

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ І ХІМІЇ

Методичні вказівки

щодо розділів програми, які не викладаються на лекціях

з дисципліни

ТЕОРІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Спеціальність: 136 – Металургія (МЕ02)

Рівень освіти: Бакалавр

Розробник: доц.

А.А. Надточій

Дніпро

ЗМІСТ

Тема 1: «Розрахунок активностей компонентів металевого розплаву за експериментальними даними»	3
Тема 2: «Діаграми стану шлакових систем»	14
Тема 3: «Розподіл елементів між шлаком і металом у відновлювальних умовах»	23
Тема 4: «Вплив умов контакту та перемішування металу та шлаку на кінетику і взаємодію»	29

Тема 1: «Розрахунок активностей компонентів металевого розплаву за експериментальними даними»

Определение активности компонента металлического расплава по данным о давлении насыщенного пара

Для расчета активности компонента по значениям давления его насыщенного пара над расплавом P_i при данной концентрации компонента x_i , необходимо также знать давление насыщенного пара этого компонента для стандартного состояния расплава, т. е. над чистым компонентом P_i^0 или для случая гипотетического состояния γ_i^0 . Тогда активность компонента при его концентрации в растворе X_i и заданной температуре для стандартного состояния чистого компонента будет равна

$$a_i^R = P_i / P_i^0. \quad (1)$$

Для стандартного гипотетического состояния

$$a_i^H = P_i / P_i^0 \cdot 1 / \gamma_i^0 \quad (2)$$

Для стандартного состояния 1 %-ного раствора:

$$a_{i(1\%)} = \frac{P_i \cdot 100 \cdot M_i}{P_i^0 \cdot \gamma_i^0 \cdot M_j}, \quad (3)$$

где M_i - атомная масса растворенного компонента i ; M_j - атомная масса растворителя j .

Пример 1. Зависимость давления насыщенного пара железа над расплавами от содержания углерода описывается следующими уравнениями, полученными на основе экспериментальных данных, (P_{Fe} в Па):

$$P_{Fe} = -136,46 \cdot x_C^2 - 17,42 \cdot x_C + 20,48 \quad (\text{при } 1635^\circ\text{C});$$

$$P_{Fe} = -869,02 \cdot x_C^2 - 17,69 \cdot x_C + 103,74 \quad (\text{при } 1800^\circ\text{C}).$$

Определить величину активности железа в сплавах Fe-C в интервале концентраций углерода от $x_C = 0,01$ до $0,15$, для температур 1635°C и 1800°C по отношению к стандартному состоянию - чистое железо и коэффициенты активности γ_{Fe} .

Решение. Для определения активности железа в расплаве Fe-C при 1635°C и 1800°C (1908 и 2073 К) используем уравнение (3) $a_{Fe}^R = P_{Fe} / P_{Fe}^0$.

Давление насыщенного пара над чистым железом при заданных температурах определяем путем подстановки в уравнения зависимости P_{Fe} от состава расплава значений $x_C = 0$: $(P_{Fe}^0)_{1908} = 20,48$ Па; $(P_{Fe}^0)_{2073} = 103,74$ Па.

Расчет величин P_{Fe} производим для шести значений x_C : 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,12; 0,15. Результаты расчета величин P_{Fe} по заданным уравнениям, а также значений a_{Fe}^R и γ_{Fe} приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Давление насыщенного пара железа над расплавами Fe-C и активности железа в расплаве

x_C	X_{Fe}	$T = 1908$ К			$T = 2073$ К		
		P_{Fe} , Па	a_{Fe}^R	γ_{Fe}	P_{Fe} , Па	a_{Fe}^R	γ_{Fe}
0,01	0,99	20,35	0,99	1,00	103,47	1,00	1,01
0,02	0,98	20,08	0,98	1,00	103,08	0,99	1,01
0,05	0,95	19,29	0,94	0,99	100,68	0,97	1,02
0,10	0,90	17,42	0,85	0,94	93,23	0,90	1,00
0,12	0,88	16,49	0,81	0,92	89,11	0,86	0,98
0,15	0,85	14,76	0,72	0,85	81,53	0,79	0,93

Как следует из результатов расчета, при сравнительно невысоких концентрациях углерода (до $x_C = 0,05$ и 1 %) активность железа в расплаве практически равна мольной доле и коэффициент активности $\gamma_{Fe} = 1$.

Следует отметить, что при более высокой температуре расплава значения $\gamma_{Fe} = 1$ до более высоких концентраций углерода ($x_C = 0,1$ или 2,3 %).

Пример 2. В бинарном растворе Sn-Zn давление насыщенного пара цинка при температуре 973 К имеет следующие значения при различной концентрации цинка в растворе:

x_{Zn}	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
P_{Zn}	0,551	1,086	1,605	2,124	3,114	3,992	4,744

Давление насыщенного пара над чистым жидким цинком при этой же температуре равно $P_{Zn}^0 = 7,984$ кПа. Определить значения активности и коэффициентов активности цинка в растворе при указанных концентрациях для стандартных состояний чистого вещества, гипотетического состояния и 1 %-ного раствора.

Решение. Определяем значение активности цинка в растворе Sn-Zn по отношению к стандартному состоянию чистого компонента:

$$a_{Zn}^R = P_{Zn} / P_{Zn}^0 = P_{Zn} / 7,984.$$

Подставляя в это выражение значения P_{Zn} , получаем величины активности цинка a_{Zn}^R . Коэффициент активности цинка для этого стандартного состояния $\gamma_{Zn} = a_{Zn}^R / x_{Zn}$.

Ниже приведены результаты расчетов активности и коэффициента активности цинка γ_{Zn} в растворе Sn-Zn при температуре $T = 973$ К:

x_{Zn}	0,050	0,100	0,150	0,200	0,300	0,400	0,500
a_{Zn}^R	0,069	0,136	0,201	0,266	0,390	0,500	0,598
γ_{Zn}	1,38	1,36	1,34	1,33	1,30	1,25	1,20

Из приведенных данных следует, что коэффициент активности цинка в растворе Sn-Zn во всем интервале составов больше единицы. Следовательно, в растворе Sn-Zn цинк показывает положительные отклонения от закона Рауля.

Для расчета активности по отношению к гипотетическому состоянию необходимо определить величину γ_{Zn} для этого состояния.

$$\text{Значение } \gamma_{Zn}^0 \text{ можно определить из соотношения: } \gamma_{Zn}^0 = \lim_{x_{Zn} \rightarrow 0} \left[\frac{a_{Zn}^R}{x_{Zn}} \right].$$

Подставляем в это выражение значение активности a_{Zn}^R из приведенных выше данных для самой низкой концентрации цинка $x_{Zn} = 0,05$: $\gamma_{Zn}^0 = \frac{0,069}{0,050} = 1,38$.

Далее находим значения активностей для гипотетического стандартного состояния: $a_{Zn}^H = \frac{a_{Zn}^R}{\gamma_{Zn}^0}$. По полученным значениям находим значения

коэффициентов активности $f_{Zn} = \frac{a_{Zn}^H}{x_{Zn}}$.

Ниже приведены результаты расчетов активностей a_{Zn}^H и коэффициентов активности цинка f_{Zn} в растворе Sn-Zn при $T = 973$ К:

x_{Zn}	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
a_{Zn}^H	0,05	0,098	0,146	0,193	0,283	0,362	0,433
f_{Zn}	1,00	0,98	0,97	0,965	0,943	0,905	0,866

Из приведенных данных следует, что в области низких концентраций цинка отмечается незначительное отклонение в его поведении в растворе от закона Генри. Однако при более высоких концентрациях отклонения от закона Генри увеличиваются (рис. 1.1).

Переход к 1 %-ному стандартному состоянию требует пересчета мольных долей цинка в растворе на проценты по массе. Атомные массы компонентов раствора равны $M_{Sn} = 118,7$; $M_{Zn} = 65,4$.

Процент цинка по массе связан с его мольной долей

$$[\%Zn] = \frac{100 \cdot x_{Zn}}{x_{Zn} + \frac{M_{Sn}}{M_{Zn}} \cdot (1 - x_{Zn})} = \frac{100 \cdot x_{Zn}}{x_{Zn} + \frac{118,7}{65,4} \cdot (1 - x_{Zn})} = \frac{100}{(1,816/x_{Zn}) - 0,816}.$$

Тогда после перевода мольных долей в проценты цинка по массе активность цинка по отношению к 1 %-ному стандартному состоянию $a_{Zn(1\%)} = f_{Zn} \cdot [\%Zn]$.

Ниже приведены результаты расчетов активностей $a_{Zn(1\%)}$ и концентраций цинка в процентах по массе в растворе Sn-Zn при $T = 973$ К

x_{Zn}	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
$[\% Zn]$	2,82	5,76	8,86	12,10	19,09	26,85	35,51
$a_{Zn(1\%)}$	2,82	5,65	8,59	11,68	18,01	24,31	30,75
f_{Zn}	1,00	0,98	0,97	0,965	0,943	0,905	0,866

Из приведенных данных следует, что при невысоких концентрациях цинка в растворе Sn-Zn, активность цинка $a_{Zn(1\%)}$ близка к его концентрации, выраженной в процентах по массе. При более высоких концентрациях цинка в растворе отмечаются меньшие значения $a_{Zn(1\%)}$ по сравнению с [% Zn], т. е. имеет место отрицательное отклонение от закона Генри (рис.1.2).

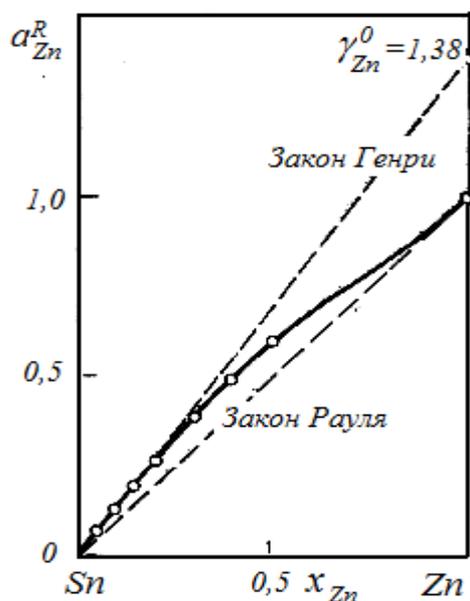


Рис. 1.1 - Активность цинка a_{Zn}^R в расплаве Sn-Zn при 973 K и ее отклонение от идеального поведения

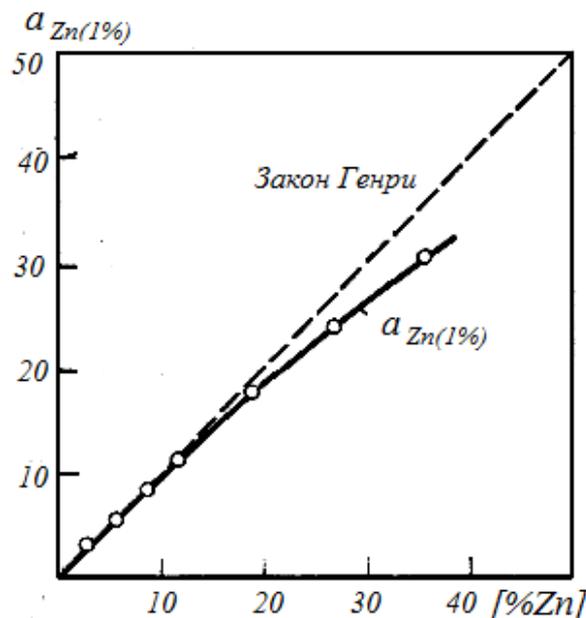


Рис. 1.2 - Активность цинка в расплаве Sn-Zn при 973 K по отношению к стандартному состоянию 1 %-ный раствор в зависимости от концентрации цинка в расплаве

Определение активности компонента по данным о равновесии химической реакции с участием металлического расплава

Для определения активности компонента в металлическом расплаве необходимо знать величину константы равновесия для реакции с участием этого компонента в состоянии, близком к стандартному, чаще всего в состоянии очень разбавленного раствора. Это обычно достигается экстраполяцией константы равновесия рассматриваемой реакции на нулевую концентрацию компонента в растворе. Для реакции общего вида $[i] + A_{\text{газ}} = B_{\text{(газ)}}$

экспериментальное значение константы равновесия рассчитывается по уравнению $K_i^{\circ} = \frac{P_B}{P_A \cdot [\%i]}$.

Если поведение компонента i в растворе отклоняется от закона Генри, то значение константы K_i° будет зависеть от концентрации компонента i в растворе. В то же время константа равновесия рассматриваемой реакции будет сохранять при данной температуре постоянное значение, если вместо концентрации компонента i использовать его активность $a_{i(1\%)}$

$$K_i^a = P_B / P_A \cdot a_{i(1\%)} = P_B / P_A \cdot f_i \cdot [\%1].$$

В разбавленном растворе коэффициент активности $f_i \rightarrow 1$ и значение константы равновесия $K_i^0 = K_i^a = \frac{P_B}{P_A \cdot [\%i]}$ при $[\%i] \rightarrow 0$.

Тогда

$$f_i = a_{i(1\%)} / [\%i] = K_i^{\circ} / K_i^a. \quad (4)$$

Аналогичный расчет можно производить, зная константу равновесия с участием компонента i в стандартном состоянии чистого компонента. В этом случае мы определяем коэффициент активности по отношению к стандартному состоянию — чистый компонент i , т. е. величину γ_i . Для чистого компонента i значение $a_i^R = 1$. Поэтому константа равновесия

$$K_i = P_B / P_A \cdot a_i^R = P_B / P_A.$$

Экспериментальное значение константы равновесия $(K_i^{\circ})' = P_B / P_A \cdot x_i$, тогда коэффициент активности

$$\gamma_i = (K_i^{\circ})' / K_i. \quad (5)$$

Пример 3. При взаимодействии расплавленного железа с газовой смесью H_2O-H_2 осуществляется реакция $H_2 + [O] = H_2O$, которая приводит к растворению кислорода в жидком железе. Экспериментальные данные по равновесию этой реакции при 1824 К приведены ниже:

P_{H_2O} / P_{H_2}	0,135	0,184	0,434	0,544	0,598	0,651
$[\%O]$	0,0305	0,0412	0,1031	0,1405	0,1520	0,1711

Определить значения коэффициентов активности кислорода в жидком железе по отношению к стандартному состоянию 1 %-ного раствора.

Решение. Константа равновесия рассматриваемой реакции, без учета отклонений от закона Генри будет равна $K_o^3 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot [\%O]}$.

По экспериментальным данным определяем значение констант равновесия K_o^3 для различных равновесных концентраций кислорода в жидком железе.

Приведенные ниже значения константы равновесия K_o^3 наносим на график в зависимости от концентрации кислорода в железе (рис. 1.3) и экстраполируем полученную зависимость на нулевую концентрацию кислорода.

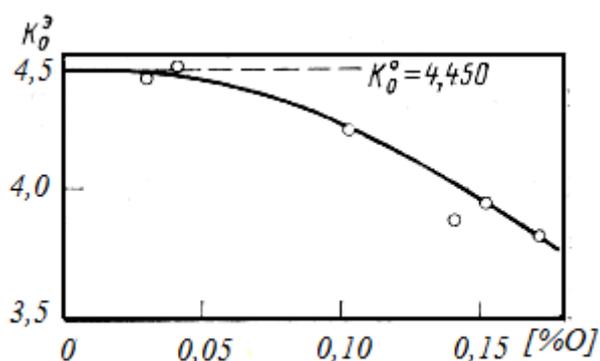


Рис. 1.3. Изменение значения константы равновесия K_o^3 в зависимости от концентрации кислорода в расплаве Fe-O при 1824 K

Получаем значение константы равновесия K_o^3 при $[\%O] \rightarrow 0$ $K_o^0 = 4,450$.

Тогда коэффициент активности кислорода, растворенного в жидком железе $f_o = K_o^3 / K_o^0 = K_o^3 / 4,450$.

Рассчитаны и представлены ниже значения констант равновесия K_o^3 и коэффициентов активности кислорода, растворенного в жидком железе ($T = 1824$ K):

[% O]	0,0305	0,0412	0,1031	0,1405	0,1520	0,1711
K_o^3	4,426	4,466	4,210	3,872	3,934	3,805
f_o	0,99	1,00	0,95	0,87	0,88	0,86

До концентрации кислорода 0,04 % коэффициент активности кислорода f_o близок к 1, т. е. раствор кислорода в железе показывает хорошее соответствие закону Генри. Максимальная растворимость кислорода в жидком

железе при 1824 К составляет всего 0,186 %. Для области концентраций от 0,04 до 0,186 % отмечаются небольшие отклонения от закона Генри.

Пример 4. Для условий равновесия реакции взаимодействия газовой смеси CO-CO₂ с углеродом, растворенным в жидком железе [C]+CO₂=2CO при температуре 1560 °С получены следующие значения константы равновесия

[%C]	0,20	0,56	1,17	1,29
lg K _C [°]	2,710	2,765	2,945	2,950

Определить коэффициент активности углерода по отношению к графиту.

Для реакции C_(гр) + CO₂ = 2CO зависимость константы равновесия от температуры имеет вид lg K_C = -8460/T + 8,85.

Решение. Расчет производим вначале для концентрации углерода 0,2 %. При температуре 1560 °С (1833 К) равновесие газовой фазы из CO-CO₂ с графитом характеризуется следующим значением константы

$$\lg K_C = -8460/1833 + 8,85 = 4,2346; K_C = 17164.$$

Находим значение $(P_{CO})^2 / P_{CO_2}$ для условий равновесия между смесью газов CO-CO₂ и растворенным в железе углеродом

$$(P_{CO})^2 / P_{CO_2} = K_C^\circ \cdot [\%C] = 10^{2,71} \cdot 0,20 = 103.$$

Константа равновесия $(K_C^\circ)'$ определяется для концентрации углерода в железе, выраженной в мольных долях. Концентрации 0,20 % C соответствует мольная доля углерода в расплаве

$$x_C = \frac{0,2}{0,2 + \frac{12}{55,85}(100 - 0,2)} = 0,00924$$

$$\text{Тогда } (K_C^\circ)' = \frac{(P_{CO})^2 / P_{CO_2}}{x_C} = \frac{103}{0,00924} = 11147.$$

$$\text{Коэффициент активности углерода в железе } \gamma_C = \frac{(K_C^\circ)'}{K_C} = \frac{11147}{17164} = 0,65.$$

Аналогично производим расчет значений γ_C для других концентраций углерода. Ниже приведены результаты расчета значений констант равновесия

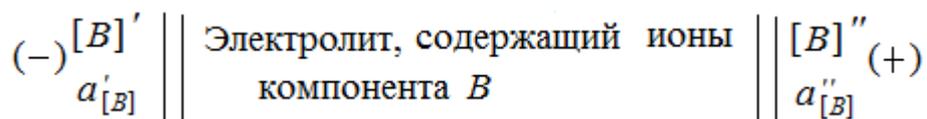
$(K_C^2)'$ и коэффициентов активности γ_C для расплавов Fe-C с различной концентрацией углерода ($T= 1833$ K)

[%C]	0,2	0,56	1,17	1,29
x_C	0,00924	0,0255	0,0522	0,0573
$(P_{CO})^2 / P_{CO_2}$	103	326	1031	1150
$(K_C^2)'$	11147	12784	19751	20070
γ_C	0,65	0,74	1,15	1,17

Таким образом, при выборе в качестве стандартного состояния чистого графита получаем для низких концентраций углерода в железе (<1 %) отрицательные отклонения от закона Рауля, а для более высоких концентраций, вплоть до насыщения железа углеродом — положительные отклонения от закона Рауля.

Определение активности по данным измерений ЭДС концентрационных гальванических элементов

Высокотемпературные концентрационные гальванические элементы характеризуются различным значением активности компонента B в расплаве металла A для двух электродов. Схема такого концентрационного элемента



Величина ЭДС концентрационного гальванического элемента при постоянной температуре и разной величине активности компонента в расплаве на каждом электроде будет равна

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a'_{[B]}}{a''_{[B]}}$$

где n - число электронов, участвующих в электродном процессе или заряд ионов, переносчиков тока; F - постоянная Фарадея (96556 Дж/г·эquiv·В); $a'_{[B]}$ и $a''_{[B]}$ - активность компонента B в металлическом расплаве для каждого электрода.

Концентрационный гальванический элемент обычно составляют таким образом, чтобы активность компонента в одном из электродов была точно известна или равнялась единице. Тогда активность компонента в расплаве, представляющем другой электрод, определяется по величине ЭДС гальванического элемента.

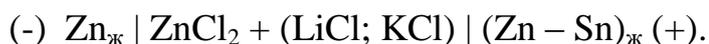
Преимущества данного метода определения активности компонента в металлическом расплаве состоят в том, что в одном опыте можно определить активность компонента B при различных температурах, а также то, что активность определяется прямым экспериментом.

Пример 5. Электродвижущая сила концентрационного гальванического элемента, в котором электродами служили жидкий цинк и жидкий сплав цинка с оловом, а электролитом хлористый цинк, растворенный в эвтектической смеси хлористого лития и хлористого калия, имела следующие значения при $T = 752$ К и различной концентрации цинка в расплаве:

x_{Zn}	0,173	0,221	0,384	0,497	0,583	0,644	0,780	0,845
E , мВ	37,7	31,4	16,9	10,8	8,3	6,3	3,6	2,8

Определить активность цинка a_{Zn}^R и построить зависимость a_{Zn}^R от концентрации цинка в расплаве.

Решение. Рассматриваемый концентрационный гальванический элемент условно записывается следующим образом



Реакции на электродах соответствуют переходу цинка в электролит на катоде $\text{Zn}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ и переходу ионов цинка из электролита в электрод на аноде $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow [\text{Zn}]_{\text{ж}}$.

Суммарный процесс в элементе складывается из процессов на электродах $\text{Zn}_{\text{ж}} = [\text{Zn}]_{\text{ж}}$.

Источник ЭДС элемента — процесс растворения цинка с числом обменных электронов, равным двум.

Поскольку для чистого жидкого цинка $a_{Zn} = 1$, уравнение для ЭДС элемента имеет вид $E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{1}{a_{Zn}}$, отсюда $a_{Zn} = -E \cdot n \cdot F / R \cdot T$.

$$\text{Для концентрации } x_{Zn} = 0,173: a_{Zn} = -\frac{0,0377 \cdot 2 \cdot 96556}{8,3143 \cdot 752} = -1,164, a_{Zn} = 0,312.$$

Аналогичный расчет производим для других концентраций цинка в расплаве Sn-Zn. Ниже приведены результаты расчета активностей и коэффициентов активности цинка в расплаве Sn-Zn ($T = 752 \text{ K}$)

x_{Zn}	0,173	0,221	0,384	0,497	0,583	0,644	0,780	0,845
a_{Zn}^R	0,312	0,379	0,593	0,716	0,774	0,823	0,895	0,917
γ_{Zn}	1,80	1,71	1,54	1,44	1,33	1,28	1,15	1,09

На рис. 1.4 приведена зависимость между концентрацией и активностью цинка в расплаве Sn-Zn. В этом расплаве цинк показывает положительные отклонения от закона Рауля.

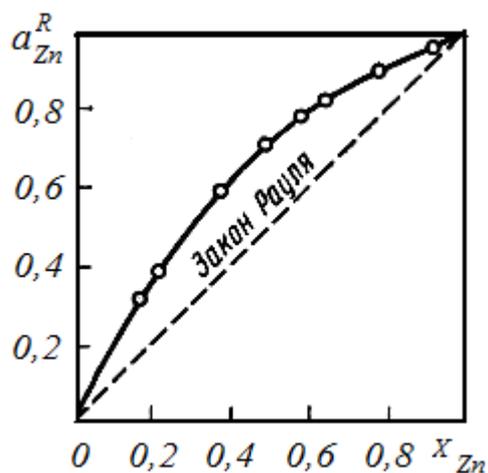


Рис. 1.4 - Зависимость между концентрацией и активностью цинка в расплаве Sn-Zn при 752 K по результатам измерения ЭДС концентрационного гальванического элемента

Тема 2: «Діаграми стану шлакових систем»

Анализ трехкомпонентных диаграмм состояния

Треугольные системы координат для обозначения состава были предложены Гиббсом и Розебумом. Вершины равностороннего треугольника отвечают чистым компонентам, точки на сторонах – двухкомпонентным системам, любая точка внутри треугольника – трехкомпонентной системе. Ограничимся анализом видимых поверхностей – полей кристаллизации. На каждой стороне трехкомпонентной диаграммы размещается двухкомпонентная диаграмма, которая на проекции выглядит как сторона треугольника. Линии, разделяющие поля кристаллизации, принадлежат соприкасающимся полям. Если не учитывать паров компонентов, то правило фаз Гиббса $C = K + 1 - F$ для трехкомпонентной системе запишется $C = 4 - F$. Таким образом, максимальное число равновесных сосуществующих фаз в системе – 4 и поэтому на проекциях трехкомпонентных диаграмм общую точку могут иметь не более трех твердых фаз, т.е. в одной точке пересекаются не более трех линий раздела. Такая точка является четверной – в ней сосуществуют 4 фазы (1 жидкая и 3 твердых) и она называется тройной эвтектикой (E) или тройной перитектикой (P).

На линиях раздела сосуществуют по 3 фазы ($C = 1$), а на поверхностях кристаллизации – по две фазы ($C = 2$). Над поверхностью ликвидус система трехвариантна ($F = 1$).

Соединительные прямые, проходящие внутри концентрационного треугольника ABC , делят его на частные треугольники, а систему ABC – на подсистемы. В каждой подсистеме имеется одна своя четвертная точка. В ней сходятся три поверхности кристаллизации фаз, составы которых расположены в вершинах частного треугольника. Так, на рис.1.1.1 линия CN образует две подсистемы: CAN и BCN , имеющие каждая свою четвертную точку E_1 и E_2 , на рис.1.1.2 CN_1 и N_1N_2 разделили поле треугольника на три частных треугольника со своими четвертными точками E_1 , E_2 и E_3 . Более сложный случай представлен

на диаграмме 1.1.3 и 1.1.4. Здесь одна из четвертных точек, является тройной перитектикой.

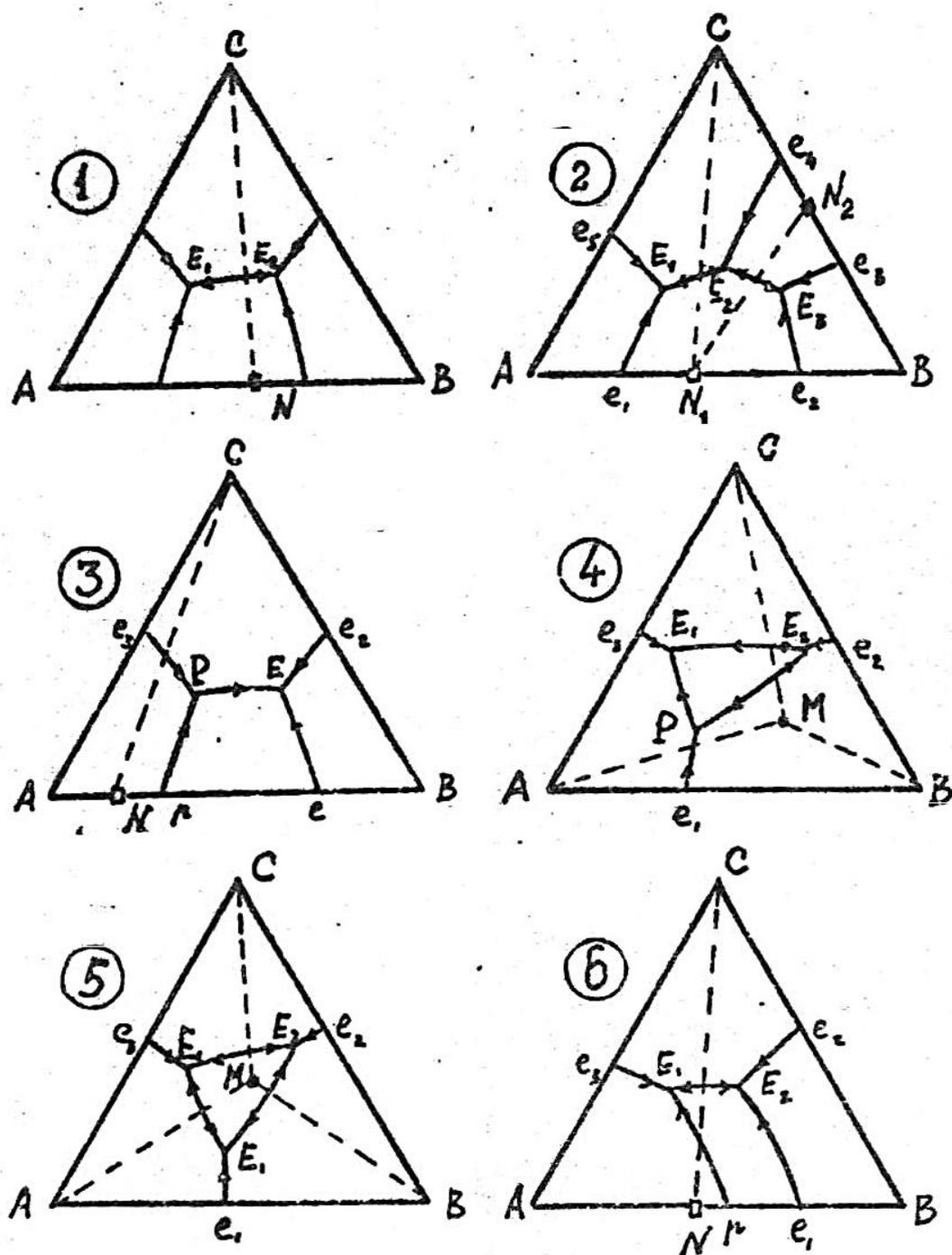


Рисунок 1.1 – Трехкомпонентные диаграммы состояния: N – двойное химическое состояние, M – тройное химическое соединение

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1.1. Пусть исходный расплав описывается точкой *a*. Охлаждение расплава приведет к выпадению из него кристаллов *B*, после чего система

становится двухфазной ($F = 2, S = 2$). Снижение числа степеней свободы приводит к тому, что состав сосуществующих фаз уже не может быть произвольным и изменяется путем перераспределения компонентов между жидкостью и твердой фазой. Относительные количества этих фаз и их состав определяются по правилу рычага. Чтобы построить рычаг, проводится прямая от вершины к точке « a ». По мере охлаждения системы из жидкости выпадают новые количества кристаллов B и жидкость, обедняясь этим компонентом, изменяет свой состав по точкам, лежащим на продолжении прямой Ba , вплоть до точки a_1 .

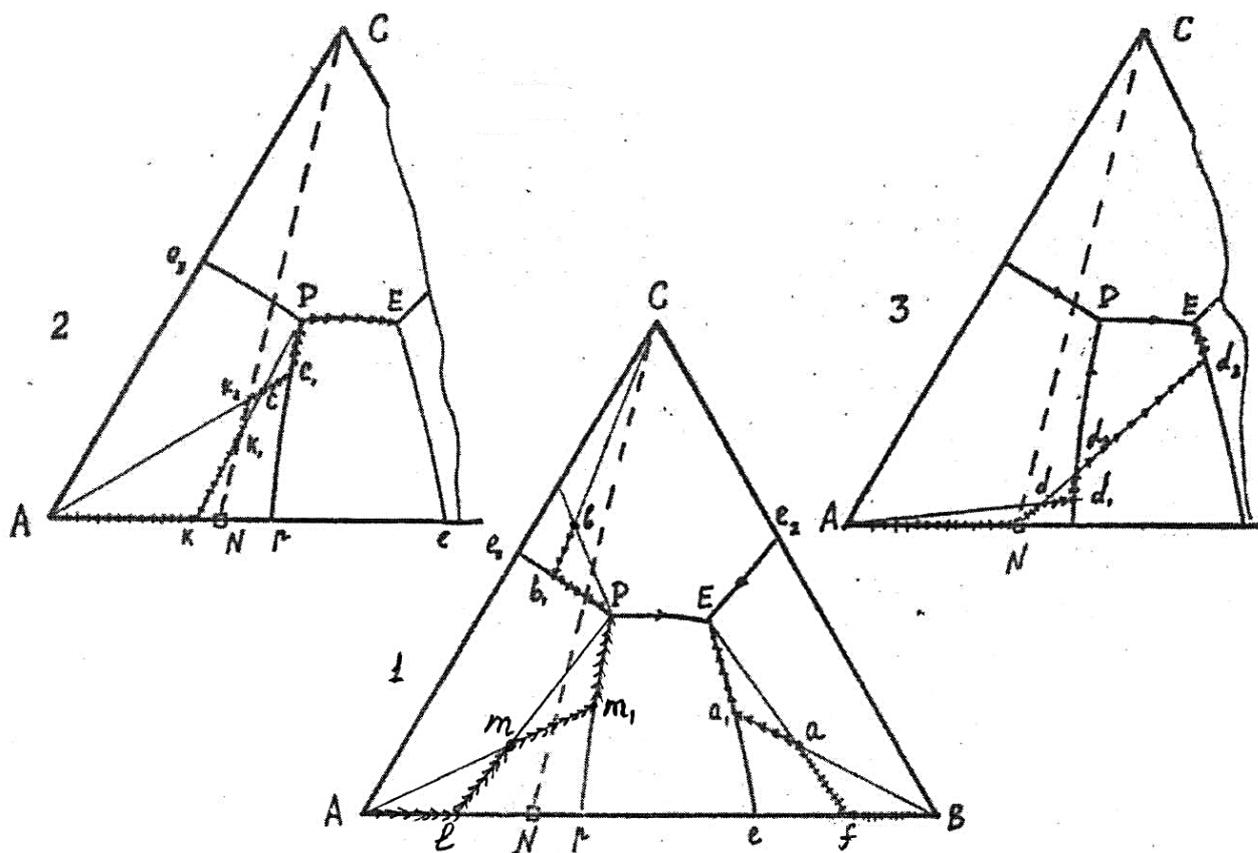


Рисунок 1.2 – Трехкомпонентная диаграмма состояния системы ABC с двойным соединением N, плавящимся инконгруэнтно

В точке a_1 из жидкости начинается выделяться двойная эвтектика из кристаллов B и соединения N и система становится трехфазной и одновариантной – для каждой температуры между точками a_1 и E существует единственный состав сосуществующих фаз и их соотношение. Составы и количества сосуществующих фаз определяется по правилу рычага, который

проводится через точку a и точку состава жидкого расплава на линии a_1E (для каждой температуры своя). Вторым концом рычага, указывающим состав твердого вещества, упирается в сторону NB частной системы NCB . При охлаждении рычаг поворачивается вокруг точки a и его концы скользят по линии a_1E и BA . Состав жидкой фазы определяется, проводя линии, параллельные сторонам ABC , и на соответствующих отрезках находятся количества компонентов A , B и C . Состав твердого вещества оценивается по второму рычагу, проходящему между N и B , внутри которого находится разделительная точка f (конец рычага).

В точке E сосуществуют 4 фазы ($C = 0$) и изменение даже температуры в равновесной системе невозможно. Здесь начинается эвтектическое превращение: $L_E \rightarrow S_C + S_B + S_N$ (L и S – жидкое и твердое состояние фаз (ликвидус – L , солидус – S). Процесс продолжается до израсходования жидкой фазы (L_E), после чего $F = 3$, $C = 1$ и возможно понижение температуры. Если рассматриваются системы, в которых твердые вещества не образуют растворы, то в дальнейшем фазовых переходов нет и происходит простое охлаждение трех твердых фаз S_C , S_B и S_N .

По мере эвтектического превращения соотношение между количеством жидкости и твердого изменяется, что выражается в сокращении отрезка af (f перемещается к a). До начала эвтектического превращения кристаллов C в твердом веществе не было и точка f находилась на стороне NB . Появление кристаллов C (S_C) отрывает фигуративную точку f от линии NB и она перемещается по fa , отмечая изменение соотношений количества кристаллов B , N и C . Когда f дойдет до точки a , жидкая фаза исчезает и остаются только кристаллы, суммарный состав компонентов в которых будет тем же, что и в исходном расплаве a .

Путь кристаллизации – это путь, проходимый фигуративной точкой $a - a_1 - E$ (описывает изменение состава жидкой фазы).

Состав твердой фазы изменяется по линии $B - f - a$.

Описанный процесс можно записать схемой:

$$(L_{a-a_1} \rightarrow S_B) \rightarrow (L_{a_1-E} \rightarrow S_B + S_N) \rightarrow [L_E \rightarrow S_B + S_N + S_C] \rightarrow (S_B + S_N + S_C),$$

или

$$\text{ж: } L_{a-a_1} \rightarrow L_{a_1-E} \rightarrow L_E; \text{ тв: } S_B \rightarrow S_{B-f} \rightarrow S_{f-a}.$$

Если исходный расплав взят в треугольнике BNC , то он окончательно закристаллизуется в точке E (рис.1.2. т. a , т. c , т. d), а исходный расплав из треугольника CAN кристаллизуется в точке P (рис.1.2. т. b , т. m).

Пример 2. Пусть исходный расплав взят в точке v (рис. 1.2). Первые кристаллы, выпадающие из расплава, - это кристаллы C и сплав окончательно закристаллизуется в точке P . Путь кристаллизации $v - v_1 - P$, а состав твердого вещества изменяется по ломанной $C - q - v$. В четвертной точке P подсистемы ANC происходит перитектическое превращение: $L_P + S_A \rightarrow S_C + S_N$. Ранее выпавшие кристаллы A взаимодействуют с жидкостью состава P и образуют фазы C и N . Запись кристаллизации в символах:

$$(L_{b-b_1} \rightarrow S_C) \rightarrow (L_{b_1-P} \rightarrow S_A + S_C) \rightarrow [L_P + S_A \rightarrow S_N + S_C] \rightarrow (S_A + S_N + S_C)$$

или

$$\text{ж: } L_{b-b_1} \rightarrow L_{b_1-P} \rightarrow L_P; \text{ тв: } S_C \rightarrow S_{C-q} \rightarrow S_{q-b}.$$

Пример 3. Закристаллизуем расплав состава, описанного точкой c . (рис.1.2). Поскольку расплав находится в поле кристаллизации A , то первыми кристаллами, выделяющимися из расплава, будут кристаллы A (S_A) и рычаг одним своим концом упирается в вершину A . Кроме того, поскольку расплав находится в частной системе NCB , то он окончательно закристаллизуется в ее четвертной точке - E . Путь кристаллизации: $c - c_1 - P - E$. В отличие от предыдущих примеров точка c_1 находится на линии двойной перитектики (а не эвтектики) и здесь происходит двойное перитектическое превращение: $L_{c_1-P} + S_A \rightarrow S_N$. Как видно первичные кристаллы A не израсходованы полностью при двойном и тройном перитектическом превращениях. Окончательно в затвердевшей массе будут фазы: S_N и S_C . Изменения в составе твердого вещества происходят по линиям: $A - \kappa - \kappa_1 - \kappa_2 - c$. Переход от κ до κ_1 наблюдается при температурной остановке во время перитектического превращения. При этом в пределах частной системы CAN происходит

уменьшение количества свободной фазы A до ее исчезновения в точке k_1 (на линии NC в треугольнике ANC содержание S_A равно 0). Изменению жидкой фазы от P к E соответствует изменение твердой – от k_1 до k_2 , а при температурной остановке в точке E во время эвтектического превращения состав твердого вещества изменяется по k_2C .

Описание процесса кристаллизации в символах:

$$(L_{C-c_1} \rightarrow S_A) \rightarrow (L_{c_1-P} + S_A \rightarrow S_N) \rightarrow [L_P + S_A \rightarrow S_N + S_C] \rightarrow$$

$$\rightarrow (L_{P-E} \rightarrow S_N + S_C) \rightarrow [L_E \rightarrow S_C + S_N + S_B] \rightarrow (S_C + S_N + S_B) \text{ или}$$

ж: $L_{C-c_1} \rightarrow L_{c_1-P} \rightarrow L_P \rightarrow L_{P-E} \rightarrow L_E$;

тв: $S_A \rightarrow S_{A-k} \rightarrow S_{k-k_1} \rightarrow S_{k_1-k_2} \rightarrow S_{k_2-c}$.

На приведенных примерах показаны наиболее часто встречающиеся случаи кристаллизации расплавов в сложных системах. Увеличение числа двойных соединений, появление тройных соединений и случаи перехода инконгруэнтного плавления в конгруэнтное и наоборот легко анализируется на базе рассмотренных примеров. Всякую трехкомпонентную диаграмму нужно предварительно разделить соединительными линиями на простые частные системы, определить принадлежность четвертных точек своим частным треугольникам и возможные случаи кристаллизации будут практически сведены к рассмотренным примерам.

Анализ диаграммы состояния системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

На рис. 1.3 представлена диаграмма состояния системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Так, стороны диаграммы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ отражают состояние бинарных систем CaO-SiO_2 ; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В системе образуются два тройных соединения, плавящихся конгруэнтно: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) – анортит с температурой плавления 1550°C и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) – геленит с температурой плавления 1593°C . В двухкомпонентных системах C-S, C-A, A-S (принято сокращение S – SiO_2 ; C – CaO ; A – Al_2O_3) образуются 10 двойных соединений, из которых 5 плавятся конгруэнтно. При помощи соединительных линий рассматриваемая диаграмма разделяется на ряд частных систем. Например, частная система S-CS-CAS₂, выделяемая при помощи

соединительных линий S-CAS₂ и CS-CAS₂, относится к простейшему типу с простым эвтектическим затвердеванием, к такому же типу относится частная система CS-CAS₂-C₂AS.

Частные системы CS-C₂AS-C₂S и S-CAS₂-A представляют собой системы с бинарным соединением, плавящимся инконгруэнтно. Зависимость температуры плавления шлака от состава изучается при помощи диаграммы, на которую нанесены изотермические кривые (см. рис.1.3). Каждая изотерма характеризует гамму шлаков, имеющих при различных составах одну и ту же температуру плавления.

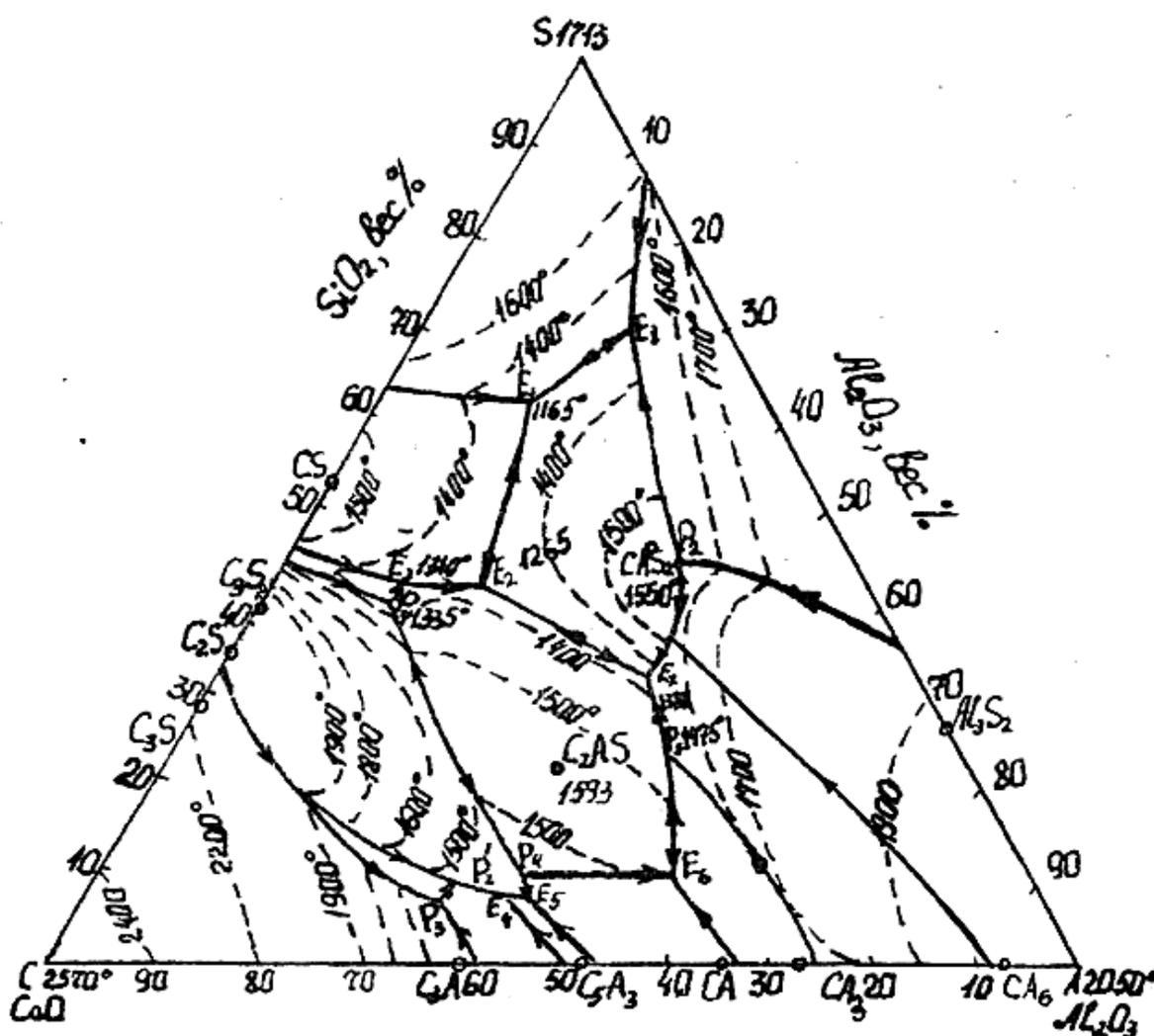


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния системы CaO-Al₂O₃-SiO₂

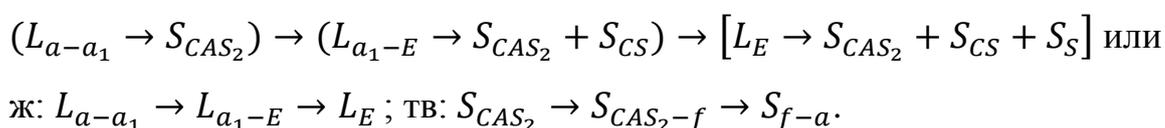
Анализ диаграммы C-A-S начинается с определения полей кристаллизации А, С, S и всех соединений. Для каждой четвертной точки находится частный треугольник (частная система), для чего соединяются

прямыми составы сосуществующих в четвертной точке кристаллических фаз. При этом следует напомнить, что четвертная точка может находиться и вне поля своего частного треугольника.

Рассмотрим два примера.

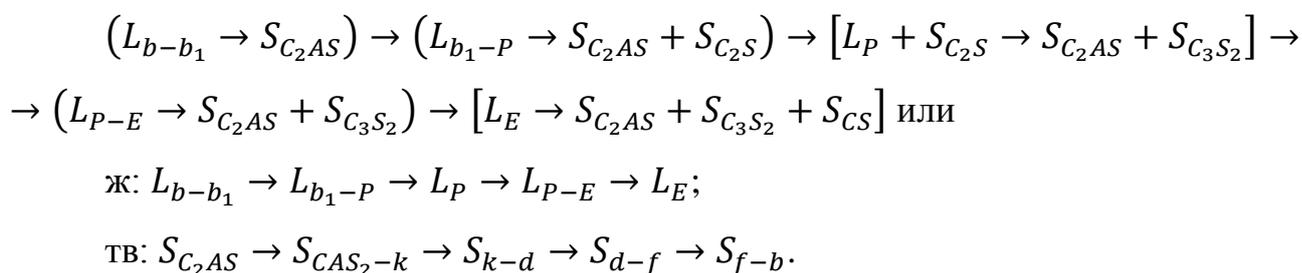
Пример 1. Закристаллизуем расплав, описываемый точкой a (рис.1.4). Точка a находится в поле кристаллизации двойного соединения CS частной системы $S-CS-CAS_2$, которая представляет собой простейший тип трехкомпонентной диаграммы с эвтектическим затвердеванием. Исходные кристаллы - S_{CAS_2} , конечная точка кристаллизации E . Путь кристаллизации: $a - a_1 - E$, путь изменения состава твердой фазы: $CAS_2 - f - a$.

Запись в символах:



Пример 2. Закристаллизуем расплав, описываемый точкой b (рис.1.4). Точка b находится в поле кристаллизации тройного соединения C_2AS частной системы $C_2AS-CS-C_2S$, которая представляет собой тип трехкомпонентной диаграммы с химическим соединением C_3S_2 , плавящимся инконгруэнтно. Исходные кристаллы - S_{C_2AS} , конечная точка кристаллизации E . Путь кристаллизации: $b - f - P_1 - E_3$, путь изменения состава твердой фазы: $C_2AS - k - d - n - b$.

Запись в символах:



При этом следует напомнить, что, если исходный расплав находится в треугольнике $C_2AS-CS-C_3S_2$, то он окончательно закристаллизуется в точке E , а исходный расплав из треугольника $C_2AS-C_2S-C_3S_2$ закристаллизуется в точке P .

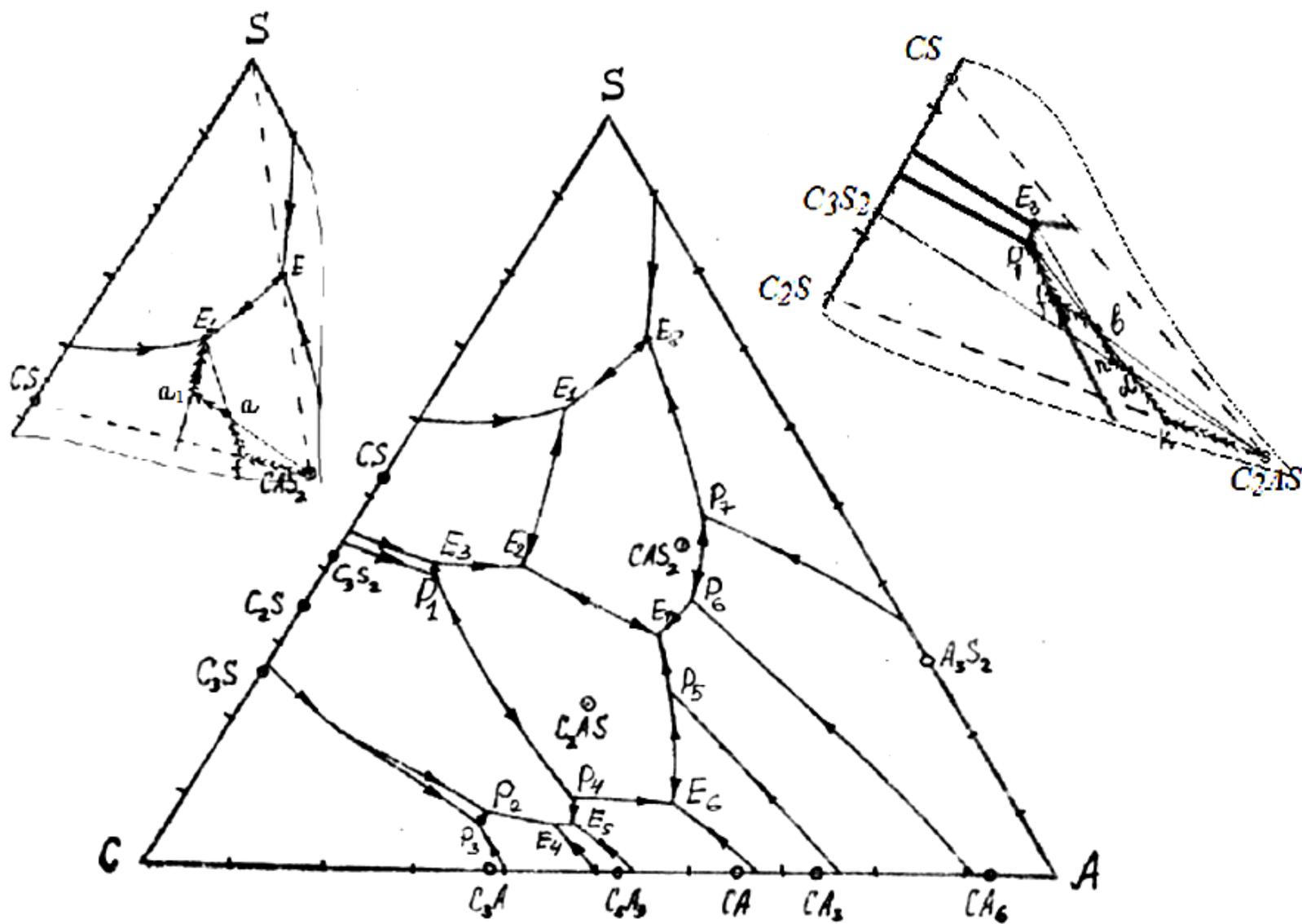


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Тема 3: «Розподіл елементів між шлаком і металом у відновлювальних умовах»

Распределение элементов между металлом и шлаком в восстановительных условиях

В целом ряде металлургических процессов (доменном, в производстве ферросплавов и др.) взаимодействие между расплавленным металлом и шлаком осуществляется в условиях очень низкого кислородного потенциала системы. Практически имеет место взаимодействие между металлическим расплавом, насыщенным углеродом и жидким шлаком, в котором растворены оксиды марганца, кремния, хрома и других металлов. Происходит восстановление соответствующих металлов из шлака углеродом, причем восстановленный металл растворяется в металлическом расплаве.

Равновесие марганца в системе шлак — металл

Для случая, когда имеет место распределение марганца между железом, насыщенным углеродом и шлаком, содержащим оксид марганца, взаимодействие между металлом и шлаком можно представить реакцией:



Для шлака системы $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{Al}_2\text{O}_3$ с небольшой концентрацией MnO константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_{\text{Mn}} = \frac{a_{[\text{Mn}]} P_{\text{CO}}}{a_{[\text{C}]} a_{(\text{MnO})}}. \quad (2)$$

Зависимость K_{Mn} от температуры:

$$\lg K_{\text{Mn}} = -\frac{12200}{T} + 9,56. \quad (3)$$

Для практических расчетов в случае железа, насыщенного углеродом, принимают $a_{[\text{C}]} = 1$, и используют выражение для K_{Mn} , включающее коэффициенты активностей и концентрации:

$$K_{\text{Mn}} = \frac{f_{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] P_{\text{CO}}}{\gamma_{\text{MnO}} x_{\text{MnO}}}. \quad (4)$$

Для нелегированного чугуна f_{Mn} зависит только от со-

держания углерода. Параметр взаимодействия $e_{Mn}^C = -0,07$. Коэффициент активности γ_{MnO} для шлака системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ зависит от состава шлака и температуры. Значение γ_{MnO} можно определить из рис.

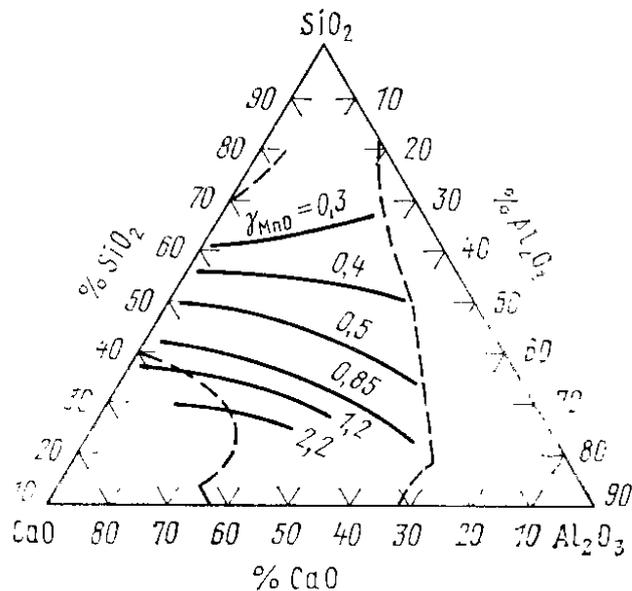


Рис. . Зависимость коэффициента активности $\gamma_{(MnO)}$ от состава шлака ($t=1640\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Равновесие кремния в системе шлак — металл

Распределение кремния между железом, насыщенным углеродом, и шлаком, содержащим SiO_2 , определяется равновесием реакции:



Константа равновесия этой реакции

$$K_{Si} = \frac{a_{[Si]} P_{CO}^2}{a_{(SiO_2)} a_{[C]}^2}. \quad (6)$$

Зависимость K_{Si} от температуры:

$$\lg K_{Si} = -\frac{35300}{T} + 19,1. \quad (7)$$

Активность углерода в насыщенном растворе в железе равна единице. Поэтому для расчетов распределения кремния между металлом и шлаком используется следующее выражение:

$$K_{Si} = \frac{a_{[Si]} P_{CO}^2}{a_{(SiO_2)}}. \quad (8)$$

Активность SiO_2 в шлаках системы $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ можно определить по диаграмме изоактивностей SiO_2 . Рассматривая шлак как регулярный раствор и используя значения теплот смешения компонентов для тройной системы $\text{CaO}(1)\text{—Al}_2\text{O}_3(2)\text{—SiO}_2(3)$, В. А. Кожеуров получил следующее выражение для коэффициента активности SiO_2 в шлаке:

$$\lg \gamma_{\text{SiO}_2} = \lg \gamma_3 = \frac{1}{4,575T} [-14100 (1,125x_1 + 2,75x_1 x_3 + x_2) \times \\ \times (1 - x_2) + 28200 x_1 x_2 - 49300 x_1 x_2^2]. \quad (9)$$

Используя уравнение (VI.40) или диаграмму изоактивностей SiO_2 , находят для заданного состава шлака значение a_{SiO_2} . Далее по уравнению (7) определяют значение константы равновесия K_{Si} . С учетом давления в системе, из уравнения (8) определяют активность кремния в расплаве, насыщенном углеродом. Расчет концентрации кремния в системе $\text{Fe—Si—C}_{\text{нас}}$ по величине активности кремния $a_{\text{[Si]}}$ представляет известные сложности, поскольку раствор кремния в железе показывает значительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Для области низких концентраций кремния расчет коэффициента активности f_{Si} можно вести с учетом значений параметров взаимодействия первого порядка $e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ и e_{Si}^{C} . Однако для более высоких концентраций кремния, характерных для производства чугуна или кремнистых ферросплавов, необходимо определять значение коэффициента активности кремния γ_{Si} , учитывающего отклонение от закона Рауля в сложной системе. Расчет значений γ_{Si} осложняется тем, что растворы кремния в железе не подчиняются закономерностям регулярных растворов. По данным И. С. Куликова, расчетные значения γ_{Si} для системы Fe—Si , полученные в предположении подчинимости регулярным растворам, существенно отклоняются от экспериментальных значений при концентрациях кремния $x_{\text{Si}} > 0,2$. Трудно учесть и влияние углерода, поскольку с ростом концентрации кремния резко снижается растворимость углерода в насыщенном растворе. При высокой концентрации кремния в системе Fe—Si—C возможно также образование карбида кремния SiC .

По данным некоторых исследований, коэффициент активности кремния в тройной системе Fe—Si—C практически такой же, как в двойной системе Fe—Si , в которой мольная доля x_{Si} равна сумме $(x_{\text{Si}} - x_{\text{C}})$ в тройной системе.

Максимальную растворимость углерода в расплавах Fe—C—Si при содержании кремния до 10 % можно рассчитать по уравнению:

$$\lg(x_{\text{C}}^{\text{H}})_{\text{Si}} = -\frac{560}{T} - 0,375 - 2x_{\text{Si}}. \quad (10)$$

Для более высоких концентраций кремния расчет следует вести с привлечением параметров взаимодействия первого и второго порядка. Расчетное уравнение имеет вид:

$$\lg(x_{\text{C}}^{\text{H}})_{\text{Si}} = -\frac{560}{T} - 0,375 - 2,145x_{\text{Si}} - 2,249x_{\text{Si}}^2. \quad (11)$$

Экспериментальные данные по растворимости углерода в насыщенных железуглеродистых расплавах в зависимости от содержания кремния при температурах 1300—1700 °С приведены в Приложении 11.

На рис. 53 приведены данные о равновесной концентрации кремния в насыщенном углеродом железе под шлаком системы CaO—SiO₂—Al₂O₃ при 1600 °С.

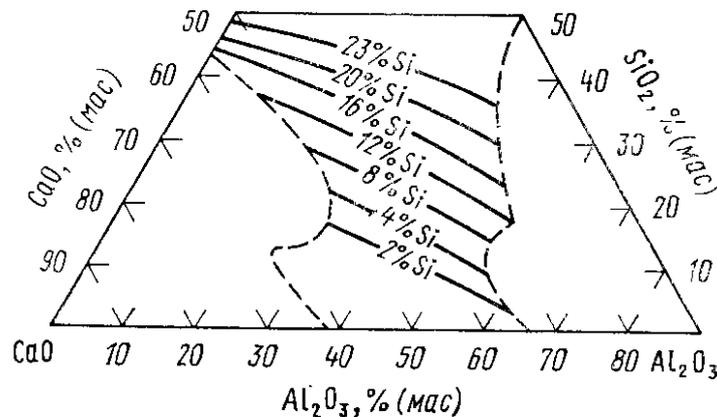


Рис. 53. Концентрация кремния в насыщенном углеродом жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком системы CaO—SiO₂—Al₂O₃ при 1600 °С

Пользуясь диаграммой рис. 53 и значениями активности SiO₂, полученными расчетом или найденными из диаграмм изоактивности SiO₂, можно рассчитать коэффициент активности кремния в жидком железе, насыщенном углеродом.

Пример 1. Рассчитать содержание марганца в насыщенном углеродом железе, находящемся в равновесии со шлаком состава, %: 35SiO₂; 44,5CaO; 20Al₂O₃; 0,5MnO. Давление в системе 1,7·10⁵ Па. Температура 1500 °С.

Решение. Определяем по уравнению (3) значение K_{Mn} для температуры 1500 °С:

$$\lg K_{Mn} = -\frac{12200}{1773} + 9,56 = 2,679; \quad K_{Mn} = 478.$$

Определяем число молей в 100 г шлака:

$$n_{SiO_2} = 0,582; \quad n_{CaO} = 0,793; \quad n_{MnO} = 0,007;$$

$$n_{Al_2O_3} = 0,196; \quad \Sigma n = 1,578.$$

Пересчитываем состав шлака на мольные проценты (i моль %) = $(n_i/\Sigma n) 100$: $(SiO_2) = 36,9$; $(CaO) = 50,3$; $(Al_2O_3) = 12,4$; $(MnO) = 0,4$.

По диаграмме находим значение коэффициента активности γ_{MnO} для заданного состава шлака: $\gamma_{MnO} = 0,5$. Определяем коэффициент активности марганца в жидком железе, насыщенном углеродом. Предельная растворимость углерода в жидком железе связана с температурой уравнением вида:

$$[\%C]_{max} = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} (T - 273) = 1,34 +$$

$$+ 2,54 \cdot 10^{-3} \cdot 1500 = 5,15 \%$$

$$\lg f_{Mn} = e_{Mn}^C [\%C] = -0,07 \cdot 5,15 = -0,361;$$

$$f_{Mn} = 0,44.$$

Из выражения для K_{Mn} находим:

$$[\%Mn] = K_{Mn} \frac{\gamma_{MnO} x_{MnO}}{f_{Mn} P_{CO}} = 478 \frac{0,5 \cdot 0,004}{0,44 \cdot 1,7} = 1,28 \%$$

Пример 2. Рассчитать активность и концентрацию кремния в жидком железе, насыщенном углеродом, в условиях равновесия со шлаком состава, %: 32SiO₂; 42CaO; 26Al₂O₃. Давление в системе 1,3 · 10⁵ Па. Температура 1600 °С.

Решение. По аналогии с предыдущим примером, пересчитываем состав шлака на мольные проценты: $(SiO_2) = 34,6$ % (мол.); $(CaO) = 48,8$ % (мол.); $(Al_2O_3) = 16,6$ % (мол.). Соответственно, мольные доли компонентов шлака будут равны: $x_{CaO} = x_1 = 0,488$; $x_{Al_2O_3} = x_2 = 0,166$; $x_{SiO_2} = x_3 = 0,346$. Производим расчет активности SiO₂ в шлаке. Коэффициент активности SiO₂ находим по уравнению (9)

$$\lg \gamma_{SiO_2} = \lg \gamma_3 = \frac{1}{4,575 \cdot 1873} [-14100 (1,125 \cdot 0,488 +$$

$$+ 2,75 \cdot 0,488 \cdot 0,346 + 0,166)(1 - 0,166) + 28200 \cdot 0,488 \cdot 0,166 -$$

$$- 49300 \cdot 0,488 \cdot 0,166^2] = - 1,429;$$

$$\gamma_{\text{SiO}_2} = 0,037; \quad a_{\text{SiO}_2} = 0,037 \cdot 0,346 = 0,013.$$

Константа равновесия реакции восстановления кремния

$$\lg K_{\text{Si}(1873)} = - \frac{35300}{1873} + 19,1 = 0,253; \quad K_{\text{Si}(1873)} = 1,79.$$

Для заданного давления в системе $P_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^5$ Па активность кремния в металлическом расплаве

$$a_{[\text{Si}]} = K_{\text{Si}} \frac{a_{(\text{SiO}_2)}}{P_{\text{CO}}^2} = 1,79 \cdot \frac{0,013}{1,3^2} = 0,014.$$

Для нахождения концентрации кремния в насыщенном углеродом металлическом расплаве, находим по диаграмме (рис. 53) точку, отвечающую заданному составу шлака. Эта точка соответствует равновесной концентрации кремния в металле около 10 %. Максимальная растворимость углерода составит $[\% \text{C}]_{\text{max}} = 2,52$ % (Приложение 11).

Находим мольную долю кремния в расплаве:

$$x_{\text{Si}} = \frac{10/28}{10/28 + 2,5/12 + 87,5/56} = \frac{0,357}{2,128} = 0,168.$$

Тогда коэффициент активности кремния

$$\gamma_{\text{Si}} = \frac{a_{[\text{Si}]}}{x_{\text{Si}}} = \frac{0,014}{0,168} = 0,083.$$

Тема 4: «Вплив умов контакту та перемішування металу та шлаку на кінетику і взаємодію»

В промышленных установках реализуются так называемые процессы в потоке (в реакторах непрерывного действия). Их особенностью является непрерывное обновление фаз вследствие поступления и отвода с определенной скоростью исходных реагентов и продуктов взаимодействия. Примером таких процессов в металлургии являются доменный и сталеплавильный (в агрегатах непрерывного действия), а также процессы получения ферросплавов в крупных печах, электрошлакового переплава и литья и т.д. Например, при ЭШП ванна жидкого металла непрерывно обновляется в результате поступления капель металла с плавящегося электрода и кристаллизации металла ванны в слиток. В этих процессах текущие концентрации в металле (шлаке) заранее неизвестны, так как они формируются по ходу процесса как результат химических реакций, подвода и отвода реагентов с входящими и выходящими потоками. Обычно известны лишь содержания реагентов во входных потоках. Это создает трудности при кинетическом описании таких процессов. Прежде всего, необходимо знать условия контакта взаимодействующих фаз и полноту их перемешивания с входящими потоками реагентов. Проанализируем взаимодействие металла и шлака в реакторах непрерывного действия. Находящиеся в контакте некоторые объемы металла и шлака будем рассматривать как реактор. В металле находится элемент Me , который может взаимодействовать со шлаком, покидая металл. Пусть в реактор непрерывно со скоростью m (кг/с) поступает свежий металл, содержащий выбранный элемент с концентрацией $[Me]_0$. Масса металла в реакторе поддерживается постоянной в результате удаления металла с той же скоростью (изменением массы вследствие химических реакций пренебрегаем). Возможны два основных случая — полное отсутствие перемешивания металла по длине реактора и полное (идеальное) его перемешивание. В первом случае имеем дело с реактором идеального вытеснения, во втором — с реактором идеального смешения. В реакторе идеального вытеснения принимается поршневое течение жидкости без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении

вещества в направлении, перпендикулярном движению (рис. 1).

Продолжительность пребывания всех частиц в системе одинакова.

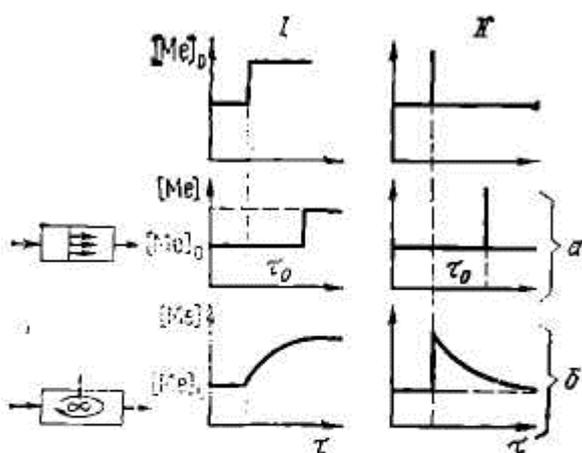


Рис. 1 Функции отклика для реакторов идеального вытеснения (а) и идеального смешения (б):

I — ступенчатое возмущение; II — импульсное возмущение

В реакторе идеального смешения принимается равномерное распределение вещества по всему объему реактора. Тип реактора устанавливается по виду так называемой *функции отклика*, т. е. зависимости от времени концентрации химически инертного вещества (*трассера*) на выходе из реактора при резком изменении его концентрации во входящем потоке. Различают

ступенчатое (скачкообразное) или кратковременное (импульсное) возмущения. Для реактора вытеснения такое возмущение фиксируется на выходе из реактора только через некоторое время τ_0 , необходимое на вытеснение находящегося в реакторе металла свежим. Величину τ_0 называют также временем обновления реактора, она равна продолжительности пребывания частиц в реакторе.

Для реактора идеального смешения концентрация на выходе начинает изменяться сразу с момента возмущения, так как внесенный элемент мгновенно (таково условие идеального перемешивания) достигает выхода из реактора. Функции отклика для обоих типов реактора приведены на рис. 1. Исходная концентрация трассера во входном потоке равна $[Me]_0$. Поскольку трассер химически инертен, то такая же концентрация Me будет и в самом реакторе, а значит, и на выходе из него. При ступенчатом возмущении концентрация во входном потоке изменяется до $[Me]_0^{\parallel}$ и поддерживается постоянной, при импульсном кратковременно возрастает до $[Me]_{\max}$ в результате добавки определенной массы в реактор при постоянстве $[Me]_0^{\perp}$.

Практически реактору вытеснения соответствуют трубчатые аппараты с большим отношением длины к диаметру, а реактору смешения —

цилиндрические аппараты с интенсивным принудительным перемешиванием и максимальным удалением друг от друга входных и выходных отверстий (например, в дне и вверху).

Кинетика реакций в реакторах идеального вытеснения описывается уравнением классической химической кинетики. Действительно, при поршневом течении взаимодействие в данной порции реакционной смеси начинается при входе и продолжается в течение τ_0 до выхода смеси из реактора. Например, для реакции первого порядка, описываемой кинетическим уравнением $V_x = k[Me]$, концентрацию на выходе из реактора можно определить из уравнения $\ln[Me]_0/[Me] = k \tau_0$.

Для реакторов идеального смешения кинетические закономерности сложнее. Найдем уравнения, определяющие концентрации веществ на выходе из реактора идеального смешения. Запишем уравнение материального баланса вещества Me в единицу времени:

$$\dot{m} \frac{[Me]_0}{100} = \dot{m} \frac{[Me]}{100} + v_x + \frac{m}{100} \frac{d[Me]}{d\tau}. \quad (1)$$

В левой части уравнения (1) - масса вещества, поступающего в реактор в единицу времени (кг/с), в правой — массовая скорость выхода вещества из реактора, скорость его исчезновения по химической реакции и скорость накопления вещества в реакторе. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Химическое взаимодействие отсутствует, $V_x=0$. В этом случае концентрация в реакторе изменяется лишь в результате изменения состава входного потока. Интегрирование уравнения (1) позволяет найти функции отклика, показанные на рис. 1. Ограничимся случаем импульсного возмущения. При импульсном изменении концентрации во входном потоке с $[Me]_0^1$ до $[Me]_{\max}$ из уравнения (1) имеем:

$$\int_{[Me]_{\max}}^{[Me]} \frac{d[Me]}{[Me]_0' - [Me]} = \frac{\dot{m}}{m} \int_0^{\tau} d\tau.$$

В результате интегрирования получаем

$$\ln \frac{[Me]_{\max} - [Me]_0'}{[Me] - [Me]_0'} = \frac{\dot{m}}{m} \tau = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

При $\tau \rightarrow \infty$ $[Me] \rightarrow [Me]_0'$, т.е. стремится к составу входного потока по мере «вымывания» добавки из реактора. Очень простым получается уравнение при $[Me]_0 = 0$, когда входной поток не содержит трассера:

$$\ln [Me]_{\max}/[Me] = \tau/\tau_0.$$

Его обычно используют для проверки реактора на «идеальность» перемешивания. Величина τ_0 для реактора идеального смешения в отличие от реактора вытеснения является лишь средней, а не истинной продолжительностью пребывания частиц в реакторе, так как каждая выбранная частица может пробыть в реакторе как исчезающе малое, так и бесконечно большое время.

2. Стационарный режим, скорость химической реакции описывается уравнением первого порядка $V_x = k[Me]/100$. В стационарном режиме $d[Me]/dx = 0$, так как концентрации во времени не изменяются. Для этого случая из (1) получаем

$$[Me] = [Me]_0 / (1 + (k/\dot{m}));$$

$$v_x = \frac{k [Me]_0}{100 [1 + (k/\dot{m})]} = \frac{[Me]_0}{100 [(1/k) + (1/\dot{m})]} \quad (2)$$

Эти выражения очень простые по форме, позволяют нагляднее пояснить основные отличия кинетики реакций в потоке от обычных. Из первого выражения следует, что при большой скорости обновления реактора, т. е. при $m \gg k[Me] \rightarrow [Me]_0$. Таким образом, химическая реакция не успевает сколько-нибудь заметно снизить концентрацию Me во входном потоке и состав

выходного потока мало отличается от состава входного. Скорость реакции при

этом равна $v_x = k [Me]_0 / 100$.

При медленном обновлении реактора $m \ll k$ и стационарное состояние соответствует $[Me] \sim 0$, $V_x = m [Me]_0 / 100$, т. е. реакция протекает полностью, вплоть до исчезновения всего вводимого в реактор вещества. Скорость химической реакции при этом максимальна, но она не может превышать скорости поступления вещества в реакторе. По форме записи выражение (2) тождественно кинетическому уравнению гетерогенной реакции первого порядка с двумя тормозящими стадиями, в котором величины $1/k$ и $1/m$ играют роль кинетических сопротивлений. Это может привести к неверному определению истинных лимитирующих стадий процесса. Например, если реакция тормозится диффузией вещества Me и величина k является константой скорости диффузии, то при увеличении перемешивания скорость не возрастает неограниченно вместе с ростом k , а стремится к постоянному значению $V_x = m [Me]_0 / 100$.

Если имеется цепочка (каскад) реакторов и реагент последовательно переходит из одного реактора в другой, то для каждого последующего реактора входным потоком является выходной поток предыдущего, поэтому на выходе из реактора n концентрация Me равна

$$[Me] = \frac{[Me]_0}{[1 + (k_{D,1}/\dot{m})][1 + (k_{D,2}/\dot{m})] \dots [1 + (k_{D,n}/\dot{m})]}$$