

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до практичних робіт з дисципліни «Техніка  
високотемпературного експерименту»  
для аспірантів напрямку 136 «Металургія»  
всіх форм навчання

Затверджено редакційно-  
видавничою секцією науково-  
методичної ради ДДТУ

\_\_\_\_\_ 2016 р., протокол № \_\_\_\_\_

Кам'янське  
2016

Розповсюдження і тиражування без офіційного дозволу Дніпродзержинського державного технічного університету заборонено.

Методичні вказівки до практичних робіт з дисципліни «Техніка високотемпературного експерименту» для аспірантів напряму 136 «Металургія» всіх форм навчання / Укладач: Пантейков С.П.- Кам'янське: ДДТУ, 2016.- 24 с.

Укладач: канд. техн. наук, доцент Пантейков С.П..

Відповідальний за випуск: д.т.н., проф. Сігарьов Є.М.

Рецензент: канд. техн. наук, доцент Губарєв І.В.

Затверджено на засіданні кафедри МЧМ  
протокол № 14 від 29.08.2016 р.

Коротка анотація видання: в роботі наведені методичні рекомендації до виконання практичних робіт дослідницького характеру. До кожної роботи надається теоретичний матеріал, необхідний для розрахунків і виконання індивідуальних завдань, довідковий матеріал, посилки на літературу.

## ЗМІСТ

	стор.
Вступ	4
Практичне заняття № 1. Визначення термодинамічних характеристик процесу дисоціації карбонатів	5
Практичне заняття № 2. Визначення показників процесів відновлення в доменній печі	9
Практичне заняття № 3. Визначення фізичних властивостей шлаковий розчинів	12
Практичне заняття № 4. Знаходження функціональної залежності. Метод найменших квадратів	20
Література	23

## ВСТУП

Під час проведення практичних занять з дисципліни «Техніка високотемпературного експерименту» студенти повинні закріпити отримані знання по основним металургійним виробництвам. Особливу увагу необхідно приділити розгляду наступних питань:

- техніці експериментальної роботи;
- розрахункам термодинамічних показників металургійних процесів;
- раціональна організація відновлюючих та окислюючих процесів;
- вибір оптимальних властивостей шлакових розчинів;
- використання математичних моделей обробки експериментальних даних.

У даних методичних вказівках представлені теоретичні відомості і практичні приклади стосовно розрахунків основних показників металургійних процесів .

На практичних заняттях студенти повинні розглянути можливості використання фізико-хімічних критеріїв та математичних методів для оцінки параметрів металургійних процесів.

## Практичне заняття № 1

### ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСУ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ

Оксиди металів з основними властивостями володіють хімічною спорідненістю до ангідриду вугільної кислоти та при взаємодії з ним утворюють карбонати:  $CaCO_3$  - вапняк,  $MgCO_3$  - магнезит,  $CaMg(CO_3)_2$  - доломіт,  $FeCO_3$  - сідерит.

Реакція утворення карбонату відбувається з виділенням теплоти



Реакція оборотна і при нагріванні карбонату відбувається зворотний процес - термічна дисоціація з поглинанням теплоти



Процес розкладання вуглекислих солей, особливо  $CaCO_3$  і  $MgCO_3$ , при нагріванні має велике практичне значення в металургії.

При дисоціації карбонатів єдиний газоподібний продукт процесу -  $CO_2$ . Система  $MeO - CO_2 - MeCO_3$ , що розглядається, двохкомпонентна і при відсутності розчинів  $MeO$  і  $MeCO_3$  - трифазна. Згідно з правилом фаз  $C = K + n - \Phi = 2+2-1 = 1$ , отже система має один ступінь свободи, тому рівноважне співіснування усіх трьох фаз можливе при довільному зміненні лише одного параметра стану системи (температури або тиску).

Кожній температурі відповідає тільки одне значення рівноважного парціального тиску (II.3)  $CO_2$  - пружність дисоціації карбонату  $P_{CO_2} = f(T)$ .

Величина  $P_{CO_2}$  характеризує міцність карбонату при даній температурі. У відповідності із знаком теплового ефекту реакції ( 1.1) та принципом зміщення рівноваги (принципом Ле-Шательє) з підвищенням температури парціальний тиск  $P_{CO_2}$  повинен зростати. З підвищенням  $P_{CO_2}$  міцність карбонату зменшується.

Кількісна характеристика рівноваги реакції (I.I) - константа рівноваги

$$K_p = \frac{a_{MeCO_3}}{a_{MeO} P_{CO_2}} \quad (1.2)$$

Якщо  $MeO$  та  $MeCO_3$  не утворюють між собою розчинів і є чистими фазами,  $a_{MeO} = a_{MeCO_3} = 1$ , тоді

$$K_p = \frac{1}{P_{CO_2}} \quad (1.2a)$$

У випадку утворення розчинів між  $MeO$  та  $MeCO_3$  система стає двофазною і двохваріантною ( $C = 2 + 2 - 2 = 2$ ) та пружність дисоціації є функцією не тільки температури, але й складу розчину, що утворюється

$$P_{CO_2} = f(T, N) .$$

Рівноважний тиск вугільного ангідриду, який називається пружністю дисоціації, - кількісна характеристика реакції дисоціації карбонату і критерій міцності карбонату.

Міцність карбонату характеризується також величиною нормальної хімічної спорідненості, що вимірюється стандартним зміненням ізобарного термодинамічного потенціалу, що визначається з рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T^0 = - R T \ln K_p , \quad (1.3)$$

де  $R$  - універсальна газова стала;  $R = 1,987$  кал/(моль·К), або в одиницях СІ  $R = 8,3143$  Дж/(моль·К).

Для реакції (1.1) з урахуванням (1.2а)

$$\Delta G_T^0 = - R T \ln K_p = R T \ln P_{CO_2} . \quad (1.3a)$$

Підставляючи значення  $R$  та переходячи від натурального логарифму до десяткового (коефіцієнт перерахунку 2,303), отримаємо:

якщо  $R = 1,987$  кал/(моль·К),  $\Delta G_T^0 = 4,576 T \lg P_{CO_2}$  (кал/моль), то

$$\lg P_{CO_2} = \frac{\Delta G^0}{4,576T} , \quad (1.4)$$

якщо  $R = 8,3143$  Дж(моль·К),  $\Delta G_T^0 = 19,1478 \lg P_{CO_2}$  (Дж/моль), то

$$\lg P_{CO_2} = \frac{\Delta G_T^0}{19,1478T} , \quad (1.4a)$$

Приблизні значення зміни стандартної енергії Гіббса при температурі на декілька сот градусів вище 298 К можна розрахувати, використовуючи значення  $\Delta H_{298}^0$  та  $\Delta S_{298}^0$ , за формулою

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 .$$

Тоді вирази (1.4) і (1.4а) матимуть вид

$$\lg P_{CO_2} = \frac{\Delta G^0}{4,576T} - \frac{\Delta S_T^0}{4,576} , \quad (1.5)$$

якщо  $\Delta H_{298}^0$  та  $\Delta S_{298}^0$  виражено відповідно в калоріях на моль (кал/моль) і в калоріях на моль-кельвін (кал/моль·К).

та

$$\lg P_{CO_2} = \frac{\Delta G^{T0}}{19,1478T} - \frac{\Delta S_T^0}{19,1478}, \quad (1.5a)$$

якщо  $\Delta H^0_{298}$  та  $\Delta S^0_{298}$  виражено відповідно в джоулях на моль (Дж/моль) та джоулях на моль-кельвін (Дж/моль·К).

Пружність дисоціації карбонату кальція для будь-яких температур можна визначити за формулою С.Т.Ростовцева:

$$\lg P_{CO_2} = \frac{8920}{T} + 7,54, \quad (1.6)$$

де  $T$  - температура, К.

Поведінка карбонату обумовлюється співвідношенням між реальною обстановкою, в якій він знаходиться, і рівноважним станом системи, що однозначно визначається для кожної температури пружністю його дисоціації ( $P_{CO_2}$ ) (при відсутності твердих розчинів  $MeCO_3 - MeO$ ). Реальна обстановка характеризується фактичним тиском  $CO_2$  в системі ( $p_{CO_2}$ ) при заданій температурі.

При  $P_{CO_2} = p_{CO_2}$  в системі спостерігається термодинамічна рівновага, при якій процес іде в обох напрямках (утворення карбонату і його дисоціація) з однаковою швидкістю, внаслідок чого рівноважна концентрація всіх компонентів, що в ній беруть участь, стала.

При  $P_{CO_2} > p_{CO_2}$  система нерівноважна. Оскільки всі процеси прямують до досягнення рівноважного стану, то в даному випадку це потребує підвищення фактичного тиску  $CO_2$  в системі ( $p_{CO_2}$ ) до рівноважного ( $P_{CO_2}$ ), що забезпечується розкладанням карбонату з виділенням  $CO_2$ . Отже, при  $P_{CO_2} > p_{CO_2}$  буде відбуватися дисоціація карбонату.

При  $P_{CO_2} < p_{CO_2}$  умови сприяють взаємодії оксиду металу та газу  $CO_2$  з утворенням карбонату.

**Приклад:** Визначити значення  $P_{CO_2}$  та  $\lg P_{CO_2}$  розрахунковим шляхом за формулою (1.6) для температур згідно варіанту індивідуального завдання.

Таблиця 1.1 – Варіанти індивідуальних завдань для розрахункової частини роботи

Варіант	Температура, °С						
1	2	3	4	5	6	7	8
1	700	740	780	820	860	900	940
2	705	745	785	810	840	890	920
3	710	740	770	800	830	870	910
4	715	735	750	830	860	880	915
5	720	730	765	810	875	900	935
6	725	755	790	835	860	895	930
7	730	760	785	825	870	890	925
8	735	765	800	830	850	885	920
9	740	770	805	835	865	890	915
10	745	775	810	840	875	895	910
11	750	780	815	860	885	900	915
12	745	795	820	850	875	895	920
13	740	790	830	865	880	905	925
14	735	785	805	840	875	910	930
15	730	790	810	845	880	900	915
16	725	770	790	825	855	880	920
17	720	765	795	815	845	875	925
18	715	760	805	840	865	905	930
19	710	750	775	805	840	895	920
20	705	760	790	820	855	905	925
21	700	775	800	835	875	900	930
22	720	780	815	840	880	905	925
23	715	740	765	810	845	880	930
24	710	745	770	805	865	890	935
25	705	750	795	830	855	895	920

Додаткове індивідуальне завдання

За експериментальними даними методом найменших квадратів визначити коефіцієнти  $A$  і  $B$  у рівнянні (1.5)

$$\lg P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B.$$

Розрахувати за дослідними даними тепловий ефект реакції (1.1) і температуру, при якій  $P_{CO_2} = 1$  атм. Порівняти їх з результатом, що отримали розрахунковим шляхом.



## Практичне заняття № 2

### ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ В ДОМЕННІЙ ПЕЧІ

Мета доменної плавки – відновлення заліза та інших металів із їх оксидів утворення чавуну. Відновлення – це процес відняття кисню. Необхідно знати, що відновлювачем може бути тільки елемент або оксид, який володіє більшим спорідненням до кисню, ніж оксиди, здатні втратити кисень. Критерієм оцінки міцності оксидів металів являється пружність дисоціації і ізобарно-ізотермічний потенціал. Більші значення цих параметрів відносяться до менш міцних хімічних сполук.

Оксиди заліза відновлюються за двома схемами: 1) при температурах менше  $570^{\circ}\text{C}$ ; 2) – вище  $570^{\circ}\text{C}$ . Відновлення протікає за допомогою газової фази ( $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$ ) – побічне і за рахунок твердого вуглецю – пряме відновлення. Пряме і непряме відновлення характеризуються позитивними і негативними факторами. Оптимальні витрати коксу досягаються при певному співвідношенні показників прямого і побічного відновлення.

Показники використання газів  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  визначаються за формулами..

$$\eta_{\text{co}} = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{CO}}; \quad \eta_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2};$$

де:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  – вміст сполук у колошниковому газі, % .

Показники прямого ( $R_d$ ) і непрямого ( $R_i$ ) відновлення визначаються за формулами:

$$R_d = \frac{0,5\text{CO}_2 + 0,5\text{CO} - \beta \cdot N_2}{\text{CO}_2 + 0,5 \cdot \text{CO} + 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O} - \beta \cdot N_2};$$

$$R_i = \frac{0,5 \cdot \text{CO}_2 + 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 + 0,5 \cdot \text{CO} + 0,5 \cdot \text{H}_2 - \beta N_2};$$

$$\beta = \frac{\varpi(1-f) + 0,5 \cdot f}{(1-\varpi)(1-f)};$$

де:  $\varpi$  – вміст кисню в сухому дутті, долі одиниці;

$f$  – вміст вологи в дутті, %

**Приклад.** Визначити показники використання відновлюючих газів, якщо вміст колошникового газу, %:

$\text{CO}_2 - 17$ ;  $\text{CO} - 25$ ;  $\text{CH}_4 - 0,3$ ;  $\text{H}_2 - 4,0$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 5,2$ ;  $\text{N}_2 - 48,5$

#### Рішення

1. Визначимо показники використання газів  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  за формулами:

$$\eta_{CO} = \frac{CO_2}{CO_2 + CO} = \frac{17}{17 + 25} = 0,4$$

$$\eta_{H_2O} = \frac{H_2O}{H_2O + H_2} = \frac{5,2}{5,2 + 4,0} = 0,57$$

2. Визначимо показники прямого відновлення за формулою:

$$R_d = \frac{0,5 \cdot CO_2 + 0,5 \cdot CO - \beta \cdot N_2}{CO_2 + 0,5 \cdot CO + 0,5 \cdot H_2O - \beta \cdot N_2}$$

$$R_d = \frac{0,5 \cdot 17 + 0,5 \cdot 25 - 0,38 \cdot 48,5}{17 + 0,5 \cdot 25 + 0,5 \cdot 5,2 - 0,38 \cdot 48,5} = 0,19$$

де :  $\beta = \frac{O_2}{N_2} = \frac{28}{72} = 0,38$

3. Визначимо показники непрямого відновлення за формулою:

$$R_i = \frac{0,5 \cdot CO_2 + 0,5 \cdot H_2O}{CO_2 + 0,5 \cdot CO + 0,5 \cdot H_2 - \beta \cdot N_2} = \frac{0,5 \cdot 17 + 0,5 \cdot 5,2}{17 + 0,5 \cdot 25 + 0,5 \cdot 4,0 - 0,38 \cdot 48,5} = 0,81$$

Перевірка:  $R_d + R_i = 1,0$   
 $0,19 + 0,81 = 1,0$

**Приклад 2** Визначити показники процесів відновлення доменної плавки, якщо дуття збагачене киснем містить вологу.

Вміст колошникового газу:  $CO_2 - 16\%$ ;  $CO - 26\%$ ;  $CH_4 - 0,3\%$ ;  
 $H_2 - 5\%$ ;  $H_2O - 6,2\%$ ;  $N_2 - 46,5\%$ ;  $\omega - 26\%$ ;  $f - 4\%$

**Рішення:**

1. Визначимо показники прямого і непрямого відновлення за формулою:

$$R_d = \frac{0,5 \cdot CO_2 + 0,5 \cdot CO - \beta \cdot N_2}{CO_2 + 0,5 \cdot CO + 0,5 \cdot H_2O - \beta \cdot N_2}$$

$$R_i = \frac{0,5 \cdot CO_2 + 0,5 \cdot H_2O}{CO_2 + 0,5 \cdot CO + 0,5 \cdot H_2 - \beta \cdot N_2}$$

1.1 Визначаємо коефіцієнт

$$\beta = \frac{\varpi(1-f) + 0,5f}{(1-\varpi)(1-f)} = \frac{0,26(1-0,04) + 0,5 \cdot 0,04}{(1-0,26)(1-0,04)} = \frac{0,249 + 0,02}{0,71} = 0,38$$

$$R_d = \frac{0,5 \cdot 16 + 0,5 \cdot 26 - 0,38 \cdot 46,5}{16 + 0,5 \cdot 26 + 0,5 \cdot 6,2 - 0,38 \cdot 46,5} = \frac{38,67}{49,75} = 0,78$$

$$R_i = \frac{0,5 \cdot 16 + 0,5 \cdot 6,2}{16 + 0,5 \cdot 26 + 0,5 \cdot 5,0 - 0,38 \cdot 46,5} = \frac{11,1}{49,15} = 0,22$$

**Перевірка:**  $R_d + R_i = 1,0$   
 $0,78 + 0,22 = 1,0$

## Індивідуальне контрольне завдання № 2

Визначити показники використання газів ( $\eta_{co}$  і  $\eta_H$ ) та показники прямого ( $R_d$ ) і непрямого ( $R_i$ ) відновлення оксидів заліза в доменній печі.  
 Варіант і вхідні дані наведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Вхідні данні за варіантами.

Варіант	Вміст колошникового газу, %						Вміст в дутті, %	
	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	Кисню ( $\omega_K$ )	вологи (f)
0	25	17	0,3	4,0	5,2	48,5	25	4,0
1	24	18	0,2	4,5	5,5	48,8	24	3,0
2	26	16	0,4	3,5	5,0	49,1	23	3,5
3	22	18	0,3	4,0	5,3	50,4	22	4,0
4	25	16	0,4	5,0	5,2	48,4	25	3,7
5	23	17	0,3	4,5	5,5	49,7	26	4,0
6	24	16	0,4	5,0	5,4	49,2	27	4,5
7	26	17	0,2	4,0	5,0	47,8	25	4,0
8	23	18	0,3	4,3	5,2	49,2	24	4,2
9	24	17	2	4,5	5,5	48,8	26	4,6
10	25	16	0,4	4,3	5,3	49,0	25	5,0
11	23	17	0,3	4,0	5,5	50,2	22	4,5
12	22	19	0,2	4,5	5,0	49,3	24	4,0
13	24	18	0,3	4,2	5,4	48,1	23	3,0
14	26	17	0,4	4,2	5,0	47,4	24	3,5
15	28	14	0,3	4,0	5,2	48,5	22	3,0
16	25	16	0,2	4,5	5,5	48,8	24	3,5
17	22	17	0,3	4,0	5,3	51,4	26	4,5
18	24	16	0,4	3,5	5,0	51,1	23	5,0
19	27	15	0,3	4,0	5,2	48,5	24	4,5
20	26	16	0,2	4,5	5,5	47,8	25	5,0

## Практичне заняття № 3

### ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШЛАКОВИХ РОЗЧИНІВ

Властивості доменного шлаку, що визначаються його хімічним складом, суттєво впливають на роботу печі. Від властивостей шлаку залежить рівність ходу печі, температура в горні, відновлення окремих елементів у чавун, виділення сірки з металу в шлак та інш. Склад і властивості шлаку, які в значній мірі визначають склад чавуну, що виплавляється, відрізняються при виплавці різних сортів чавуну навіть при роботі печей на однаковій сировині.

Однією з важливих фізичних властивостей шлаку є температура плавлення або температура доброї текучості. За температуру плавлення доменних шлаків приймають температуру, при якій шлак починає вільно текти.

Через те, що шлак являє собою багатокомпонентну систему, важко встановити точні значення кількісної зміни властивостей шлаку під час зміни вмісту в ньому декількох складових.

Для встановлення таких залежностей багатокомпонентний шлак умовно приймають за такий, що складається з трьох компонентів, наприклад  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  і  $CaO$ , сума котрих, яка зазвичай складає в кінцевому шлакові 90-95%, приймається за 100%. Вплив зміни складу трьохкомпонентного шлаку на його температуру плавлення можна оцінити трьохосовою діаграмою Ренкіна (рис.3.1). Для визначення температури плавлення натурального шлаку за діаграмою Ренкіна підраховується сума:  $CaO + SiO_2 + Al_2O_3$ , а потім кожен з названих компонентів помножується на 100 та ділиться на їх суму:

$$\% CaO \frac{100}{\Sigma} + \% SiO_2 \frac{100}{\Sigma} + \% Al_2O_3 \frac{100}{\Sigma} = 100\% \quad (3.1)$$

Плавкість характеризується кількістю тепла, яке необхідно витратити на плавлення 1 кг твердого шлаку (теплота плавлення шлаку). Як видно з діаграми (рис.3.2.), плавкість шлаків змінюється в межах 1470-1850 кДж/кг.

Тепломісткість шлаку розраховується за формулою:

$$W = C_t^{t_1} \cdot (t_1 - t) , \quad (3.2)$$

де  $W$  - тепломісткість в кДж/кг;

$C_t^{t_1}$  - теплоємність шлаку для температурного інтервалу від  $t$  до  $t_1$ , кДж/кг К;

$t$  - кімнатна температура (приймаємо 20°C);

$t_1$  - температура плавлення шлаку (по мікропечі), °С.



Рисунок 3.1 - Діаграма стану системи  $SiO_2-CaO-Al_2O_3$  за Ренкіним

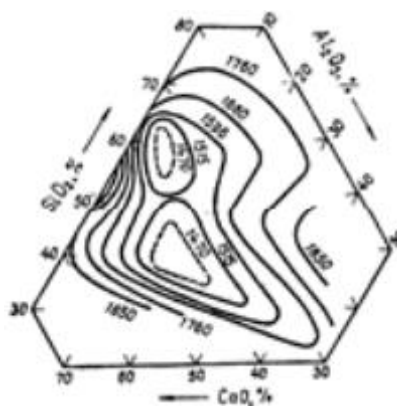


Рисунок 3.2 - Плавкість шлаків (цифри біля кривих,  $kJ/kg$ ) всистемі  $SiO_2-CaO-Al_2O_3$  (за Г.Гау та Л.Бабю)

Величина  $C_t^{t_1}$  розраховується, в свою чергу, за формулами Воскобойнікова В.Г.

Для температур  $t_1$  від 20 до  $1350^\circ C$ :

$$C_{20}^t = 0,708 + 0,842 \cdot 10^{-3} t - 1,16 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,582 \cdot 10^{-9} t^3 + 0,712 \cdot 10^{-4} \cdot t \left(1 - \frac{CaO}{\Sigma_{оксид.}}\right), \text{ кДж/кг К} \quad (3.3)$$

Для температур  $t_1$  від 1350 до  $1600^\circ C$

$$C_{20}^t = 0,63 \cdot 10^{-2} t - 2,0 \cdot 10^{-6} t^2 - 3,67 + 0,067 \left(1 - \frac{CaO}{\Sigma_{оксид.}}\right), \text{ кДж/кг К} \quad (3.4)$$

де  $t$  - температура,  $^\circ C$ ;

$CaO$  - вміст оксиду кальцію у шлакові, %;

$\Sigma_{окс.}$  - сума оксидів ( $SiO_2 + Al_2O_3 + MgO + FeO + MnO$ ) у шлакові, %.

Для визначення тепловмісту за діаграмою Гау-Бабю (рис.3.2) користуються перерахованим раніше складом шлаку.

**Приклад:** Визначити температуру плавлення (за діаграмою Ренкіна) шлаку, що містить  $\text{SiO}_2$  – 40%;  $\text{CaO}$  – 42%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6,5%;  $\text{MgO}$  – 4,5%;  $\text{MnO}$  – 0,25%;  $\text{FeO}$  – 0,2%

**Рішення:**

1. Перераховуємо шлак на три компоненти:

Сума компонентів  $\text{SiO}_2$  – 40% +  $\text{CaO}$  – 42% +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6,5% = 88,5%

приймаємо за 100%, тоді вміст  $\text{SiO}_2 = \frac{40 \cdot 100}{88,5} = 45,2$

$\text{CaO} = \frac{42 \cdot 100}{88,5} = 47,45$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{6,5 \cdot 100}{88,5} = 7,35$

2. За діаграмою Ренкіна визначаємо температуру плавлення - 1425°C

### Індивідуальне контрольне заняття № 3

Визначити належність руди до певного типу залежно від ступеню окисненості магнетиту. Варіант і похідні дані наведені в таблиці 1.3

Таблиця 1.3

Варіант	<i>FeO</i>	<i>MnO</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
1,1	0,80	0,30	38,52	50,06	4,03	5,18
1,2	0,23	0,40	41,93	49,02	4,58	5,48
1,3	0,19	0,16	43,26	48,48	4,35	4,38
1,4	0,53	0,23	39,85	50,98	5,99	4,13
1,5	0,44	0,40	37,28	52,02	3,60	6,19
1,6	0,40	0,35	47,50	48,40	4,10	4,73
1,7	0,64	0,44	39,40	47,03	6,85	5,54
1,8	0,60	0,59	42,45	49,78	4,54	5,80
1,9	0,44	0,39	44,10	50,60	5,74	5,64
1,10	0,40	0,25	41,94	51,62	4,17	4,61
1,11	0,65	0,30	39,39	49,52	5,24	4,52
1,12	0,60	0,40	40,78	50,93	5,84	5,58
1,13	0,25	0,35	40,40	48,17	4,04	5,23
1,14	0,36	0,50	37,72	49,68	3,13	4,64
1,15	0,42	0,30	38,80	48,00	4,17	4,30
1,16	0,30	0,63	40,30	48,10	3,10	6,31
1,17	0,47	0,54	38,27	47,71	2,67	7,69
1,18	0,20	0,49	39,40	52,30	4,38	5,25
1,19	0,40	0,45	38,00	48,28	7,13	5,25
1,20	0,28	0,60	40,18	50,69	5,23	6,15
1,21	0,15	0,27	41,19	48,32	4,30	7,10
1,22	0,36	0,55	39,32	50,90	4,93	6,56
1,23	0,30	0,20	38,99	47,63	5,37	4,57
1,24	0,36	0,40	37,75	48,47	5,55	4,60
1,25	0,23	0,30	39,64	49,67	5,11	6,46

## ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ

Властивості рідини. Більшість металургійних процесів проходять за участю рідких фаз: металевих, оксидних (шлакових), сульфідних (штейнових), сольових (галогеніди металів і солі кисневих кислот).

Взаємодія між рідкими фазами, а також із зазвичай присутньою газоподібною фазою, залежить від структури і властивостей металургійних розплавів.

Рідини за своїми властивостями займають проміжне становище між газами і твердими тілами.

В ідеальному газі сили міжмолекулярної взаємодії відсутні, а розташування і рух молекул, достатньо віддалених одна від одної, характеризуються хаотичністю і безладдям.

В ідеальному кристалі, навпаки, наявність суттєвих сил притягнення між частками призводить до їх щільного пакування та правильного періодичного розташування на скільки завгодно великих відстанях, тобто твердим кристалевим тілам властивий дальній порядок.

В рідинах немає регулярної структури, властивої кристалам, й безладдя, властивого газам, що стає на перешкоді при їх описанні, тому властивості рідин зазвичай пояснюють, використовуючи їх схожість з кристалами чи газами.

Зокрема, ізотропність, висока текучість рідин, безперервність переходу їх у пару за будь-якої температури описується єдиним рівнянням Ван-дер-Вальса стану рідини та газу, є основою того, що рідини розглядаються як гази, стиснуті міжмолекулярними силами до малого об'єму.

Таке уявлення дозволило пояснити деякі термодинамічні властивості рідин, але воно не в змозі описати їх кінематичні характеристики: в'язкість, дифузію та інші.

Я.І.Франкель виявив повну подібність в розташуванні атомів поблизу точки плавлення у рідинах і кристалах, дійшов висновку, що поблизу лінії ліквідуса за будовою і властивостями вони знаходяться значно ближче до твердих тіл, ніж до газів.

Зокрема об'єм більшості металів під час плавлення зростає на 3-6%, що відповідає зміні міжатомних відстаней на 1-2%. Мала зміна відстані обумовлює порівняно невелике зменшення енергії міжчастинкових зв'язків, тому теплота плавлення зазвичай складає не більше 10% від теплоти випарювання. Так, для заліза за нормальних умов  $\Delta H_{пл} = 14900 \text{ Дж/моль}$ ,  $\Delta H_{вип} = 35200 \text{ Дж/моль}$ , а відношення

$$\frac{H_{пл}}{H_{вип}} \cdot 100\% = 4,2\%$$

Близкість енергії зв'язку визначає головний характер руху частинок в рідині, як і в кристалах, тому і теплоємності рідин близькі до теплоємності відпо-відних кристалів. Так, поблизу точок плавлення заліза, марганцю та

ніколу вони відповідно дорівнюють: 41,9 та 34,2; 46,5 та 46,0; 35,8 та 35,8 Дж/(моль К).

З розглянутих даних про будову і властивості рідин виходить, що поблизу критичної температури вони за своїми властивостями подібні до газів. При невеликих перегрівках над температурою ліквідуса, які зазвичай мають місце в металургії, рідкий стан порівняно близький до кристалічного.

Оксидні та сульфідні розплави, що беруть участь в металургійних процесах, є багатоконпонентними рідинами, для яких властива складна будова. До речі, в багатьох випадках поряд з переважно іонним міжчастинковим зв'язком проявляється і ковалентний зв'язок, що передбачає їх мікронеоднорідну будову.

Чисті рідкі метали мають відносно просту будову, на відміну від промислових металевих розплавів, які є багатоконпонентними рідинами.

Під структурою або будовою металевих розплавів розуміють кількісне описання взаємного розташування в просторі частинок, з яких вони складаються, тобто у випадку рідких металів – атомів, а в оксидних та сульфідних розплавах – іонів.

Взаємне розташування в просторі частинок буде зумовлюватися характером і величиною сил взаємодії між ними.

В свою чергу структура розплаву безпосередньо пов'язана з його фізико-хімічними властивостями.

Для дослідження властивостей рідин використовують фізико-хімічні методи дослідження. Ці методи дослідження засновані на вимірюванні з високою точністю структурно-чуттєвих властивостей (в'язкість, щільність, поверхневий натяг) рідких чистих металів і сплавів за різних температур та складах. У даній роботі вивчаються поверхневі властивості рідин.

Поверхневий (міжфазний) натяг ( $\sigma$ ). Поверхневі явища, що виникають на межі розподілу фаз (тверде-рідке-газ), мають велике значення в ряді металургійних процесів (збагачення залізних руд, відновлення металів із оксидів, рафінування, порошкова металургія, ливарне виробництво та інш.).

При контакті розплавленого металу з власною парою, газом, іншою рідиною або твердим тілом сили взаємодії атомів, що знаходяться на межі розподілу з атомами в об'ємі рідкого металу, виявляються некомпенсованими. Некомпенсована сила викликає виникнення поверхневого або міжфазного натягу ( $\sigma$ ).

Чисельно поверхневий та міжфазний натяг або вільна енергія на одиницю поверхні ( $\sigma$ ) може бути визначена як робота, яку потрібно використати в ізотермічних умовах для утворення одиниці площі, нової вільної поверхні:

$$\sigma = A/S,$$

де  $A$  - робота, Дж;



$S$  - одиниця площини,  $m^2$ .

Змочування. Невелика кількість рідини на будь-якій поверхні (підкладці) утворює краплю чи розтікається (рис.3.3).

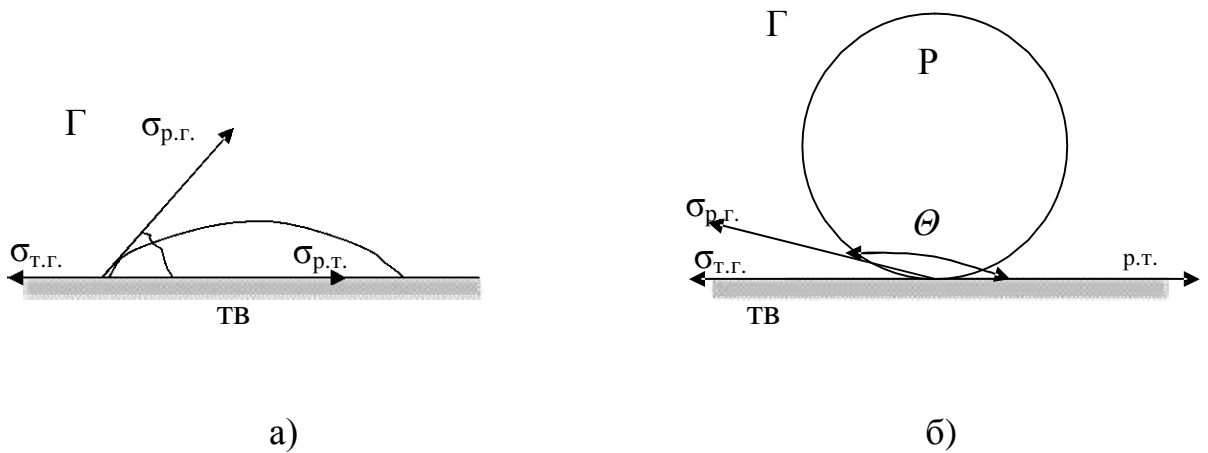


Рисунок 3.3 – Варіанти змочування (а) і не змочування (б) рідиною твердого тіла

Умови рівноваги сил поверхневого натягу можна виразити формулою

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG} \cos\Theta, \quad (3.5)$$

де  $A$  - крапля;

$B$  - підкладка;

$G$  - газ;

$\Theta$  - краєвий кут змочування, що характеризує розтікання рідини (прилипання до підкладки), *град.*

Чим менший кут  $\Theta$ , тим повніше змочування. Згідно рівняння 10.1 та схемі рис.10.1 лише при повному змочуванні (якщо  $\Theta = 0$ , а  $\cos\Theta = 1$ )

$$\sigma_{AB} = \sigma_{BG} - \sigma_{AG}$$

В цих умовах спостерігається правило: міжфазний та поверхневий натяг дорівнює різниці поверхневих натягів фаз, що стикаються.

Адгезія. Адгезія характеризує притягнення часток на межі розділу фаз. Питома робота адгезії  $W$ , Дж/м, дорівнює кількості енергії, потрібної для розділу фаз, тобто сумі їх вільних поверхневих енергій після розділу за відняття суми поверхневих енергій до розділу.

Робота по відділенню шлаку від металу дорівнює:

$$W_{m.ш.} = \sigma_{m.г.} + \sigma_{ш.г.} - \sigma_{m.ш.}$$

Якщо підкладкою вважати метал, то

$$\sigma_{m.ш.} = \sigma_{m.г.} - \sigma_{ш.г.} \cos\Theta,$$

Таким чином, для кращого відділення шлаку від металу бажано, щоб міжфазний натяг був максимальним. Це досягається за умови незначного змочування металу шлаком, тобто при великому (близькому до  $180^\circ$ ) значенні крайового кута  $\Theta$ .

Когезія. Когезія характеризує взаємне притягнення внутрішніх шарів в одній фазі. Питома робота когезії,  $Дж/м^2$ , при розриві стовпа рідини перерізом  $1 м^2$  на дві частини:

$$\sigma_{\text{ког.пит.}} = 2\sigma_{\text{р.г.}} \quad (3.6)$$

Сумарна робота когезії ( $Дж$ ):

$$W_{\text{ког.сум.}} = \Sigma S_{\sigma},$$

де  $\Sigma S$  - сумарна поверхня крапель після дроблення рідини,  $м^2$ .

Роботу когезії необхідно враховувати при продуванні рідкої сталі, розпилуванні мазуту, коли струмінь повітря чи кисню подрібнює рідку фазу на краплі, оточені газом.

### ***Методика розрахунків та експериментальна установка.***

Існує декілька методів вимірювання поверхневого натягу: метод капілярного підняття, відриву кільця (пластинки), сталогмометричний метод визначення максимального тиску, необхідного для продавлення бульбашки крізь рідину, метод лежачої краплі.

В основу експериментальної установки покладено метод максимального тиску в газовій бульбашці.

Суть методу максимального тиску в газовій бульбашці полягає в наступному. В рідину (розплавлений метал, сплав або шлак) занурюють на невелику глибину капілярну трубку, верхній кінець якої з'єднаний з посудиною, заповненою газом (аргоном, азотом).

Газ, що пропускають через капілярну трубку, видуває бульбашку, при цьому максимальний тиск відриву бульбашки газу вимірюють манометром.

В основу цього методу покладено залежність між радіусом бульбашки газу, що виділяється в рідині на різі капілярної трубки, поверхневим натягом рідини та тиском газу в бульбашці:

$$P_k = 2\sigma_{\text{р-г}} / r \quad (3.7)$$

де  $P_k$  - капілярний тиск,  $Па$ ;

$\sigma_{\text{р-г}}$  - поверхневий натяг на межі рідина-газ,  $Па$ ;

$r$  - радіус бульбашки,  $м$ .

Внаслідок того, що точне визначення діаметру капіляра пов'язане з деякими труднощами, для розрахунку поверхневого натягу можна користуватися формулою, в яку входить не діаметр, а значення для другої рідини:

$$\sigma = \sigma_* \Delta P_k / \Delta P_p,$$

де  $\sigma_*$  - поверхневий натяг порівнюючої рідини,  $Па$ ;

$\Delta P_k$  - максимальний тиск у бульбашці рідини, що досліджується,  $Па$ ;

$\Delta P_p$  - максимальний тиск у бульбашці порівнюючої рідини,  $Па$ .

Схема установки для вимірювання максимального тиску в газовій бульбашці приведена на рис.3.4.

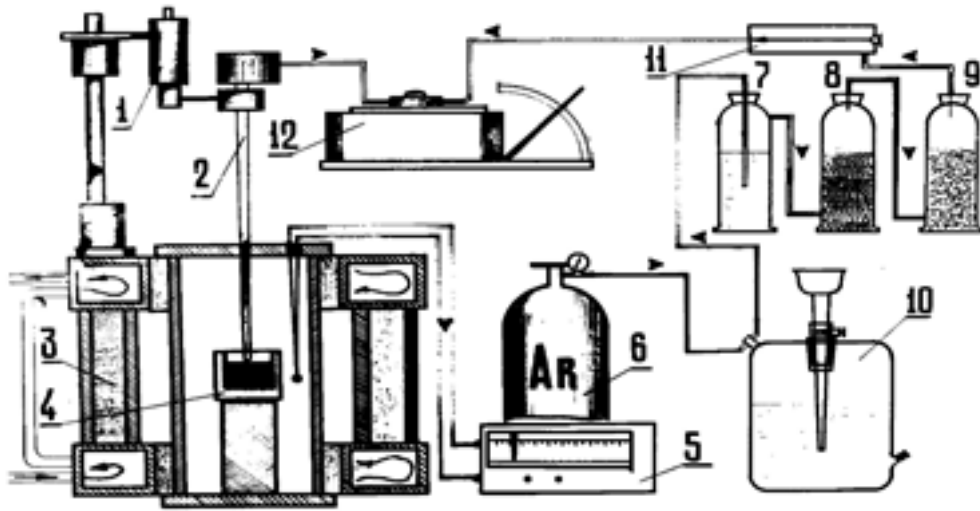


Рисунок 3.4 - Схема установки для визначення поверхневого натягу

1 – мікрівінт; 2 – капіляр; 3 – піч Таммана; 4 – тигель зі шлаком; 5 – потенціометр; 6 – балон з аргонем; 7 – сірчана кислота; 8 – перхлорат магнію; 9 – фосфорний ангедрид; 10 – резервуар для газу; 11 – натекатель; 12 – мікроманометр ММН – 250.

Одержати індивідуальне завдання для розрахунків у викладача.

Поверхневий натяг рідини, розраховується за формулою:

$$\sigma_{\text{досл.рід.}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{досл.рід.}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

де  $\sigma_{\text{досл.рід.}}$ ,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  - поверхневий натяг рідини, що досліджується, та води;

$P_{\text{досл.рід.}}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  - максимальний тиск газової бульбашки у рідині, що досліджується, та воді.

## Практичне заняття № 4

### ЗНАХОДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ. МЕТОД НАЙМЕНШИХ КВАДРАТІВ

Передбачається, що величини ( $x$  та  $y$ ) взаємопов'язані функціональною залежністю  $y = f(x)$ , конкретні параметри якої необхідно визначити під час дослідів. Загальноприйнятим під час рішень подібних задач є метод найменших квадратів, що розробили у XIX віці Гаусс та Лежандр незалежно один від одного, при якому найкраще рівняння приблизної регресії дає та функція, для якої сума квадратів «нев'язностей» мінімальна,  $\Phi = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2 = \min$ .

Якщо необхідно підібрати за методом найменших квадратів коефіцієнти лінійного рівняння регресії від одного параметру  $y = b_0 + b_1 x$  при об'ємі вибірки  $n$ , задачу розв'язують наступним образом.

**Приклад.** При дослідженні рівноважних складів газу при спалюванні  $CO$  за реакцією  $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$  отримані наступні дані.

$T, K$	1000	1600	2000	2600	3000
$lg K_p$	10,20	4,70	2,86	1,26	0,47

Виразити залежність  $lg K_p$  від температури та визначити коефіцієнти у рівнянні.

**Рішення.** Константа рівноваги реакції, що досліджується

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}},$$

оскільки  $K_p = f(T)$ , то

$$lg K_p = lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{CO_2}^{1/2}} = f(T)$$

Обраний поліном завжди записують в загальному вигляді:

$$lg K_p = \frac{A}{T} + B = AT^{-1} + B.$$

Для зручності розрахунків складемо табл.1.4

Таблиця 1.4 – Дані для розрахунків

Номер нагляду	Експериментальні дані		Розрахункові дані	
	$T_i^1$	$f_i (\lg K_p)$	$(T_i^1)^2$	$f_i T_i^{-1}$
1	$1,00 \cdot 10^{-3}$	10,20	$1 \cdot 10^{-6}$	$10,2 \cdot 10^{-3}$
2	$0,62 \cdot 10^{-3}$	4,70	$0,38 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
3	$0,50 \cdot 10^{-3}$	2,86	$0,25 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
4	$0,38 \cdot 10^{-3}$	1,26	$0,16 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
5	$0,33 \cdot 10^{-3}$	0,47	$0,11 \cdot 10^{-6}$	$0,16 \cdot 10^{-3}$
$\Sigma$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	19,49	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$15,16 \cdot 10^{-3}$

Коефіцієнти  $A$  та  $B$  знаходять за допомогою визначників.

$$A = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (1)$$

$$B = \frac{\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^n y_i & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}. \quad (2)$$

При діленні усіх членів рівняння (1) та (2) на  $n^2$  коефіцієнти  $A$  та  $B$  визначають через статичні моменти:

$$m_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i^{-1}; \quad (3)$$

$$m_y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i; \quad (4)$$

$$a_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i^{-1})^2 ; \quad (5)$$

$$a_{11} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i^{-1} f_i ; \quad (6)$$

В результаті отримаємо

$$A_1 = \frac{a_n - m_x m_y}{a_2 - m_x^2} ; \quad (7)$$

$$B = \frac{m_y a_2 - m_x a_n}{a_2 - m_x^2} ; \quad (8)$$

Підставляючи експериментальні значення  $\sum_{i=1}^n T_i^{-1}$ ,  $\sum_{i=1}^n f_i$ ,  $\sum_{i=1}^n (T_i^{-1})^2$ ,  $\sum_{i=1}^n T_i^{-1} f_i$

(з табл.1.4) в (3)-(6):

$$m_x = \frac{2,81 \cdot 10^{-3}}{5} = 5,66 \cdot 10^{-4} ;$$

$$m_y = \frac{19,49}{5} = 3,898 ;$$

$$a_2 = \frac{1,90 \cdot 10^{-6}}{5} = 3,8 \cdot 10^{-7} ;$$

$$a_n = \frac{15,16 \cdot 10^{-3}}{5} = 3,032 \cdot 10^{-3} .$$

Підставляючи числові значення  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $a_2$  та  $a_n$  в (7), (8) :

$$A = \frac{3,032 \cdot 10^{-3} - 5,66 \cdot 10^{-4} \cdot 3,898}{3,8 \cdot 10^{-7} - (5,66 \cdot 10^{-4})^2} = 13854 ;$$

$$B = \frac{3,898 \cdot 3,8 \cdot 10^{-7} - 5,66 \cdot 10^{-4} \cdot 3,032 \cdot 10^{-3}}{3,8 \cdot 10^{-7} - (5,66 \cdot 10^{-4})^2} = -3,94 .$$

Експериментальна залежність, що визначаємо, має вигляд

$$\lg K_p = 13854 T^{-1} - 3,94 = \frac{13854}{T} - 3,94 .$$

## Література

1. Єфименко Г.Г., Гиммельфарб А.А., Шевченко В.Е. Металлургия чугуна. – Киев: Вища школа. – 1988. - 351 с.
2. Ковшов В.Н. Постановка инженерного эксперимента. Киев-Донецк: Вища школа. – 1982. – 120 с.
3. Эйгенсон Л.С. Моделирование. К.: Советская наука. – 1952. – 372 с.
4. Попель С.И. и др. Теория металлургических процессов. Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия. - 1986. – 463 с.
5. М.Я.Меджибожский. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. Киев-Донецк : Вища школа.- 1986. –280 с.

## НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Методичні вказівки до практичних робіт з дисципліни «Техніка високотемпературного експерименту» для аспірантів напряму 136 «Металургія» всіх форм навчання

Укладач: Пантейков Сергій Петрович.

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2016 р.  
Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Обсяг \_\_\_\_\_ др. арк.  
Тираж \_\_\_\_\_ прим. Замовлення № \_\_\_\_\_  
Безкоштовно, ДДТУ, ксерокс.  
51918, м. Кам'янське,  
вул. Дніпробудівська, 2