

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИДЕАЛЬНЫХ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

*Бердников В.И.¹, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)
Гудим Ю.А.², д.т.н., профессор, зам. директора ООО ПК «Технология металлов»*

¹ООО Промышленная компания «Технология металлов»
(454018, Россия, г. Челябинск, ул. Косарева, 63, офис 486)

²Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Модель идеальных ассоциированных растворов вполне приемлема для описания термодинамических свойств жидких металлических бинарных растворов с положительными отклонениями термодинамической активности от закона Рауля. Использование модели для прогнозирования термодинамических свойств реальных многокомпонентных растворов возможно при условии независимого определения термодинамических характеристик «самоассоциатов».

Ключевые слова: жидкие металлические сплавы, положительные отклонения от закона Рауля, идеальные ассоциированные растворы.

Жидкие металлические бинарные растворы, содержащие компоненты А и В, можно также рассматривать как ассоциированные растворы и полагать, что в растворах с отрицательными отклонениями термодинамической активности от закона Рауля образуются преимущественно ассоциаты типа $A_m B_n$ («гетероассоциаты»), а в растворах с положительными отклонениями – ассоциаты типа A_m и B_n («самоассоциаты» или «автоассоциаты» порядков m и n). Считается, что во втором случае взаимодействия между одноименными атомами в растворе преобладают над взаимодействиями между разноименными атомами.

Количественное описание термодинамических свойств ассоциированных растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля обычно выполняется в рамках модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) [1]. Если для таких растворов имеется подробная термодинамическая информация о содержащихся в них интерметаллидных соединениях, то свойства растворов можно успешно прогнозировать, не прибегая к использованию каких-либо подгоночных параметров [2].

Однако для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля подобные расчетные модели вообще отсутствуют, если не считать приближенного решения, полученного в работе [3]. Кроме того, во всех известных базах данных отсутствует термодинамическая информация о конденсированных соединениях типа A_m . Экспериментальные исследования по этой тематике также не планируются. Однако в последующем не исключается получение такой информации расчетным путем, используя методы статистической термодинамики. В этом случае предлагаемая расчетная модель ИАР станет полностью обоснованной.

Выполним постановку задачи для системы А–В, содержащей ассоциаты A_m и B_n . Стандартная методика

модели ИАР предусматривает совместное рассмотрение уравнений трех типов:

– уравнения химического равновесия (по закону действующих масс)

$$\frac{x_{A_m}}{x_A^m} = K_A; \quad \frac{x_{B_n}}{x_B^n} = K_B; \quad (1)$$

– уравнения баланса массы

$$x_A + mx_{A_m} = b_A; \quad x_B + nx_{B_n} = b_B; \quad (2)$$

– уравнения нормировки

$$x_A + x_B + x_{A_m} + x_{B_n} = 1; \quad \frac{b_B}{b_A + b_B} = X_B. \quad (3)$$

Здесь x_{A_m} , x_{B_n} – мольные доли ассоциатов; x_A , x_B – мольные доли мономеров; K_A , K_B – коэффициенты комплексообразования ассоциатов; b_A , b_B – балансовые содержания компонентов; X_B – мольная доля компонента В в растворе.

Для определенности используется только «правосторонняя» концентрационная переменная X_B . Также считается, что величины m и n имеют постоянные целочисленные значения (монодисперсное приближение реальных ансамблей ассоциированных частиц).

Уравнения (1) – (3) могут быть сведены к следующим двум уравнениям:

$$-X_B x_A + (1 - X_B) x_B - X_B m K_A x_A^m + (1 - X_B) n K_B x_B^n = 0; \quad (4)$$

$$x_A + x_B + K_A x_A^m + K_B x_B^n = 1. \quad (5)$$

При анализе методом ИАР систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля активности компо-

нентов a_A и a_B принимаются равными концентрациям соответствующих мономеров:

$$a_A = x_A; a_B = x_B. \quad (6)$$

Однако в системах с положительными отклонениями от закона Рауля эти равенства не соблюдаются. Дело в том, что для образования самоассоциатов не требуется смешивания в растворе компонентов А и В. Самоассоциаты образуются уже в «чистых» жидкостях А и В, причем в максимальных количествах. Смещение же, наоборот, приводит к уменьшению их концентрации.

Уравнение (5) при $x_A = 1$ и, соответственно, при $x_B = 0$ принимает вид:

$$x_A(1) + K_A x_A^m(1) = 1. \quad (7)$$

Аналогично для случая $x_B = 1$ и $x_A = 0$ получим:

$$x_B(1) + K_B x_B^n(1) = 1. \quad (8)$$

Таким образом, концентрации мономеров на границах концентрационного интервала будут меньше единицы

$$\begin{aligned} x_A(1) &= 1 - K_A x_A^m(1) = 1 - M_A; \\ x_B(1) &= 1 - K_B x_B^n(1) = 1 - M_B. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь символом M обозначены максимальные концентрации ассоциатов в «чистых» жидкостях.

Поскольку активности компонентов в чистых жидкостях всегда принимаются равными единице (стандартное состояние), то для расчета истинных активностей компонентов в растворе необходимо выполнять перенормировку переменных:

$$a_A = \frac{x_A}{x_A(1)} = \frac{x_A}{1 - M_A}; \quad a_B = \frac{x_B}{x_B(1)} = \frac{x_B}{1 - M_B}. \quad (10)$$

Очевидно, что уравнения (10) не совпадают с уравнениями (6). Поэтому вычислительный алгоритм модели ИАР для систем с положительными отклонениями от закона Рауля будет качественно иным, причем более сложным. По-видимому, этим и объясняется его отсутствие в настоящее время.

Основные расчетные уравнения (4), (5) с учетом определений (9), (10) получают вид

$$\begin{aligned} M_A X_B (a_A - m a_A^m) - M_B (1 - X_B) (a_B - n a_B^n) = \\ = X_B a_A - (1 - X_B) a_B; \end{aligned} \quad (11)$$

$$M_A (a_A - a_A^m) + M_B (a_B - a_B^n) = a_A + a_B - 1. \quad (12)$$

Полученная система двух уравнений является линейной относительно неизвестных M_A и M_B . Поэтому их несложно установить, используя эксперименталь-

ные данные a_A и a_B при заданных значениях коэффициентов m и n .

Экспериментальные значения активности обычно определяют по девяти точкам ($X_B = 0, 1, 0, 2, \dots, 0, 9$). Вычисленные значения M_A и M_B для всех девяти пар a_A и a_B будут неизбежно получать некоторые отклонения от среднего величины. Степень таких отклонений можно оценивать величиной стандартного среднеквадратичного отклонения. Далее, варьируя значения коэффициентов m и n , можно отыскать значения M_A и M_B с наименьшими величинами стандартных отклонений. При этом должны исключаться возможные решения, в которых найденные значения M_A и M_B выходят за границы концентрационных интервалов $[0 \dots 1]$. Таким образом, определяются численные значения всех четырех неизвестных переменных M_A, M_B, m, n , наилучшим образом удовлетворяющих условиям задачи.

Завершающий этап алгоритма – табулирование новых переменных a_A и a_B по уравнениям (11), (12) с использованием теперь уже постоянных величин M_A, M_B, m, n . Искомые активности входят в эти уравнения нелинейно, поэтому расчет их необходимо выполнять численным методом, например, посредством программного комплекса Maple (опция fsolve).

Абсолютная погрешность проведенной обработки данных может быть определена по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N |a_{\text{расч}} - a_{\text{факт}}|}{N}, \quad (13)$$

где $a_{\text{расч}}, a_{\text{факт}}$ – расчетные и фактические значения активности компонента; $N = 9$ – количество расчетных точек.

Данный метод существенно зависит от «качества» экспериментальных данных. Поэтому проверку модели проводили, используя «сглаженные» и отестированные справочные данные [4] для пяти высокотемпературных сплавов с хромом. Предварительную оценку их термодинамических свойств выполнили посредством «регулярной» функции [5]

$$q = \frac{x_A \lg \gamma_A + x_B \lg \gamma_B}{x_A x_B}, \quad (14)$$

где γ_i – коэффициенты активности компонентов в сплаве.

Согласно рис. 1, концентрационные зависимости $q = f(X_{Cr})$ для систем 4, 5 имеют регулярный тип, для систем 1 – 3 – субрегулярный тип. В первом случае при расчете по методу ИАР следует ожидать равенства параметров m, n , во втором случае – неравенства типа $n > m$. Кроме того, выяснилось, что все пять систем не являются расслаивающимися и не вносят дополнительную погрешность в расчет, поскольку их концентрационные кривые большей частью не превышают крити-

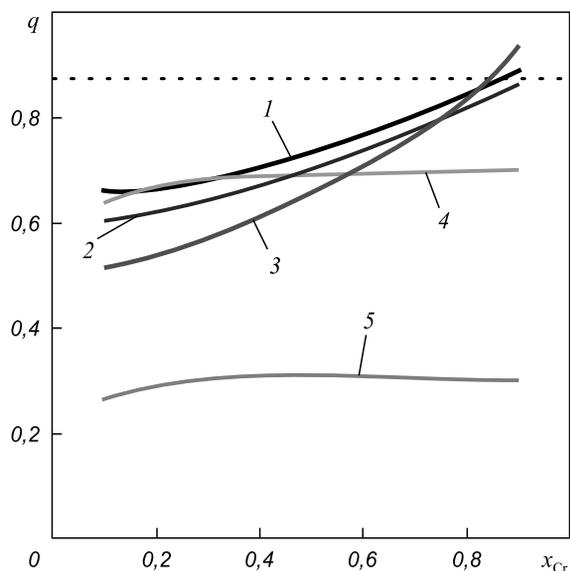


Рис. 1. Регулярные функции бинарных растворов:
1 – Ce–Cr (2073 K); 2 – La–Cr (2273 K); 3 – Y–Cr (2273 K);
4 – Cu–Cr (2073 K); 5 – Fe–Cr (2273 K)

ческого значения $q = 0,868$ [5] – пунктирная линия на рис. 1.

Расчитанные параметры исследуемых систем приведены в табл. 1, а расчитанные термодинамические свойства наиболее ассоциированной системы Y–Cr, а также наименее ассоциированной системы Fe–Cr – в табл. 2 и на рис. 2. Очевидно, что погрешности аппроксимации исходных данных невелики, а принятая расчетная модель удовлетворяет необходимым требованиям.

Для ассоциатов хрома была выполнена оценка величины энергии Гиббса, приходящейся в среднем на одну химическую связь, по формуле

$$\Delta G_{Cr} = \frac{\Delta G_{Cr}}{n-1} = \frac{-RT \ln K_{Cr}}{n-1}, \quad (15)$$

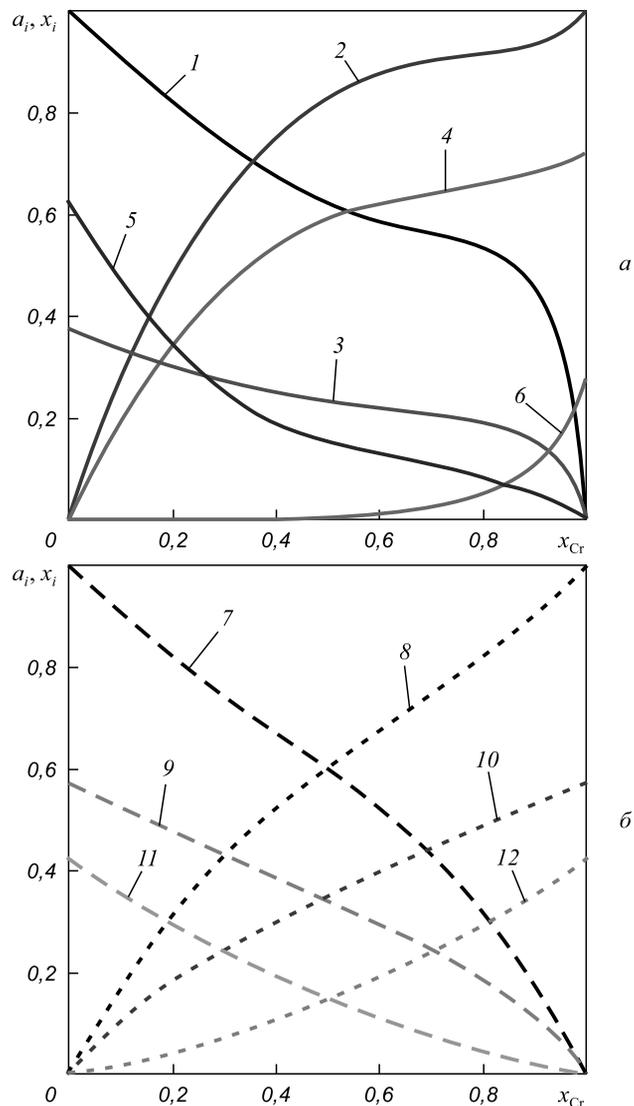


Рис. 2. Изотермы активностей компонентов и концентраций ассоциатов в системах Y–Cr (а) и Fe–Cr (б) при 2273 K:
1 – a_Y ; 2 – a_{Cr} ; 3 – x_Y ; 4 – x_{Cr} ; 5 – x_{Y_3} ; 6 – x_{Cr_2} ; 7 – a_{Fe} ; 8 – a_{Cr} ; 9 – x_{Fe} ;
10 – x_{Cr} ; 11 – x_{Fe_2} ; 12 – x_{Cr_2}

Таблица 1

Расчетные параметры модели

Показатель	Система Me–Cr				
	Y–Cr (2273 K)	Ce–Cr (2073 K)	La–Cr (2273 K)	Cu–Cr (2073 K)	Fe–Cr (2273 K)
m	3	3	3	7	2
n	21	12	9	7	2
M_{Me}	0,627	0,808	0,877	0,405	0,423
M_{Cr}	0,279	0,367	0,300	0,405	0,423
K_{Me}	12,10	114,0	475,0	15,32	1,271
K_{Cr}	271,0	89,26	7,428	15,32	1,271
$-\Delta G_{Me}$, Дж/моль	47 120	81 690	116 480	47 040	4533
$-\Delta G_{Cr}$, Дж/моль	105 880	77 420	37 900	47 040	4533
δa_{Me}	0,009	0,011	0,014	0,010	0,006
δa_{Cr}	0,005	0,024	0,017	0,010	0,006

Сопоставление справочных данных с расчетными

Система Me–Cr	Справочные данные [4]			Результаты расчетов					
	X_{Cr}	a_{Me}	a_{Cr}	a_{Me}	a_{Cr}	x_{Me}	x_{Cr}	x_{Me_m}	x_{Cr_n}
Y–Cr (2273 K)	0,1	0,91	0,27	0,907	0,269	0,338	0,194	0,468	$3 \cdot 10^{-13}$
	0,2	0,82	0,48	0,825	0,473	0,308	0,341	0,352	$4 \cdot 10^{-8}$
	0,3	0,75	0,64	0,749	0,635	0,279	0,458	0,264	$2 \cdot 10^{-5}$
	0,4	0,68	0,76	0,681	0,759	0,254	0,547	0,198	0,001
	0,5	0,63	0,83	0,634	0,830	0,236	0,598	0,160	0,006
	0,6	0,59	0,88	0,599	0,870	0,223	0,627	0,135	0,015
	0,7	0,57	0,90	0,563	0,900	0,210	0,649	0,112	0,031
	0,8	0,54	0,92	0,516	0,925	0,192	0,667	0,086	0,054
	0,9	0,46	0,94	0,432	0,953	0,161	0,687	0,051	0,102
Fe–Cr (2273 K)	0,1	0,91	0,18	0,912	0,186	0,526	0,107	0,352	0,015
	0,2	0,82	0,32	0,834	0,316	0,481	0,182	0,294	0,042
	0,3	0,75	0,43	0,758	0,423	0,437	0,244	0,243	0,076
	0,4	0,67	0,52	0,681	0,516	0,393	0,298	0,196	0,113
	0,5	0,60	0,60	0,601	0,601	0,347	0,347	0,153	0,153
	0,6	0,52	0,67	0,516	0,681	0,298	0,393	0,113	0,196
	0,7	0,43	0,75	0,423	0,758	0,244	0,437	0,076	0,243
	0,8	0,32	0,82	0,316	0,834	0,182	0,481	0,042	0,294
	0,9	0,18	0,91	0,186	0,912	0,107	0,526	0,015	0,352

Таблица 3

Оценка величины параметра – Δg_{Cr} , Дж/моль

T, K	Ce–Cr	Cu–Cr	Y–Cr	La–Cr	Fe–Cr	Среднее
2073	7038	7840				7440
2273			5274	4738	4533	4860
2957						0

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Из табл. 1, 3 следует, что вычисленные значения Δg_{Cr} по порядку величины соответствуют значениям Δg для двухатомных интерметаллидов. К тому же они имеют тенденцию к уменьшению при увеличении температуры и к обращению в ноль при температуре кипения хрома $T_{кип} = 2957$ К.

Выводы. Модель идеальных ассоциированных растворов вполне приемлема для описания термодинамических свойств жидких металлических бинарных растворов с положительными отклонениями термодинамической активности от закона Рауля. Ис-

пользование модели для прогнозирования термодинамических свойств реальных многокомпонентных растворов возможно при условии независимого определения термодинамических характеристик «самоассоциатов».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
2. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Анализ термодинамических свойств жидких металлических сплавов в регулярном приближении. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 10. С. 19 – 23.
3. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. Применение модели идеальных ассоциированных растворов к системам с положительными отклонениями от закона Рауля. // Изв. вуз. Черная металлургия, 2003. № 5. С. 11 – 17.
4. Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем – Донецк: Изд. Вебер, 2007. – 306 с.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. О применении термодинамических моделей регулярных и идеальных ассоциированных растворов. // Изв. вуз. Черная металлургия, 2009. № 8. С. 3 – 8.

© 2014 г. Бердников В.И., Гудим Ю.А.
Поступила 7 июля 2014 г.

THERMODYNAMIC MODEL OF ASSOCIATED SOLUTIONS WITH POSITIVE DEVIATIONS FROM THE RAOULT LAW

Berdnikov V.I.¹, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher* (berdnikov-chel@mail.ru)

Gudim Yu.A.², *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director*

¹ LLC Industrial company “Technology of metals” (63, room 486, Kosareva str., Chelyabinsk, 454018, Russia)

² South Ural State University (76, Lenina av., Chelyabinsk, 454080, Russia)

Abstract. Model of ideal associated solutions is quite acceptable for description of thermodynamic properties of liquid metal binary solutions with positive deviations of thermodynamic activity from the Raoult law. The use of model for prediction of thermodynamic properties of real multicomponent solutions is possible under condition of independent definition of thermodynamic properties of “self-associates”.

Keywords: liquid metallic alloys, positive deviations from the Raoult law, ideal associated solutions.

REFERENCES

1. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. London. 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka 1966. 512 p.).
2. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. The analysis of thermodynamic properties of molten metal alloys in regular approximation. *Izvestiya VUZov: Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*: 2013, no. 10, pp. 19–23.
3. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Application of the model of ideal solutions in systems with positive deviations from Raoult’s law. *Izvestiya VUZov: Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2003, no. 5, pp. 11–17.
4. Terekhov S.V. *Modelirovanie teplovykh i kineticheskikh svoystv real’nykh system* [Modelling of thermal and kinetic properties of real systems]. Donetsk: Izd-vo Veber, Donetskoe otdelenie, 2007. 306 p.
5. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. The application of the thermodynamic models of regular and ideal solutions. *Izvestiya VUZov: Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*: 2009, no. 8, pp. 3–8.

Received July 7, 2014

УДК 621.747

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ СПИРАЛЬНЫХ ШНЕКОВ ДЛЯ ПОДАЧИ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛИЗАТОРЫ МНЛЗ

Еронько С.П., *д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Механическое оборудование заводов черной металлургии»* (ersp@meta.ua)

Ошовская Е.В., *к.т.н., доцент кафедры «Механическое оборудование заводов черной металлургии»*

Ющенко М.В., *аспирант кафедры «Механическое оборудование заводов черной металлургии»*

Стародубцев Б.И., *инженер*

Донецкий национальный технический университет
(83000, Украина, г. Донецк, ул. Артема, 58)

Аннотация. Освещены перспективы применения систем дозированной подачи шлакообразующих смесей в кристаллизаторы машин непрерывного литья заготовок и обоснована необходимость их дальнейшего совершенствования, в частности, за счет использования в них спиральных шнеков. Приведены методика и результаты экспериментальных исследований конструктивных и энергосиловых параметров гибких шнеков с внутренним диаметром 15, 20 и 25 мм, осуществляющих транспортирование мелкозернистых материалов с помощью стальных спиралей с наружным диаметром 11, 16 и 18 мм и шагом витков 5, 10, 15 и 20 мм, вращающихся с частотой 250 – 500 об/мин. Установлено, что зависимость объемной производительности спирального шнека от частоты вращения рабочего органа в исследованных пределах носит линейный характер для опробованных сочетаний геометрических параметров транспортирующего устройства. Заметное влияние на расходные характеристики шнековой системы оказывает соотношение шага витков спирали S_b и ее наружного диаметра $d_{\text{сн}}$. При этом зависимость изменения объемной подачи спирали за один ее оборот от указанного отношения имеет четко выраженный нелинейный вид с максимумом в интервале значений $S_b/d_{\text{сн}} = 0,9 - 1,1$, а минимальная удельная энергия спирального шнека фиксировалась для значений $S_b/d_{\text{сн}} = 0,5 - 0,6$. Полученные данные использованы при расчете и конструировании линейного ряда систем нового поколения дозированной подачи шлакообразующих смесей в кристаллизаторы машин непрерывного литья заготовок различного поперечного сечения.

Ключевые слова: шлакообразующая смесь, кристаллизатор, гибкий шнек, рукав, спираль, виток, шаг навивки, крутящий момент, объемный расход.

Одной из обязательных технологических операций, выполняемых при непрерывной разливке стали, является ввод гранулированных или порошкообразных

шлакообразующих смесей (ШОС) на зеркало жидкого металла в кристаллизатор машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) с целью стабилизации работы его