ионных растворов обусловлены двумя причинами: во-первых, различиями в величинах энергии связей разных катионов и анионов друг с другом и, во-вторых, влиянием на энергию связи между данным катионом и анионом других ионов, т.е. влиянием состава раствора. Ионы в расплаве всегда окружены ионами противоположного знака и вследствие этого взаимные перестановки катионов и анионов должны быть исключены из рассмотрения при вычислении общего числа перестановок.

С учетом этих положений были получены выражения для энергии и энтропии ионного раствора, парциальной молярной энергии \bar{E}_{st} и парциальной молярной энтропии \bar{S}_{st} компонента st в растворе и,

¹⁾ В. А. Кожеуров. Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск, Металлургиядат, 1955.

наконец, выражение для химического потенциала μ_{st} для компонента st ,

$$\begin{aligned} \mu_{st} = & \mu_{st}^{\circ} + RT \ln x_s^{\nu_{st}^{+}} y_t^{\nu_{st}^{-}} + \nu_{st}^{+} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_j \Delta E_{st}^{ij} + \\ & + \frac{\nu_{st}^{+}}{\alpha_t} \left[\sum_{j=1}^l (\alpha_j - \alpha_t) y_j \right] \left[\sum_{j=1}^l (E_{st}^{\circ} - E_{sj}^{\circ}) y_j \right] + \nu_{st}^{+} \sum_{j=1}^l y_j \left[\sum_{i=1}^{s-1} x_i Q_{is}^{(j)} - \right. \\ & - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m Q_{im}^{(j)} + \sum_{m=s+1}^k x_m Q_{im}^{(j)} \left. \right] + \nu_{st}^{+} \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{m=j+1}^l y_j y_m Q_{sm}^{(jn)} + \\ & + \nu_{st}^{-} \sum_{j=1}^l y_j \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)}) + \nu_{st}^{-} \sum_{i=1}^k x_i \left[\sum_{j=1}^{t-1} y_j Q_{ij}^{(jt)} - \right. \\ & \left. - 2 \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n Q_{in}^{(jn)} + \sum_{n=t+1}^l y_n Q_{in}^{(tn)} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь ν_{st}^{+} и ν_{st}^{-} - числа катионов и анионов в молекуле вещества st , α_t - валентность аниона t , Ξ - отношение общего числа катионов к общему числу анионов в растворе, равное

$$\Xi = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \nu_{ij}^{+} n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \nu_{ij}^{-} n_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^l \alpha_j y_j}{\alpha_1 \sum_{i=1}^k \frac{\nu_{i1}^{-}}{\nu_{i1}^{+}} x_i}, \quad (5)$$

E_{st}° - энергия $\frac{1}{\nu_{st}^{+}}$ молей компонента st , а

$$\Delta E_{st}^{ij} = \frac{\nu_{st}^{-}}{\nu_{st}^{+}} (E_{it}^{\circ} - E_{ij}^{\circ}) - \frac{\nu_{it}^{-}}{\nu_{it}^{+}} (E_{st}^{\circ} - E_{sj}^{\circ}), \quad (6)$$

т.е. тепловой эффект обменной реакции между соединениями st и ij с образованием соединений sj и it .

$Q_{im}^{(j)}$, $Q_i^{(jn)}$ - энергии смешения соединений с общим анионом и общим катионом, соответственно:

$$Q_{im}^{(j)} = \frac{\partial E_{ij}}{\partial x_m} + \frac{\partial E_{mj}}{\partial x_i} = N_{\alpha} [(\epsilon_{ij}^{(m)} - \epsilon_{ij}^{(i)}) + (\epsilon_{mj}^{(i)} - \epsilon_{mj}^{(m)})], \quad (7)$$

$$Q_i^{(jn)} = \frac{\partial E_{ij}}{\partial y_n} + \frac{\partial E_{in}}{\partial y_j} = N_{\alpha} [(\epsilon_{ij}^{(n)} - \epsilon_{ij}^{(j)}) + (\epsilon_{in}^{(j)} - \epsilon_{in}^{(n)})]. \quad (8)$$

Здесь $\epsilon_{ij}^{(m)}$ и $\epsilon_{ij}^{(i)}$ — энергии связи катиона i с анионом j , когда в ближайшем катионном слое находятся только катионы m и i , соответственно, а $\epsilon_{ij}^{(n)}$ и $\epsilon_{ij}^{(t)}$ — энергии связи аниона j с катионом i , когда в ближайшем анионном слое находятся только анионы n и j . Слагаемые уравнения (4), содержащие ΔE_{st}^{ij} , характеризуют влияние на термодинамические свойства различия энергии связей катионов и анионов друг с другом. Действительно, в соотношении (6) разностью $E_{it}^o - E_{ij}^o = N_o z (\epsilon_{it}^{(i)} - \epsilon_{ij}^{(i)})$ определяется различие энергий связей $i-t$ и $i-j$ в чистых соединениях it и ij , и, аналогично, разностью $E_{st}^o - E_{sj}^o = N_o z (\epsilon_{st}^{(s)} - \epsilon_{sj}^{(s)})$ — различие энергий связей $s-t$ и $s-j$ в чистых соединениях st и sj . Группа членов, содержащая энергии смешения, характеризует взаимное влияние ионов на энергии связей. Так, $Q_{im}^{(j)}$ определяет взаимное влияние катионов i и m на энергию связей их с анионом j . На рис. I схематически показано, что при замене в каждом из чистых соединений ij и mj одного "своего" катиона "чужим" происходит изменение энергии системы на величину $z (\epsilon_{ij}^{(m)} + \epsilon_{mj}^{(i)}) - (z \epsilon_{ij}^{(i)} - z \epsilon_{mj}^{(m)}) = \frac{1}{N_o} Q_{im}^{(j)}$.

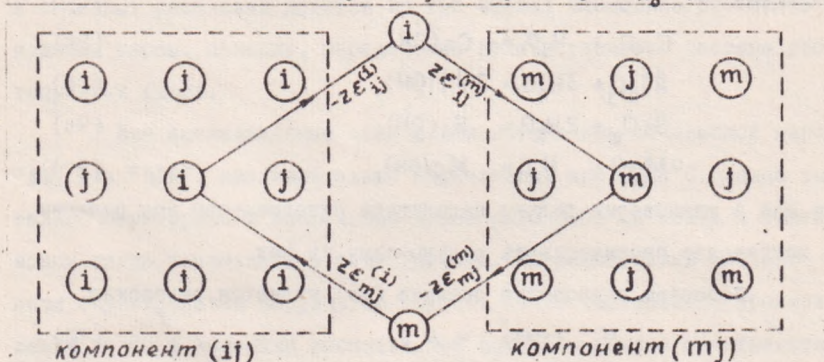
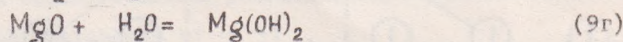
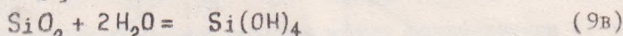
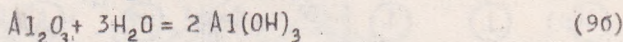
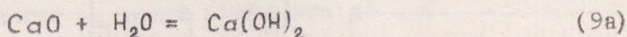


Рис. I. Схема обмена катионами в расплавах чистых соединений.

Таким образом, величина $Q_{im}^{(j)}$ определяется алгебраической суммой двух разностей: $\epsilon_{ij}^{(m)} - \epsilon_{ij}^{(i)}$ и $\epsilon_{mj}^{(i)} - \epsilon_{mj}^{(m)}$, первая из которых характеризует влияние катиона m на энергию связей $i-j$, а вторая влияние катиона i на энергию связи $m-j$. Аналогично $Q_i^{(jn)}$ определяет взаимное влияние анионов j и n на энергии связей их с катионом i .

Рассмотрим систему $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$, находящуюся в равновесии с водяным паром при $1600^\circ C$. В присутствии водорода шлак оказывается ионным раствором с двумя анионами O^{2-} и OH^- . Катионы будем нумеровать в порядке записи перечисленных окислов, а анионам O^{2-} и OH^- будем приписывать индексы 1 и 2, соответственно. Уравнение (1) реакции взаимодействия водяного пара со шлаком не может быть использовано для расчета равновесия, так как химические потенциалы или активности отдельных анионов термодинамически не определимы. Поэтому процесс растворения водяного пара в рассматриваемой оксидной системе следует описывать одним из уравнений:



Так как в равновесии должны находиться одновременно все реакции, то достаточно рассматривать только одну из них.

Условием равновесия реакции (9а) является равенство

$$\mu_{CaO} + \mu'_{H_2O} = \mu_{Ca(OH)_2} \quad (10)$$

Здесь μ'_{H_2O} - химический потенциал водяного пара; μ_{CaO} и $\mu_{Ca(OH)_2}$ - химические потенциалы CaO и $Ca(OH)_2$, соответственно.

Выражая μ_{H_2} и μ_{H_2O} с помощью соотношения (4) и учитывая малую растворимость водяного пара в шлаках ($y_2 \ll y_1 \approx 1$), а также считая водяной пар идеальным газом, для которого

$$\mu'_{H_2O} = \mu^{\circ}_{H_2O} + RT \ln P_{H_2O},$$

получим в общем виде уравнение растворимости водорода в шлаках системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$

$$\frac{RT \ln y_2}{\sqrt{P_{H_2O}}} = RT \ln K + \frac{\sum_{i=1}^4 x_i (\Delta E_{H_2}^{i2} - Q_i^{i2})}{2 + x_2 + 2x_3} \quad (II)$$

При этом учтено, что в первом приближении членами, содержащими произведение ионных долей, можно пренебречь. Поскольку энергии смешения окислов и гидроокисей, а также различных гидроокисей и некоторых окислов друг с другом пока неизвестны, нельзя теоретически вычислить коэффициенты, стоящие при x_i . Расчет их приходится делать на основании экспериментальных данных о растворимости водяного пара в оксидных расплавах.

Определение растворимости водорода в оксидных расплавах.

Экспериментальное исследование растворимости паров воды в оксидных расплавах делится на три этапа: насыщение расплава водяным паром, закалку, определение количественного состава растворенных газов.

Все исследованные нами шлаки готовились из окислов марок "ХЧ" или "ЧДА", предварительно прокаленных при $1000^{\circ}C$. Далее тщательно перетертая и просеянная через сито $0,05$ мм шихта в платиновом тигле помещалась в печь Таммаца. Нагревательный элемент печи экранировался корундовой трубой. После тщательного проплавления шихты и выдержки расплава при $1600^{\circ}C$ в печное пространство подавался пар с таким расчетом, чтобы, пройдя по нагреваемому

паропроводу, между подставкой тигля и экраном нагревателя, он не охлаждал поверхность шлакового расплава. Для этой же цели применялся корундовый тигель в качестве экрана платинового. Проводилось два параллельных насыщения каждого из исследуемых шлаков. Температура насыщения принята равной 1600°C . Контроль температуры шлака во время насыщения осуществлялся с помощью потенциометра ПП-63 и термопары ПР 30/6, спай которой касался стенки платинового тигля на уровне шлака. Давление паров воды над расплавом было равно атмосферному. Колебания $P_{\text{атм}}$ довольно значительные и достигают более 20 мм рт.ст. Поэтому все значения растворимости паров воды в шлаках нами приведены по закону Сивертса к $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм с учетом данных гидрометеостанции "Челябинск, город" об атмосферном давлении в дни насыщений. При насыщении шлаки перемешивались молибденовым стержнем через каждые 20 мин.

Время достижения равновесия в системе водяной пар - шлаковый расплав определялось экспериментально.

Насыщенный расплав выливался из тигля в массивную медную изложницу (время заковки составляло несколько секунд); полученные образцы представляли собой пластинки прозрачного стекла толщиной от 2,5 до 5 мм. Пробы шлака хранились до анализа в боксах, время хранения от 8 до 72 часов.

В основу работы аппаратуры для выделения газов из твердых шлаков и последующего их анализа положен метод вакуум-нагрева, рис.2.

Последовательность работ при анализе газов, экстрагированных из шлаков сводится к следующему. Навеска шлака в 1г фрак-

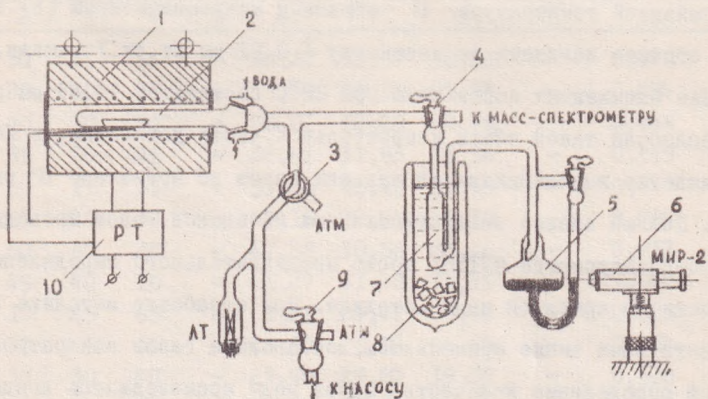


Рис.2. Схема установки для извлечения газов из твердых шлаков.

1 - печь; 2 - кварцевая пробирка; 3,4,9 - вакуумные краны; 5 - манометр; 6 - микроскоп; 7 - вымораживатель; 8 - сосуд Дьюара с охлаждающей смесью; 10 - терморегулятор.

ции 0,2-0,4 мм^ж) перед анализом прокаливается в муфельной печи при 300°C в течение часа для удаления адсорбированной влаги. Подготовленная проба в платиновой лодочке помещается в кварцевую пробирку (2) и весь объем установки откачивается до давления $3 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст. После этого на трубу (2) надвигается печь (1), нагретая до 1000°C, а на ловушку (7) - сосуд Дьюара (8) с охлаждающей смесью (углекислота-бензин). Такая охлаждающая смесь (-78°C) позволяет получить равновесное давление паров воды в системе менее 10^{-8} мм рт.ст. Кран (3) при этом перекрывает. По окончании выделения паров из навески, через 20 минут от начала анализа, перекрывается кран (4) и конденсат в ловушке (7) размораживается.

Замер давления водяных паров в калиброванном объеме производится

ж) Шлак дробился в агатовой ступке, после чего производился рассев на нужные фракции.

при комнатной температуре U-образным микроанометром (5). Точность отсчета давления по манометру $\pm 0,01$ мм рт.ст. Учитывая, что давление насыщенных паров воды при 22°C составляет 19,83 мм рт.ст., нами подобран такой объем измерительной части установки, в котором давление выделившихся из навески паров не превышало 10 мм рт.ст. Полный анализ экстрагированных из шлаков газов проводился на масс-спектрометре MX1302 после предварительного определения влажности по принятой нами методике. При отработке методики эксперимента нами также применялась для анализа газов аппаратура, в которой определение количества паров воды производилось конденсационным фотоэлектрическим полуавтоматическим гигрометром. Экспериментальные данные о растворимости паров воды в шлаках системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, полученные в Челябинском научно-исследовательском институте металлургии, послужили дополнительным подтверждением правильности выбранной нами методики исследования. Экспериментальные данные настоящей работы о растворимости паров воды в шлаковых расплавах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ при 1600°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм приведены в таблице.

№ шлака	Состав шлака, вес % *								(H), мг H_2O г шлака
	По приготовлению				Химанализ **				
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	
1	10	23	62	-	10,82	26,80	62,38	-	0,271
2	20	25	55	-	20,25	26,37	53,38	-	0,336
3	20	30	50	-	22,82	28,44	48,74	-	0,361

*) Данные химанализа для шлаков I-12 приведены к 100%.

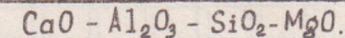
***) Анализ шлаков выполнен в химлаборатории Челябинского электрометаллургического комбината.

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	30	15	55	-	30,22	13,57	56,21	-	0,370
5	20	40	40	-	19,89	38,18	41,93	-	0,484
6	40	10	50	-	38,01	12,20	49,79	-	0,444
7	35	30	35	-	32,61	31,83	35,56	-	0,519
8	50	15	35	-	51,11	15,40	33,49	-	0,747
9	50	20	30	-	49,16	22,64	28,20	-	0,784
10	50	30	22	-	47,28	30,56	22,16	-	0,932
11	45	40	15	-	45,27	41,48	13,25	-	1,092
12	10	25	65	-	9,81	24,77	65,42	-	0,229
13	30	5	65	-	29,80	5,50	64,60	-	0,284
14	30	30	40	-	29,60	29,80	39,00	-	0,518
15	35	35	30	-	34,70	35,20	31,60	-	0,673
16	20	15	65	-	18,50	14,80	65,00	-	0,349
17	15	30	55	-	14,80	31,50	55,40	-	0,364
18	40	5	55	-	38,90	5,10	54,70	-	0,386
19	48	37	15	-	48,40	36,00	16,80	-	1,128
20	40	-	60	-	39,50	-	59,40	-	0,370
21	45	-	55	-	45,42	-	55,20	-	0,540
22	40	-	55	5	40,19	-	55,00	5,21	0,552
23	35	-	55	10	34,68	-	55,15	9,58	0,539
24	30	-	55	15	29,93	-	55,12	14,87	0,567
25	25	-	55	20	25,07	-	54,80	20,68	0,512
26	20	-	55	25	20,05	-	54,60	24,61	0,548
27	35	-	60	5	35,15	-	60,60	5,22	0,562
28	35	-	50	15	35,84	-	49,60	15,41	0,618
29	35	-	45	20	35,44	-	44,56	21,35	0,676
30	45	-	50	5	45,22	-	49,50	5,32	0,675
31	25	-	60	15	25,88	-	59,00	15,72	0,459
32	30	-	60	10	30,46	-	59,20	10,39	0,456
33	40	-	50	10	40,45	-	49,80	10,44	0,655
34	20	-	60	20	21,19	-	59,56	20,18	0,448
35	30	-	50	20	30,94	-	49,72	19,92	0,618
36	15	-	60	25	15,47	-	59,60	25,18	0,419

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
37	-	20	65	15	-	19,82	64,50	15,33	0,375
38	-	15	65	20	-	14,76	64,90	20,95	0,370
39	-	20	60	20	-	20,12	59,00	20,64	0,418
40	-	25	55	20	-	25,50	54,78	20,48	0,450
41	-	30	50	20	-	29,98	50,16	20,74	0,447
42	-	15	60	25	-	15,02	60,42	24,24	0,422
43	-	20	55	25	-	21,12	55,45	25,65	0,448
44	-	10	60	30	-	10,18	60,00	30,32	0,449
45	-	20	50	30	-	20,84	51,13	30,57	0,490
46	-	10	40	15	35,41	10,07	39,72	14,78	0,846
47	40	10	40	10	39,31	11,08	39,68	10,02	0,790
48	45	10	40	5	45,55	9,57	39,56	5,50	0,862
49	30	10	45	15	30,89	9,86	44,46	15,13	0,637
50	40	10	35	15	39,91	9,95	34,22	15,46	1,002
51	40	5	40	15	40,56	4,50	39,46	15,30	0,843
52	30	15	40	15	29,80	15,61	40,10	15,23	0,739
53	25	20	40	15	25,74	19,50	39,46	15,46	0,652
54	25	25	40	10	24,88	25,58	40,22	10,81	0,805
55	25	30	35	10	25,83	29,98	34,82	9,72	0,676
56	30	25	40	5	29,80	24,13	40,18	4,99	0,718
57	25	20	45	10	25,90	18,85	46,10	10,12	0,586
58	30	20	40	10	31,58	20,00	39,82	10,20	0,758
59	35	20	35	10	35,48	19,72	35,60	9,90	0,840
60	40	15	40	5	39,86	15,13	40,05	4,74	0,728
61	45	5	40	10	46,00	5,18	38,82	10,44	0,930

Максимальная относительная ошибка эксперимента, без учета закладки проб, не превышает 4 %.

Уравнение растворимости водорода в шлаках системы



Обозначим $-\lg y_2$ и $\frac{x_1}{2 + x_2 + 2x_3}$, входящие в уравнение (II), через Y и r_i соответственно, тогда уравнение растворимости водорода в шлаках можно записать в виде ряда

$$Y = a_0 + a_1 r_1 + a_2 r_2 + a_3 r_3 + a_4 r_4 \quad (12)$$

Параметры a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 определялись на основании экспериментальных данных по способу наименьших квадратов. Получены следующие значения:

$$a_0 = 1,89 \pm 0,25; a_1 = -1,18 \pm 0,50; a_2 = 2,03 \pm 0,76; \\ a_3 = 5,64 \pm 0,96; a_4 = -0,81 \pm 0,52.$$

Тогда уравнение растворимости водорода в шлаках при $t_n = 1600^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм будет иметь вид:

$$-\lg y_2 = 1,89 + \frac{-1,18x_1 + 2,03x_2 + 5,64x_3 - 0,81x_4}{2 + x_2 + 2x_3} \quad (13)$$

Для величины $-\lg y_2$ найдено значение доверительного интервала, которое при доверительной вероятности $\alpha = 0,90$ описывается соотношением

$$a_0 + \varphi(x) - 0,078 < -\lg y_2 < a_0 + \varphi(x) + 0,078 \dots \quad (14)$$

На рис.3 показана зависимость $-\lg y_2$ от $\varphi(x_1, \dots, x_4) = \frac{-1,18x_1 + 2,03x_2 + 5,64x_3 - 0,81x_4}{2 + x_2 + 2x_3}$ и проведена прямая,

соответствующая расчетному значению растворимости водорода в шлаках исследованной системы. Пунктиром обозначены границы доверительного интервала. На рис.4 представлена такая же зависимость для литературных данных.

0330948

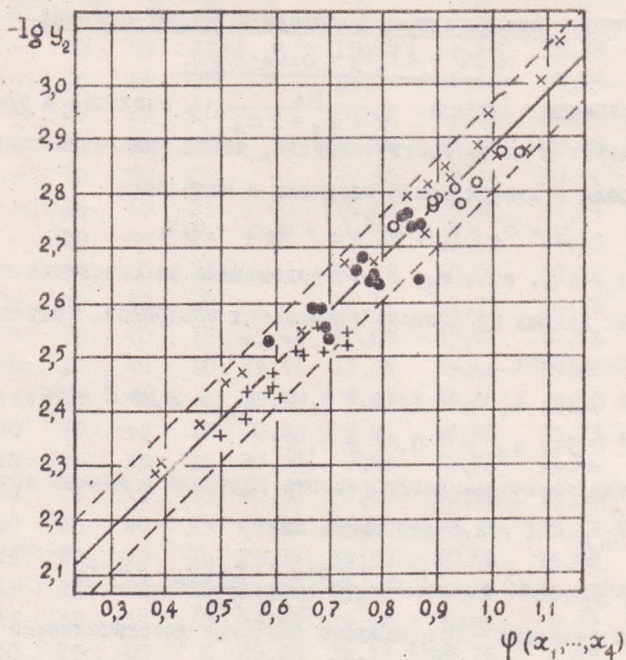


Рис. 3. Зависимость $-\lg y_2$ от $\varphi(x_1, \dots, x_4)$.
 + - $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$; x - $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
 • - $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$; o - $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$;

Влияние отдельных компонентов и основности на растворимость водорода в шлаках системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$.

Влияние каждого из компонентов шлака на растворимость в нем водорода можно определить, воспользовавшись уравнением (13). По величине коэффициентов a_1, a_2, a_3, a_4 , стоящих перед ионными долями катионов можно судить о влиянии каждого компонента на растворимость водорода в шлаковых расплавах. Максимальную способность

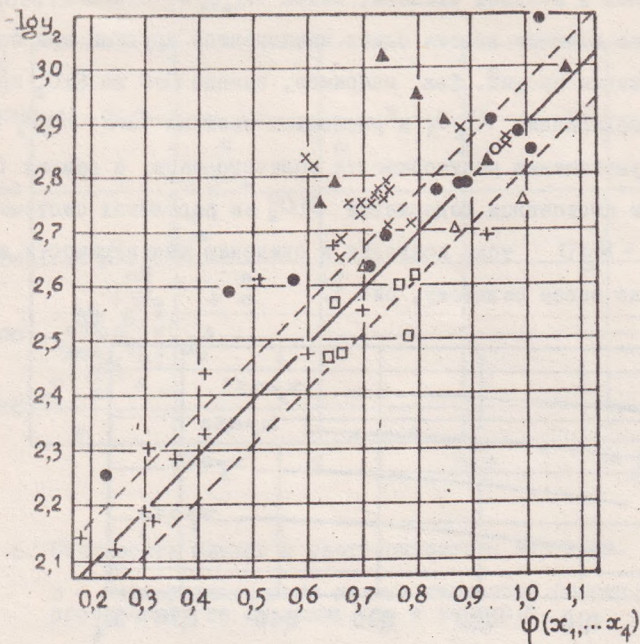


Рис. 4. Зависимость $-\lg y_2$ от $\varphi(x_1, \dots, x_4)$ по литературным данным: \bullet - [1]; \blacktriangle - [2]; \triangle - [3]; $+$ - [4]; \times - [5]; \square - [6].

- 1 - Новохатский И.А. и др. Известия вузов. ЧМ, 1961, № 4, 12.
- 2 - Виниченко Е.В. и др. В сб. Физическая химия металлургических процессов и систем. Металлургия, 1966, XLI, 16.
- 3 - Дейвис М., Слассов А. Рудодобив и металлургия. София, 23, 1968, № 2, 33.
- 4 - Антоненко В.И. и др. В сб. Вопросы производства и обработки стали. Челябинск, 1970, № 78, 16.
- 5 - Антоненко В.И., Кожеуров В.А. В сб. Вопросы производства и обработки стали. Челябинск, 1969. № 53, 29.
- 6 - Iguchi Y., Fuwa T. Trans. 10, 1970, 1, p. 29.

шлаковых расплавов растворять водяной пар сообщают CaO и MgO , хотя последний в меньшей степени, затем Al_2O_3 и, наконец, SiO_2 . Оценено также влияние замены одних компонентов другими при постоянном содержании прочих. Так, например, замена CaO на SiO_2 при постоянном содержании Al_2O_3 в расплавах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ приводит к уменьшению растворимости водяного пара, а замена CaO на MgO при постоянном содержании SiO_2 в расплавах системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ тоже приводит к снижению растворимости водяного пара, но менее сильному, рис.5.

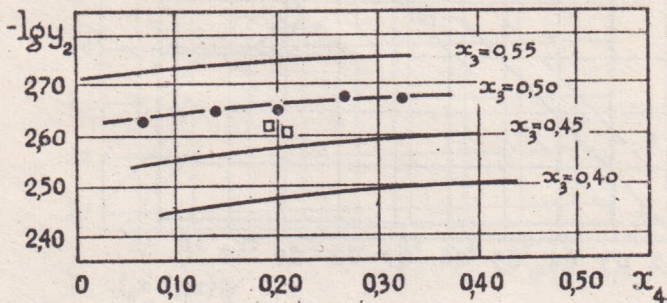


Рис. 5. Зависимость величины растворимости паров воды от замены CaO (x_1) на MgO (x_4) в шлаках системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$. (Экспериментальные точки относятся к $x_3 \approx 0,50$).

Основность шлаков, исследованной нами системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ можно, согласно Шенку, определить как $\frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2}$. Представленная на рис. 6 зависимость растворимости паров воды в шлаках этой системы при 1600°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм от основности расплава, построенная по литературным данным, а также по экспериментальным данным настоящей работы, оказывается неоднозначной.

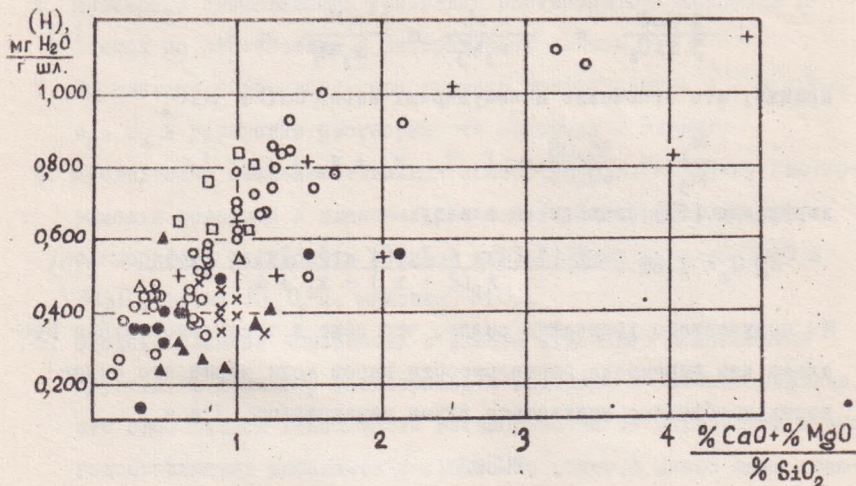


Рис. 6. Основность шлаков и растворимость в них воды.

о - экспериментальные данные настоящей работы. Прочие обозначения те же самые, что и на рис.4.

Растворимость водорода в шлаковом расплаве зависит от количества каждого из компонентов, составляющих расплав. Основность же представляет собой отношение количеств лишь некоторых из компонентов; отсюда одинаковая основность может быть у совершенно разных по составу расплавов, и, следовательно, растворимость водорода может быть различной у шлаков одинаковой основности. Чтобы показать связь между основностью и растворимостью паров воды в шлаковом расплаве на примере системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, воспользуемся уравнением (13). Основность шлака, в данном случае - это отношение $\frac{\% CaO}{\% SiO_2}$, пропорциональна $\frac{x_1}{x_3}$. Действительно, обозначим

чив,

$$\frac{x_1}{x_3} = A \quad (15)$$

получим

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} = \frac{n_1 M_1}{n_3 M_3} = \frac{x_1 M_1}{x_3 M_3} \approx A. \quad (16)$$

Приняв, что отношение молекулярных весов CaO и SiO_2

$$\frac{M_1}{M_3} = \frac{56,08}{60,09} \approx 1, \text{ а } x_1 + x_2 + x_3 = 1,$$

выражение (13) приводится к виду:

$$-\lg y_2 = 1,89 + \frac{A(3,21x_2 - 1,18) - 3,61x_2 + 5,64}{A(2 + x_2) - x_2 + 4} \quad (19)$$

Из полученного уравнения видно, что даже в трехкомпонентном расплаве для выражения растворимости паров воды через его основность необходимо задаваться двумя параметрами, A и x_2 .

ВЫВОДЫ

1. Усовершенствована методика определения растворимости водорода в шлаках.
2. Масс-спектрометрическим анализом определено, что растворенный в шлаках исследованной системы водород выделяется только в связанной форме (H_2O).
3. Получены значения растворимости водорода в шлаках системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$, а также в её частных случаях: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$; $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$; при $t_n = 1600^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм.
4. Применена теория ионных растворов с произвольным числом катионов и анионов для расчета растворимости водорода в оксидных расплавах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$.

5. По экспериментальным результатам работы рассчитаны коэффициенты в уравнении растворимости водорода.
6. Проверена применимость уравнения растворимости водорода в шлаках по собственным и литературным данным.
7. Определена погрешность при расчете коэффициентов a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 в уравнении растворимости водорода в шлаках.
8. Исследовано влияние отдельных компонентов на величину растворимости водорода в шлаковых расплавах. Так, максимальную способность растворять водяной пар сообщает расплаву CaO и MgO , затем Al_2O_3 и, наконец, SiO_2 .
9. Оценено влияние основности и замены отдельных компонентов другими на величину растворимости водорода в шлаках. Показано, что однозначной зависимости растворимости от основности в многокомпонентных расплавах ($k > 2$) быть не может, а можно лишь говорить о тенденции к увеличению растворимости с увеличением основности.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах и докладах:

1. В.И. Антоненко, В.А. Кожеуров, И.Ю. Пашкеев. Равновесное содержание водорода в жидком шлаке, насыщенном водяным паром. Изд. вузов. ЧМ, 1969, № 5, 14.
2. В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко. Влияние основности на растворимость водяных паров в расплавах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В сб. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. ч. I, изд. "Наукова думка", Киев, 1969, 4 II.

3. И.Ю.Пашкеев, В.И.Антоненко, В.А.Кожеуров. Равновесие водяного пара с расплавами системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.
ЖФХ, т.Х Ш, 1969, № 12, 3159.
4. И.Ю.Пашкеев, В.И.Антоненко, С.А.Шавлов, В.Ф.Подзерко, Г.И.Овчаренко. Исследование методики определения водорода в шлаках. В сб. Вопросы производства и обработки стали, № 66, Челябинск, 1970, 58.
5. В.И.Антоненко, И.Ю.Пашкеев, Ю.Е.Козлов, В.Ф.Подзерко. О влиянии основности на растворимость водяных паров в многокомпонентных шлаках. В сб. Вопросы производства и обработки стали, № 78, Челябинск, 1970, 16.
6. И.Ю.Пашкеев, В.Ф.Подзерко, В.И.Антоненко. Растворимость водяных паров в расплавах системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$.
Материалы XXIII научно-технической конференции Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола, Челябинск, 1970, 60.
7. И.Ю.Пашкеев, В.И.Антоненко, В.А.Кожеуров. Растворимость водяного пара в расплавах системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Доклад на симпозиуме по металлургии и металловедению, посвященный столетию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа. Москва, 1968.
8. И.Ю.Пашкеев, В.И.Антоненко, В.А.Кожеуров. Равновесие водяного пара с расплавами системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Доклад на первой Всесоюзной конференции по термодинамике окисных и сульфидных растворов. Свердловск, 1968.

9. В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко. Влияние основности на растворимость паров в расплавах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Доклад на IV Всесоюзном совещании по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков. Киев, 1970.
10. И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко, В.А. Кожеуров, В.И. Антоненко. Взаимодействие расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ с водяным паром. Доклад на второй Всесоюзной конференции по термодинамике окисных и сульфидных растворов, Свердловск, 1970.
11. В.А. Кожеуров, В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко. Растворимость водяного пара в оксидных расплавах. Доклад на III Советско-Японском симпозиуме по физико-химическим основам металлургических процессов, Москва, 1971.

ФБ 01485. Подписано и печати 29/д1-71г. Формат бумаги
60x90 1/16. Объем 1,5л.л. Отпечатано на ротанпринте ЧПИ.
Гираж 120 экз. Заказ № 470