

УДК: 537.311/312:541.451

Э.Н. СУЛЕЙМЕНОВ, И.Э. СУЛЕЙМЕНОВ

## **ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДНЫХ И ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ**

Оксидные расплавы в современной науке рассматриваются в качестве электролитов наряду с неорганическими водными растворами. Одним из экспериментальных фактов, который лежит в основе этих представлений является способность расплава проводить электрический ток. Этот факт имеет большое практическое значение для создания нового поколения научноемких технологий в производстве материалов. За последние годы в металлургической науке отмечается тенденция к совершенствованию металлургических технологий как с точки зрения сокращения затрат энергии, сокращения затрат на ведение технологических процессов, так и на охрану окружающей среды. Другими словами, главным требованием становится доведение металлургических технологий до максимально возможного физико-химического оптимума. Поставленная задача не может быть решена без выработки реалистического взгляда на структуру и свойства конденсированных систем, в частности, оксидных расплавов. По мнению школы Бокриса, оксидные расплавы, единственные из существующих типов расплавов, классифицируются как электролиты, т.е. их микроструктура состоит из катионов и анионов, которые образовались в результате электролитической диссоциации оксидов металлов при плавлении оксидных соединений [1,2]. В результате развития в современной науке представлений о расплавах уже не вызывает сомнений, что макроскопическое поведение расплавов (как, впрочем, и водных растворов) в основном определяется их внутренней структурой. Однако, продолжает сохраняться положение, когда не существует единой (или хотя бы в чем-то сходящейся) точки зрения на механизм и принцип формирования структурных элементов расплавов. Так в [3] на основании солидных фундаментальных исследований делается весьма примечательный вывод: «Теория расплавов с интенсивным межчастичным взаимодействием

базируется на предположении, что жидкий шлак представляет собой ассоциированный раствор, структурными единицами которого служат полимерные образования, гетеромолекулярные комплексы (ассоциаты) и неассоциированные молекулы компонентов....Естественно, что часть структурных составляющих должна быть диссоциирована на ионы, иначе невозможно объяснить электрические свойства расплавленных шлаков. Однако степень диссоциации не может быть значительной, иначе трудно было бы найти количественную трактовку представительных массивов экспериментальных данных по термодинамическим свойствам на основе молекулярных представлений».

Тем не менее, можно утверждать, что сам факт влияния микроструктуры на макроскопическое поведение жидких систем находится в неразрешимом противоречии (что следует из выше приведенного вывода) с существующей в настоящее время моделью транспорта электрического тока через растворы и расплавы. Теория электролитической диссоциации в ее нынешнем виде, согласно которой, в расплаве образуются заряженные ионы, скорее наоборот говорит о структурировании составляющих расплава, нежели об образовании «свободны» ионов. Теория ионной сольватации [4], в рамках которой нашли свое отражение и процессы структурообразования, и модель спонтанного образования свободных ионов, только частично снимает эти противоречия. Действительно, согласно этой модели можно представить существование сколь угодно сложной структуры, которая группируется вокруг отдельного иона (например, теория лигандов [5]), несущего на себе заряд определенного знака. Однако, с ее помощью невозможно объяснить возникновение агрегаций между ионами одного типа (например, формирование жидкой компактной структуры металла в ходе реакции между сульфидами и оксидами меди, которая

идет со значительным экзотермическим эффектом, намного перекрывающим эффект реакции горения серы:  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ ). Такому процессу неизбежно должно препятствовать электростатическое отталкивание одноименно заряженных атомов, или отсутствие сил притяжения при нейтрально заряженных атомах. Ранее нами были опубликованы данные, которые дают основание считать установленным наличие в оксидных расплавах перехода микронеоднородности в макронеоднородность под влиянием электромагнитных полей [6, 7]. Было установлено, что компоненты оксидного расплава, обеспечивающие его электропроводность, обладают достаточно сложной структурой. Отсюда можно заключить, что электропроводность расплава анизотропна. Анизотропия электропроводности супрамолекулярных (надмолекулярных) компонент расплава влечет за собой необходимость учета распределения компонент расплава по углам ориентации. Вместе с тем анизотропия электропроводности расплава дает возможность экспериментальной проверки влияния ориентации молекул на электропроводность. Нами было проведено исследование влияния переменных электромагнитных полей на электропроводность синтетических оксидных расплавов и metallurgических шлаков. Исследования проводились с помощью приспособленной для высоких температур ячейкой Краузе. На рисунке 1 представлена схема этой ячейки. Как видно из рисунка, можно организовать влияние электромагнитного поля, создаваемого графитовым соленоидом, на расплав, если вырезать зазор в графитовом экране (2) и алюндовой трубе (3).

Наиболее характерные результаты экспериментов с синтетическими оксидными расплавами были опубликованы нами ранее в ряде статей и докладов на конференциях различного уровня. В настоящей статье приведем только пример влияния переменных электромагнитных полей на значения электропроводности синтетического оксидного расплава состава (%):  $\text{SiO}_2$  24,37;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,02;  $\text{Fe}_{\text{ок}}$  52,20;  $\text{CaO}$  14,80;  $T, ^\circ\text{C}$  плавления 1160 $^\circ\text{C}$ . В настоящей статье приведем только пример влияния переменных электромагнитных полей на значения электропроводности синтетического оксидного расплава состава (%):  $\text{SiO}_2$  24,37;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,02;  $\text{Fe}_{\text{ок}}$  52,20;  $\text{CaO}$  14,80;  $T, ^\circ\text{C}$  плавления 1160 $^\circ\text{C}$ . Синтетический оксидный шлак расплавлялся,

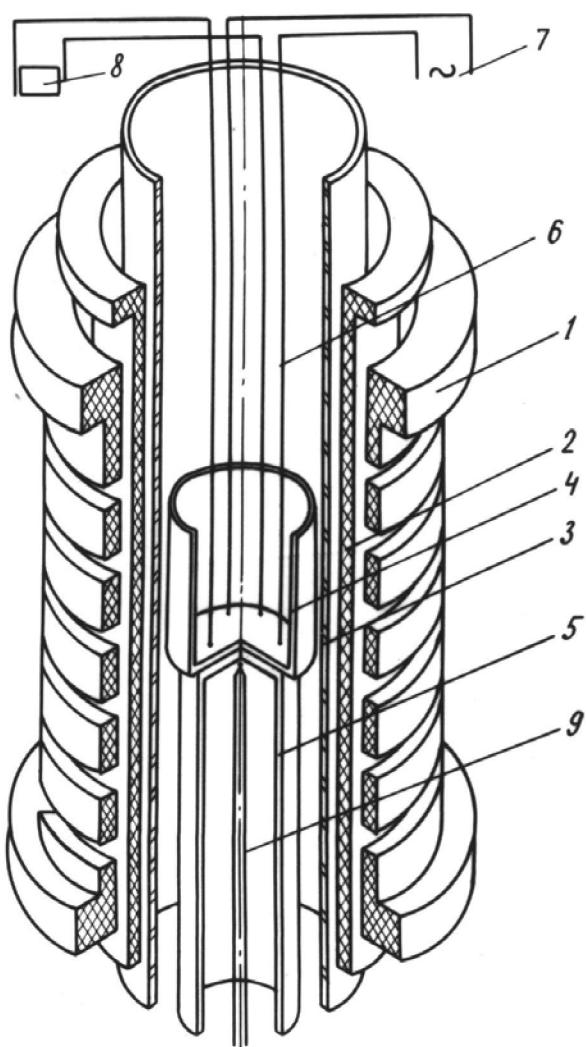


Рис. 1. Ячейка для измерения электропроводности оксидных расплавов.

1 – графитовый нагреватель-соленоид; 2 – графитовый экран; 3 – труба Ø 60 мм из оксида алюминия; 4 – тигель с расплавом; 5 – подставка из оксида алюминия; 6 – электроды; 7 – источник тока; 8 – приборы регистрации напряжения; 9 – термопара

измерялась его электропроводность и цикл повторялся.

Измерение электропроводности расплава в каждом цикле проводилось до момента его затвердевания и при необходимости до температуры достижения «нулевой» электропроводности (в пределах чувствительности прибора).

На рисунке 2 представлены температурные зависимости динамической электропроводности для трех последовательных измерений (кривые 1, 2, 3, соответственно). Видно, что для различных измерений кривые не совпадают, причем

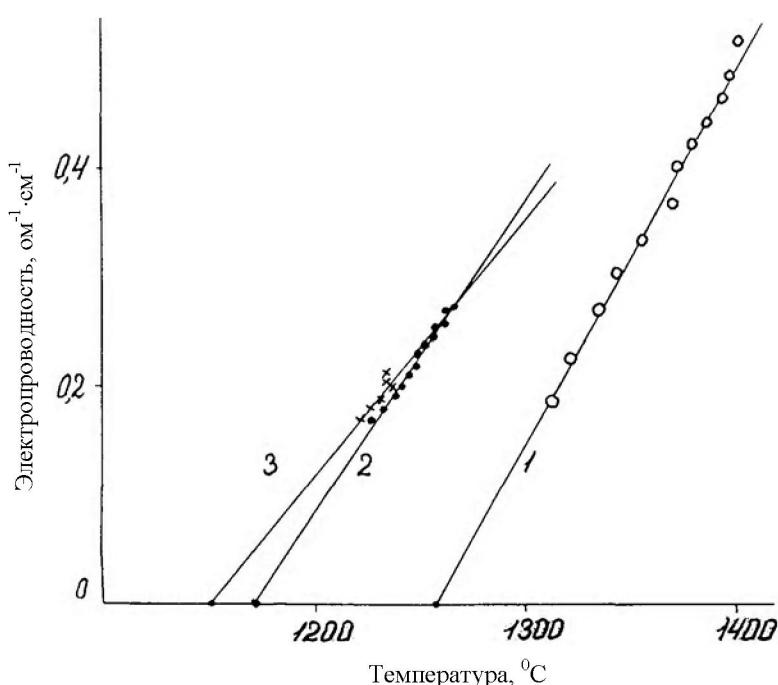


Рис. 2. Зависимость динамической электропроводности синтетического оксидного расплава от температуры в трех последовательных измерениях

Таблица 1. Численные значения констант аппроксимационных зависимостей электропроводности от температуры

№ измерения	$\text{ж}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$g, \frac{\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}}{^0\text{C}}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta E}{k},$ $\text{K}^{-1} \cdot 10^{-3}$
1	4,23	$3,37 \cdot 10^{-3}$	777	1404	2,7
2	3,35	$2,86 \cdot 10^{-3}$	937	1266	3,0
3	2,69	$2,34 \cdot 10^{-3}$	856	1237	2,5

Примечание: указаны начальные значения температур  $T_p$ , до которых охлаждался шлак перед каждым измерением, а также максимальные значения температур  $T_m$ , отвечающие стационарному состоянию.

наибольшие отличия наблюдаются между первым и вторым измерениями, что, несомненно, говорит о концентрации проводящих элементов расплава в межэлектродном пространстве измерительной ячейки, поскольку равная электропроводность появляется при более низкой температуре, а повторная операция незначительно влияет на показания электропроводности.

Сплошными линиями на рисунке 2 представлены аппроксимационные зависимости вида:  $\text{дж} \approx \text{ж}_0 + T$ , полученные по экспериментальным данным с помощью наименьших квадратов. Численные значения констант  $\text{ж}_0$  и  $q$  указаны в таблице 1. Видно, что при переходе от измерения к измерению претерпевает изменение константа  $\text{ж}_0$ , а коэффициент  $q$  меняется незначительно.

Очевидно, что в каждом последующем измерении кривая динамической электропроводности сдвигается по оси абсцисс в сторону меньших температур. Т.е., коэффициент  $q$  определяет температурные свойства электропроводности, не зависящие от процессов появления макронеоднородности.

Наиболее наглядное проявление процессов появления макронеоднородности состоит в том, что электропроводность системы может неадекватно изменяться при изменении температуры или изменяться при неизменной температуре.

Изменение электропроводности во времени при постоянной температуре может быть обусловлено также воздействием электрического тока, протекающего через систему (любая про-

цедура измерения неизбежно влияет на характеристики исследуемой системы). Действие электрического тока в первую очередь выражается в движении одних компонент расплава относительно других и приводит к тому, что состав системы перестает быть постоянным по ее объему. Т.е. коагерация расплава может быть обусловлена различной электропроводностью компонент расплава и других характеристик этих компонент.

В результате исследования электропроводности синтетических оксидных расплавов под воздействием переменного электромагнитного поля установлено, что фазовые переходы в оксидном расплаве могут происходить как с выраженным термическими эффектами, так и без заметных термических эффектов, что подтверждает вывод, сделанный эмпирически о зависимости структурных изменений в жидкости не только от химического состава и температуры. Показано, что минимум электропроводности оксидной системы с высоким содержанием железа может находиться на температуры ниже температуры плавления. Установлено, что фазовый переход первого рода твердое-жидкость и наоборот может не нарушить монотонности изменения электропроводности от температуры для высокожелезистых оксидных расплавов; под влиянием электромагнитных полей электропроводность расплавов может уменьшаться с повышением температуры и меняться при неизменной температуре; квадрупольный эффект может привести к повышению электропроводности при равных температурах из-за концентрации проводящей компоненты в межэлектродном пространстве.

Предварительный физико-математический анализ показал, что значение электропроводности может уменьшаться с ростом температуры за счет ориентационного фактора: тепловое движение хаотизирует проводящие частицы, что облегчает процесс изменения их ориентации. Сопротивление системы может оказаться больше, чем в случае, когда проводящие частицы полностью упорядочены. В идеальном случае, когда дипольные моменты проводящих частиц ориентированы строго перпендикулярно электрическому полю, можно ожидать появление «нулевой» электропроводности при высоких температурах, (т.е. при температурах, когда взаимодействие между молекулами существенно ослаб-

нет). На основании результатов исследований синтетических оксидных расплавов были проведены аналогичные исследования со шлаками различных медных плавок (шлаки Процесса Ванюкова, шлаки электроплавки ДГМК, шлаки отражательной плавки сырых медных концентратов БГМК, шлаки отражательной плавки обожженных медных концентратов СУМЗ, шлаки рудно-термической плавки, шлаки шахтной плавки КМЗ, шлаки шахтной плавки ИМЗ). Ниже приводятся данные по исследованию влиянию переменного электромагнитного поля на электропроводность шлака плавки Ванюкова (ПЖВ), Балхашский медзавод, опытно-промышленный агрегат (таблица 2).

Как следует из данных таблицы 2, с повышением температуры расплава его электропроводность снижается по достаточно монотонной траектории вплоть до «нулевого» значения (величина электропроводности была ниже чувствительности прибора). После прекращения подачи электрического тока на графитовый соленоид, который служил и нагревателем и источником переменного электромагнитного поля, электропроводность расплава скачком увеличилась до значения почти в десять раз превышающее исходное. Далее значение электропроводности повышалось, несмотря на снижение температуры. В данном случае замеры были прекращены из-за разрушения измерительной ячейки – расплав разъедал алюндовые детали ячейки. Шлак Процесса Ванюкова формировался в плавильном агрегате с высокой скоростью, поэтому его структура значительно отличалась от шлаков традиционных методов плавки. Аналогичные измерения электропроводности шлаков других типов плавки показали, что характер изменения численных значений электропроводности в сильнейшей степени зависит от физико-химических особенностей ведения процесса плавки. Было установлено, что характер изменения электропроводности расплавов этих шлаков под влиянием переменных электромагнитных полей сугубо индивидуален, несмотря на сравнительно не большую разницу в химических составах. Изменение электропроводности с повышением температуры под влиянием электромагнитного поля могло носить самый экзотический характер.

Необходимо отметить, что недостатком методики, который преодолеть не удалось из-за

**Таблица 2. Изменения электропроводности шлаков плавки Ванюкова под влиянием переменных электромагнитных полей**

φ, замера	T, °C	ж, мВ	ж, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	φ, замера	T, °C	ж, мВ	ж, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>
завели щупы							
<b>0</b>	1548	3,4	0,50	<b>7 мин</b>	1553	7,28	0,23
15 сек	1542	3,95	0,43	15 сек	1553	7,15	0,24
30 сек	1542	4,3	0,40	30 сек	1556	7,31	0,23
45 сек	1539	4,48	0,38	<b>8 мин</b>	1558	7,32	0,23
<b>1 мин</b>	1542	4,28	0,40	15 сек	1558	7,55	0,23
15 сек	1542	4,3	0,40	30 сек	1558	7,80	0,22
30 сек	1539	4,4	0,39	45 сек	1558	7,72	0,22
45 сек	1541	4,35	0,39	<b>9 мин</b>	1558	7,78	0,22
<b>2 мин</b>	1542	4,60	0,37	15 сек	1558	7,93	0,22
15 сек	1538	4,90	0,35	30 сек	1558	8,52	0,20
30 сек	1542	5,06	0,34	45 сек	1558	8,65	0,20
45 сек	1542	5,4	0,32	<b>10 мин</b>	1558	8,20	0,20
<b>3 мин</b>	1542	5,5	0,31	15 сек	1558	7,80	0,22
15 сек	1542	5,55	0,31	30 сек	1558	7,60	0,23
30 сек	1542	5,62	0,30	45 сек	1558	7,68	0,22
45 сек	1542	5,89	0,29	<b>11 мин</b>	1558	7,68	0,22
<b>4 мин</b>	1542	6,0	0,29	15 сек	1560	7,85	0,22
15 сек	1550	6,08	0,28	30 сек	1563	8,56	0,20
30 сек	1550	6,55	0,26	45 сек	1565	ниже предела шкалы	
45 сек	1555	6,65	0,26	выключено электромагн. поле			
<b>5 мин</b>	1550	6,75	0,25	<b>12 мин</b>	1570	0,36	4,75
15 сек	1550	6,80	0,25	15 сек	1570	0,35	4,89
30 сек	1552	6,92	0,25	30 сек	1569	0,34	5,03
45 сек	1553	6,50	0,26	45 сек	1558	0,30	5,50
<b>6 мин</b>	1553	6,79	0,25	<b>13 мин</b>	1542	0,30	5,70
15 сек	1553	6,78	0,25	15 сек	1496	0,30	5,70
30 сек	1553	7,08	0,24	30 сек	1483	0,28	6,1
45 сек	1554	7,11	0,24				

материальных ограничений, является совмещение нагрева и влияния переменных электромагнитных полей. Эти действия выполняются одним и тем же соленоидом из графита. Поэтому численные значения показаний электропроводности могли превышать значения электропроводности, полученные в условиях обычных экспериментов из-за немедленного смещения компонентов расплава относительно друг друга после расплавления шлака. Т.е., появление макронеоднородностей и в оксидно-сульфидном расплаве приводят к появлению аналогичных экзотических изменений в зависимости электропроводности расплавов от температуры, как и в случае синтетических оксидных расплавов. Поскольку в современной научной литературе сульфидные расплавы относятся к молекулярным, то возможно проведение еще одной аналогии с оксидным расплавом для установления принципов формирования микроструктуры этого типа электролитов.

По результатам комплекса исследований был сделан вывод, что молекулярные составляющие

расплавов шлаков медной плавки имеют различные физические характеристики. Скорее всего, на структуру расплавов влияли технологические особенности различных видов плавки, поскольку формирование этих структур зависело от большого числа факторов как физических и химических, так и технологических.

Анализ всей суммы экспериментальных данных показал, что переменные электромагнитные поля вызывали изменения в ориентации надмолекулярных комплексов и уменьшение величины электропроводности расплава вплоть до «запрещения» проводимости; повышение температуры влияет на структуру и, следовательно, ориентацию надмолекулярных соединений; на показания электропроводности расплавов шлаков при воздействии электромагнитных полей могут оказывать влияние химические реакции, обеспечивающие структурные перестройки соединений в расплавленном шлаке, трибоэлектрические эффекты при движении одних структурных элементов расплава относительно других, концентрация

компонентов шлака с более высокой проводимостью по траектории движения электрического тока.

Полученный комплекс экспериментальных данных со всей очевидностью показывают, что переход химических соединений в расплавленное состояние не сопровождается диссоциацией по схеме Аррениуса (т.е., самопроизвольной электролитической диссоциацией при фазовом переходе первого рода). Следовательно, расплавы оксидов не являются электролитами и их микроструктура формируется молекулами различного строения и характеристик. С повышением температуры расплава в нем возможно образование таких химических соединений и таких молекулярных комплексов, которые в твердом виде существовать не могут.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимия. Прошедшие 30 и будущие 30 лет (пер. с англ.). Ред. Р. Блум и Ф. Гутман. Изд: Химия, 1982, 368 с.

2. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. ч II. Взаимодействия с участием расплавов. М.: Металургия, 1966, 703 с.

3. Зайцев А.И., Могутнов Б.М. «Жидкие шлаки как ассоциированные растворы» Сб. тр. Института им. А.А. Байкова, посвященный 100-летию со дня рождения академика А.М. Самарина «Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов». М.:НКЦ «Академкнига», 2002, 469 с.

4. Крестов Г.А. и др. Ионная сольватация. М.: Наука. 1987, 320 с.

5. Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989, 294 с.

6. Сулейменов Э.Н., Сулейменов И.Э. Исследование электропроводности оксидных систем при фазовых переходах. Доклады Мин. Науки-Академии Наук РК, 1997, №2, С.75-79.

7. Сулейменов Э.Н., Сулейменов И.Э. Анизотропия проводимости высокотемпературных оксидных расплавов. Инновации в химии. Материалы 40-го Конгресса Международного союза по общей и прикладной химии, Пекин, Китай, август 2005 года, С.57.

#### Резюме

Мақалада тотықтың жүйес электрөткізгіштігін «басқара» материалдары келтірілген, ойткені олар дәстүрлі электролит деп саналады.