

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

---

---

КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ХІМІЇ

Напря́м:

Спеці́альність: *6.136 – Металургія*

Дисциплі́на:

*Фізико-хімічні основи одержання металів та сплавів*

**ПАКЕТ МАТЕРІАЛІВ  
ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ**

Затверджено на засіданні кафедри ТМП і Х

Протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20\_\_ р.

Завідувач кафедри ТМП і Х

проф., д.т.н.

Ковалев Д.А.

Розробник:

доц.

Колбін М.О.

**Практичне заняття №2( модуль 1)**  
**Дисципліна: «Фізико-хімічні основи одержання металів та сплавів»**  
**(розділ «Фізико-хімічні основи відновлення заліза»)**  
**для студентів напрямку 6.136 "Металургія"**

**Визначення термічності шихти при відновленні оксидів металу алюмінієм**

Ціль заняття

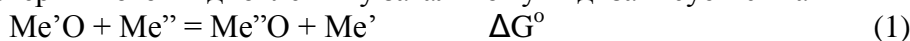
На прикладі рішення задач познайомитись з розрахунками по відновленню оксидів залізу алюмінієм.

Знання й уміння

У результаті проведення занять студенти повинні:

- вміти рішати задачі по відновленню оксидів залізу алюмінієм, та вміти визначити термічність шихти.
- вміти зробити практичні рекомендації по впливу того, або іншого чинника на процес відновлення оксидів залізу алюмінієм.

В якості відновника у металургійних процесах використовують метали, що мають більш високу спорідненість до кисню, ніж метал, що відновлюється. Реакція металотермічного відновлення у загальному виді записується таким чином:



де  $\text{Me}'\text{O}$  – оксид металу, що відновлюється;  $\text{Me}''$  – метал відновник.

Значення  $\Delta G^\circ$  для цієї реакції визначається величинами  $\Delta G^\circ$  для реакцій утворення оксидів  $\text{Me}'\text{O}$  та  $\text{Me}''\text{O}$ :



$$\Delta G^\circ = \frac{1}{2}(\Delta G^\circ_{\text{Me}''\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{Me}'\text{O}})$$

Реакція (1) може розвиватися у бік відновлення металу  $\text{Me}'$  за умови, що  $\Delta G^\circ$  буде мати негативне значення.

Металотермічні процеси супроводжуються виділенням теплоти. За рахунок цього відбувається значне підвищення температури системи, що реагує, що забезпечує швидкий розвиток реакції і отримання продуктів реакції у рідкому стані.

Розвиток процесу без зовнішнього підігріву можливе за умови, коли кількість теплоти достатньо для отримання високої температури. Характеристикою тепловиділення служить кількість тепла, що виділяється на одиницю маси суміші, що реагує. Ця характеристика, що зветься термічністю шихти визначається за звичай з виразу:

$$q = - \Delta H^\circ_{298} / \Sigma M \quad (2)$$

де  $\Delta H^\circ_{298}$  – стандартне значення теплового ефекту метало термічного відновлення;

$\Sigma M$  – сума молекулярних і атомних мас вихідних речовин, що узяти в стехіометричних співвідношеннях.

У відповідності до правіла Жемчужного для успішного відновлення термічність повинна бути більше 2300 Дж/кг.

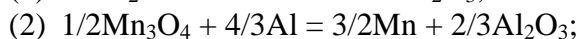
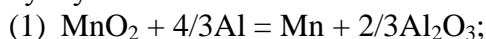
Усі чинники, які призводять до збільшення  $\pi_{\text{O}(\text{Me}'\text{O})}$  і зменшення  $\pi_{\text{O}(\text{Me}''\text{O})}$  сприяють підвищенню ефективності метало термічного процесу.

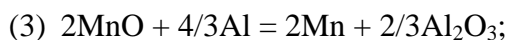
**Приклад 1**

Визначити термічність шихти при алюмотермічному відновленні оксидів марганцю  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  і  $\text{MnO}$ .

**Рішення**

Записуємо реакції алюмотермічного відновлення марганцю з різних оксидів у розрахунку на 1 моль кисню:





За даними о стандартних значеннях теплоти утворення оксидів (Додаток 3) посилення [4] знаходимо стандартні значення теплових ефектів для реакцій, що розглядаються:

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_1 = 2/3(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{MnO}_2} = 2/3(-1676,8) - (-521,84) = -596 \text{ кДж};$$

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_2 = 2/3(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 1/2(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = 2/3(-1676,8) - 1/2(-1388,55) = -423,6$$

кДж;

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_3 = 2/3(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{MnO}} = 2/3(-1676,8) - 2(-385,35) = -347,2 \text{ кДж};$$

Находимо суму молекулярних і атомних мас вихідних речовин для кожної реакції:

$$(\Sigma M)_1 = M_{\text{MnO}_2} + 4/3M_{\text{Al}} = (54,94 + 2 \cdot 16) + 4/3 \cdot 26,98 = 122,9;$$

$$(\Sigma M)_2 = 1/2M_{\text{Mn}_3\text{O}_4} + 4/3M_{\text{Al}} = 1/2 \cdot (3 \cdot 54,94 + 4 \cdot 16) + 4/3 \cdot 26,98 = 150,4;$$

$$(\Sigma M)_3 = 2M_{\text{MnO}} + 4/3M_{\text{Al}} = 2 \cdot (54,94 + 16) + 4/3 \cdot 26,98 = 177,85.$$

Визначимо термічність шихти для кожної реакції по рівнянню (2):

$$q_1 = -\frac{-596000}{122,9} = 4850 \text{ Дж/г};$$

$$q_2 = -\frac{-423600}{150,4} = 2816 \text{ Дж/г};$$

$$q_3 = -\frac{-347200}{177,85} = 1952 \text{ Дж/г}.$$

З3 результатів розрахунку слідує, що нормальний розвиток процесу забезпечується тільки у випадку використання у складі шихти оксиду  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Використання  $\text{MnO}_2$  призводить до бурного розвитку процесу з викидами і значним випаровуванням марганцю. Реакція відновлення  $\text{MnO}$  алюмінієм не забезпечує виділення необхідної кількості тепла і без додаткових дій (введення у шихту легко відновлювальних оксидів, зовнішній підігрів) не отримує розвитку.

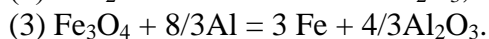
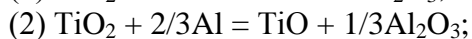
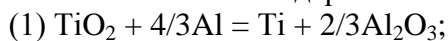
За звичай марганцеві руди містять марганець у вигляді  $\text{MnO}_2$ . Тому для алюмінотермічного процесу такі руди підлягають випалу при  $1000-1100^\circ\text{C}$ , щоб перевести  $\text{MnO}_2$  у  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

## Приклад 2

При отриманні титану алюмінотермічним відновленням  $\text{TiO}_2$ , реакція характеризується недостатнім тепловиділенням. Для підвищення термічності процесу в склад шихти додають легко відновлювальний оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Розрахувати, яку кількість  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  необхідно додати на  $100\text{г TiO}_2$ , щоб термічність складала  $2500\text{Дж/г}$ . У розрахунку врахувати, що  $50\%$   $\text{TiO}_2$  відновлюється до  $\text{Ti}$ , а  $50\%$  до  $\text{TiO}$ , який переходить до шлаку.

## Рішення

Визначаємо значення стандартних теплових ефектів реакцій:



Теплоти утворення оксидів знаходимо у Додатку 3 [1].

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_1 = 2/3(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{TiO}_2} = 2/3(-1676,8) - (-944,5) = -173,4 \text{ кДж};$$

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_2 = 1/3(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Al}_2\text{O}_3} + (\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{TiO}} - 1/2(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{TiO}_2} = 1/3(-1676,8) + (-526,3) - (-944,5) = 140,7 \text{ кДж};$$

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_3 = 4/3(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 4/3(-1676,8) - (-1117,9) = -1117,8 \text{ кДж}.$$

Термічність шихти для кожної реакції складає:

$$q_1 = -\frac{(\Delta \dot{I}^i_{298})_1}{(\Sigma \dot{I})_1} = \frac{173400}{79,9 + \frac{4}{3} \cdot 26,98} = 1496 \text{ Дж/г};$$

$$q_2 = -\frac{(\Delta \dot{I}_{298})_2}{(\Sigma \dot{I})_2} = \frac{140700}{79,9 + \frac{2}{3} \cdot 26,98} = 1437 \text{ Дж/г};$$

$$q_3 = -\frac{(\Delta \dot{I}_{298})_3}{(\Sigma \dot{I})_3} = \frac{1117800}{231,55 + \frac{8}{3} \cdot 26,98} = 3683 \text{ Дж/г}.$$

Загальна термічність шихти складає:

$$q_1 \cdot n_1 + q_2 \cdot n_2 + q_3 \cdot n_3 = 2500$$

де  $n_1, n_2, n_3$  – частка відповідних реакцій.

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1$$

З урахуванням того, що 50%  $\text{TiO}_2$  відновлюється до  $\text{Ti}$  і стільки ж  $\text{TiO}_2$  до  $\text{TiO}$  частка цих реакцій однакова, тобто  $n_1 = n_2$ .

Таким чином, отримуємо систему з трьох рівнянь з трьома невідомими величинами  $n_1, n_2, n_3$ .

З двох останніх рівнянь находимо:

$$n_1 = n_2; \quad n_3 = 1 - n_1$$

Підставляючи ці значення у перше рівняння і вирішуючи його відносно  $n_1$ , знаходимо:

$$q_1 \cdot n_1 + q_2 \cdot n_1 + (1 - 2n_1)q_3 = 2500,$$

$$n_1 = \frac{2500 - q_3}{q_1 + q_2 - 2q_3} = \frac{2500 - 3683}{1496 + 1437 - 2 \cdot 3683} = 0,267,$$

тоді  $n_2 = 0,267$ ;  $n_3 = 1 - 2 \cdot 0,267 = 0,466$ .

Оскільки по першій реакції відновлюється 50%  $\text{TiO}_2$  (або 50г  $\text{TiO}_2$ ), то загальна маса шихти для реакції (1) складе:

$$m_1 = 50 \left( 1 + \frac{\frac{4}{3} \dot{I}_{Al}}{(\Sigma M)_1} \right) = 50 \left( 1 + \frac{\frac{4}{3} \cdot 26,98}{79,9 + \frac{4}{3} \cdot 26,98} \right) = 65,5 \text{ г}$$

Для другої реакції, по якій також відновлюється 50г  $\text{TiO}_2$ , загальна маса шихти складе:

$$m_2 = 50 \left( 1 + \frac{\frac{2}{3} \dot{I}_{Al}}{(\Sigma M)_2} \right) = 50 \left( 1 + \frac{\frac{2}{3} \cdot 26,98}{79,9 + \frac{2}{3} \cdot 26,98} \right) = 59,2 \text{ г}$$

Для визначення маси термічної суміші  $m_3$ , відповідної реакції (3), складається рівняння теплового балансу процесу:

$$q_1 \cdot m_1 + q_2 \cdot m_2 + q_3 \cdot m_3 = 2500m,$$

де  $m$  – загальна маса шихти для процесу, що дорівнює:

$$m = m_1 + m_2 + m_3.$$

Усі величини, крім  $m$  та  $m_3$  звісні. Тому, вирішуючи два останніх рівняння, знаходимо:

$$m_3 = \frac{qm_1 + qm_2 - 2500(m_1 + m_2)}{2500 - q_3} = \frac{1496 \cdot 65,5 + 1437 \cdot 59,2 - 2500(65,5 + 59,2)}{2500 - 3683} = 108,78 \text{ г}$$

Тоді маса  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у складі шихти складе:

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = m_3 - \frac{\dot{I}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{(\Sigma M)_3} = 108,78 - \frac{231,55}{231,55 + \frac{8}{3} \cdot 26,98} = 83 \text{ г}$$

Кількість титану, що відновився складає:

$$m_{\text{Ti}} = 50 \frac{\dot{I}_{\text{O}^2}}{\dot{I}_{\text{O}^2}} = 50 \frac{47,9}{79,9} = 29,97 \text{ г}$$

Враховуючи, що  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  повністю відновлюється до заліза, кількість відновленого заліза складе:

$$m_{\text{Fe}} = 83 \text{ г} \frac{3 \dot{I}_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = \frac{3 \cdot 55,85}{231,55} = 60,06 \text{ г}$$

Вміст титану у сплаві з залізом, що утворився, тобто у феротитані, складе:

$$[\% \text{Ti}] = \frac{m_{\text{Ti}}}{m_{\text{Ti}} + m_{\text{Fe}}} 100 = \frac{29,97}{29,97 + 60,06} 100 = 33,3\%$$