

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(ДГТУ)

Кафедра "Материаловедение и технологии металлов"

**РАСЧЁТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И
ШЛАКОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ РЕГУЛЯРНЫХ
ИОННЫХ РАСТВОРОВ (ТРИР)**

Методические указания

Ростов-на-Дону
ДГТУ
2023

1. Цель работы

Научить обучающихся делать расчёт распределения элементов между металлом и шлаком с использованием теории регулярных ионных растворов (ТРИР).

2. Общие сведения

В регулярном ионном растворе энтропия находится как в совершенном ионном растворе (ТСИР), а энтальпия - как в регулярном. Например, выражение для химического потенциала компонента бинарного раствора FeO - MnO имеет вид:

$$\mu_{(\text{FeO})} = \mu_{(\text{FeO})}^0 + RT \ln x_{\text{Fe}} + x_{\text{Mn}}^2 \cdot Q_{\text{Mn-Fe}} \quad (1)$$

Сравнивая выражение (1) с определением химического потенциала в виде

$$\mu_{(\text{FeO})} = \mu_{(\text{FeO})}^0 + RT \ln a_{(\text{FeO})},$$

$$a_{(\text{FeO})} = x_{\text{Fe}} \cdot \gamma_{(\text{Fe})},$$

можно получить $RT \ln \gamma_{(\text{FeO})} = x_{\text{Mn}}^2 \cdot Q_{\text{Mn-Fe}}$,

где $Q_{\text{Mn-Fe}}$ - определяемый из опыта постоянный множитель;
 $x_{\text{Fe}}, x_{\text{Mn}}$ - ионные доли по Тёмкину (ТСИР).

В.А. Кожеуровым выражение (1) было обобщено для шлаков сложного состава. Полученные при этом выражения для коэффициентов активности $\gamma_{(\text{Fe})}$ и $\gamma_{(\text{Mn})}$ имеют вид [1]:

$$\lg \gamma_{(\text{Fe})} = \frac{1000}{T} \cdot [2,18 \cdot x_{\text{Mn}} \cdot x_{\text{Si}} + 5,90 \cdot (x_{\text{Ca}} + x_{\text{Mg}}) \cdot x_{\text{Si}} + 10,50 \cdot x_{\text{Ca}} \cdot x_{\text{p}}];$$

$$\lg \gamma_{(\text{Mn})} = \lg \gamma_{(\text{Fe})} - \left(\frac{2180}{T} \right) \cdot x_{\text{Si}};$$

$$\lg \gamma_{(\text{P})} = \lg \gamma_{(\text{Fe})} - \left(\frac{10500}{T} \right) \cdot x_{\text{Ca}}.$$

3. Порядок и пример выполнения работы

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Исходные данные. Состав шлака, %: CaO 36,11; SiO₂ 33,04; FeO 6,41; Fe₂O₃ 1,26; MgO 14,97; P₂O₅ 1,37; MnO 6,33 (по данным Винклера и Чипмана).

Решение. Содержание оксидов железа обычно выражают в виде:

$$(\% FeO_{общ}) = (\% FeO) + \frac{72 \cdot 2(\% Fe_2O_3)}{160} = 6,41 + \frac{72 \cdot 2 \cdot 1,26}{160} = 7,54\%.$$

Для данного шлака $(\% FeO_{общ}) = 7,54$. При условии полной диссоциации находим число молей каждого компонента (оксида) в 100 г шлака:

$$M_{CaO} = \left(\frac{36,11}{56} \right) = 0,6448;$$

$$M_{SiO_2} = \frac{33,04}{60} = 0,5506;$$

$$M_{FeO} = \left(\frac{7,54}{72} \right) = 0,1047;$$

$$M_{MgO} = \frac{14,97}{40} = 0,3742;$$

$$M_{P_2O_5} = \frac{1,37}{142} = 0,0096;$$

$$M_{MnO} = \left(\frac{6,33}{71} \right) = 0,0891.$$

Находим суммарное число молей в 100 г шлака:

$$\begin{aligned} \sum n_i &= M_{CaO} + M_{SiO_2} + M_{FeO} + M_{MgO} + M_{P_2O_5} + M_{MnO} = \\ &= 0,6448 + 0,5506 + 0,1047 + 0,3742 + 2 \cdot 0,0096 + 0,0891 = 1,7826. \end{aligned}$$

Выражаем состав шлака в ионных долях по Тёмкину. Находим ионные доли компонентов $x_i = n_i^- / \sum_i^+$:

$$x_{Ca} = \frac{0,6448}{1,7826} = 0,3617;$$

$$x_{Si} = \frac{0,5506}{1,7826} = 0,3088;$$

$$x_P = 2 \cdot \frac{0,0096}{1,7826} = 0,0107.$$

Остальные значения:

$$x_{Fe} = \frac{0,1047}{1,7826} = 0,0587;$$

$$x_{Mg} = \frac{0,3742}{1,7826} = 0,2099;$$

$$x_{Mn} = \frac{0,0891}{1,7826} = 0,0499.$$

Вычисляем коэффициенты активности:

$$\lg \gamma_{(Fe)} = \frac{1000}{1873} \cdot [2,18 \cdot 0,0499 \cdot 0,3088 + 5,9 \cdot (0,3617 + 0,2099) \cdot 0,3088 + 10,50 \cdot 0,3617 \cdot 0,0107] = 0,5956;$$

$$\gamma_{(Fe)} = 3,94;$$

$$\lg \gamma_{(Mn)} = 0,5956 - \frac{2180}{1873} \cdot 0,3088 = 0,2362;$$

$$\gamma_{(Mn)} = 1,72;$$

$$\lg \gamma_{(P)} = 0,5956 - \frac{10500}{1873} \cdot 0,3617 = -1,432;$$

$$\gamma_{(P)} = 0,037.$$

Находим активности компонентов шлага:

$$a_{(MnO)} = x_{Mn} \cdot \gamma_{(Mn)} = 0,0499 \cdot 1,72 = 0,0858;$$

$$a_{(FeO)} = x_{Fe} \cdot \gamma_{(Fe)} = 0,0587 \cdot 3,94 = 0,2312;$$

$$a_{(P_2O_5)} = x_P^2 \cdot \gamma_{(P)}^2 = (0,0107 \cdot 0,037)^2 = 0,156 \cdot 10^{-6}.$$

Содержание марганца найдём по равновесию реакции
 $[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]:$

$$\lg K_{Mn} = \lg \frac{a_{(MnO)}}{[Mn] \cdot a_{(FeO)}} = \frac{6700}{T} - 3,12.$$

При 1873 К $K_{Mn} = 2,865$,

$$[Mn] = \frac{a_{(MnO)}}{K_{Mn} a_{(FeO)}} = \frac{0,0858}{0,2312 \cdot 2,865} = 0,129\%.$$

Содержание фосфора определяем по равновесию реакции [1]
 $2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5[Fe]$:

$$\lg K_P = \frac{a_{(P_2O_5)}}{[P]^2 \cdot a_{(FeO)}^5} = -1,640,$$

$$K_P = 2,29 \cdot 10^{-2};$$

$$[P] = \left(\frac{a_{(P_2O_5)}}{K_P \cdot a_{(FeO)}^5} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{0,156 \cdot 10^{-6}}{2,29 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2312^5} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,101\%.$$

Содержание кислорода определяем по равновесию реакции [2]
 $[Fe] + [O] = (FeO)$:

$$\lg K_O = \frac{a_{(FeO)}}{[O]} = \left(\frac{6317}{T} \right) - 2,734;$$

$$K_O(1873 \text{ К}) = 4,351;$$

$$[O] = \frac{a_{(FeO)}}{K_O} = \frac{0,2312}{4,351} = 0,053\%.$$

Примечание. ТРИР относится к числу наиболее совершенных методов оценки активностей компонентов шлаковых систем. Основная трудность применения теории заключается в отсутствии надежных данных об энергиях смешения для ряда практически важных шлаков в частности шлаков, содержащих Al_2O_3 и CaF_2 .

4. Варианты заданий

Вариант 1.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 34,11; SiO₂ 31,34; FeO 8,41; Fe₂O₃ 2,26; MgO 13,97; P₂O₅ 1,57; MnO 8,34.

Вариант 2.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 32,11; SiO₂ 30,04; FeO 9,32; Fe₂O₃ 3,26; MgO 16,47; P₂O₅ 1,47; MnO 7,33.

Вариант 3.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 38,11; SiO₂ 34,44; FeO 5,41; Fe₂O₃ 1,56; MgO 12,97; P₂O₅ 1,40; MnO 6,11.

Вариант 4.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 33,11; SiO₂ 33,24; FeO 4,11; Fe₂O₃ 1,87; MgO 17,47; P₂O₅ 1,07; MnO 9,13.

Вариант 5.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 35,31; SiO₂ 32,34; FeO 6,91; Fe₂O₃ 1,76; MgO 15,77; P₂O₅ 1,77; MnO 6,14.

Вариант 6.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 37,74; SiO₂ 31,28; FeO 7,41; Fe₂O₃ 2,56; MgO 11,67; P₂O₅ 1,01; MnO 8,33.

Вариант 7.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 38,03; SiO₂ 29,97; FeO 5,83; Fe₂O₃ 1,75; MgO 17,54; P₂O₅ 1,62; MnO 5,26.

Вариант 8.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 31,84; SiO₂ 30,02; FeO 8,95; Fe₂O₃ 2,83; MgO 15,40; P₂O₅ 1,99; MnO 8,97.

Вариант 9.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 34,67; SiO₂ 31,35; FeO 7,71; Fe₂O₃ 1,12; MgO 16,61; P₂O₅ 1,21; MnO 7,33.

Вариант 10.

Рассчитать равновесное распределение марганца, кислорода и фосфора между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТРИР.

Состав шлака, %: CaO 38,57; SiO₂ 35,54; FeO 5,83; Fe₂O₃ 1,35; MgO 12,97; P₂O₅ 1,41; MnO 4,33.

5. Список литературы

1. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск: Metallurgizdat. 1955. – 162 с.
2. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М.: Metallurgiya. 1967. – 792 с.
3. Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов: Учеб. Пособие для вузов / Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. М.: Metallurgiya, 1989. – 288 с.