

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних робіт з дисципліни
«Теорія металургійних процесів»
для студентів спеціальності G10 «Металургія»
усіх форм навчання

2024

Методичні вказівки до практичних робіт з дисципліни «Теорія металургійних процесів» для студентів спеціальності G10 «Металургія» усіх форм навчання / Укладачі: В.В. Кудін, В.С. Голтвяниця, М.В. Матвейшин. Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2024. 26 с.

Укладачі: В.В. Кудін, канд. техн. наук, доцент
В.С. Голтвяниця, канд. техн. наук, доцент
М.В. Матвейшин, асистент

Рецензент: С.А. Воденніков, докт. техн. наук, професор

Відповідальний
за випуск: В.Г. Іванов, зав. каф., докт. техн. наук, доцент

Затверджено
на засіданні кафедри
“Машини і технологія
ливарного виробництва”

Протокол № 1 від 15.08.2024 р.

Рекомендовано
до видання НМК
Інженерно-фізичного факультету
НУ «Запорізька політехніка»

Протокол № 1 від 10.09.2024 р.

ЗМІСТ

Практична робота № 1. МЕТАЛОТЕРМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ.....	4
Практична робота № 2. РОЗРАХУНОК АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТІВ ШЛАКОВОГО РОЗПЛАВУ НА ПІДСТАВІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТЕОРІЇ РІДКИХ ШЛАКІВ.....	11
Практична робота № 3. РОЗПОДІЛ ХРОМУ МІЖ МЕТАЛОМ ТА ШЛАКОМ.....	20
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	26

Практична робота № 1.

МЕТАЛОТЕРМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ

Короткі теоретичні відомості

Реакція металотермічного відновлення в загальному виді має такий вигляд:



де $Me'O$ - оксид відновленого металу;

Me'' - метал – відновник.

Значення ΔG° цієї реакції визначається величинами ΔG° для реакцій утворення оксидів $Me'O$ і $Me''O$:



$$\Delta G^\circ = 0,5 (\Delta G_{Me''O}^\circ - \Delta G_{Me'O}^\circ) \quad (1.2)$$

Реакція (1.1) може розвиватися в бік відновлення металу, якщо буде мати від'ємне значення.

У ролі відновника у металотермічних процесах найбільш широко використовують кремній та алюміній, іноді – кальцій, магній та натрій. Відповідно, процеси відновлення різних оксидів цими металами називають силікотермією, алюмотермією, кальцієтермією, магнієтермією та натрієтермією.

Під час металотермічних процесів розвивається дуже висока температура і виділяється велика кількість тепла, що дозволяє в деяких випадках застосовувати позапічну металотермію, тобто відновлювати деякі метали в звичайних тиглях.

Характеристикою тепловиділення у металотермічному процесі є кількість тепла, що виділяється на одиницю маси речовин, що реагують. Ця характеристика називається **термічністю шихти** і визначається за допомогою рівняння Жемчужного:

$$q = -\Delta H_{298}^0 / \sum M, \text{ Дж/г} \quad (1.3)$$

де ΔH_{298}^0 - стандартне значення теплового ефекту, тобто ентальпії металотермічного відновлення, Дж;

$\sum M$ - сума молекулярних або атомних мас початкових речовин, які взяті у стехіометричних співвідношеннях, г.

Відповідно з правилом Жемчужного для успішного розвитку металотермічного відновлення без зовнішнього підігрівання термічність шихти повинна бути більшою за 2300 Дж (550 кал) на 1 г шихти. Якщо термічність шихти недостатня, то нормальний розвиток позапічного процесу забезпечується введенням у склад шихти легко відновних оксидів. Перебільшення кількості тепла, що виділяється, вище за 4600 Дж/г, може привести до вибухового характеру металотермічної реакції.

Хід практичної роботи

Кожний студент виконує індивідуальне завдання (таблиця 1.1) і розв'язує задачу № 1 по варіанту. Час для виконання – 4 години.

Таблиця 1.1 – Завдання для визначення температури початку відновлення газоподібного кальцію за допомогою рідкого алюмінію

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$P=X \cdot 10^2$ Па	1,64	1,96	2,28	2,62	2,94	3,26	4,48	4,82	5,14	5,46

Варіант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$P=X \cdot 10^2$ Па	5,68	6,02	6,34	6,66	6,98	7,32	7,64	7,96	8,28	8,62

Варіант	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$P=X \cdot 10^2$ Па	8,94	9,26	9,58	9,92	10,1	10,4	10,7	11,2	11,5	11,8

ЗАДАЧА № 1

Для вакуум-термічного відновлення кальцію з вапна використовують алюміній. Процес здійснюють при температурах вищих за температуру кипіння кальцію.

Визначити температуру початку відновлення кальцію за допомогою алюмінотермії в умовах розрідження у системі, що дорівнює **1,32·10² Па** (по варіанту).

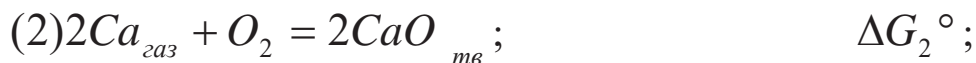
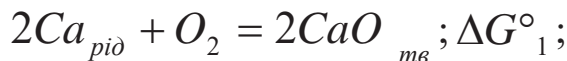
РІШЕННЯ

Спочатку знаходимо термодинамічні характеристики реакції утворення твердого CaO з газоподібного кальцію.

Для реакції за участю рідкого кальцію з Додатку 1 [4, с.261] знаходимо для інтервалу температур 1123 – 1765 К:



Для знаходження термодинамічних характеристик реакцій утворення CaO з газоподібного кальцію, алгебраїчно сумуємо реакції:



$$\Delta G_2^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} - 2(\Delta G_{\text{вип}})_{Ca} \quad (1.4)$$

Для першого наближення (без врахування залежності теплоти випаровування кальцію від температури) можна записати:

$$(\Delta G_{\text{вип}})_{Ca} = (\Delta H_{\text{вип}})_{Ca} - T(\Delta S_{\text{вип}})_{Ca} = (\Delta H_{\text{вип}})_{Ca} - T(\Delta H_{\text{вип}})_{Ca} / (T_{\text{кип}})_{Ca} \quad (1.5)$$

З Додатку 4 [4, с. 277] знаходимо:

$$(\Delta H_{\text{вип}})_{Ca} = 167000 \text{ Дж / моль}; (T_{\text{кип}})_{Ca} = 1765 \text{ К}$$

Тоді

$$(\Delta G_{вин})_{Ca} = 167000 - T(167000/1765) = 167000 - 94,62 \cdot T \quad (1.6)$$

Знаходимо температурну залежність ΔG°_2 для температур вище 1765 К:

$$\begin{aligned} \Delta G_2^{\circ} &= \Delta G_1^{\circ} - 2(\Delta G_{вин})_{Ca} = -1283676 + 220,4T - 2(167000 - 94,62T) = \\ &= -1617676 + 409,64 \cdot T \end{aligned} \quad (1.7)$$

Одержана залежність дійсна для загального тиску у системі $P = 10^5 \text{ Па} (\approx 1 \text{ атм})$.

Якщо тиск у системі відрізняється від атмосферного, то необхідно під час знаходження значень ΔG_2° уводити поправку на фактичний тиск:

$$\begin{aligned} \Delta G_2^{\circ} &= \Delta G_2^{\circ} - 2 \cdot \Delta G^{\circ} = \Delta G_2^{\circ} - 2 \cdot RT \lg K_p = \Delta G_2^{\circ} - 2 \cdot 19,155T \lg P = \\ &= \Delta G_2^{\circ} - 38,31T \lg P = -1617676 + 409,64T - 38,31T \lg P = -1617676 + \\ &+ T(409,64 - 38,31 \lg P). \end{aligned} \quad (1.8)$$

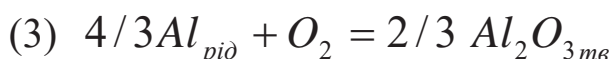
Для тиску $P = 1,32 \cdot 10^2 \text{ Па}$ знаходимо

$$P = \frac{1,32 \cdot 10^2}{10^5} = 0,00132 \quad \lg P = \lg 0,00132 = -2,879$$

Підставляючи значення $\lg P$ в рівняння (1.8) отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta G_2^{\circ} &= -167676 + T(409,64 - 38,31 \cdot (-2,879)) = \\ &= -167676 + 519,95 \cdot T, \text{ Дж} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Для реакції утворення Al_2O_3 з рідкого алюмінію



в інтервалі температур 932-2303 К залежність ΔG_3^o від температури має вигляд [4, с.261]:

$$\Delta G_3^o = -1125273 + 216,8 \cdot T, \text{ Дж} \quad (1.10)$$

Зниження тиску в системі суттєво зменшує міцність CaO для умов, коли кальцій реагує у вигляді пари. Рівність величин ΔG_2^o і ΔG_3^o відповідає умовам перетину ліній рівнянь термодинамічних потенціалів і відповідає температурі початку відновлення кальцію за допомогою алюмотермії. Щоб знайти цю температуру АНАЛІТИЧНИМ шляхом треба зрівняти праві частини рівнянь (1.9) і (1.10) для ΔG_2^o і ΔG_3^o - для тиску $P = 1,32 \cdot 10^2 \text{ Па}$:

$$-1617676 + 519,95 \cdot T = -1125273 + 216,8 \cdot T .$$

Тоді T буде температурою початку відновлення газоподібного кальцію за допомогою рідкого алюмінію в умовах розрідження у системі:

$$T'_{\text{відCa}} = 1624 \text{ К} (\text{при } P = 1,32 \cdot 10^2 \text{ Па})$$

До речі, у стандартних умовах(при $P = 10^5 \text{ Па} (\approx 1 \text{ атм})$) розрахункове значення температури початку відновлення кальцію буде значно вище:

$$T^o_{\text{відCa}} = 2553 \text{ К}$$

Щоб знайти температуру відновлення газоподібного кальцію за допомогою алюмінію ГРАФІЧНИМ шляхом треба знайти значення ΔG_2^o і ΔG_3^o , як мінімум, для двох температур. Нехай такими температурами будуть 1000 і 2000 К. Тоді:

$$\Delta G_2^{\circ} (\text{при } 1000\text{K}) = -1617676 + 520 \cdot 1000 = -1097676 \text{ Дж}$$

$$\Delta G_2^{\circ} (\text{при } 2000\text{K}) = -1617676 + 520 \cdot 2000 = -577676 \text{ Дж};$$

$$\Delta G_3^{\circ} (\text{при } 1000\text{K}) = -1125273 + 216,8 \cdot 1000 = -908473 \text{ Дж};$$

$$\Delta G_3^{\circ} (\text{при } 2000\text{K}) = -1125273 + 216,8 \cdot 2000 = -691673 \text{ Дж};$$

Тепер будемо графік відновлення газоподібного кальцію за допомогою рідкого алюмінію при $P = 1,32 \cdot 10^2 \text{ Па}$ в координатах: $T = 1000\text{-}2000 \text{ К}$; $\Delta G^{\circ} = (-)1100 - (-)500 \text{ кДж/моль}$ (рисунок 1.1).

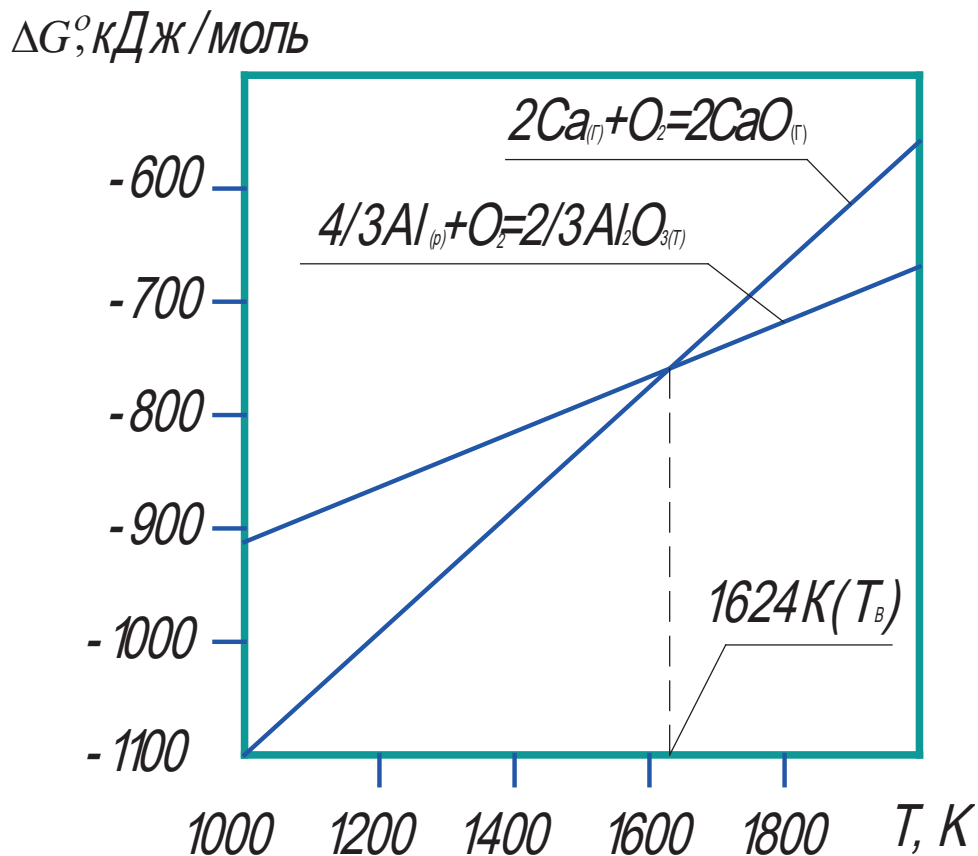


Рисунок 1.1 – Визначення температури початку відновлення CaO за допомогою алюмінію при $P = 1,32 \cdot 10^2 \text{ Па}$

Графічний метод також дає температуру початку відновлення кальцію за допомогою алюмотермії в умовах розрідження у системі; при $P = 1,32 \cdot 10^2 \text{ Па}$ маємо $T'_{\text{відCa}} = 1624 \text{ К}$.

Висновки по роботі

Розрахунки показали, що при зменшенні тиску у системі з $P = 10^5 \text{ Па} (\approx 1 \text{ атм})$ до $P = 1,32 \cdot 10^2 \text{ Па}$ зменшилася температура початку відновлення кальцію за допомогою алюмотермії з $T^o_{\text{відCa}} = 2553 \text{ К}$ до $T'_{\text{відCa}} = 1624 \text{ К}$. Тобто за допомогою вакууму можливо значно зменшити температури початку відновлення.

Контрольні запитання

1. Які термодинамічні характеристики повинен мати метал – відновник Me'' , щоб його можливо було використати як відновник для оксиду $Me'O$?
2. Які відновники найчастіше використовують у металургії?
3. У чому суть металотермічного відновлення? Які металотермічні процеси вам відомі?
4. Назвіть область застосування металотермічного відновлення?
5. Що називається термічністю шихти у процесах металотермічного відновлення?
6. У чому суть правила Жемчужного?
7. Як визначається термодинамічна можливість проведення металотермічних реакцій?
8. Які відновники використовують під час одержаних безвуглецевих феросплавів?
9. Як можна, знизити термічність шихти?
10. Що робити, якщо термічність шихти недостатня (тобто нижча 2300 Дж/г)?
11. Як впливає парціальний тиск на температуру початку відновлення при металотермічних процесах?

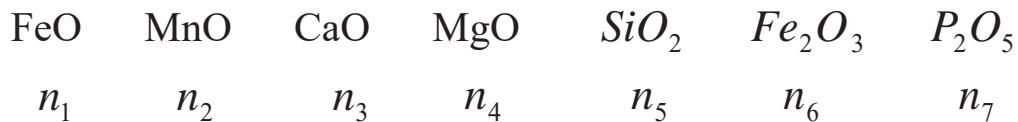
Практична робота № 2.

РОЗРАХУНОК АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТІВ ШЛАКОВОГО РОЗПЛАВУ НА ПІДСТАВІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТЕОРІЇ РІДКИХ ШЛАКІВ

Короткі теоретичні відомості

Згідно з молекулярною теорією розплавлених шлаків активність компонентів дорівнює концентраціям вільних оксидів у розплаві.

Вінклер і Чіпман запропонували такий спосіб розрахунку активностей FeO і CaO в основних шлаках. Розглядається семикомпонентний шлак, в якому число молей окремих оксидів позначається символом „ n ” і відповідним індексом:



В шлаках немає Al_2O_3 і CaF_2 , але існують такі сполуки:



Припускається, що увесь кремнезем знаходиться у силікаті кальцію, а Fe_2O_3 - у фериті кальцію. Тоді число молей сполук буде пов'язане з числом молей окремих оксидів у шлаці такими співвідношеннями:

$$n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = 0,5n_5; \quad n_{CaO \cdot Fe_2O_3} = n_6; \quad n_{4CaO \cdot P_2O_5} = n_7$$

Число молей вільного CaO є умовною сумою усіх основних оксидів, тобто CaO , MgO , MnO . В такому випадку число молей вільного CaO буде:

$$n_{CaO_{ваO}} = n_2 + n_3 + n_4 - 2n_5 - n_6 - 4n_7 \quad (2.1)$$

Загальне число молей усіх структурних складових основного шлаку буде:

$$\begin{aligned} \sum n &= n_1 + n_{4CaO \cdot 2SiO_2} + n_{CaO \cdot Fe_2O_3} + n_{4CaO \cdot P_2O_5} = \\ &= n_1 + n_2 + n_3 + n_4 - 3/2n_5 - 3n_7. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Тоді активності CaO і FeO визначаються таким чином:

$$a_{CaO} = n_{4CaO_{ваО}} / \sum n \quad (2.3)$$

$$a_{FeO} = n_1 / \sum n \quad (2.4)$$

Хід практичної роботи

Кожний студент виконує індивідуальне завдання (таблиця 2.1) і розв'язує задачі №2.1 та 2.2 по варіанту. Час для виконання – 6 годин.

Таблиця 2.1 – Завдання для визначення активності CaO і FeO в шлаці наступного складу, 17,5% SiO_2 ; 5,2% Fe_2O_3 ; 9,8% MgO; 2,7% P_2O_5 ; 7,9% MnO.

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(CaO),%	18,9	19,5	19,9	20,4	20,9	21,4	21,9	22,4	22,9	23,5
(FeO),%	38,0	37,4	37,0	36,5	36,0	35,5	35,0	34,5	34,0	33,4

Варіант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(CaO),%	23,9	24,2	24,4	24,6	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9
(FeO),%	33,0	32,7	32,5	32,3	32,0	31,8	31,6	31,4	31,2	31,0

Варіант	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
(CaO),%	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9
(FeO),%	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0

ЗАДАЧА № 2.1

Розрахувати на основі молекулярної теорії шлаків активність CaO і FeO у шлаці наступного складу: 17,5% SiO₂; 5,2% Fe₂O₃; 9,8% MgO; 2,7% P₂O₅; 7,9% MnO; **27,6% CaO; 29,3% FeO** (по варіанту).

Крім того у розплаві існують такі сполуки: 4CaO · 2SiO₂; CaO · Fe₂O₃; 4CaO · P₂O₅

Усі сполуки не дисоційовані. MgO і MnO лічити разом з CaO.

РІШЕННЯ

Визначаємо число молей кожного компонента у 100 г шлаку:

$$n_{CaO} = 27,6 / 56,1 = 0,492 ;$$

де 27,6 – % CaO в шлаці;
56,1 – молекулярна маса CaO.

$$\begin{aligned} n_{MgO} &= 9,8 / 40,6 = 0,243 ; & n_{SiO_2} &= 17,5 / 60,1 = 0,291 ; \\ n_{P_2O_5} &= 2,7 / 141,9 = 0,019 ; & n_{FeO} &= 29,3 / 71,9 = 0,408 ; \\ n_{MnO} &= 7,9 / 70,9 = 0,111 ; & n_{Fe_2O_3} &= 5,2 / 159,7 = 0,033 ; \end{aligned}$$

$$\sum n_i = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{SiO_2} + n_{P_2O_5} + n_{FeO} + n_{MnO} + n_{Fe_2O_3} = 1,597$$

Відповідно з рівнянням (2.1):

$$\begin{aligned} n_{CaO_{ваO}} &= n_{MnO} + n_{CaO} + n_{MgO} - 2n_{SiO_2} - n_{Fe_2O_3} - 4n_{P_2O_5} = \\ &= 0,111 + 0,492 + 0,243 - 2 \cdot 0,291 - 0,033 - 4 \cdot 0,019 = 0,155 . \end{aligned}$$

Загальне число молей усіх структурних складових шлаку відповідно з рівнянням (2.2) буде:

$$\begin{aligned} \sum n &= n_{FeO} + n_{MnO} + n_{CaO} + n_{MgO} - 3/2 n_{SiO_2} - 3n_{P_2O_5} = \\ &= 0,408 + 0,111 + 0,492 + 0,243 - 3/2 \cdot 0,291 - 3 \cdot 0,019 = 0,7605 . \end{aligned}$$

Активності CaO і FeO відповідно з рівняннями (2.3) і (2.4) будуть дорівнювати

$$a_{CaO} = n_{4CaO_{вс\text{а}O}} / \sum n = 0,155 / 0,7605 = 0,204 ;$$

$$a_{FeO} = n_{FeO} / \sum n = 0,408 / 0,7605 = 0,536 .$$

ЗАДАЧА № 2.2

Для шлаку складу з задачі № 2.1 декілька змінюємо умови:

- по-перше у шлаковому розплаві існують такі молекули: $4CaO \cdot P_2O_5$; $CaO \cdot Fe_2O_3$; $2CaO \cdot 2SiO_2$; $4CaO \cdot 2SiO_2$;

- по-друге, молекули $4CaO \cdot P_2O_5$ і $CaO \cdot Fe_2O_3$ не дисоціюють у розплаві, а силікати частково дисоціюють таким чином: $(4CaO \cdot 2SiO_2) = (2CaO \cdot 2SiO_2) + 2(CaO)_{вил}$; при чому константа дисоціації цієї реакції дорівнює $K = 10^{-2}$ і ця константа не залежить від температури;

- поведінка MgO і MnO не відрізняється від поведінки CaO і усі ці основні оксиди включаються в загальне значення концентрації CaO.

РІШЕННЯ

Число молей кожного компонента і загальне число молей не відрізняється від задачі № 2.1:

n_{MnO}	n_{CaO}	n_{SiO_2}	n_{FeO}	$n_{Fe_2O_3}$	n_{MgO}	$n_{P_2O_5}$	$\sum n_i$
0,492	0,291	0,408	0,033	0,243	0,019	0,111	1,597

Склад шлаку у молярних частках знаходимо за допомогою поділу числа молей кожного компонента у 100 г шлаку на загальне число молей $\sum n_i = 1,597$:

$$\begin{aligned}
 x_{CaO} &= 0,492/1,597 = 0,308; & x_{SiO_2} &= 0,291/1,597 = 0,182; \\
 x_{FeO} &= 0,408/1,597 = 0,255; & x_{Fe_2O_3} &= 0,033/1,597 = 0,021; \\
 x_{MgO} &= 0,243/1,597 = 0,152 & x_{P_2O_5} &= 0,019/1,597 = 0,012; \\
 x_{MnO} &= 0,111/1,597 = 0,070.
 \end{aligned}$$

Оскільки MgO і MnO поєднуються з CaO, то у шлаці залишаються шість компонентів: $(CaO)_{вил}$; $4CaO \cdot P_2O_5$; $CaO \cdot Fe_2O_3$; $2CaO \cdot 2SiO_2$; $4CaO \cdot 2SiO_2$; FeO .

Знаходимо молярні частки цих компонентів у шлаковому розплаві. Для знаходження шістьох невідомих концентрацій необхідно мати шість рівнянь. Одне рівняння є виразом для константи рівноваги К. Інші п'ять рівнянь знаходимо на основі матеріального балансу. Тоді для одного моля шлаку, відповідно з матеріальним балансом, маємо таке число молей компонентів:

$$\text{для } FeO - n_{FeO} = x_{FeO} = 0,255;$$

$$\text{для } Fe_2O_3 - n_{CaO \cdot Fe_2O_3} = x_{Fe_2O_3} = 0,021;$$

$$\text{для } P_2O_5 - n_{4CaO \cdot P_2O_5} = x_{P_2O_5} = 0,012;$$

$$\text{для } (CaO + MgO + MnO) - n_{CaO_{вс}} + 2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + 4n_{4CaO \cdot 2SiO_2} =$$

$$= x_{CaO} + x_{MgO} + x_{MnO} - x_{CaO \cdot Fe_2O_3} - 4n_{4CaO \cdot P_2O_5} =$$

$$= x_{CaO} + x_{MgO} + x_{MnO} - x_{Fe_2O_3} - 4x_{P_2O_5} =$$

$$= 0,308 + 0,152 + 0,070 - 0,021 - 4 \cdot 0,012 = 0,461;$$

$$\text{для } SiO_2 - 2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + 2n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = 0,182;$$

Константа дисоціації складного силікату $4CaO \cdot 2SiO_2$ може бути записаною через молярні частки компонентів:

$$(4CaO \cdot 2SiO_2) = (2CaO \cdot 2SiO_2) + 2(CaO)_{вил};$$

$$K = [x_{2CaO \cdot 2SiO_2} \cdot x_{(CaO)_{вил}}^2] / x_{(4CaO \cdot 2SiO_2)} \quad (2.5)$$

Молярні частки компонентів для константи рівноваги знаходимо за допомогою поділу числа молей цих компонентів на суму числа молей, яка дорівнює:

$$\begin{aligned} \sum n &= n_{(CaO)_{вил}} + n_{FeO} + n_{(2CaO \cdot 2SiO_2)} + n_{(4CaO \cdot 2SiO_2)} + n_{CaO \cdot Fe_2O_3} + n_{4CaO \cdot P_2O_5} = \\ &= n_{(CaO)_{вил}} + 0,255 + 0,5 \cdot 0,182 + 0,021 + 0,012 = \\ &= n_{(CaO)_{вил}} + 0,379. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Тоді константа дисоціації буде мати вигляд:

$$\begin{aligned} K &= [n_{2CaO \cdot 2SiO_2} \cdot (n_{CaO \cdot вил})^2] / [n_{(4CaO \cdot 2SiO_2)} \cdot (\sum n)^2] = \\ &= [n_{2CaO \cdot 2SiO_2} \cdot (n_{CaO \cdot вил})^2] / [n_{(4CaO \cdot 2SiO_2)} \cdot (n_{CaO \cdot вил} + 0,379)^2] = 10^{-2} \end{aligned}$$

Для визначення числа молей $(CaO)_{вил}$ необхідно розв'язати систему з трьох рівнянь:

- 1) $[n_{2CaO \cdot 2SiO_2} \cdot (n_{CaO \cdot вил})^2] / [n_{(4CaO \cdot 2SiO_2)} \cdot (n_{CaO \cdot вил} + 0,379)^2] = 10^{-2}$;
- 2) $n_{CaO \cdot вил} + 2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + 4n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = 0,461$;
- 3) $2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + 2n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = 0,182$.

Для спрощення системи з трьох рівнянь, позначимо як:

$$n_{2CaO \cdot 2SiO_2} = x; \quad n_{CaO \cdot вил} = y; \quad n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = z .$$

Тоді ця система буде мати вигляд:

$$1) [x \cdot y^2] / [z \cdot (y + 0,379)^2] = 10^{-2}$$

$$2) y + 2x + 4z = 0,461$$

$$3) 2x + 2z = 0,182$$

Проводимо математичні спрощення рівняння 3 та 2.

$$3) x + z = 0,091, \quad \text{тоді} \quad \underline{z = 0,091 - x.}$$

$$2) y + 2x + 4 \cdot (0,091 - x) = 0,461;$$

$$y + 2x + 0,364 - 4x = 0,461;$$

$$y - 2x = 0,097, \quad \text{тоді} \quad \underline{y = 2x + 0,097.}$$

Підставляємо значення y та z в рівняння 1.

$$[x \cdot (2x + 0,097)^2] / [(0,091 - x) \cdot (2x + 0,476)^2] = 10^{-2};$$

$$\frac{x \cdot (4x^2 + 0,388x + 0,00941)}{(0,091 - x) \cdot (4x^2 + 1,904x + 0,2266)} = \frac{1}{100};$$

$$\frac{4x^3 + 0,388x^2 + 0,00941x}{0,364x^2 - 4x^3 + 0,173x - 1,904x^2 + 0,0206 - 0,2266x} = \frac{1}{100};$$

$$400x^3 + 38,8x^2 + 0,941x = 0,364x^2 - 4x^3 + 0,173x - 1,904x^2 + 0,0206 - 0,2266x$$

$$404x^3 + 40,34x^2 + 0,9946x = 0,0206;$$

$$x = 0,013;$$

$$y = 2x + 0,097 = 2 \cdot 0,013 + 0,097 = 0,124;$$

$$z = 0,091 - x = 0,091 - 0,013 = 0,078.$$

Розв'язавши цю систему рівнянь знаходимо:

$$n_{CaO.vil} = 0,124; \quad n_{2CaO \cdot 2SiO_2} = 0,013 \quad ; \quad n_{(4CaO \cdot 2SiO_2)} = 0,078;$$

Визначаємо суму часток прийнятих компонентів шлакового розплаву:

$$\sum n = n_{(CaO)_{вил}} + 0,379 = 0,124 + 0,379 = 0,503 .$$

Знаходимо молярні частки компонентів шлакового розплаву з такого рівняння:

$$x_i = n_i / \sum n \quad (2.7)$$

$$x_{CaO_{вил}} = n_{CaO_{вил}} / \sum n = 0,124 / 0,503 = 0,247 ;$$

$$x_{2CaO \cdot SiO_2} = n_{2CaO \cdot 2SiO_2} / \sum n = 0,013 / 0,503 = 0,026 ;$$

$$x_{4CaO \cdot 2SiO_2} = n_{4CaO \cdot 2SiO_2} / \sum n = 0,078 / 0,503 = 0,155 ;$$

$$x_{4CaO \cdot P_2O_5} = n_{4CaO \cdot P_2O_5} / \sum n = x_{P_2O_5} / \sum n = 0,012 / 0,503 = 0,024 ;$$

$$x_{CaO \cdot Fe_2O_3} = n_{CaO \cdot Fe_2O_3} / \sum n = x_{Fe_2O_3} / \sum n = 0,021 / 0,503 = 0,042 ;$$

$$x_{FeO} = n_{FeO} / \sum n = x_{FeO} / \sum n = 0,255 / 0,503 = 0,507 .$$

Результати розрахунків зводимо у таблицю 2.2.

Таблиця 2.2 – Результати розрахунків молярних часток компонентів шлакового розплаву згідно з молекулярною теорією шлаків

Компоненти шлакового розплаву	Число молей n_i	Молярна частка x_i
CaO _(вільний)	0,124	0,247
2CaO·2SiO ₂	0,013	0,026
4CaO·2SiO ₂	0,078	0,155
4CaO·P ₂ O ₅	0,012	0,024
CaO·Fe ₂ O ₃	0,021	0,042
FeO	0,255	0,507
	$\sum n = 0,503$	$\sum x = 1,001$

Активність CaO і FeO у шлаковому розплаві дорівнює молярній частці цих компонентів. Тоді:

$$a_{CaO} = 0,247 ;$$

$$a_{FeO} = 0,507 .$$

Висновки по роботі

Порівняння результатів розрахунків у задачах № 2.1 та 2.2 показує, що невеликі зміни складу сполук у шлаковому розплаві дають помітну різницю у значеннях активностей. Для задачі № 2.1 активності дорівнюють $a_{CaO} = 0,204$ та $a_{FeO} = 0,536$. Для задачі № 2.2 активність $a_{CaO} = 0,247$ збільшується, $a_{FeO} = 0,507$ зменшується.

Тобто результати розрахунків з молекулярної теорії шлаків в основному залежать від вибору тих чи інших сполук у розплаві, а вибір типу сполук залежить від даних експериментів.

Контрольні запитання

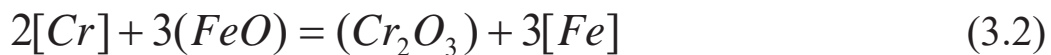
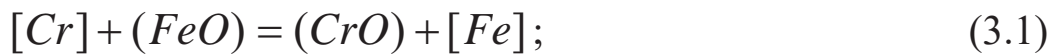
1. Що таке шлакові розплави. Які вимоги до шлаків?
2. Дайте поняття основності та окислювальної здатності шлаків.
Як визначаються дані хімічні властивості шлаків?
3. Які оксиди та їх хімічні сполуки присутні в шлаках?
4. Які існують теорії будови металургійних шлаків?
5. Які основні положення молекулярної теорії будови шлаків?
6. Розкрийте зміст іонної теорії будови шлаків?
7. Назвіть основні властивості досконалого іонного розчину?
8. Перелічіть основні положення теорії реальних та регулярних іонних розчинів?
9. Які існують фізичні властивості металургійних шлаків?
10. Яка теплопровідність, теплоємність, електропровідність, густина, динамічна та кінематична в'язкість шлаків?
11. Як впливає основність на в'язкість гомогенного та гетерогенного шлаку?
12. Що таке адгезія, когезія та поверхневий натяг шлаків? Як впливають легуючі елементи на поверхневі характеристики шлаків?

Практична робота № 3.

РОЗПОДІЛ ХРОМУ МІЖ МЕТАЛОМ ТА ШЛАКОМ

Короткі теоретичні відомості

Під час окислення хрому, розчиненого у рідкому залізі, утворюються тугоплавкі оксиди CrO чи Cr_2O_3 (або катіони Cr^{2+} чи Cr^{3+}). Форма оксиду залежить від основності і окислювальної здатності шлаку. Це відповідає реакціям окислення хрому:



Дослідження умов рівноваги цих реакцій дозволяє встановити значення „умовних” констант рівноваги:

$$K'_{Cr} = (\%CrO) / (\%FeO) \cdot [\%Cr]; \quad (3.3)$$

$$K''_{Cr} = (\%Cr_2O_3) / (\%FeO)^3 \cdot [\%Cr]^2 \quad (3.4)$$

У виразах для K'_{Cr} і K''_{Cr} є концентрації хрому і заліза у шлаці, тому значення цих констант залежить від складу шлаку (рисунок 3.1).

Процес окислення хрому і перехід його у шлак відбувається повніше в умовах кислої плавки. Для окислення основних шлаків з основністю $B = (CaO) / (SiO_2)$ більше двох існує мале значення константи K''_{Cr} , що відповідає достатньо повному відновленню хрому з шлаку і переходу його у метал.

Реакція окислення хрому супроводжується виділенням теплоти. Тому підвищення температури у системі метал-шлак сприяє зменшенню коефіцієнта розподілу хрому між металом і шлаком, тобто зменшенню відношення:

$$L_{Cr} = (Cr)/[Cr] \quad (3.5)$$

Таким чином складаються умови для зменшення окислення хрому.

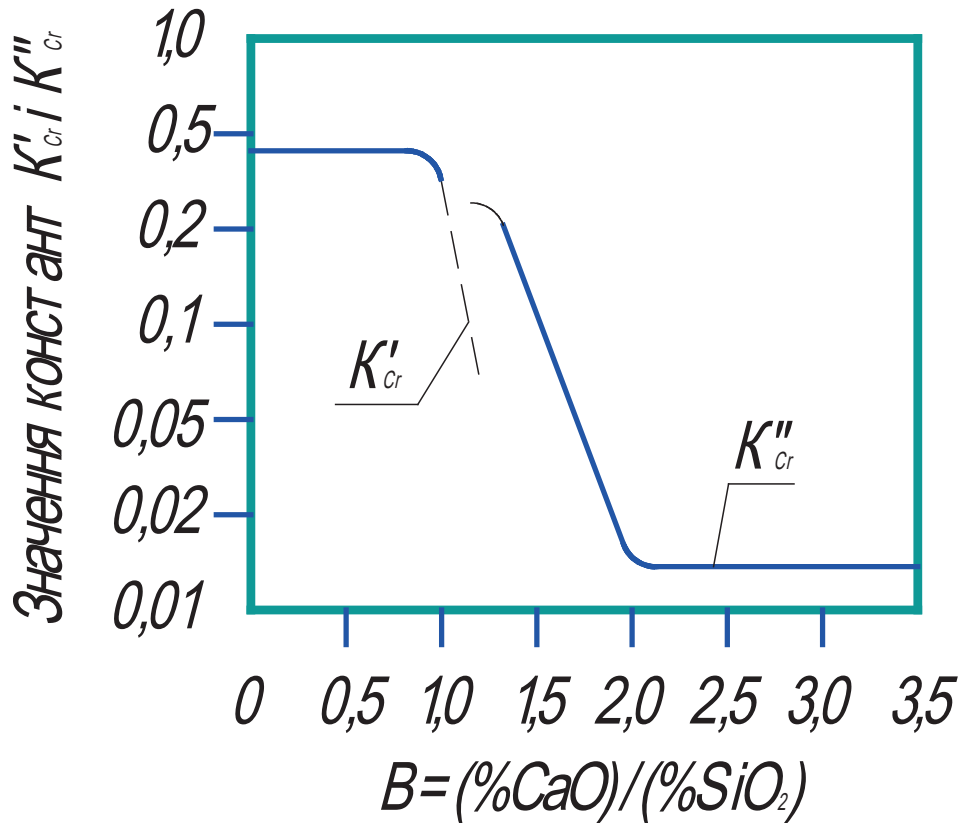


Рисунок 3.1 – Вплив основності шлаку на значення „умовних” констант рівноваги реакцій окислення хрому при 1600°C

Хід практичної роботи

Кожний студент виконує індивідуальне завдання (таблиця 3.1) і розв’язує задачу № 3 по варіанту. Час для виконання – 4 години.

Таблиця 3.1 – Завдання для визначення рівноважного вмісту хрому і рідкому залізі під кислоти і основним шлаками.

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(%Cr)	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5
(%FeO)	6	6,5	7,5	7	8,5	8	9,5	9	10,5	10
	7	7,5	8,5	8	9,5	9	10,5	10	11,5	11
	8	8,5	9,5	9	10,5	10	11,5	11	12,5	12
	9	9,5	10,5	10	11,5	11	12,5	12	13,5	13
	10	10,5	11,5	11	12,5	12	13,5	13	14,5	14
	11	11,5	12,5	12	13,5	13	14,5	14	15,5	15
	12	12,5	13,5	13	14,5	14	15,5	15	16,5	16

Варіант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(%Cr)	7	7,5	8	8,5	9	2,1	2,7	3,3	3,9	4,5
(%FeO)	11,5	11	12,5	12	13,5	13	14,5	14	15,5	15
	12,5	12	13,5	13	14,5	14	15,5	15	16,5	16
	13,5	13	14,5	14	15,5	15	16,5	16	17,5	17
	14,5	14	15,5	15	16,5	16	17,5	17	18,5	18
	15,5	15	16,5	16	17,5	17	18,5	18	19,5	19
	16,5	16	17,5	17	18,5	18	19,5	19	20,5	20
	17,5	17	18,5	18	19,5	19	20,5	20	21,5	21

Варіант	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
(%Cr)	5,1	5,7	8,3	8,9	9,5	2,3	2,8	3,3	3,8	4,3
(%FeO)	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10
	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5
	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13
	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5
	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5	16
	13	13,5	14	14,5	15	15,5	16	16,5	17	17,5
	14,5	15	15,5	16	16,5	17	17,5	18	18,5	19

ЗАДАЧА № 3

Розрахувати рівноважну концентрацію хрому в рідкому залізі під кислим шлаком, насиченим кремнеземом. Цей шлак також містить MnO, FeO та **4% хрому (по варіанту)**. Вміст FeO у шлаці змінюється у межах **5 - 21% (по варіанту)**.

Аналогічний розрахунок зробити для основного шлаку з осно-в-ністю $B = (CaO)/(SiO_2) = 2,5$.

Результати розрахунків порівняти графічним шляхом.

РІШЕННЯ

Для кислого шлаку припускаємо, що хром у шлаці знаходиться у вигляді CrO.

Для реакції $[Cr] + (FeO) = (CrO) + [Fe]$ константа рівноваги при температурі $1600^\circ C$ має значення 0,46 (див.рис.3.1). Тобто

$$K'_{Cr} = (\%CrO) / [\%Cr] \cdot (\%FeO) = 0,46 \quad (3.6)$$

Перерахуємо загальний вміст хрому в шлаці на CrO:

$$(\%CrO) = [(\%Cr) \cdot 68] / 52 = (4 \cdot 68) / 52 = 5,23\%$$

де 68 і 52 – молекулярні маси CrO і Cr.

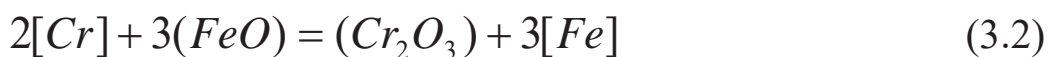
Тоді з рівняння (3.6) буде:

$$(\%CrO) = [(\%CrO) / K'_{Cr} \cdot (\%FeO)] = 5,23 / 0,46 \cdot (\%FeO) = 11,3 / (\%FeO)$$

Підставляємо значення $(\%FeO)$ з інтервалу 5-21% і одержуємо відповідні значення для $[\%Cr]$:

$(\%FeO)$	5	8	11	14	17	21
$[\%Cr]$	2,26	1,41	1,03	0,81	0,66	0,54

Для основного шлаку припускаємо, що хром у шлаці знаходиться у вигляді (Cr_2O_3) . Тоді для реакції:



Константа рівноваги при температурі 1600°C має значення 0,012 (див. рисунок 3.1), тобто

$$K''_{Cr} = (\%Cr_2O_3) / [\%Cr]^2 \cdot (\%FeO)^3 = 0,012 \quad (3.7)$$

Перераховуємо загальний вміст хрому в шлаці на Cr_2O_3 :

$$(\%Cr_2O_3) = [(\%Cr) \cdot 152] / 104 = (4 \cdot 152) / 104 = 5,8\%,$$

де 152 і 104 – молекулярні маси Cr_2O_3 і $2Cr$.

Тоді з рівняння (3.7) буде:

$$[\%Cr] = \{(\%Cr_2O_3) / K''_{Cr} \cdot (\%FeO)^3\}^{0,5} = \{5,8 / 0,012 \cdot (\%FeO)^3\}^{0,5} = 22 / (\%FeO)^{3/2}.$$

Підставляємо значення $(\%FeO)$ з інтервалу 5-21% і одержуємо відповідні значення для $[\%Cr]$:

$(\%FeO)$	5	8	11	14	17	21
$[\%Cr]$	1,97	0,97	0,60	0,42	0,31	0,23

Для порівняння результатів розрахунків рівноважного вмісту хрому в рідкому залізі під кислим та основним шлаками з однаковим вмістом FeO - будуємо графік (рисунок 3.2).

Висновки по роботі

Цей графік свідчить, що при однаковому вмісті закису заліза концентрація хрому в рідкому залізі буде різною в основній і кислій плавці. Під основним шлаком концентрація хрому буде нижче, ніж під кислим шлаком, тому в основному шлаці коефіцієнт активності закису заліза більше, ніж в кислому.

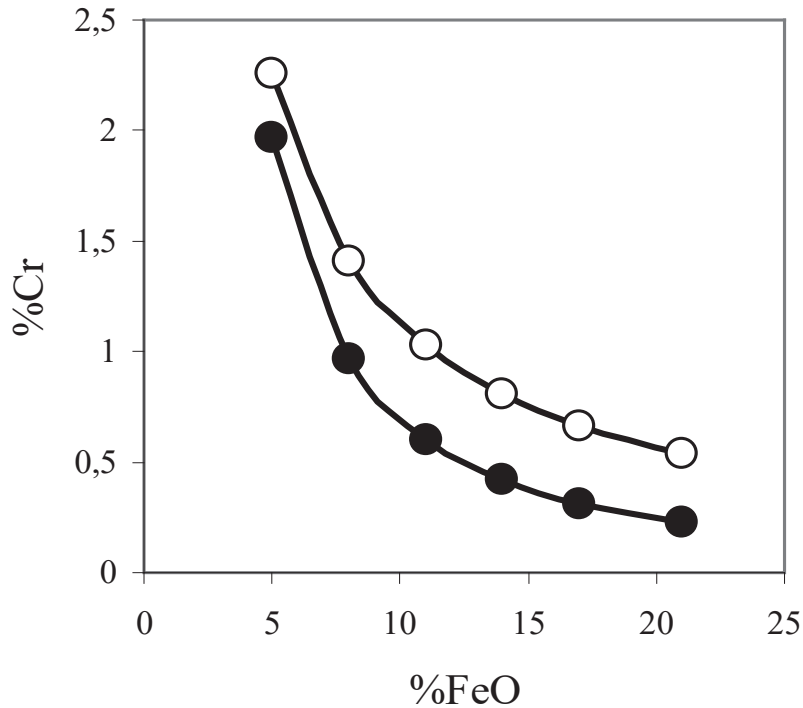


Рисунок 3.2 – Рівноважний вміст хрому в рідкому залізі при 1600°C під кислим (○) та основним (●) шлаками – в залежності від вмісту FeO в шлаці

Контрольні запитання

1. Термодинаміка окислення домішок. Від яких факторів залежить розподіл будь-якого елемента між металом та шлаком?
2. Що таке коефіцієнт розподілу між металом і шлаком?
3. Які фактори сприяють окисленню-відновленню хрому?
4. Від чого залежить рівноважний вміст хрому в рідкому залізі?
5. Які умови необхідні для відновлення хрому?
6. Які фактори сприяють окисленню марганцю?
7. На якій поверхні поділу фаз проходить окислення марганцю?
8. Які фактори сприяють відновленню марганцю?
9. Чому марганець називають пірометром плавки?
10. Які фактори сприяють окисленню кремнію?
11. Чому в основному процесі кремній повністю окислюється на початку плавки і в подальшому не відновлюється із шлаку в метал?
12. Назвіть умови, за яких забезпечується високий вміст кремнію в металі в ході кремнієвідновлювального процесу.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Основи металургії: виробництво чавуну: підручник. О.М. Смірнов, А.Ю. Семенко, Ю.П. Скоробагатько, М.С. Горюк. Одеса : Олді+, 2023. 192 с.
2. Фізико-хімічні основи металургії: Навч. посібник / О.П. Коваленко В.В. Сидоренко. Харків: «ХНУ» ім. В.Н. Каразіна, 2019. 376 с.
3. Дзюбенко, О. В. Основи металургії сталі. Київ: Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України, 2019. 300 с.
4. Сидоренко О.В. Основи металургії та металознавства. Харків: Видавництво «ХНУ» ім. В.Н. Каразіна», 2018. 350 с.
5. Матеріали та технології металургії: Навч. посібник / Під ред. І.В. Іваненка. Київ: НТУУ «КПІ», 2018. 432 с.
6. Кривий, С. В. Теоретичні основи процесів рафінування сталі. Київ: НТУУ «КПІ», 2017. 432 с.
7. Горбань Л.М. Теорія металургійних процесів. Київ: Києво-Могилянська академія, 2012. 250.
8. Большаков В.І. Технологія високоєфективної енергозберігаючої доменної плавки. Київ: Наук. думка, 2007. 412 с.
9. Конспект лекцій з дисципліни «Теоретичні основи процесів (за фахом)». Розділ 1 «Теоретичні основи металургійних процесів» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 136 - «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія чорних металів» /Укл.: Крячко Г.Ю. Кам'янське, ДДТУ, 2019, 68 с.
10. Меджибожський М.Я., Харлашин П.С. Основи термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів. К.: Вища школа, 1993. 327 с.
11. Фізико-хімічні та металургійні основи виробництва металів. Чернега Д.Ф., Богушевський В.С., Готвянський Ю.Я. та ін. К.: ІЗМН, 1996. 392с.
12. Теорія металургійних процесів: Підручник / В.Б. Охотський, О.Л. Костюлов, В.К. Симонов та ін. К.: ІЗМН, 1997. 512 с.
13. Основи металургійного виробництва металів і сплавів. Чернега Д.Ф., Богушевський В.С., Готвянський Ю.Я. та ін. К.: Вища школа, 2006. 503 с.
14. Сафіна-Валуєва Л.О. Конспект лекцій з дисципліни «Теоретичні основи металургійних процесів» для студентів напряму «Металургія». Дніпродзержинськ, ДДТУ, 2014. 118с.