

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 МАРГАНЦА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И
ШЛАКОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ СОВЕРШЕННЫХ
ИОННЫХ РАСТВОРОВ (ТСИР)**

Методические указания

Ростов-на-Дону
ДГТУ
2023

1. Цель работы

Научить обучающихся делать расчёт распределения марганца между металлом и шлаком с использованием теории совершенных ионных растворов (ТСИР).

2. Общие сведения

ТСИР основана на предположении, что энтальпия смешения раствора равна нулю, а парциальная энтропия смешения в выражении для химического потенциала:

$$\mu_{(\text{MeO})} = \mu_{(\text{MeO})}^0 + H_{(\text{MeO})}^{-\text{M}} - TS_{(\text{MeO})}^{-\text{M}}$$

равна $S_{(\text{MeO})} = -R \ln x_{\text{Me}}^+ x_{\text{O}}^-$,

где x_{Me}^+ и x_{O}^- - соответственно катионная доля металла и анионная доля кислорода в шлаке. Катионная и анионная доли представляют собой соотношение числа ионов данного компонента и ионов того же знака. Эти величины получили название ионных долей по Тёмкину. Сопоставляя получаемое при этом выражение для химического потенциала $\mu_{(\text{MeO})} = \mu_{(\text{MeO})}^0 + RT \ln x_{\text{Me}}^+ \cdot x_{\text{O}}^-$ с термодинамическим определением активности находим:

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

Находим:

$$a_{(\text{MeO})} = x_{\text{Me}}^+ \cdot x_{\text{O}}^- \quad (1)$$

Таким образом, расчёт активностей компонентов шлака по ТСИР сводится к определению ионных долей по Темкину.

При этом представляет трудность выбор вида ионов, на которые диссоциируют соединения шлака. В простейшем случае принимают, что происходит полная диссоциация на одноатомные ионы.

3. Порядок и пример выполнения работы

Рассчитать равновесное распределение марганца между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [O]$, $a_{Mn} = [Mn]$.

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:

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

Находим ионные доли компонентов $x_i = \frac{n_i^-}{\sum_i^-}$:

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

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

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

Остальные значения:

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

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

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

Единственным анионом в заданном шлаке является кислород O^{2-} поэтому $x_O^- = \frac{n_O^-}{\sum n_i} = 1$. Тогда активности оксидов в шлаке в соответствии с уравнением (1) равны их катионным долям. Константа реакции [1] $[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]$ определяется по формулам:

$$\lg K_{Mn} = \lg \frac{a_{(MnO)}}{a_{(FeO)} \cdot [Mn]} = \frac{8883}{T} - 4,046;$$

$$K_{Mn(1873K)} = 4,97.$$

Содержание марганца в металле составляет:

$$[Mn] = \frac{a_{(MnO)}}{a_{(FeO)} \cdot K_{Mn}} = \frac{0,0499}{0,0587 \cdot 4,97} = 0,17\%.$$

Примечание. Наилучшие результаты ТСИР даёт при описании распределения серы между металлом и основным (> 30% CaO) шлаком. В других случаях ТСИР может применяться лишь для грубых оценок активностей.

4. Варианты заданий

Вариант 1.

Рассчитать равновесное распределение марганца между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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 между металлом и шлаком при 1873 К, используя ТСИР для оценки активности компонентов шлака.

Исходные данные. Металл - практически чистое железо.

Принимаем $a_{[Fe]} = 1$, $a_{[O]} = [\%O]$, $a_{Mn} = [\%Mn]$.

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. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия. 1967. – 792 с.

2. Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов: учеб. пособие для вузов / Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. М.: Металлургия, 1989. – 288 с.