

Îndrumar de laborator la disciplina

Teoria proceselor la temperaturi mari

Prefață

Ațiunile chimice dintre mediul de încălzire și materialul metalic încălzit au urmări dăunătoare în primul rând asupra integrității și calității acestuia; aceste acțiuni trebuie să fie restrânse la minimum sau chiar eliminate complet. În acest scop trebuie să fie studiate condițiile de producere și de intensificare a fiecăruia și procesele chimice dintre materialul metalic și mediul de încălzire pentru a stabili măsurile cele mai eficace de prevenire și înlăturare a efectelor lor dăunătoare.

Mediile controlate se folosesc la încălzirea materialelor metalice pentru deformare plastică, la aplicarea tratamentelor termice sau termochimice, la elaborarea și turnarea lor în forme pentru obținerea diferitelor semifabricate sau piese.

În acest context, îndrumarul de lucrări practice elaborat se axează pe conținutul disciplinei din planurile de învățământ ale facultăților cu profil de ingineri în specialitatea știința și ingineria materialelor.

Structurarea manualului pe tipuri de lucrări facilitează abordarea mediilor de încălzire atât din punct de vedere teoretic cât și practic de către studenți.

INTRODUCERE

Acțiunea chimică exercitată de gazele existente în spațiul de lucru al cuptoarelor asupra metalelor ce se încălzesc, condiționează sensul și intensitatea proceselor la care sunt supuse produsele metalice încălzite.

Prin încălzirea unui material metalic, se înțelege, creșterea temperaturii acestuia de la temperatura ambiantă până la o temperatură prescrisă de tehnologia de prelucrări metalurgice aplicată metalului respectiv, acesta putând fi în stare solidă (deformări plastice, tratamente termice) sau în stare lichidă (topire, vaporizare etc.).

La încălzirea materialelor metalice, acțiunea chimică a mediului gazos din cuptor este, în general, dăunătoare pentru structura și calitatea suprafețelor. Aceasta impune executarea unor prelucrări ulterioare prin decapare, sablare sau aşchiere pentru îndepărtarea straturilor degradate de metal de la suprafață; prelucrarea ulterioară necesită un consum suplimentar de manoperă și pierderi considerabile de metal, atât datorită arsurilor, cât și datorită aşchierii.

Se definește mediu controlat la încălzirea metalelor, acel mediu gazos, lichid sau solid de o anumită natură și compoziție chimică la care interacțiunea mediului de încălzire - material metalic are loc în sensul planificat (programat).

Sensul și intensitatea reacțiilor chimice dintre metalul încălzit și mediu gazos al cuptorului depinde de compoziția chimică a mediului, presiune și temperatură.

În funcție de acești parametri, mediile se clasifică în:

- medii depresiurate (vid relativ) la care presiunea mediului de încălzire este mai mică decât presiunea atmosferică;
- medii (atmosfera) oxidante, conținând gaze oxidante ca: O_2 , CO_2 , $H_2O_{(v)}$ etc.;
- medii (atmosfera) reducătoare, conținând gaze ca: H_2 , CO , CH_4 , etc.;
- medii (atmosfera) neutre, conținând gaze ca: N_2 , Ar , He , etc.;
- medii speciale (zguri folosite la elaborarea și turnarea metalelor, praf de cărbune sau cocs, săruri topite, etc.).

În cadrul sistemului material metalic - mediu de încălzire au loc transformări continue. În cadrul mediului de încălzire poate avea loc modificarea continuă a compoziției chimice datorită reacțiilor cu suprafața materialului metalic.

Prezența mediului gazos de încălzire poate da naștere la următoarele procese pe suprafața materialului metalic:

- oxidarea datorită prezenței oxigenului sau a combinațiilor sale;
- decarburarea datorită aceleași cauze;
- îmbogățirea compoziției straturilor de suprafață cu diferite elemente de aliere (C, N, Al, Cr, Si, etc.) prin menținerea în mediile active corespunzătoare;
- pătrunderea sulfului din produsele de ardere (SO_2 , H_2S) în straturile de suprafață;
- zgurificarea suprafeței datorită prezenței cenușii antrenate de produsele de ardere.

Aceste procese pot avea loc simultan sau succesiv cu diferite intensități. Dacă intensitatea de desfășurare a proceselor fizico-chimice are valori mari, vor apare consecințe defavorabile asupra calității materialelor metalice care pot duce chiar până la distrugerea lor.

O altă consecință este uzura prematură a căptușelii refractare a cuptorului datorită reacției dintre oxizii materialului metalic formați prin contactul cu mediul gazos și oxizii căptușelii refractare.

Oxidarea materialelor metalice provoacă pierderi directe de metal sub formă de arsuri. În cursul forjării sau laminării materialelor metalice încălzite, arsura poate pătrunde în interiorul pieselor rezultate, formând incluziuni, sau poate duce la uzura prematură a sculelor cu care se execută deformarea plastică. Dacă oxidarea se produce în limitele dintre grăunții metalului, se distruge legătura dintre ei și materialul respectiv este iremediabil rebutat.

Existența straturilor de oxizi pe suprafața pieselor, provoacă condiții neuniforme de încălzire, difuzie sau răcire și ca urmare nereușita operației de încălzire pentru scopul urmărit (de exemplu tratament termic). Pentru remedierea acestor consecințe este necesară o curățire mecanică sau chimică a straturilor de oxizi care necesită cheltuieli suplimentare importante.

Decarburarea straturilor superficiale ale pieselor de oțel sau fontă are ca efect apariția unei neuniformități de compoziție chimică în secțiune și a proprietăților fizico - mecanice.

Absorbirea sulfurii în straturile superficiale ale pieselor, produce scăderea caracteristicilor mecanice și mărește tendința de fragilitate la roșu.

Pentru evitarea acestor consecințe se folosesc medii de încălzire care, fie că sunt inerte din punct de vedere chimic în procesul de încălzire și răcire a pieselor, fie că împreună cu suprafața materialului metalic au loc procese fizico - chimice care nu dau naștere la efecte nedorite. Mediile de încălzire care se pot dirija în sensul evitării fenomenelor nedorite se numesc medii controlate.

OXIDAREA MATERIALELOR METALICE ÎN PROCESUL DE ÎNCĂLZIRE

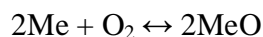
Considerații generale

La încălzirea materialelor metalice în atmosfere oxidante, au loc reacții chimice de oxidare între materialul metalic și oxigenul din atmosferă sau produsele de ardere. Majoritatea metalelor reacționează ușor cu oxigenul mai ales la creșterea temperaturii.

Oxidarea metalelor constă dintr-un transfer de electroni de la metal spre oxigen și dintr-o migrare a cationilor de metal prin stratul de oxid format spre anionii de oxigen O^{2-} , ducând la creșterea stratului de oxid. Difuzia anionilor de O^{2-} spre metal se face mai greu, datorită volumului lor mai mare decât a cationilor metalici.

În cazul când volumul molar al oxidului format este mai mare decât volumul atomic al metalului, stratul de oxid se fărâmițează și oxidarea metalului devine relativ rapidă. Dacă volumul molar al oxidului este aproximativ egal cu volumul atomic al metalului, stratul de oxid este compact și duce la scăderea vitezei de oxidare a metalului respectiv. Acest din urmă caz se întâlnește la oxidarea cuprului.

Reacția chimică de oxidare a unui metal, Me, dintr-un aliaj cu formare de oxid, MeO este:



Constanta de echilibru pentru o astfel de reacție, se poate exprima prin relația:

$$K_p = \frac{a_{MeO}^2}{P_{O_2} \cdot a_{Me}^2}, \text{ unde:}$$

a_{Me} , a_{MeO} – activitatea metalului, respectiv a oxidului său;

P_{O_2} – presiunea parțială a oxigenului de deasupra sistemului.

$$P_{O_2} = \frac{a_{MeO}^2}{k_p \cdot a_{Me}^2} = \frac{1}{k_p} \quad (a_{Me} \approx 1, a_{MeO} \approx 1)$$

La fiecare temperatură există o presiune parțială de oxigen în echilibru cu metalul și oxidul său, care se numește *tensiune de disociere* a oxidului (p_{MeO}).

Sensul reacției de oxidare depinde de mărimea presiunii parțiale a oxigenului și a tensiunii de disociere a oxidului metalic la temperatura dată. Se disting trei cazuri:

- presiunea parțială a oxigenului (P_{O_2}) este mai mare decât tensiunea de disociere a oxidului (p_{MeO}); atunci oxidarea metalului este termodinamic posibilă, ($\Delta G < 0$);

- presiunea parțială a oxigenului (P_{O_2}) este mai mică decât tensiunea de disociere a oxidului (p_{MeO}); atunci echilibrul reacției se deplasează spre stânga, oxidul nu este stabil, deci metalul nu se oxidează ($\Delta G > 0$);

- la echilibru cele două presiuni sunt egale, ($\Delta G = 0$);

$$P_{O_2} = p_{MeO}$$

Entalpia liberă a reacției este:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln k_p$$

Potențialul de oxigen al unui oxid se stabilește pe baza reacției de formare sau disociere în raport cu un mol de oxigen. Pentru un metal bivalent, potențialul de oxigen se stabilește astfel;

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{MeO}^2}{a_{Me}^2 \cdot p_{O_2}} ;$$

$$p_{O_2(MeO)} = RT \ln p_{O_2} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{MeO}^2}{a_{Me}^2} ,$$

în care :

ΔG^0 este entalpia liberă standard de formare a oxidului în raport cu un mol de oxigen.

În cazul în care oxidul MeO sau metalul Me suferă transformări de fază sau se dizolvă în alte elemente, potențialul de oxigen se corectează cu entalpiile libere corespunzătoare acestor transformări $\sum (\Delta G^0)_{transf}$.

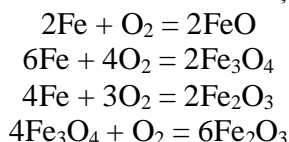
Tabelul 1. Tensiunile de disociere a câtorva oxizi metalici în funcție de temperatură

Temperatura [K]	Tensiunile de disociere (în atmosfere) a oxizilor după reacțiile:				
	$2FeO \rightleftharpoons 2Fe + O_2$	$Cu_2O \rightleftharpoons Cu + 1/2O_2$	$2ZnO \rightleftharpoons 2Zn + O_2$	$2Ag_2O \rightleftharpoons 4Ag + O_2$	
300					$8,4 \times 10^{-5}$
400					$6,9 \times 10^{-1}$
500		$0,56 \times 10^{-30}$	$1,3 \times 10^{-68}$		$24,9 \times 10$
600	$5,1 \times 10^{-24}$	$8,0 \times 10^{-24}$	$4,6 \times 10^{-56}$		360,0
800	$9,1 \times 10^{-20}$	$3,7 \times 10^{-16}$	$2,4 \times 10^{-40}$		
1200	$1,6 \times 10^{-19}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-24}$		
1600	$2,8 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-16}$		
2000	$1,6 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-1}$	$9,5 \times 10^{-12}$		

Pentru calculul tensiunii de disociere (p_{O_2}) se poate utiliza relația:

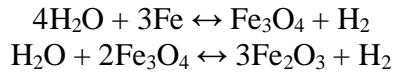
$$\lg p_{O_2} = - \frac{\Delta H_{oT}}{19,144 \cdot T} + \frac{\Delta S_{oT}}{19,144}$$

În cazul oțelurilor pot avea loc următoarele reacții chimice între fier și oxigen:



Intensitatea procesului de oxidare depinde în mare măsură de temperatura la care se desfășoară procesul.

Acțiune oxidantă asupra fierului o pot exercita și vaporii de apă. În acest caz la temperaturi sub 570°C au loc reacțiile:



La temperaturii peste 570°C au loc reacțiile:

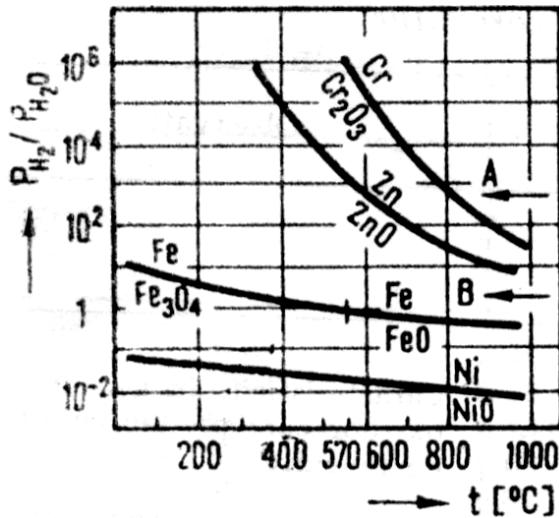
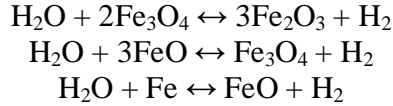


Figura 1. Oxidarea metalelor în atmosferă de (H₂ + H₂O).

Se observă că la temperaturi sub 570°C în contact direct cu Fe se obține oxidul fero-feric (Fe₃O₄), iar la temperaturi de peste 570°C se obține oxidul feros (FeO) numit wustită.

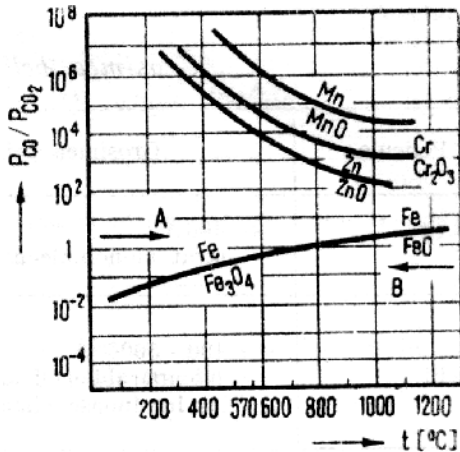
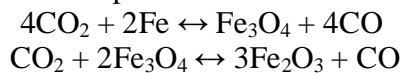
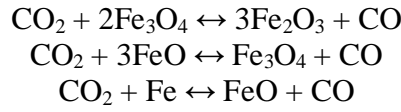


Figura 2. Oxidarea metalelor în atmosferă de (CO + CO₂).

Acțiunea oxidantă asupra fierului poate exercita și dioxidul de carbon. La temperaturi sub 570°C au loc reacțiile:



La temperaturii peste 570°C au loc reacțiile:



Etapa inițială a oxidării este un proces pur chimic. Etapele următoare ale oxidării sunt procese termochimice complexe, care nu constă numai din combinarea chimică dintre oxigen și metal, ci și din difuzia atomilor de oxigen la suprafața metalului(Figura 3.).

În pelicula de oxizi conținutul de oxigen variază brusc la limita de trecere de la un strat la altul. În interiorul aceluiași strat conținutul variază puțin, fiind aproape de valoarea calculată corespunzător compoziției stoichiometrice. La limita de trecere dintre straturi există posibilitatea formării unei zone de amestec sau de soluții solide de oxizi limitrofi așa cum se prezintă în diagrama de echilibru din Figura 4.

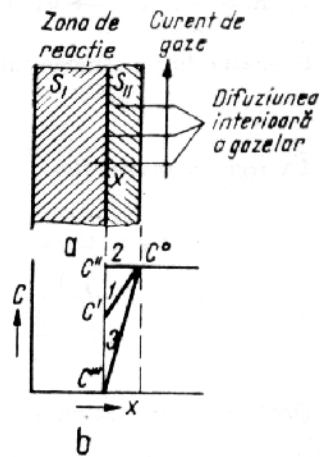


Figura 3. Schema unui proces de formare a oxidului alcătuit din două etape: a- chimică; b-difuzie.

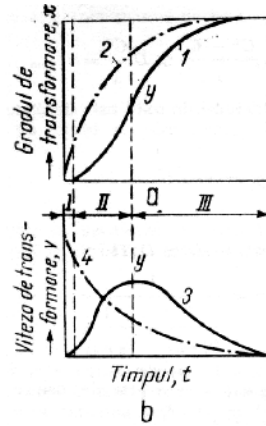


Figura 4. Cinetica reacțiilor topochemice: a- variația gradului de transformare în funcție de timp; b- variația vitezei de transformare în funcție de timp.

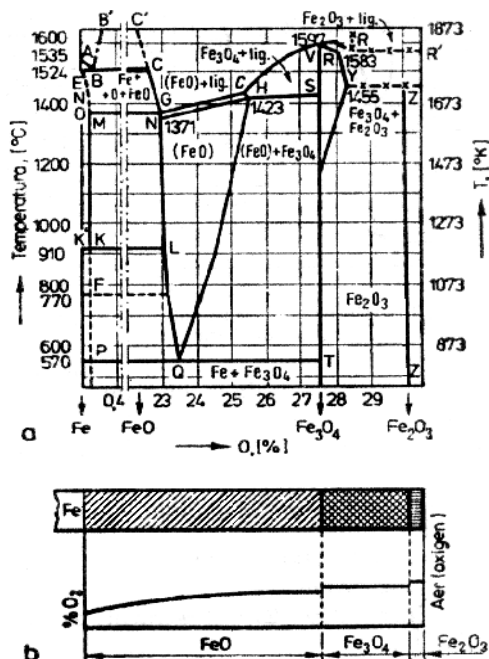
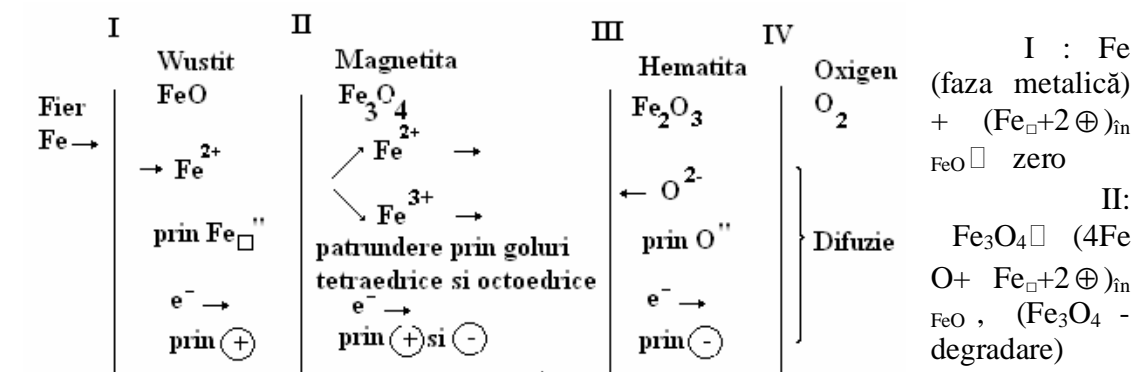


Figura 5. Diagrama de stare a sistemului Fe – O (a) și schema straturilor de oxizi de fier (b).

Creșterea grosimii stratului de oxid pe suprafața fierului are loc conform schemei prezentate în Figura 5.



din ionii de Fe²⁺ care ajung în faza FeO și ionii Fe³⁺(≡⊕) care iau naștere la granița fazei FeO/Fe₃O₄ trec în faza de magnetită:

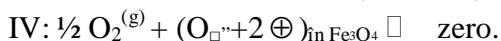
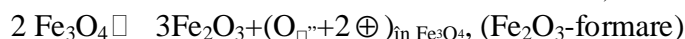
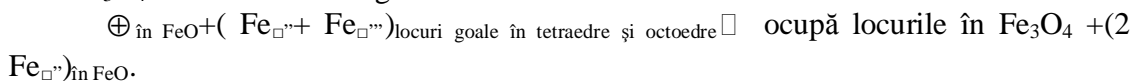


Figura 6. Reprezentarea schematică a difuziei și reacțiilor în timpul oxidării fierului în oxigen.

L1. STUDIUL FORMĂRII ȘI DISOCIERII OXIZILOR

1. Scopul

- însușirea principalelor aspecte fizico-chimice ale oxidării ce au loc la încălzirea și menținerea metalelor la diferite temperaturi în vederea procesării lor;
- determinarea pe cale experimentală a presiunii parțiale de echilibru a oxigenului (p_{O_2}) la diferite temperaturi;
- calculul coeficienților ecuației $\lg K_p = \frac{A}{T} + B$;
- determinarea pe baza datelor experimentale a valorii medii a efectului termic al reacției, ΔH^0 și a variației entropiei în stare standard, ΔS^0 ;
- stabilirea expresiei variației entalpiei libere standard ΔG^0 cu temperatura ($\Delta G^0 = a + bT$).

2. Considerații generale

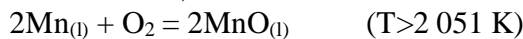
Manganul poate forma cu oxigenul următorii compuși: MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 . Afinitatea manganului pentru oxigen în funcție de temperatură se poate determina pe baza ecuațiilor:



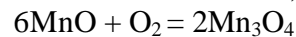
$$\Delta G^0 = -769\,700 + 145,2T$$



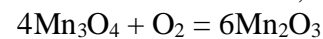
$$\Delta G^0 = -798\,590 + 164,2T$$



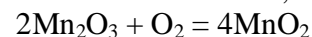
$$\Delta G^0 = -678\,880 + 105,9T$$



$$\Delta G^0 = -544\,950 + 198,2T$$



$$\Delta G^0 = -135\,110 + 98,4T$$



$$\Delta G^0 = -87\,020 + 105,5T$$

Oxizii superiori ai manganului Mn_2O_3 , MnO_2 sunt caracterizați prin tensiuni mari de disociere:

$$\lg(p_{O_2})_{Mn_2O_3} = \frac{-7054}{T} + 5,14;$$

$$\lg(p_{O_2})_{MnO_2} = \frac{-4543}{T} + 5,52.$$

3. Aparatură și materiale

Pentru studiul reacției de formare-disociere a oxizilor se vor folosi oxizi superiori ai metalelor cu tensiuni mari de disociere precum: MnO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O etc. Presiunea oxigenului care rezultă ca urmare a disocierii oxidului, se măsoară cu ajutorul unui manometru cu mercur, unit cu spațiul de reacție.

Schema instalației de laborator este prezentată în Figura L1.1. Într-un tub de cuarț (2), închis etanș, se găsește nacela (4) cu proba de oxid. Tubul de cuarț este pus în

legătură prin intermediul unui robinet de vid cu trei căi (5) cu o pompă de vid (1) și cu manometru cu mercur (6).

Spațiul de reacție se introduce într-un cuptor electric cu rezistență (3) a cărei temperatură se reglează cu ajutorul unui autotransformator și se măsoară cu un termocuplu conectat la milivoltmetru (7).

4. Modul de lucru

Se pregătesc 2-3 probe de oxid (MnO_2), avându-se în vedere să aibă aceeași granulație (0,4-0,8 mm) și aceeași cantitate în fiecare probă. Înainte de a cupla cuptorul la rețea, se verifică legăturile electrice iar cursorul transformatorului trebuie să fie în poziție de minim. Se introduce nacela cu proba de oxid în spațiul de reacție după care se etanșează tubul de cuarț cu ajutorul dopului de legătură între spațiul de reacție și manometrul cu mercur.

Cu ajutorul pompei de vid, se creează o rarefiere a aerului în spațiul de reacție, rarefiere indicată de manometrul cu mercur prin coborârea brațului drept al manometrului la $p = 400-450$ mm Hg, după care cu ajutorul robinetului cu trei căi (5) se întrerupe legătura cu pompa de vid prin schimbarea poziției robinetului.

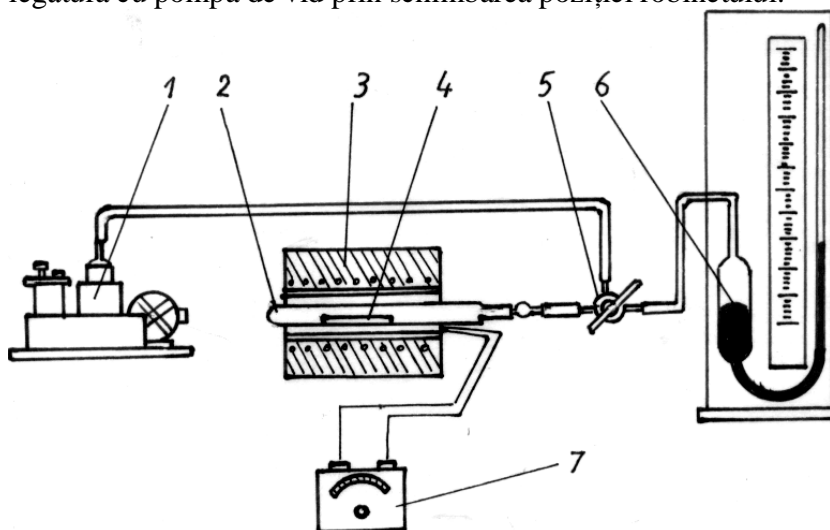


Figura L 1.1. Schema instalației pentru studiul formării și disocierii oxizilor: 1-pompă de vid; 2- tub de cuarț; 3-cuptor electric cu rezistență; 4- nacela cu proba de oxid; 5- robinet cu trei căi; 6- manometru cu mercur; 7- aparat pentru măsurarea temperaturii.

Se reglează temperatura în spațiul de reacție cu ajutorul autotransformatorului

, crescându-se treptat. În continuare se măsoară presiunea oxigenului rezultat din disocierea oxidului din 50 în 50°C până la temperatura de 700°C și se urmărește coloana de mercur să nu ajungă la extremitatea de sus a tubului manometric. Deoarece presiunea oxigenului la o anumită temperatură nu se stabilește deodată, temperatura respectivă trebuie menținută constantă cu ajutorul autotransformatorului până la stoparea oscilațiilor de presiune și apoi se face citirea definitivă a presiunii oxigenului.

După experimentări se face cu atenție legătura dintre spațiul de reacție și atmosferă. Se evită trecerea bruscă de la rarefiere la presiunea atmosferică, deoarece circulația rapidă a mercurului în manometru poate duce la spargerea acestuia.

5. Rezultatele experimentale și interpretarea lor

a) Rezultatele obținute pentru tensiunea de disociere (p_{O_2}) în funcție de temperatură se vor trece într-un tabel de forma:

Tabelul L 1.1. Date experimentale

Temperatura T, [°C]	Presiunea oxigenului p_{O_2} , [mm Hg]	$\frac{1}{T}$	$\lg p_{O_2}$
250			
300			
....			
700			

b) Se va trasa diagrama de dependență $\lg p_{O_2} = f(T)$;

c) Se va trasa diagrama de dependență $\lg p_{O_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ și din ecuația $\lg K_p = \frac{A}{T} + B$ se vor calcula coeficienții A și B, unde A este panta dreptei ce rezultă la trasarea diagramei și B intersecția cu ordonata;

d) Calculul variației entalpiei standard ΔH^0 și al variației entropiei standard ΔS^0 folosind relația:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{4,476} + \frac{\Delta S^0}{4,576} \text{ sau } A = -\frac{\Delta H^0}{4,476} \text{ și } B = \frac{\Delta S^0}{4,576} :$$

e) Variația energiei libere standart ΔG^0 se poate calcula cu relația: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$. De asemenea se pot calcula coeficienții a și b din relația: $\Delta G^0 = a + bT$.

L2. OXIDAREA FIERULUI ÎN ATMOSFERĂ DE DIOXID DE CARBON

1. Considerații teoretice

Acțiunea oxidantă a mediului de încălzire în care se procesează fierul și aliajele feroase duce la însemnate pierderi de metal sub formă de oxizi. Cunoscând influența mediului de încălzire asupra proceselor fizico-chimice ce au loc între acesta și metalele supuse încălzirii la diferite temperaturi, se pot lua măsuri de înlăturare a efectelor nedorite.

Oxizii fierului ce se pot forma într-un mediu de încălzire oxidant sunt: Fe_2O_3 (oxidul feros), Fe_3O_4 (oxidul fero-feric) și FeO (oxidul feros).

Caracteristicile lor sunt date în Tabelul L2.1.

Tabelul L2.1. Caracteristicile oxizilor de fier

Denumirea oxidului și formula chimică	Compoziția				Căldura de formare din elemente	
	% atomice		% masice		Reacția	ΔH_{298}^0 , J/mol
	Fe	O	Fe	O		
Fe_2O_3 (oxidul feros),	40,0	60,0	69,94	30,06	$4/3\text{Fe} + \text{O}_2 = 2/3\text{Fe}_2\text{O}_3$	-544 867
Fe_3O_4 (oxidul fero-feric)	42,8	57,2	72,36	27,64	$3/2\text{Fe} + \text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-557 917
FeO (oxidul feros)	50,0	50,0	77,72	22,28	$2\text{Fe} + \text{O}_2 = \text{FeO}$	540 121

Oxidul superior Fe_2O_3 prezintă trei modificații alotropice: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \gamma$ metastabil în condiții normale de temperatură și presiune; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ stabil în condiții normale și $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \delta$.

Oxidul feros FeO este stabil din punct de vedere termodinamic numai peste 843 K (570°C). Acest oxid nu are o compoziție stoichiometrică, ci se prezintă sub formă de soluție solidă de oxigen în FeO . De aceea numărul atomilor de oxigen este mai mare decât cel al atomilor de fier și soluția solidă formată are o structură afânată, cu goluri, iar parametrul ei scade pe măsură ce crește conținutul de oxigen. Această fază se poate scrie sub forma Fe_xO_y ($x/y < 1$) și se numește wüstită.

Stabilitatea termodinamică a oxizilor fierului în funcție de compoziția fazei gazoase și temperatură este prezentată în Figura L2.1.

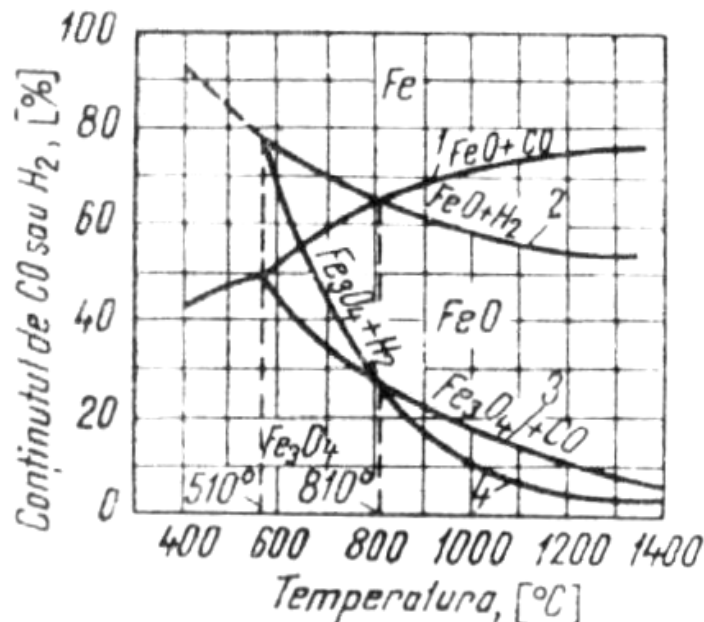
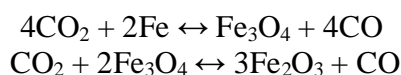
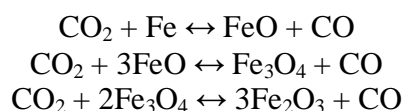


Figura L2.1. Stabilitatea oxizilor de fier în funcție de temperatură și compoziția fazei gazoase

Acțiunea oxidantă asupra fierului poate exercita și dioxidul de carbon. La temperaturi sub 570°C au loc reacțiile:



La temperaturii peste 570°C au loc reacțiile:



Etapa inițială a oxidării este un proces pur chimic. Etapele următoare ale oxidării sunt procese termochimice complexe, care nu constă numai din combinarea chimică dintre dioxid de carbon și fier, ci și din difuzia atomilor de oxigen la suprafața metalului.

Starea de echilibru pentru fiecare reacție va fi caracterizată de valoarea constantei de echilibru:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$$

Compoziția fazei gazoase care se găsește în echilibru cu oxidul de fier variază cu temperatura (Figura L2.1). Fiecărei temperaturi îi corespunde un anumit raport între presiunea parțială a oxidului, acest raport fiind diferit pentru diferitele stadii ale procesului de oxidare.

2. Scopul lucrării

- a) determinarea experimentală a compoziției fazei gazoase obținute la oxidarea fierului.
- b) determinarea compoziției oxidului obținut după datele fazei gazoase și după diagrama de echilibru a oxizilor de fier cu oxizii de carbon.

3. Principiul metodei și aparatura

Instalația experimentală pentru efectuarea lucrării este prezentată în Figura L2.2 și constă din tubul de reacție 1 cu așchii de oțel moale, biureta 2 cu pipeta de absorbție 3 și robinetul cu trei căi 4, care permite introducerea gazului în biureta 2 și evacuarea lui prin vasul de spălare 9.

Încălzirea tubului de reacție se face cu ajutorul cuptorului 5 cuplat la rețea prin transformatorul 6. Temperatura se măsoară cu un termocuplu prevăzut cu un milivoltmetru 7, gradat în grade Celsius.

Prin stratul de așchii de oțel moale (fier pur tehnic, oțel ARMCO, fier proaspăt redus, fier electrolitic) se trece un curent de gaz CO_2 cu o viteză mică. Variația compoziției fazei gazoase ($\%\text{CO}_2$ și $\%\text{CO}$) în urma reacțiilor de oxidare a fierului se determină prin analiza acesteia.

Datele obținute permit să se asocieze procesul de oxidare și echilibrul a fierului la diferite temperaturi și în anumite compoziții ale fazei gazoase. Date mai exacte despre faza gazoasă la echilibru, se pot obține repetând experiența la viteze din ce în ce mai mici a curentului de CO_2 și extrapolând pentru viteza zero, adică pentru o atmosferă în tubul de reacție imobilă.

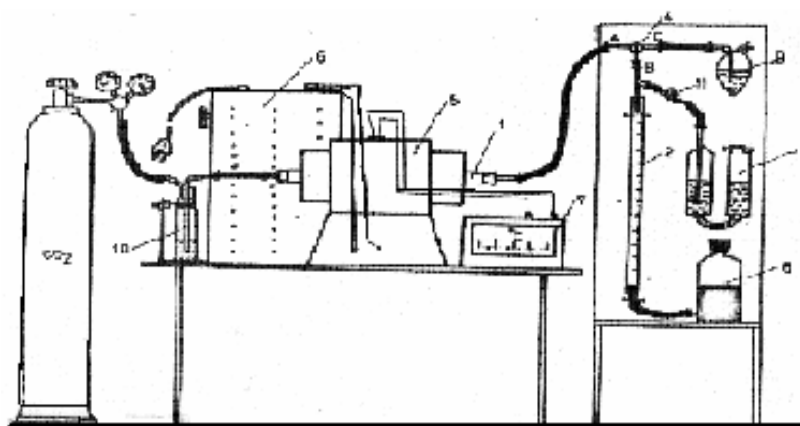


Figura L2.2. Instalație de laborator pentru studiul oxidării Fe în atmosferă de CO_2 : 1- tub de reacție; 2- biuretă; 3- pipetă de absorbție; 4- robinet cu trei căi; 5- cuptor cu rezistență electrică; 6- autotransformator; 7- milivoltmetru; 8- vas de nivel; 9- vas de spălarea ieșirea în atmosferă; 10- vas de spălarea a CO_2 .

4. Modul de lucru

Cu ajutorul robinetului 4 biureta 2 se pune în legătură cu atmosfera și apoi se umple, până la semnul superior cu o soluție de clorură de sodiu din vasul de nivel 8. Se schimbă poziția robinetului cu trei căi 4 astfel ca tubul de reacție 1 să comunice cu vasul de spălarea 9 de la ieșirea gazului în atmosferă.

Se evacuează aerul din instalație, introducând CO_2 timp de 10 minute după care se oprește intrarea dioxidului de carbon, se cuplează cuptorul și se ridică temperatura la 800°C . Această temperatură se menține constantă tot timpul experienței cu ajutorul autotransformatorului 6.

La atingerea temperaturii date în sistem, se introduce CO_2 și cu ajutorul robinetului de la manometrul tubului cu CO_2 , se reglează viteza gazului, astfel încât în vasul de spălarea 10 dinaintea tubului de reacție să treacă aproximativ câte o bulă de gaz într-o secundă.

După 20 de minute, prin intermediul robinetului 4 biureta se pune în legătură cu tubul de reacție și foarte încet se introduce în biuretă o cantitate oarecare de amestec

gazos (CO_2+CO), care se îndepărtează apoi în atmosferă cu ajutorul vasului de nivel 8. Se repetă această operație de câteva ori, apoi se pune din biuretă o probă de amestec gazos de 25 cm^3 , după care robinetul 4 este adus în poziția în care tubul de reacție comunică cu atmosfera.

Analiza amestecului gazos se efectuează adsorbind CO_2 în soluția de hidroxid de sodiu sau de potasiu din pipeta de absorbție 3. În acest scop se deschide robinetul 4 spre pipeta de absorbție și cu ajutorul vasului de nivel 8 se trece de câteva ori proba de amestec gazos (CO_2+CO), din biuretă în pipetă și invers. Când volumul de gaz rămâne constant, se măsoară și se consideră că este format din CO.

Analiza se repetă de câteva ori, luând probe noi de gaz.

5. Conținutul referatului

- a) principiul metodei, descrierea modului de lucru și aparatului cu schema instalației;
- b) rezultatele obținute.

L3. STUDIUL REACȚIEI DE OXIDARE A CARBONULUI ÎN ATMOSFERĂ DE DIOXID DE CARBON

1. Baza teoretică a lucrării

Gazificarea carbonului solid are o deosebită importanță în arderea combustibilului în strat (în cazul furnalelor, cubilourilor) și la obținerea gazului de gazogen.

Procesul de oxidare a carbonului în atmosferă de dioxid de carbon are la bază reacția Bell-Boudouard:



$$\Delta G_T^0 = 170829 - 174,598 T$$

a cărei constantă de echilibru este:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

Regula fazelor arată că sistemul are două grade de libertate:

$$v = c + 2 - f = 2 + 2 - 2$$

Sistemul este bivariant și prin urmare dacă se cunosc doi dintre factorii ce caracterizează starea sistemului (de exemplu T și P) ceilalți doi (presiunile parțiale P_{CO_2} și P_{CO}) se determină cu ajutorul relațiilor:

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

$$P = P_{CO_2} + P_{CO}$$

Dacă într-o stare oarecare de echilibru în amestecul gazos de CO și CO₂ se cunoaște procentul de CO atunci procentul de CO₂ este 100 - % CO, deoarece întregul volum este 100%.

Presiunile parțiale P_{CO_2} și P_{CO} se pot exprima cu relațiile :

$$P_{CO} = \frac{\%CO}{100} P$$

$$P_{CO_2} = \frac{\%CO_2}{100} P = \frac{100 - \%CO}{100} P$$

Constanta de echilibru a reacției Bell-Boudouard pentru % CO cunoscut are valoarea :

$$K_p = \frac{(\%CO)^2}{100(100 - \%CO)} P$$

Cunoscând presiunile parțiale ale ambelor gaze (CO și CO₂) și constante de echilibru K_p se poate calcula compoziția amestecului gazos de echilibru.

Reacția de formare a CO decurge cu creșterea numărului de moli gazoși în sistem și conform principiului lui Le Chatelier, creșterea presiunii deplasează echilibrul reacției spre stânga, în sensul disocierii CO.

În diagrama din Figura L3.1 se reprezintă condițiile de echilibru ale reacției Bell-Boudouard în funcție de temperatură și presiune:

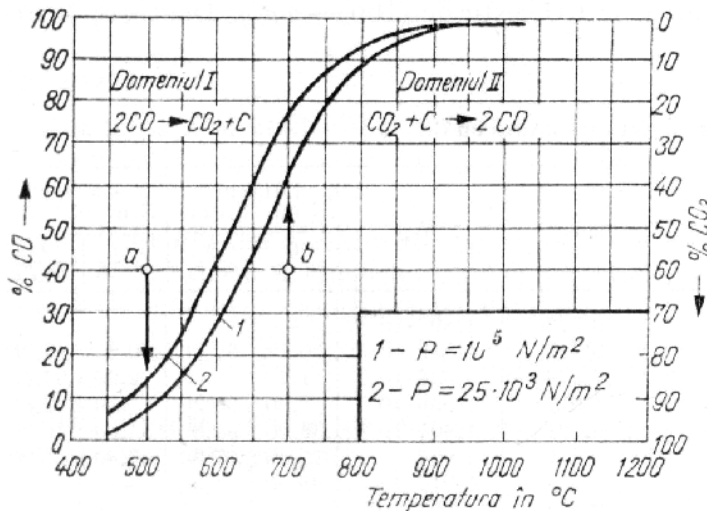


Figura reacției

L3.1. Variația echilibrului Bell – Boudouard cu

temperatura și presiunea

La temperaturi mai mari decât 1100 °C, în prezența carbonului solid toată cantitatea de CO₂ se transformă în CO, iar la temperaturi joase (sub 400 °C) în sistem se găsește practic numai CO₂ și C solid.

Izobara de echilibru corespunzătoare presiunii de 10⁵ N/m² împarte câmpul diagramei în două domenii (I și II).

Dacă amestecul de gaze are temperatura și compoziția corespunzătoare punctului *a* (domeniul I) în faza gazoasă există mai mult CO decât ar corespunde condițiilor de echilibru.

Din această cauză, o parte din CO se descompune:



până ce compoziția gazului corespunde stării de pe curba Bell-Boudouard.

Dacă amestecul de gaze are temperatura și compoziția corespunzătoare punctului *b* (domeniul II) în faza gazoasă există mai puțin CO decât cel corespunzător stării de echilibru și ca urmare o parte din CO₂ din amestecul de gaze reacționează cu carbonul solid rezultând CO până în momentul în care compoziția gazului ajunge la valoarea dată de punctul de intersecție dintre curba Bell-Boudouard și linia de ordonatei ce trece prin punctul *b*.

Studiile cinetice asupra sistemului C – CO₂ au condus la următoarea relație care exprimă viteza de consumare a CO₂:

$$V_{CO_2} = -\frac{dP_{CO_2}}{dt} = KP^n_{CO_2},$$

unde: K – constanta vitezei de reacție; n – ordinul reacției

Constanta vitezei de reacție crește exponențial cu temperatura:

$$K = K_0 e^{-E/RT},$$

unde: E – energia de activare a procesului, J/mol CO_2 ; R – constanta universală a gazelor ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$).

Viteza și energia de activare a procesului depinde de structura suprafeței carbonului și acțiunea catalitică a impurităților.

Reacția carbonului cu dioxidul de carbon constă din trei etape care se pot desfășura în regim de difuzie, intermediar sau cinetic în funcție de etapa cea mai lentă.

2. Scopul lucrării

1. Determinarea compoziției fazei gazoase de echilibru la diferite temperaturi, calculul constantei de echilibru și compararea cu datele din literatură.

2. Calculul capacității de reacție a cocsului.

3. Reprezentarea grafică a rezultatelor obținute în coordonatele $\log K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

3. Instalația de laborator

Schema instalației de laborator este prezentată în Figura L3.2.

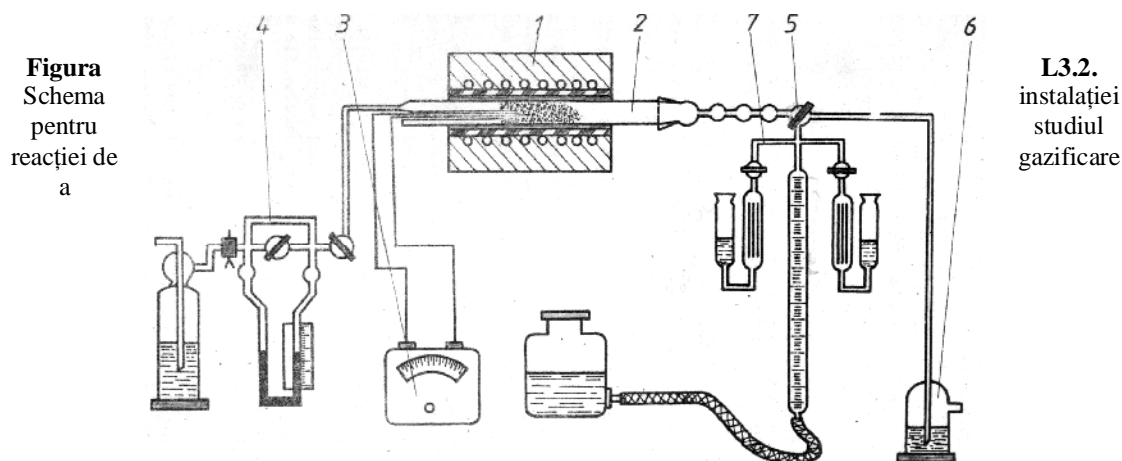


Figura
Schema
pentru
reacției de
a

L3.2.
instalației
studiul
gazificare

carbonului: 1- cuptor electric cu rezistență; 2- tub de reacție; 3- termocuplu; 4- reometru; 5- robinet cu trei căi; 6- vas de spălare; 7- biuretă cu analizor lichid de gaze.

Tubul de reacție din cuarț 2, se încălzește în cuptorul electric cu rezistență 1. Pentru măsurarea temperaturii se utilizează termocuplul 3, a cărui sudură caldă se introduce în tubul de reacție.

Reometrul 4 dă posibilitatea determinării vitezei de trecere a dioxidului de carbon și a menținerii acesteia constantă la o valoare bine determinată.

Robinetul cu trei căi 5, permite trecerea amestecului gazos spre biurete cu analizorul lichid de gaze 7, sau spre vasul de spălare 6, când are loc eliminarea lor din sistem. Proba de gaz cu volum dat, se trece la început din biuretă în vasul absorbant care conține o soluție alcalină (KOH sau NaOH) pentru absorbirea dioxidului de carbon. În cazul în care faza gazoasă constă numai din CO_2 și CO pentru analiza sa se determină numai cantitatea de CO_2 absorbit.

Deoarece dioxidul de carbon se dizolvă într-o oarecare proporție în apă, vasul de nivel conține o soluție de clorură de sodiu, în care dizolvarea gazelor este neînsemnată.

4. Modul de lucru

Se fixează poziția robinetului 5 astfel încât tubul de reacție să comunice cu vasul de spălare 6 și se introduce cu o viteză redusă dioxidul de carbon, timp de 10 ... 15 minute, eliminând astfel aerul din instalație.

Se cuplează cuptorul la rețea și se încălzește tubul de reacție până la temperatura de lucru, care apoi se menține constantă în timpul experimentului.

La anumite intervale de timp (10 – 15 minute) se iau probe de gaz pentru analiză; în acest scop prin intermediul robinetului 5, biureta se pune în legătură cu tubul de reacție și foarte încet se introduce în biuretă o cantitate de gaz, care se îndepărtează în atmosferă cu ajutorul vasului de nivel.

Se repetă operația de câteva ori, apoi se ia în biuretă o probă de 25 cm³ amestec gazos, după care robinetul 5 este adus în poziția în care tubul de reacție comunică cu atmosfera.

Pe baza micșorării volumului, în urma absorbției gazului în soluția alcalină și apoi în soluția amoniacală se determină astfel conținutul de dioxid de carbon și respectiv de monoxid de carbon din amestecul gazos. Dacă în urma barbotării mai rămâne o anumită cantitate de gaz, aceasta reprezintă azotul care se scade din volumul total al probei de gaz.

Analiza se repetă de două – trei ori, luând probe noi de gaz. Cele mai bune rezultate se obțin la o viteză mică de trecere a gazului prin spațiul de reacție.

Concentrațiile de CO și CO₂ se determină cu ajutorul relațiilor:

$$\%CO_2 = \frac{100(V_1 - V_{CO})}{V_1}$$

$$V_1 - V_{CO_2} = V_2$$

$$\%CO = \frac{100(V_2 - V_{CO_2})}{V_1},$$

în care: V_1 – volumul inițial de gaz, cm³; V_{CO_2} – volumul de CO₂ din volumul inițial de gaz, cm³; V_{CO} – volumul de CO din gaz, cm³; ($V_1 - V_{CO_2} = V_2$) – volumul de gaz rămas după absorbția CO₂, cm³.

Temperaturi de lucru: 800,900,1000 și 1100 K.

Se va determina compoziția fazei gazoase de echilibru, constanta de echilibru pentru fiecare temperatură și se va completa în Tabelul L3.1.

Tabelul L3.1. Valori experimentale obținute

Nr. Crt.	Temp. (K)	ΔG_T^0 (J)	Compoziția fazei gazoase la 1 atm		K_p	log K_p	Concluzii
			% CO ₂	% CO			
1.	800						
2.	900						
3.	1000						
4.	1100						

Pe baza datelor din tabelul de mai sus se va trasa și diagrama

$\log K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ și se va calcula capacitatea de reacție a carbonului folosit cu relația:

$$C_r = \frac{CO}{CO_2 + \frac{1}{2}CO} \cdot 100\%$$

5. Aplicațiile lucrării

Reacția Bell-Boudouard are un rol important în desfășurarea proceselor de reducere a oxizilor.

La temperaturi scăzute și în absența catalizatorilor viteza reacției $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ este foarte mică.

Dacă temperatura este ridicată (1000 – 1200 K) concentrația oxidului de carbon crește foarte mult asigurând o atmosferă puternic reducătoare necesară reducerii oxizilor.

6. Lucrări în perspectivă

Cinetica reacțiilor de ardere a carbonului.

7. Întrebări din lucrare

- Cum influențează temperatura și presiunea compoziția fazei gazoase?
- În ce soluții se absoarbe CO₂ și CO din gazele rezultate la gazificarea carbonului și cum se realizează acest lucru?
- Cum se calculează capacitatea de reacție a carbonului?

L4. OXIDAREA SULFURILOR

1. Considerații generale

În metalurgia modernă obținerea metalelor neferoase Pb, Zn, Cu, Ni etc, nu este posibilă fără o prăjire preliminară, în prezența oxigenului din aer a minereurilor sau concentratelor sulfuroase.

Procesul de oxidare al sulfurilor este foarte complex, desfășurarea sa fiind condiționată de numeroși factori: natura sulfurilor, temperatură, viteza și compoziția gazelor din cuptor, dimensiunea grăunților minerali etc.

Începutul procesului de prăjire este condiționat de temperatura de aprindere a sulfurii principale, adică de temperatura la care sulfura se oxidează atât de intens, încât căldura degajată prin reacție este suficientă pentru propagarea spontană a procesului în toată masa materialului. Cu cât numărul de molecule active (n_A) susceptibile de a reacționa chimic este mai mare, temperatura de aprindere a sulfurii este mai mică, corespunzător ecuației Maxwell-Boltzmann:

$$n_A = N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

unde : N = numărul total de molecule; E_a = energia de activare.

Între mărimea suprafeței specifice și temperatura de aprindere a unei sulfuri se află o dependență dată de relația:

$$t_2 = t_1 - K \cdot \Delta S,$$

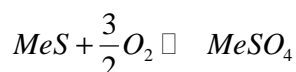
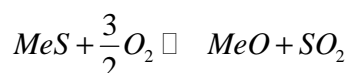
unde : t_1 și t_2 sunt temperaturile de aprindere corespunzătoare suprafețelor specifice S_1 și S_2 ; ΔS - variația suprafeței specifice; K - coeficient ce depinde de natura sulfurii.

În Tabelul L4.1. sunt date temperaturile de aprindere ale unor sulfuri funcție de granulația materialului. Sulfurile superioare au temperaturile de aprindere mai joase decât cele inferioare.

Tabelul L4.1. Temperaturile de aprindere ale unor sulfuri în funcție de granulație

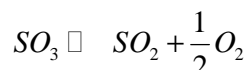
Granulația (mm)	Calcopirită CuFeS ₂	Pirită FeS ₂	Pirotină FeS	Sfalerit	Galenă PbS
0,0 – 0,05	280	290	330	554	505
0,05 – 0,075	335	345	419	605	697
0,075 – 0,10	357	405	444	623	710
0,10 – 0,15	364	422	460	637	720
0,15 – 0,20	375	423	465	644	730
0,20 – 0,30	380	424	471	646	730
0,30 – 0,50	385	426	475	646	733
0,50 – 1,0	395	426	480	646	740
1,0 – 2,0	401	428	482	646	750

Concentratele sulfuroase se supun prăjirii cu scopul de a îndepărta parțial sau total sulful și alte elemente ușor volatile și pentru trecerea metalelor sub formă de oxizi sau sulfuri.



Produsul gazos al prăjirii conține în afară de SO₂ și H₂ și o mare cantitate de O₂, deoarece procesul se realizează cu exces de aer.

În funcție de condițiile existente în agregatul metalurgic, are loc reacția:



Această reacție poate decurge într-un sens sau altul. Conform principiului lui Le Chatelier-Braun, odată cu creșterea temperaturii, reacția se desfășoară cu precădere de la stânga spre dreapta cu formarea de SO₂.

Dacă presiunea parțială a SO₃ din gazele din cuptor este mai mică decât tensiunea de disociere a sulfatului

$$P_{SO_2} \cdot \sqrt{K_p \cdot P_{O_2}} < \frac{1}{P_{SO_3}},$$

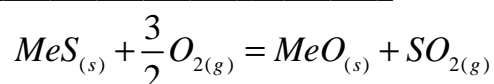
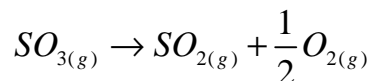
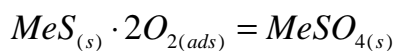
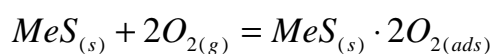
se va forma oxidul (prăjire oxidantă). Anhidrida sulfurică la presiunea atmosferică, în domeniul de temperatură 550 – 650⁰C, disociază vizibil (Tabelul L4.2).

Tabelul L4.2. Compoziția de echilibru a reacției $2SO_3 \square 2SO_2 + O_2$, $K_p = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}^2}$

T (K)	K _p	Compoziția de echilibru a fazei gazoase (% volumice) la p = 1 atm
---------	----------------	---

		SO ₂	O ₂	SO ₃
790	6,10·10 ⁻⁴	10	5	85
865	8,10·10 ⁻³	20	10	70
930	4,45·10 ⁻²	30	15	55
985	0,20	40	20	40
1060	1,00	50	25	25
1190	10,80	60	25	10

Mecanismul oxidării sulfurilor poate fi evidențiat pe baza teoriei adsorbției autocatalitice, deoarece reacțiile de oxidare care au loc în timpul procesului sunt reacții topochimice:



Conform acestei teorii, oxidarea sulfurilor presupune realizarea următoarelor etape succesive:

- adsorbția oxigenului pe suprafața particulelor de sulfuri, oxigenul adsorbit devine mai activ deoarece în contact cu suprafața tare a corpului solid moleculele de oxigen se deformează sau se disociază în atomi;

- deplasarea ionilor de sulf către moleculele de oxigen adsorbite, formându-se complecși instabili (MeSO, MeSO₂) care în anumite condiții se descompun;

- formarea anionului complex SO₄²⁻ sau a rețelei sulfatului;

- descompunerea ionului SO₄²⁻ și formarea rețelei oxidului.

Reacția de oxidare a unei sulfuri este însoțită de rearanjarea rețelei cristaline a sulfurii și se localizează pe suprafața de separare a celor două faze cristaline – sulfura metalului și produsul solid al reacției (oxidul sau sulfatul metalului).

Viteza procesului de oxidare a sulfurilor este determinată de condițiile de difuziune a gazelor prin pelicula produselor solide de reacție, de temperatură, de natura și caracteristicile structurale ale grăunților minerali și de alți factori.

Dependența vitezelor de oxidare a sulfurilor în funcție de timp și valorile energiei

de activare E_a calculate pe baza relației lui Arrhenius $K_E = K_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ dovedesc că mecanismul procesului de oxidare a sulfurilor se poate aplica pe baza teoriei adsorbției autocatalitice.

Procesul de oxidare se caracterizează printr-o creștere a vitezei de reacție până la o anumită valoare maximă, după care, o dată cu scăderea concentrațiilor produselor inițiale, viteza începe să se micșoreze, tinzând spre zero. Creșterea vitezei de oxidare

până la valoarea maximă (creștere specifică proceselor autocatalitice) se realizează paralel cu dezvoltarea suprafeței de reacție iar scăderea vitezei de reacție are loc ca urmare a consumării întregii cantități de sulfură.

La temperaturi joase, oxidarea sulfurii (până la aprindere) decurge în regim cinetic deoarece temperatura de aprindere nu depinde de viteza curentului de aer.

Practic peste 700 – 750 °C, reacția de oxidare a sulfurii se desfășoară cu formarea MeO și a SO₂, procesul având loc în regim de difuzie și decurge după o reacție de ordinul întâi:

$$K_v = \frac{1}{t} \ln \frac{G_0^S}{G_0^S - x},$$

unde: K_v = constanta vitezei de reacție; t = timpul; G_0^S = conținutul inițial de sulf din sulfură; x = scăderea conținutului de sulf în timpul t .

Constanta vitezei de reacție în funcție de temperatură, verifică satisfăcător ecuația lui Arrhenius:

$$\ln K_v = \frac{-Ea}{RT} + C$$

La temperaturi înalte, centrele active devin preponderente și viteza procesului de oxidare este determinată de viteza de difuzie.

$$v_{dif} = D \cdot S \cdot \frac{dC}{dn},$$

unde: D = coeficient de difuzie; S = suprafața prin care are loc difuzia; $\frac{dC}{dn}$ = gradientul concentrației.

În regim cinetic, oxidarea sulfurilor se caracterizează printr-o energie de activare de 35000 – 45000 cal/mol, în regim intermediar de 10000 – 25000 cal/mol și în regim de difuzie de 3000 – 8000 cal/mol.

La prăjirea sulfurilor principalul regim de oxidare este acela de difuzie, granița între regimul de difuzie și cel cinetic fiind 650–800°C.

Când vitezele procesului cinetic și de difuzie au valori comparabile, procesul de oxidare a sulfurilor se desfășoară în regim intermediar, la care:

$$v = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot KDC^{n+1}},$$

unde: v = viteza de oxidare în regim intermediar; K = constanta vitezei reacției chimice; D = coeficient de difuzie a gazelor; C = concentrația oxigenului în faza gazoasă la suprafața stratului de sulfură; n = ordinul reacției chimice.

Pentru pirită (FeS₂), în domeniul cinetic (450 – 500 °C), $E = 33000$ cal/mol; în domeniul difuziei (500 – 550 °C), $E = 3000$ cal/mol.

2. Scopul lucrării

Studiul cineticii reacțiilor de oxidare a sulfurilor și anume variația vitezei și a gradului de transformare în funcție de timp, precum și calculul energiei de activare E_a .

3. Aparatură, instalații și materiale

Pentru efectuarea lucrării sunt necesare următoarele:

- diferite tipuri de sulfuri (FeS_2 , ZnS , CuS , PbS , etc.);
- cuptoare de încălzire cu rezistență electrică;
- etuvă pentru uscare;
- termocuplu pentru măsurarea temperaturii de lucru;
- soluții de peroxid de hidrogen (apă oxigenată) H_2O_2 ;
- hidroxid de potasiu KOH ;
- clorură de calciu CaCl_2 ;
- hidroxid de sodiu 0,5 n pentru titrare;
- indicator metiloranj;
- trompă de apă.

Instalația de laborator folosită pentru efectuarea lucrării este redată în Figura L4.1.

4. Modul de lucru

Se cântărește 1 gram de sulfură de fier FeS_2 (pirită), de granulație cunoscută (0,2 ... 0,4 mm), uscată în prealabil în etuvă la 105 ... 110 $^{\circ}\text{C}$ și se introduce într-o nacelă de porțelan (1). Se prepară o soluție de peroxid de hidrogen (40 cm^3 H_2O_2 30% se adaugă în 360 cm^3 apă distilată) și se introduce în vasul de agitare (2) împreună cu 4 – 5 picături de metiloranj.

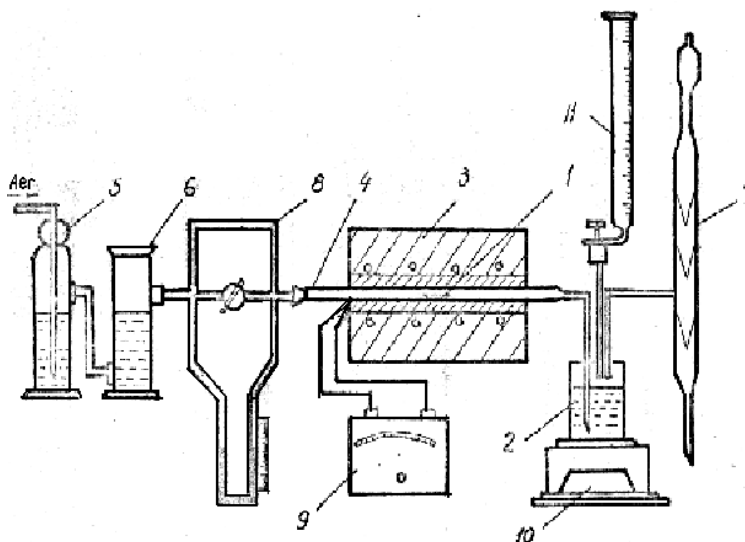
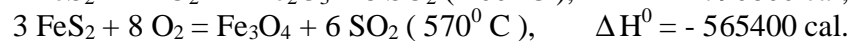
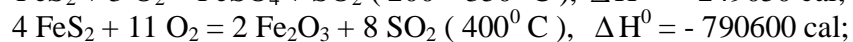
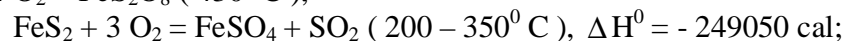


Figura L4.1. Instalație pentru studiul cineticii oxidării sulfurilor: 1 – nacelă de porțelan; 2 – vas de agitare; 3 – cuptor de încălzire; 4 – tub de reacție; 5 – vas cu KOH pentru absorbția CO_2 ; 6 – vas cu CaCl_2 pentru absorbția umidității; 7 – trompă de apă; 8 – fluometru; 9 – termocuplu; 10 – agitator magnetic; 11 – biuretă gradată.

Se cuplează cuptorul de încălzire (3) la rețea, la temperatura la care dorim să efectuăm experimentul (400 – 550 °C), se introduce nacela cu concentrat în tubul de reacție (4) în zona centrală a cuptorului. Se face legătura tubului de reacție cu vasul de purificare a aerului (5) cu soluția de KOH pentru absorbția dioxidului de carbon și vasul (6) cu CaCl₂ pentru absorbția umidității. Se pune în funcțiune trompa de apă (7) pentru asigurarea debitului de aer necesar prăjirii. Controlul constantei debitului de aer se face cu ajutorul fluometrului (8).

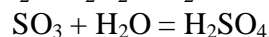
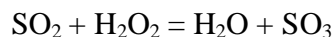
În timpul experimentului, temperatura se menține constantă.

Sulfura se oxidează cu oxigenul din aerul aspirat prin tubul de reacție conform reacțiilor:



Anhidrida sulfuroasă (SO₂), este oxidată de peroxidul de hidrogen la anhidridă sulfurică (SO₃), iar acestea prin dizolvare în apă formează acidul sulfuric (H₂SO₄).

Reacțiile care au loc, sunt următoarele:



Agitarea soluției se face continuu atât prin barbotarea gazelor ce trec prin ea, cât și prin agitarea cu ajutorul agitatorului magnetic (10). După anumite intervale de timp (t₁, t₂...t_n) se scoate trompa de apă (7) din funcțiune și se titrează soluția de H₂SO₄ din vasul de agitare cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,5 n din biureta (11) până la colorarea soluției în galben portocaliu.

Cantitatea de sulf trecută în soluție (x) se calculează cu ajutorul relației:

$$x = \frac{T_s \cdot V \cdot C_{s(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{G \cdot g},$$

unde: x = cantitatea de sulf transformată în H₂SO₄; V = volumul de NaOH consumat în titrare, în cm³; T_s = 0,0245 – titrul soluției de NaOH 0,5 n; G = cantitatea de sulfură în grame (1 gram);

g = conținutul în sulf al probei; C_{s(H₂SO₄)} = 0,3206 g – conținutul de sulf din H₂SO₄.

5. Rezultatele experimentale și interpretarea lor

Pe baza valorilor obținute pentru x, se calculează constanta vitezei de reacție cu ajutorul relației:

$$K_V = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{1}{G_0^s - x}$$

Rezultatele pot fi considerate bune dacă valorile pentru K_V sunt reproductibile.

Repetând experimentul pentru diferite temperaturi, se calculează valorile experimentale pentru K_V cu relația lui Arrhenius:

$\ln K_v = \frac{-Ea}{RT} + C$ și se va calcula energia de activare Ea a reacției de oxidare la temperaturile la care s-au efectuat experimentările.

ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR ÎN MEDII REDUCĂTOARE

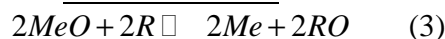
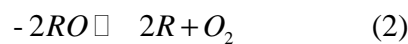
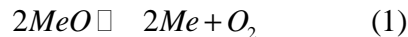
1. Considerații generale asupra reducerii oxizilor

Procesele de reducere determină transformarea oxizilor superiori în oxizi inferiori și în final în metal ca urmare a unui accept de electroni. Donatorul de electroni, denumit reducător, este oxidat ceea ce înseamnă că simultan au loc două procese opuse - unul de reducere și celălalt de oxidare. Datorită stabilității mari pe care o au majoritatea oxizilor metalici schimbul de electroni nu se poate realiza printr-o simplă încălzire, deci metalul nu se poate separa de oxigen prin descompunere termică. Reducător poate fi orice element sau substanță care are afinitatea chimică față de oxigen mai mare decât cea a metalului din oxid. Industrial, pe cale pirometalurgică, metalele se obțin din minereurile oxidice sau din concentratele prăjite oxidant prin reducere carbotermică, metalotermică sau cu hidrogen.

Considerând că atât metalul cât și reducătorul sunt bivalente, reacția generală de reducere este:



Aceasta poate fi obținută prin însumarea reacției de disociere a oxidului metalului cu inversul reacției de disociere a oxidului reducătorului



Dacă notăm cu $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$ efectul termic al reacțiilor și cu $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3$ variația entalpiei libere ale celor trei reacții, atunci:

$$\Delta H_1 = \frac{1}{2}(\Delta H_2 - \Delta H_3)$$

$$\Delta G_1 = \frac{1}{2}(\Delta G_2 - \Delta G_3)$$

Reducerea poate avea loc numai dacă $\Delta G_1 < 0$ ceea ce înseamnă că $\Delta G_2 < \Delta G_3$. Deci, pentru ca oxidul MeO să poată fi redus de R , la o temperatură și presiune dată este necesar ca entalpia liberă de disociere a oxidului metalului să fie mai mică decât cea a oxidului reducătorului. Dacă ne referim la variația standard a entalpiei libere, atunci reducerea poate avea loc dacă:

$$\Delta G_1^0 = \frac{1}{2}(\Delta G_2^0 - \Delta G_3^0) < 0,$$

dar, $\Delta G^0 = -RT \ln p_{O_2}$ și $RT \ln p_{O_2(2)} > RT \ln p_{O_2(3)}$ sau $p_{O_2(2)} > p_{O_2(3)}$

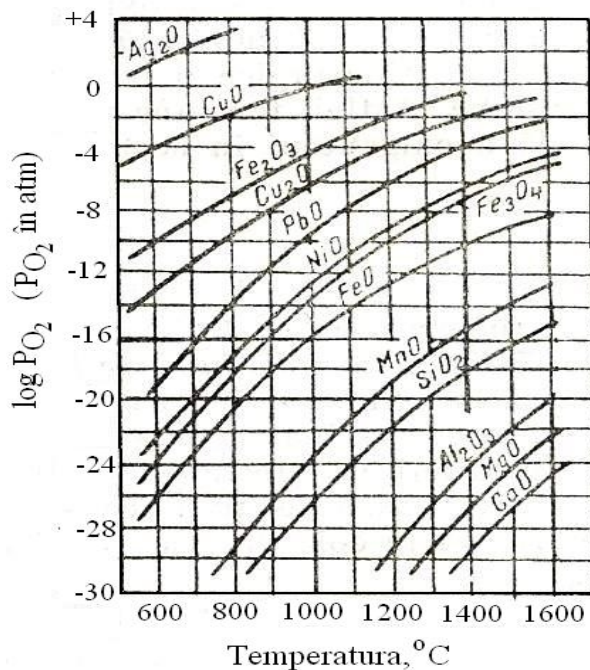


Figura 1. Variația cu temperatura a tensiunii de disociere a oxizilor.

Pentru ca reducerea să aibă loc la o temperatură dată este necesar ca tensiunea de disociere a oxidului metalului să fie mai mare decât cea a oxidului reducătorului. Stabilirea variației tensiunii de disociere cu temperatura se poate face pe baza relațiilor termodinamice, dar o bună apreciere este posibilă după diagramele din Figura 1.

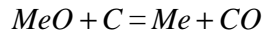
Pe baza diagramei și a relațiilor de mai sus se poate stabili dacă un oxid poate fi redus de un anumit reducător și la ce temperatură se poate realiza acest lucru. În condițiile reale din agregatele metalurgice apar abateri semnificative de la aceste reguli. Astfel, dacă metalul redus trece într-o soluție nesaturată prin dizolvarea lui în alt metal sau dacă presiunea parțială a oxidului reducătorului este menținută la valori reduse prin depresurizare, atunci echilibrul reacției de reducere se deplasează la dreapta, cu obținerea unui grad de reducere mai ridicat.

2. Termodinamica proceselor de reducerii cu carbon

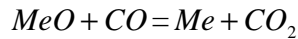
Carbonul este cel mai important reducător utilizat în metalurgia extractivă atât datorită faptului că are o mare putere de reducere cât și o mare răspândire în natură. Carbonul este principalul component al cărbunilor minerali și se regăsește în toate tipurile de hidrocarburi. Datorită gradului mare de răspândire în scoarța terestră, precum

și a cheltuielilor relativ reduse de punere în valoare, carbonul este cel mai ieftin reducător.

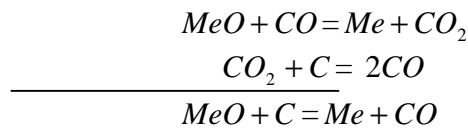
Reducerea cu carbon, denumită reducere directă are la bază reacția:



care poate fi continuată de o reducere cu CO, denumită și reducere indirectă.



Deoarece procesele de reducere au loc în general la temperaturi ridicate, este posibilă desfășurarea reacției Bell-Boudouard și însumând:



rezultă că în principiu are loc tot o reducere directă cu carbon.

Carbonul este considerat un reducător universal deoarece în anumite condiții de temperatură și presiune el poate reduce orice oxid metalic. Acest lucru este evident, dacă analizăm Figura 2 în care se vede că liniile de formare a oxizilor metalici sunt intersectate de linia de formare a monoxidului de carbon. Potențialul de oxigen al oxidului MeO este:

$$p_{O(MeO)} = RT \ln p_{O_2(MeO)}$$

Se poate scrie: $RT \ln p_{O_2(MeO)} = (-\Delta S^0)T + \Delta H^0$

Reacțiile de formare a oxizilor metalici au loc cu micșorarea entropiei, deci $\Delta S < 0$, ceea ce înseamnă că liniile au panta pozitivă întrucât aceasta este $-\Delta S^0$. Deoarece la formarea CO are loc o creștere de entropie $\Delta S_{CO}^0 > 0$, înseamnă că panta curbei este negativă. În consecință linia de formare a monoxidului de carbon intersectează toate liniile de formare a oxizilor metalici ceea ce înseamnă că toți aceștia pot fi reduși cu carbon.

Se observă că temperatura la care are loc reducerea este cu atât mai mare cu cât oxidul este mai stabil. Astfel, dacă oxizii de Cu, Pb, Ni se pot reduce la temperaturi mai mici de 500 °C, oxizii de Fe și Zn la temperaturi de până în 1000 °C, oxizii de Mn, Si, Ti până în 2000 °C, există și oxizi care practic nu se pot reduce cu carbonul. Ca exemplu se poate da Al, Mg, Ca, Th la care reducerea cu carbon se poate realiza la temperaturi mai mari decât cele pe care le pot suporta căptușelile refractare.

Reacțiile de reducere cu carbon sunt endoterme. Acest lucru este evident dacă avem în vedere că reducerea oxizilor metalici cu CO este fie ușor endotermă, fie ușor exotermă, iar reacția Bell-Boudouard este puternic endotermă.

Efectele termice ale reacțiilor depind și de starea fizică și cristalină a carbonului care se poate prezenta sub formă cristalizată (grafitul) sau amorfă.

Cărbunele amorf, cunoscut în tehnică sub denumirea de negru de fum, se prezintă sub formă de cristale foarte mici care posedă o energie liberă în exces și din acest motiv la ridicarea temperaturii se poate transforma în grafit prin recristalizare. Practic, în

agregatele metalurgice se introduce cocs metalurgic care reprezintă un amestec nedefinit de carbon cristalizat și carbon amorf, funcție de cărbunele utilizat și procedeul de cocsificare aplicat. Dacă între MeO , C și Me nu se formează soluții solide sau lichide, conform legii fazelor, numărul gradelor de libertate al sistemului, este:

$$v = n + 2 - f = 3 + 2 - 4 = 1$$

Înseamnă că echilibrul sistemului depinde numai de un parametru: temperatura sau presiunea. În condițiile unei presiuni constante echilibrul se atinge la o singură temperatură.

Punctul de intersecție dintre curba de echilibru a reacției de reducere a oxidului și curba de echilibru a reacției Bell-Boudouard corespunde temperaturii minime de la care începe reducerea cu carbonul a oxidului MeO . La temperaturi mai mici de T_e , echilibrul inițial se deplasează astfel încât faza gazoasă se îmbogățește în CO_2 , conform reacției $2CO = C + CO_2$, adică punctul d se deplasează în jos spre punctul e de pe curba de echilibru a reacției Bell-Boudouard.

În aceste condiții reacția se desfășoară în sens contrar, metalul redus anterior oxidându-se cu CO_2 . Dacă în condițiile din furnalul cu cocs oxidarea fierului cu CO_2 este lentă și nu prezintă interes, la reducerea oxizilor de zinc oxidarea vaporilor de zinc se desfășoară cu mare viteză la scăderea temperaturii.

La temperaturi mai mari de T_e și în exces de carbon se va tinde la atingerea echilibrului reacției Bell-Boudouard prin deplasarea punctului b către c . Conform celor de mai sus, rezultă că reducerea cu carbon este posibilă numai la temperaturi mai mari de T_e pentru o anumită valoare a presiunii. Scăderea presiunii deplasează curba de echilibru a reacției Bell-Boudouard către stânga și odată cu ea și punctul a care indică temperatura T_e .

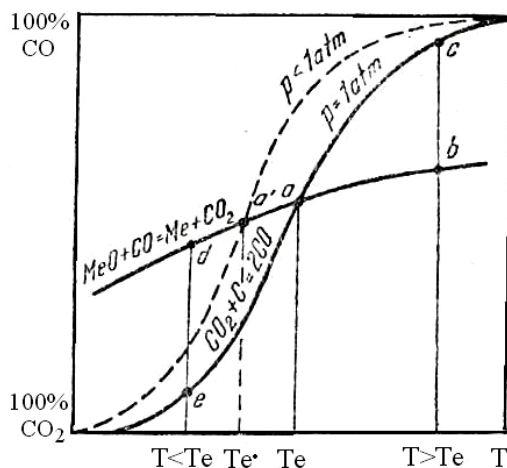


Figura 2. Reprezentarea grafică a echilibrului reacției de reducere a oxidului metalic cu carbon.

În concluzie, deoarece la creșterea temperaturii constanta de echilibru a reacției de reducere crește și $k_p = p_{CO}$, înseamnă că temperatura favorizează reacția, iar presiunea o

frânează. Scăderea presiunii nu numai că favorizează reacțiile de reducere, dar și reduce temperatura de atingere a echilibrului.

Îmbunătățirea randamentului de extracție este posibilă dacă au loc reacții de reducere cu carbon a oxizilor din zgură:

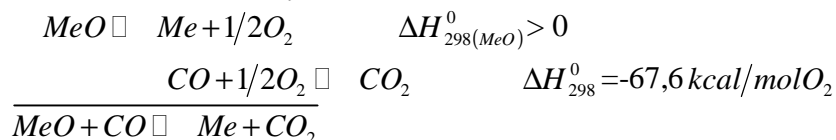
$$(MeO) + C = [Me] + CO$$

$$k = \frac{p_{CO} \cdot a_{Me}}{a_{MeO}}, \text{ rezultă } p_{CO} = \frac{a_{MeO}}{a_{Me}} \cdot k$$

Deci presiunea de echilibru a CO depinde de activitatea sau concentrația oxidului metalic în zgură și a metalului în faza metalică.

3. Termodinamica reducerii cu monoxid de carbon

Reducerea oxizilor metalici cu CO se poate reprezenta ca o însumare a reacției de disociere a oxidului metalic cu reacția de oxidare a monoxidului de carbon:



Efectul termic al reacției de reducere indirectă cu CO , conform legii lui Hess, este dat de suma variației entalpiei reacțiilor însumate sau de suma algebrică a căldurilor de formare a celor trei oxizi participanți.

$$\Delta H = \Delta H_{298(MeO)}^0 - 67,6 \text{ kcal}$$

Se pot întâlni următoarele cazuri:

- $\Delta H_{298(MeO)}^0 > 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H^0 > 0$ reacția este endotermă;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 = 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H^0 = 0$ reacție nu absoarbe și nu degajă căldură;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 < 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H^0 < 0$ reacția este exotermă.

În urma acestor calcule rezultă că valorile efectelor termice ale reacțiilor de reducere indirectă a oxizilor ușor reductibili (Cu_2O ; NiO ; PbO ; Fe_2O_3) sunt negative, reacțiile fiind exoterme, iar a oxizilor greu reductibili (MnO ; SiO_2 ; Al_2O_3 ; MgO) sunt pozitive, reacțiile fiind endoterme. Constanta de echilibru a reacției de reducere indirectă cu CO este:

$$k = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \cdot \frac{a_{Me}}{a_{MeO}}$$

În cazul în care metalul și oxidul său se prezintă ca substanțe pure, sau altfel spus, atunci când nu formează soluții solide sau lichide între ele:

$$k_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Pentru acest caz numărul gradelor de libertate este:

$$v = n + 2 - f = 3 + 2 - 3 = 2$$

ceea ce înseamnă că $k_p = f_{(T,P)}$.

Știind că: $P = p_{CO} + p_{CO_2}$ și $\%CO + \%CO_2 = 100\%$ rezultă că dacă pentru o temperatură dată se poate calcula constanta de echilibru, atunci compoziția fazei gazoase la echilibru se determină astfel:

$$p_{CO} = \frac{(\%CO) \cdot P}{100} ; \quad p_{CO_2} = \frac{(100 - \%CO) \cdot P}{100}$$

$$k_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{100 - \%CO}{\%CO} ; \quad \%CO = \frac{1}{1 + k_p} \times 100 ;$$

$$\%CO_2 = \frac{k_p}{1 + k_p} \times 100.$$

În Figura 3 este prezentată variația cu temperatura a compoziției fazei gazoase pentru unele reacții chimice de reducere indirectă.

Analizând alura curbelor din Figura 3 și luând în considerare relația lui Van't Hoff $\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ se constată că în cazul oxizilor ușor reductibili (Fe_2O_3 ; Cu_2O ; PbO ; NiO ; CoO) același amestec gazos este reducător la temperaturi joase și oxidant la temperaturi înalte. În cazul oxizilor greu reductibili (Fe_3O_4 ; ZnO) când reacțiile de reducere indirectă sunt endoterme aceeași concentrație a amestecului gazos poate fi oxidantă la temperaturi joase și reducătoare la temperaturi ridicate.

Consumul real de CO pentru reducerea indirectă a unui mol de oxid este mult mai mare decât cel stoichiometric necesar atât datorită dorinței de mărire a vitezei de reacție cât și a acțiunii oxidante a CO_2 produs chiar de reacția de reducere. Pentru a anula efectul oxidant al CO_2 sunt necesare cantități suplimentare de CO astfel încât proporția dintre cele două gaze să corespundă condițiilor de echilibru:

$$k_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}}$$

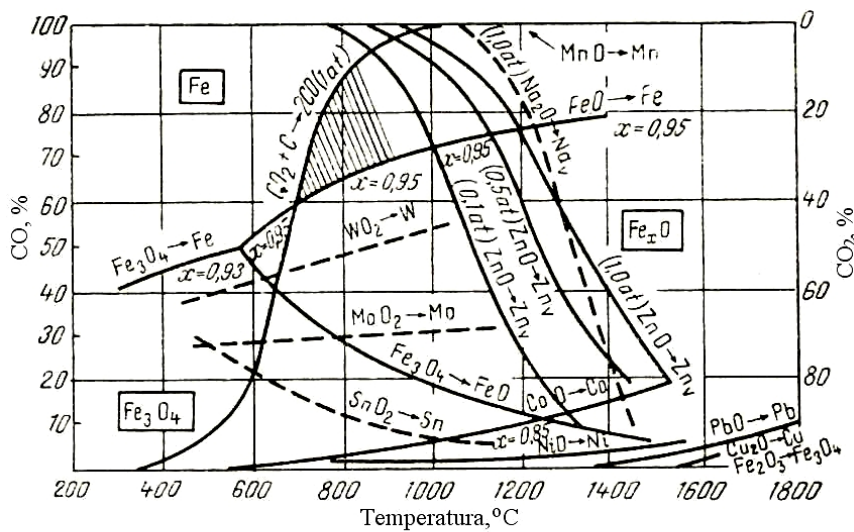


Figura 3.
 Variația cu temperatura a compoziției fazei gazoase de echilibru pentru unele reacții de reducere indirectă.

în care n_{CO_2} și n_{CO} reprezintă numărul de moli de CO_2 , respectiv de CO din

faza gazoasă la echilibru. Deoarece la reducerea indirectă 1 mol CO se transformă în 1 mol CO_2 rezultă că pentru fiecare mol de MeO redus, consumul teoretic minim de CO va fi:

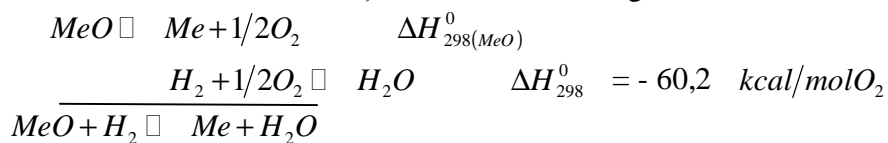
$$n_{CO_{min}} = n_{CO} + 1 = \frac{1}{k_p} + 1 = \frac{1+k_p}{k_p}$$

4. Termodinamica reducerii cu hidrogen

Hidrogenul este un reducător la fel de puternic ca și CO însă prezența lui în atmosfera agregatelor metalurgice este mult mai redusă decât cea a monoxidului de carbon. Examinând curbele de variație cu temperatura a entalpiei libere standard a celor două gaze constatăm că ele sunt foarte apropiate și chiar se întretaie la $810^{\circ}C$. După cum se vede în Figura 4 la temperaturi mai mici de $810^{\circ}C$ entalpia liberă a reacției de oxidare a CO are valori mai mici decât cea a reacției de oxidare a H_2 ceea ce înseamnă că CO este un reducător mai puternic decât H_2 .

La temperaturi mai mari de $810^{\circ}C$ entalpia liberă standard de oxidare a H_2 este mai mică decât cea corespunzătoare oxidării CO ceea ce înseamnă că H_2 este un reducător mai puternic decât CO .

Teoretic reacția de reducere cu hidrogen se obține prin însumarea reacției de disociere a oxidului metalic cu reacția de oxidare a hidrogenului.



Conform legii lui Hess efectul termic al reacției de reducere cu H_2 este dat de suma variației entalpiei reacțiilor de mai sus:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{298(MeO)}^0 - 60,2 \text{ kcal}$$

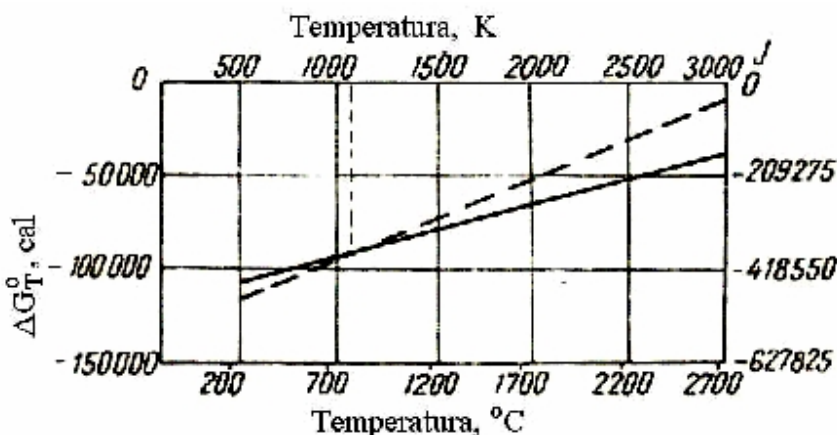


Figura 4. Variația cu temperatura a entalpiei libere standard de oxidare a hidrogenului $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ și a monoxidului de carbon $2CO + O_2 = 2CO_2$

La fel ca pentru relația de la reducerea cu monoxid de carbon ($MeO + CO \rightleftharpoons Me + CO_2$) și în acest caz se întâlnesc trei situații:

- $\Delta H_{298(MeO)}^0 > 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H^0 > 0$, reacția este endotermă;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 = 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H^0 = 0$, reacție nu absoarbe și nu degajă căldură;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 < 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H^0 < 0$, reacția este exotermă.

Reacțiile de reducere cu hidrogen a aceluiași oxizi metalici sunt mai endoterme decât cele de reducere cu CO deoarece ΔH_{298}^0 la reducerea cu H_2 are valoarea absolută mai mică decât în cazul reducerii cu CO . Constanta de echilibru a reacției este:

$$k = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{a_{Me}}{a_{MeO}}$$

Dacă metalul și oxidul nu formează soluții solide sau lichide atunci:

$$k_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

Conform legii fazelor a lui Gibbs numărul gradelor de libertate este: $\nu = n + 2 - f = 3 + 2 - 3 = 2$, ceea ce înseamnă că reacția este influențată atât de temperatură cât și de presiune.

Dacă $P = p_{H_2} + p_{H_2O}$ și $\%H_2 + \%H_2O = 100\%$, atunci constanta de echilibru și compoziția fazei gazoase la echilibru sunt:

$$p_{H_2} = \frac{(\%H_2) \cdot P}{100}; \quad p_{H_2O} = \frac{(100 - \%H_2) \cdot P}{100}$$

$$k_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{100 - \%H_2}{\%H_2}; \quad \%H_2 = \frac{1}{1 + k_p} \times 100$$

$$\%H_2O = \frac{k_p}{1 + k_p} \times 100$$

Valorile logaritmului tensiunilor de disociere a unor oxizi metalici și a apei la temperatura de 700°C sunt prezentate în Figura B5.

Intersecțiile dintre orizontalele corespunzătoare valorilor logaritmului tensiunilor de disociere a oxizilor metalici la 700°C și curba logaritmului tensiunii de disociere a apei la aceeași temperatură reprezintă punctele de echilibru la temperatura dată. Se observă că oxizii ușor reductibili de Cu_2O și NiO pot fi ușor reduși cu hidrogen.

Consumul teoretic minim de reducător se va apropia de valoarea stoichiometrică, adică 1 mol H_2 pentru fiecare mol de MeO redus. În cazul oxizilor cu reductibilitate medie faza gazoasă trebuie să conțină proporții însemnate de hidrogen. Astfel la reducerea FeO amestecul gazos la echilibru va conține 47 % H_2 și 53 % H_2O . Oxizii greu reductibili de MnO și SiO_2 nu pot fi reduși cu ajutorul hidrogenului deoarece amestecul de echilibru trebuie să conțină numai H_2 deci nu se poate produce H_2O prin reducere.

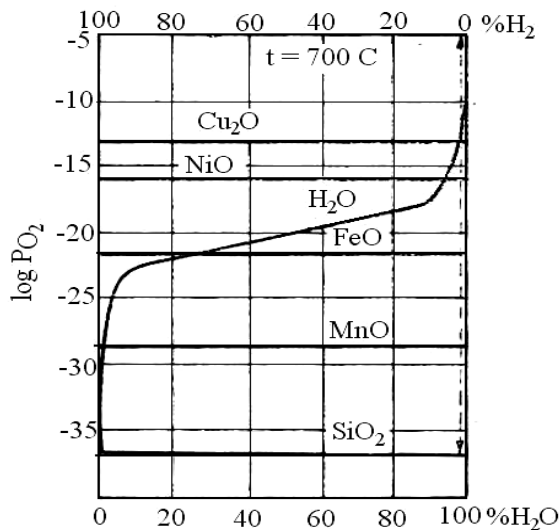


Figura 5. Determinarea compoziției fazei gazoase de echilibru la reducerea oxizilor cu hidrogen.

5. Mecanismul proceselor de reducere

Problematica mecanismelor și a cineticii care stau la baza reducerii oxizilor metalici a frământat lumea cercetătorilor și a inginerilor din metalurgia extractivă atât

pentru elucidarea pur științifică a fenomenului cât mai ales pentru îmbunătățirea parametrilor tehnico-economici.

Teoria reducerii oxidurilor metalice în două etape:

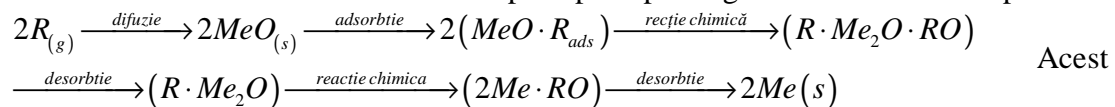
- disocierea oxidului metalic până la obținerea metalului liber și a oxigenului gazos;
- reacția oxigenului gazos cu reducătorul,

este complet abandonată.

Infirmarea acestei teorii s-a făcut atât prin calcule cât și experimental. Astfel, viteza procesului de reducere nu este direct proporțională cu valoarea tensiunii de disociere a oxidului, viteza reducerii unor oxizi inferiori este uneori mai mare decât viteza de reducere a unor oxizi superiori deși tensiunile de disociere a oxidurilor inferioare sunt totdeauna mai mici decât tensiunile de disociere a oxidurilor superioare.

Astăzi este unanim acceptat principiul succesiunii transformărilor conform căruia oxizii superiori se reduc mai întâi la oxizi inferiori și abia în final se obține metalul.

Studierea bucăților de minereu aflate într-un proces de reducere relevă faptul că la exterior se află metalul redus, imediat sub acesta sunt oxizii inferiori, în ordinea crescătoare a gradului de oxidare și în centru se găsește oxidul superior. Pe măsură ce procesul avansează zonele de oxid se retrag din ce în ce mai mult spre centrul bucății de minereu și apoi dispar conform acestei ordini. Cercetările au dovedit că chiar și atunci când reducerea se realizează direct cu carbonul, rolul important îl deține tot reducerea indirectă cu CO. Astfel, oricât de intim am amesteca oxizii de zinc cu carbon viteza totală a reducerii este dată de reacția dintre oxizii metalici și faza gazoasă. Deoarece oxizii inferiori sau metalele au rețele cristaline diferite de ale oxidurilor reduși, procesul de reducere cu ajutorul reducătorilor gazoși este un proces cristalochimic cu un pronunțat caracter autocatalitic. Schema reducerii presupune parcurgerea următoarelor etape:



mecanism pune în evidență rolul proceselor de adsorbție și a celor de desorbție, a proceselor de difuzie, precum și rolul proceselor de transformare a rețelei cristaline. Localizarea proceselor elementare de reducere pe suprafața de separare ușurează din punct de vedere energetic construcția rețelei cristaline a fazei noi prin creșterea acesteia pe o rețea cristalină deja existentă. Reacțiile chimice de reducere ca și procesele de adsorbție și desorbție sunt procese topochemice care depind de suprafața de separare a celor două faze: solidă și gazoasă.

În procesele topochemice, la început, când nu există încă a doua fază cristalină, deci nu există limită interfazică, energia de activare a reacției chimice este mare și ca urmare reacția se produce cu viteză mică. Această etapă este cunoscută sub numele de perioadă de incubație. După apariția suprafeței interfazice, ca urmare a dezvoltării germenilor din noua fază, energia de activare se micșorează, viteza reacției crește foarte mult, etapa fiind denumită perioada autocatalitică. Perioada de reacție medie are loc după

ce frontul de reacție s-a deplasat spre centrul particulelor când are loc micșorarea suprafeței interfazice. Viteza proceselor poate corespunde regimurilor de difuzie atunci când ponderea o deține transferul agentului reducător și al produselor gazoase de reacție ca funcție de fenomenele de adsorbție-desorbție precum și de fenomenele de difuzie prin filmul gazos ce înconjoară particulele de oxizi sau prin stratul de material reacționat. Regimul cinetic poate să apară numai atunci când viteza procesului de reducere este determinată de reacția chimică de la interfața oxid-reducător.

Importanța proceselor de adsorbție este evidențiată de diferența semnificativă care apare la reducerea oxizilor de fier cu H_2 față de cea cu CO chiar dacă temperaturile sunt mai mici de $810^{\circ}C$ când hidrogenul este mai puțin activ decât monoxidul de carbon. Explicația constă în aceea că adsorbția CO la suprafața oxizilor este mult mai lentă decât cea a hidrogenului ceea ce diminuează efectul total al reducerii.

În mod contrar H_2 este mult mai greu adsorbit pe oxizii de cupru și mangan și de aceea aceștia sunt mai ușor reduși cu CO .

Prezența în atmosfera agregatelor a dioxidului de carbon și a vaporilor de apă conduce la diminuarea proceselor de reducere, chiar blocarea lor, datorită adsorbției acestora pe suprafața oxizilor metalici și a centrilor activi.

Procesele de difuzie sunt de mare importanță în timpul reducerii atât în ceea ce privește transferul reducătorilor la suprafața oxidului, cât și în ceea ce privește transferul oxidului reducătorului de la suprafața de reacție către interiorul fazei gazoase. Dacă transferul în faza gazoasă se realizează mai ușor, mult mai dificilă este difuzia prin stratul de oxid inferior sau de metal. În urma reacției se creează gradienti de concentrație ca urmare a diminuării conținutului de oxigen de la suprafața oxidului. De aceea atomii de oxigen vor difuza din interiorul solidului spre suprafața lui, iar cationii metalului vor difuza prin stratul de oxid inferior către interiorul solidului. Deoarece cationii de metal au dimensiuni mici vor difuza mai ușor decât atomii de oxigen și vor avea un rol mai important în desfășurarea procesului de reducere. Totuși procesele de difuzie sunt foarte lente și din acest motiv se constată o succesiune a reducerii, cu formarea unui strat din atomi de metal la exterior, sub care se formează un strat de oxid inferior, apoi un strat de alt oxid inferior și în interior stratul de oxid superior.

La apariția germenilor fazei noi, precum și a suprafeței de separare dintre aceasta și faza veche procesul de reducere capătă un caracter autocatalitic. Inițial în perioada de incubație viteza de transformare este extrem de mică deoarece există un număr foarte mic de centrii activi pe care să se adsorbă reducătorul gazos și se consumă multă energie pentru formarea germenilor tridimensionali. În etapa a doua mărimea suprafeței interfazice crește cu timpul ceea ce conduce la creșterea vitezei de transformare datorită efectului autocatalitic. Viteza de reducere maximă se obține când suprafața interfazică este maximă. La scăderea ariei suprafeței interfazice se reduce și viteza procesului de reducere.

6. Cinetica proceselor de reducere

În funcție de mărimea vitezei proceselor de difuzie și a vitezei de transformare cristalochimică propriu-zisă procesele de reducere se realizează în regim de difuzie, în regim cinetic sau în regim intermediar.

a) Regimul de difuzie se caracterizează prin aceea că viteza întregului proces este determinată numai de viteza de difuzie a gazelor prin stratul exterior de metal redus. Compoziția amestecului $R-RO$ adsorbit la suprafața de reacție și care corespunde compoziției de echilibru, diferă semnificativ de compoziția fazei gazoase. Viteza de reducere la temperatură constantă v calculată pentru o bucată de minereu paralelipedic de volum V , este:

$$v = \frac{dV}{dt} = C \cdot D_R \cdot S \cdot \frac{p'_R - p_R^0}{x}$$

în care C este un coeficient de proporționalitate, D_R este coeficientul de difuzie al reducătorului, p'_R este presiunea parțială a reducătorului în adâncimea stratului de metal redus, p_R^0 este presiunea parțială a reducătorului la echilibru, x este grosimea stratului de difuzie, S este suprafața de reacție.

Dacă înlocuim $S = C \frac{dV}{dx}$ și integrăm, se obține:

$$X^2 = 2C'D_R(p'_R - p_R^0) \cdot t = C''t$$

ceea ce înseamnă că grosimea stratului de metal redus crește parabolic cu timpul.

b) Regimul cinetic se caracterizează prin aceea că viteza întregului proces de reducere este determinată de viteza reacției chimice, care este mult mai mică decât viteza de difuzie. La temperatură constantă viteza procesului în domeniul cinetic este egală cu produsul dintre aria suprafeței de reacție și diferența dintre viteza reacției directe $k_1 p_R$ și viteza reacției inverse $k_2 p_{RO}$.

$$v = S(k_1 p_R - k_2 p_{RO})$$

în care k_1 și k_2 sunt constantele vitezelor de reacție, iar p_R și p_{RO} sunt presiunile parțiale ale gazelor la suprafața de reacție.

De asemenea, viteza de reacție este egală cu produsul dintre suprafața de reacție S și viteza de înaintare în adâncimea bucății de minereu:

$$v = S \frac{dx}{dt} = S v_0 = S \cdot x_0$$

După un timp t de reacție, suprafața de reacție se reduce de la o sferă de rază R la o sferă de rază r , deci:

$$S = 4\pi \cdot r^2 = 4\pi(R - x_0 t)^2$$

și viteza de reacție va fi:

$$v = S x_0 = 4\pi \cdot x_0 (R - x_0 t)^2$$

c) **Regimul intermediar** are viteza de reducere determinată atât de viteza difuziei cât și de viteza transformării cristalochimice. Presiunea gazului reducător la suprafața de reacție p_R'' , este mai mică decât presiunea lui parțială în faza gazoasă p_R' și mai mare decât presiunea sa de echilibru p_R^0 . Presiunea oxidului reducătorului la suprafața de reacție p_{RO}'' , este mai mică decât presiunea lui de echilibru p_{RO}^0 și mai mare decât presiunea sa parțială în faza gazoasă p_{RO}' . Viteza de deplasare a suprafeței de reacție în adâncimea bucății de minereu este:

$$v = S \frac{dr}{dt} = 4pr^2 \frac{dr}{dt}$$

sau

$$\frac{dr}{dt} = \frac{v}{4p \cdot r^2} = \frac{RD_{RO}(k_1 + k_2)(p_{RO}^0 - p_{RO}')}{RD_{RO} + r^2(k_1 + k_2) \left(\frac{r}{R} - 1 \right)}$$

Variația vitezei de reducere și a vitezei de înaintare a suprafeței de reacție funcție de presiunea reducătorului și a oxidului său, de coeficientul de difuzie, de forma și dimensiunile bucăților de minereu este mult mai complexă decât în regimul cinetic sau cel de difuzie.

Datorită complexității proceselor de reducere în regim industrial, ecuațiile de mai sus se verifică doar parțial. Experimental s-a dedus că principalii parametri care influențează viteza proceselor de reducere sunt:

- dimensionarea bucăților de minereu influențează hotărâtor viteza proceselor de reducere în sensul că materialele mai mărunte au o suprafață de contact cu atmosfera mai mare ceea ce conduce la o reducere în regim cinetic;
- porozitatea mărită a minereului sau mai degrabă a aglomeratului majorează suprafața de reacție ceea ce ne conduce tot la un regim cinetic de reducere;
- temperaturile ridicate favorizează procesele de adsorbție, desorbție, difuzie precum și viteza reacțiilor de reducere endoterme;
- presiunea mărită favorizează procesele de reducere în regim de difuzie;
- concentrația mărită a reducătorului determină accelerarea proceselor de reducere atât în regim de difuzie, cât și în regim cinetic;
- viteza de deplasare a fazei gazoase influențează viteza proceselor de reducere prin aceea că grosimea stratului laminar ce înconjoară bucățile de minereu scade și se mărește viteza de difuzie a reducătorului și a oxidului reducătorului.

L5. ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR METALICE ÎN MEDII REDUCĂTOARE

1. Considerații generale

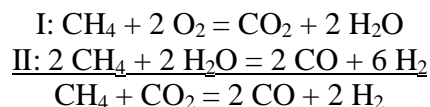
În timpul încălzirii și al răcirii materialelor metalice, interacțiunea chimică între mediu și materialul metalic din straturile superficiale ale produselor are ca rezultat modificări ale compoziției chimicii, structurii, tensiunilor interne și caracteristicilor tehnologice și de exploatare ale acestora.

Modificarea controlată a compoziției chimice a materialului din stratul superficial al semifabricatelor și produselor finite supuse încălzirii, conduce la importante economii de metal, de manoperă prin eliminarea operațiilor de prelucrare mecanică sau curățire, de scule, de materiale și de energie pe de o parte și deci a unor caracteristici de exploatare corespunzătoare produselor supuse prelucrării termice pe de altă parte.

Pentru controlul și reglarea interacțiunii chimice dintre materialul metalic din straturile superficiale ale produselor metalice, supuse încălzirii și răcirii este necesar să se determine compoziția chimică a mediilor în funcție de temperatură și de natura interacțiunii chimice și sensul în care trebuie să se desfășoare acestea.

Pentru caracterizarea unui material metalic în interacțiunea chimică de oxidare-reducere cu un mediu gazos se ia în considerație faptul că obiectivul acestei caracterizări, din punct de vedere termodinamic, îl constituie cunoașterea condițiilor în care este posibilă formarea unui oxid metalic sau reducerea oxidului, respectiv prevenirea formării oxidului. În cazul încălzirii aliajelor fier-carbon în atmosfere obișnuite (necontrolate) apare și procesul de carburare-decarburare. Efectul decarburat sau carburant al atmosferelor din cuptor se măsoară prin dependența de timp a grosimii stratului, distribuția concentrației carbonului în strat și cantitatea de carbon primită sau cedată prin interacțiunea cu componentele gazoase ale cuptoarelor.

Atmosferele reducătoare conțin cu preponderență gaze ca: H_2 , CO , CH_4 etc. Ele sunt de tipul atmosferelor controlate exoterme sau endoterme. Atmosferele controlate exoterme se obțin prin reacția de ardere incompletă exotermă a gazelor naturale sau rezultate din produsele industriale (gaz de furnal, gaz de cocs) și a hidrocarburilor combustibile saturate (propan, butan) sau nesaturate (acetilenă, propilenă). Atmosferele controlate endoterme sunt produse prin reacția endotermă dintre gazele combustibile și aer, la o valoare a coeficientului de exces de aer de 0,25-0,28, în prezența unui catalizator. Reacțiile de producere a lor se desfășoară în două stadii:



La încălzirea materialelor metalice în atmosferă reducătoare se înlătură posibilitatea formării oxidurilor și se obțin în final suprafețe curate ale pieselor încălzite.

2. Scopul lucrării

a. Încălzirea unor materiale metalice (oțel, Al, Cu) până la temperaturi apropiate de temperatura de topire a materialului metalic, respectiv în atmosferă reducătoare.

b. Analiza vizuală a calității suprafețelor după încălzire și răcire în atmosferă reducătoare.

3. Aparatură și materiale

- cuptor cu încălzire pe bază de rezistență electrică;
- autotransformator;
- termocuple și milivoltmetru gradat în °C;
- epruvete confecționate din Al, Cu, oțel;
- clești de prindere, mănuși de protecție;
- instalație de obținere a hidrogenului prin reacția dintre un acid (HCl) și metal (Al);
- acid clorhidric diluat (1 parte HCl + 5 părți apă);
- bucăți mărunte de Al.

Instalația de laborator este prezentată în Figura L5.1, și funcționează pe principiul metodei dinamice, caracterizată prin crearea în mod neîntrerupt a unui curent de gaz reducător (H₂) cu viteze mici în raport cu faza condensată și volum neizolat al sistemului, cu dirijarea gazelor care acționează în afară.

Prin tubul de reacție 1, în interiorul căruia se introduc materialele metalice pentru încălzire în atmosferă reducătoare, se trece gazul reducător (H₂) cu o viteză constantă. Înainte de a intra în tubul de reacție, gazul reducător produs în instalația 5 (3HCl + Al = 3/2H₂ + AlCl₃) trece prin vasul de absorbție 4 și prin fluometrul 3.

Gazele rezultate trec prin vasul de spălare 8 și sunt evacuate în atmosferă.

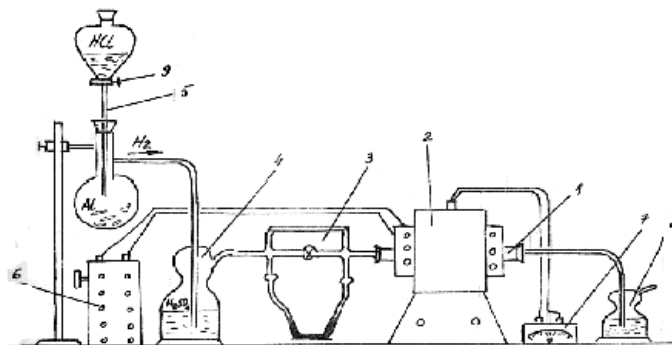


Figura L5.1. Instalație pentru studiul încălzirii metalelor în atmosferă reducătoare: 1- tub de reacție; 2- cuptor; 3- fluometru; 4- vas de spălare a H₂; 5- instalație de producere a hidrogenului; 6- autotransformator; 7- termocuplu; 8- vas de spălare la ieșirea în atmosferă; 9- robinet pentru controlul debitului de acid.

4. Modul de lucru

În tubul de reacție 1 se introduc epruvetele confecționate prin prelucrare mecanică din materiale metalice (Al, Cu, oțel etc) la care se studiază încălzirea în atmosferă reducătoare. Prin intermediul autotransformatorului 6 se cuplează cuptorul cu încălzire pe bază de rezistență electrică 2 la rețea, mărind uniform temperatura în tubul de reacție. Înainte de a conecta cuptorul la rețea se pornește instalația de producere a hidrogenului prin deschiderea intermitentă a robinetului 9, lăsând astfel trecerea acidului clorhidric în balonul cu bucăți mărunte de Al, declanșând reacția de obținere a H₂. Viteza de trecere a gazului reducător în tubul de reacție se stabilește cu ajutorul robinetului de la fluometrul 3 și nu trebuie să fie mai mare de 20 cm³/min.

Temperatura în tubul de reacție se stabilește în funcție de tipul materialului metalic urmărind să nu se depășească valoarea T_t - 150, unde T_t este temperatura de topire a metalului ce se încălzește.

Se menține la această temperatură 30-40 min, după care se răcesc epruvetele odată cu cuptorul prin deconectarea de la rețea, tot în atmosferă reducătoare. Probele ajunse la o temperatură sub 40⁰ C se scot cu ajutorul cleștelui de prindere, și în același timp se întrerupe producerea hidrogenului prin închiderea robinetului 9.

Se analizează suprafața probelor și se trag concluzii în comparație cu lucrarea 1.

5. Continutul referatului

Referatul întocmit de studenți va conține:

- considerații teoretice la încălzirea materialelor metalice în atmosfere reducătoare;
- descrierea aparatului și schema instalației;
- modul de lucru;
- concluziile referitoare la studiul suprafeței epruvetelor încălzite în atmosferă reducătoare comparate cu cele ale încălzirii în atmosferă reducătoare (lucrarea L1).

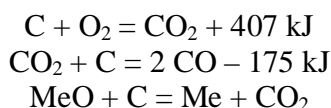
L6. TOPIREA REDUCĂTOARE A AGLOMERATELOR PLUMBOASE

1. Baza teoretică a lucrării

Topirea reducătoare a aglomeratelor plumboase în cuptoare Watter-Jacket are la bază procese de reducere, zgurificare și sulfurare.

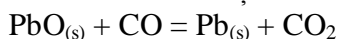
Aglomeratul plumbos care se supune topirii reducătoare conține oxizi (combinații chimice predominante din punct de vedere cantitativ), silicați, sulfuri de Pb, de Fe, de Cu , de Zn, oxizi de Sb și de As și metale nobile.

Reducerea oxizilor din încărcătura metalică se realizează cu carbon sau monhidrogen rezultat din arderea cocsului adăugat în acest scop cât și pentru asigurarea temperaturii necesare desfășurării proceselor fizico-chimice în vederea obținerii plumbului brut. Reacțiile chimice principale în urma cărora se obține plumb sunt de forma:

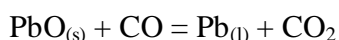


Me poate fi: Fe, Pb, Cu, Sb, Bi etc.

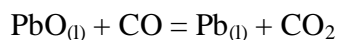
Reducerea PbO se realizează conform reacțiilor chimice:



$$\Delta G_T^0 = -3184 + 3,78T \lg T + 0,88 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,3 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,38T, \text{ pentru } t < 327^0 \text{ C}$$



$$\Delta G_T^0 = -29900 - 0,98T \lg T + 2,9 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,3 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,6T, \text{ pentru } 327^0 \text{ C} < t < 890^0 \text{ C}$$



$$\Delta G_T^0 = -30120 + 15,06T \lg T - 0,16 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,36 \cdot 10^5 T^{-1} - 52,8T, \text{ pentru } 890^0 \text{ C} < t < 1472^0 \text{ C}$$

Echilibrul reducerii cu CO a unor oxizi din aglomeratul plumbos este dat în Figura L6.1.

Produsele lichide rezultate în urma reacțiilor chimice se colectează în creuzetul cuptorului și se separă după densitate. La partea inferioară a creuzetului se află plumbul brut cu densitatea ($\rho = 11,34 \text{ kg/dm}^3$) iar în partea inferioară zgura cu densitatea ($\rho = 3,5 \text{ kg/dm}^3$).

Dacă încărcătura conține As și Sb în cantități mari, la topire se formează speiss.

Zgurile rezultate la topirea reducătoare a aglomeratelor plumboase conțin silicați de Pb care pot fi reduși mai ușor cu C în zgurile puternic bazice conform reacțiilor chimice de mai jos:

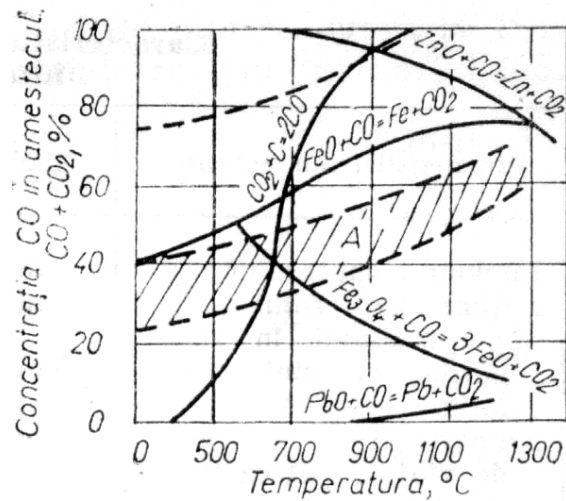
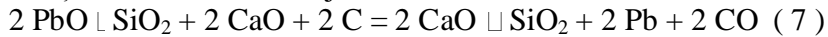


Figura L6.1. Echilibrul reducerii cu CO a unor oxizi din aglomerat

2. Scopul lucrării

Studiul influenței excesului de cocs asupra randamentului de extracție a plumbului la topirea reducătoare a aglomeratelor plumboase.

3. Instalația de laborator

Topirea reducătoare se face în cuptorul electric cu reglarea automată a temperaturii (Figura L6.2).

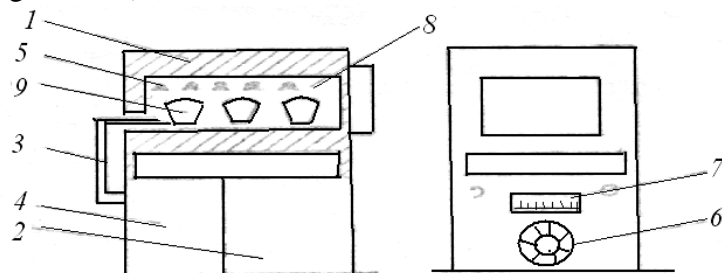


Figura L6.2. Instalația de laborator pentru topirea reducătoare a aglomeratelor plumboase: 1 – cuptor electric cu bare de silită; 2 – autotransformator; 3 – termocuplu Pt

– PtRh; 4 – regulator de temperatură; 5 – bare de silită; 6 – manetă reostat; 7 – milivoltmetru; 8 – spațiu de lucru; 9 – creuzete.

4. Modul de lucru

Se cântăresc trei probe a câte 100 g aglomerat plumbos de compoziție cunoscută. Se calculează cantitatea stoichiometrică necesară de cocs pentru reducerea oxidului de plumb din 100 de grame aglomerat (conform reacției globale de reducere) cu relația:

$$m_{cocs} = \frac{M_C \cdot C_{Pb}}{M_{Pb} \cdot C_C} \cdot 100 \text{ (g)},$$

unde: m_{cocs} – masa cocsului (stoichiometric) necesară reducerii a 100 grame aglomerat; M_C – masa atomică a carbonului ($M_C = 12$); M_{Pb} – masa atomică a plumbului ($M_{Pb} = 207,2$); C_{Pb} – conținutul de plumb al aglomeratului; C_C – conținutul de carbon al cocsului.

Primei probe de aglomerat plumbos i se adaugă cantitatea stoichiometrică necesară de cocs, celei de a doua probe cantitatea stoichiometrică necesară plus un exces de 50%, iar celei de a treia un exces de 100%. Probele astfel obținute se mojarază într-un mojar manual, omogenizează bine și se introduc fiecare în câte un creuzet (3).

Creuzetele se introduc în spațiul de lucru al cuptorului cu bare de silită. De la pupitrul de comandă se fixează sistemul de reglare automată a temperaturii la 1200°C . Se mențin probele la 1200°C timp de 2 ore, după care se toarnă conținutul creuzetelor în câte o lingotieră conică de laborator. Se lasă să se răcească, apoi se separă produsele obținute în urma experimentului (plumbul de zgură).

Se cântăresc cantitățile produselor obținute și se determină conținutul lor de plumb. Cu ajutorul datelor obținute se determină randamentul de extracție al plumbului:

$$h = \frac{M_{Pb} \cdot X_{Pb}}{m_a \cdot C_{Pb}} \cdot 100 \text{ (rezultatul se exprimă în procente)},$$

unde: M_{Pb} – masa plumbului brut obținut; X_{Pb} – conținutul de plumb al plumbului brut; m_a – masa aglomeratului folosit în experiment (100 grame); C_{Pb} – conținutul de plumb în aglomerat.

Se va studia influența excesului de cocs asupra randamentului de extracție al plumbului (h) și asupra purității plumbului brut obținut.

Determinarea plumbului din plumbul brut

Se cântăresc 0,5 g pilitură de plumb și se introduc într-un pahar de laborator. Se adaugă 20 cm^3 acid azotic 67% și se încălzește până la determinarea reacției violente, apoi se adaugă 10 cm^3 acid clorhidric 35% și se evaporă până la sec. După răcire se mai adaugă 10 cm^3 acid clorhidric 35% și se evaporă până aproape de uscare. Se răcește, se introduc 10 cm^3 acid sulfuric 48% și se evaporă până la degajare, timp de cinci minute a vaporilor albi de SO_3 . Se răcește din nou, se adaugă 100 cm^3 apă și după ce se acoperă paharul cu o sticlă de ceas se încălzește timp de 10 minute, se adaugă 5 grame sulfat de amoniu și se lasă în repaus timp de 3 – 4 minute.

Se filtrează prin decantare pe un filtru cu pori deschiși. Filtrul cu reziduu se spală cu soluție de acid sulfuric 2%.

Precipitatul de pe filtru se trece într-un pahar de laborator și se dizolvă în 40 cm³ soluție A fierbinte. Se macerează 30 minute pe baie de apă. Se filtrează și se spală bine filtrul cu soluție de acetat de amoniu 2%.

Filtratul se acidulează cu 10 cm³ acid sulfuric 40% și se evaporă până la degajare, timp de 5 minute, a vaporilor albi. După răcire se adaugă 10 cm³ apă, se acoperă paharul cu sticlă de ceas și se încălzește timp de 10 minute. Se adaugă o cantitate de alcool egală cu volumul soluției și se lasă în repaus minim 6 ore.

Se filtrează printr-un creuzet filtrant cu pori fini, tarat în prealabil. Se spală cu acid sulfuric 2%, apoi cu alcool. Se calcinează în cuptorul electric la 600 – 700⁰ C, până la greutate constantă. Se răcește în exterior și se cântărește. Conținutul de plumb se stabilește cu relația:

$$\% Pb = \frac{0,6832 \cdot G_2}{G} \cdot 100 = \frac{68,32 \cdot G_2}{G},$$

unde: G – greutatea sulfatului de plumb calcinat, în grame; G₂ – greutatea plumbului brut luat în analiză, în grame.

5. Interpretarea rezultatelor experimentale

Se va trasa diagrama de variație a randamentului de extracție a plumbului în funcție de excesul de cocs și se vor prelucra datele experimentale cu ajutorul metodelor de matematică statistică.

6. Aplicațiile lucrării

Randamentul de extracție a plumbului din plumb brut ajunge la valori de 95 – 96%, iar în cazul în care rezultă și mată valoarea acesteia scade la 90%. Randamente ridicate de extracție ale plumbului se pot realiza prin intensificarea topirii reducătoare și anume prin utilizarea aerului îmbogățit în oxigen și prin utilizarea gazului metan.

L7. REDUCEREA OXIZILOR DE FIER

1. Baza teoretică a lucrării

Studiul condițiilor de reducere a minereurilor de fier pentru stabilirea vitezei optime de reacție și a gradului maxim de extracție a fierului are o mare importanță practică. Reductibilitatea minereurilor de fier este determinată de forma sub care este legat fierul în minereu: oxizi (Fe_2O_3 – hematită; Fe_3O_4 – magnetită; $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \sqcup 3 \text{H}_2\text{O}$ – limonită) sau carbonat (FeCO_3 – siderită). Dintre acești compuși, cel mai greu reductibil este Fe_3O_4 și cel mai ușor reductibil este FeCO_3 .

Reducerea este procesul de acceptare de electroni, prin transformarea oxidului superior în oxid inferior sau în metal. Realizarea acestui proces necesită ca potențialul de oxigen al sistemului să fie mai mic decât cel al oxidului ce urmează a fi redus, adică:

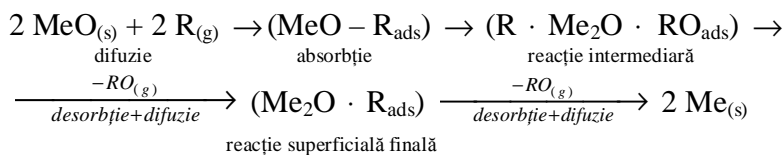
$$P_{0(fg)} < P_{0(MeO)}$$

Oxizii din minereurile de fier se pot reduce cu următorii agenți reducători: carbonul, oxidul de carbon, hidrogenul și gazele naturale.

Mecanismul de reducere a oxizilor din minereu cu reducători gazoși poate fi interpretat în mod satisfăcător de teoria adsorbție-autocatalitică.

Schema de reducere, conform acestei teorii este următoarea:

Vezi reacțiile!



În acest proces catalitic heterogen, în faza inițială, se produce transferul reducătorului din faza gazoasă la suprafața $\text{MeO} - \text{Me}$. În continuare are loc reacția chimică cu refacerea rețelei cristaline a oxidului intermediar sau a metalului și desorbție a produselor de reacție.

Viteza reacției de reducere a oxizilor de fier depinde de o serie de factori care reflectă starea fizico-chimică a minereurilor și condițiile în care se desfășoară procesul. Dintre aceștia mai importanți sunt:

- calitatea minereurilor determinată de porozitatea și granulația lor, precum și modul de repartiție a sterului în minereu;
- condițiile de temperatură ale procesului;
- viteza curentului de gaze;
- compoziția și presiunea gazului reducător.

Acești factori cinetici determină viteza de reducere a minereului și caracterizarea reductibilității acestuia. Creșterea temperaturii în majoritatea cazurilor favorizează desfășurarea procesului de reducere, iar faza gazoasă în care are loc procesul de reducere trebuie să fie reducătoare; prezența unui gaz inert (azot) împiedică procesul de reducere.

În anumite limite, presiunea și viteza curentului de gaze au o influență pozitivă asupra desfășurării proceselor de reducere.

2. Scopul lucrării

- Compararea reductibilității diferitelor tipuri de minereu de fier în aceleași condiții de lucru.
- Determinarea gradelor de reducere ale minereurilor.

3. Instalația de laborator

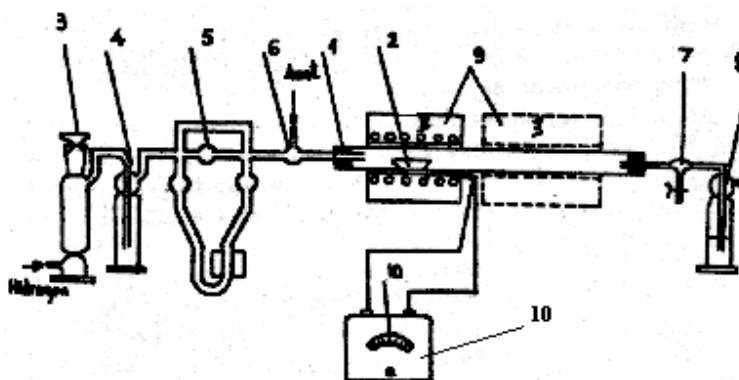
Schema instalației folosite este arătată în Figura L7.1. Instalația funcționează pe principiul metodei dinamice, caracterizată prin crearea în mod neîntrerupt a unui curent de gaz reducător cu compoziție dată, cu viteze mici în raport cu faza condensată și cu dirijarea gazelor care reacționează în afară.

Prin tubul de reacție 1, în interiorul căruia se introduce nacela 2 cu minereu, se trece gazul reducător cu o viteză constantă.

Înainte de a intra în tubul de reacție, gazul reducător trece prin vasele de absorbție 3, 4 și fluometrul 5. Robinetul cu trei căi, 6, servește pentru reglarea debitului gazului de reducere sau a gazului inert (azotul).

Gazele rezultate din reacție, trec prin răcitorul 7 și vasul de spălare 8 și sunt evacuate în atmosferă. Încălzirea tubului de reacție se realizează cu ajutorul cuptorului electric 9, a cărui temperatură se reglează cu un autotransformator și se măsoară cu un termocuplu conectat la milivoltmetru 10.

Figura
Schema
de
pentru



L7.1.
instalației
laborator

determinarea reductibilității minereurilor de fier. 1– tub de reacție; 2– nacelă cu minereu de fier; 3 – vas de absorbție; 4 – vas de purificare; 5 – fluometru; 6 – robinet cu 3 căi; 7 – răcitor; 8 – vas de spălare; 9 – cuptor electric; 10 – milivoltmetru.

4. Modul de lucru

Reductibilitatea oxizilor de fier se studiază prin compararea gradului de reducere, în atmosferă reducătoare (hidrogen) la timp de menținere și temperatură constantă, prin folosirea aceleiași cantități de minereu și cu aceeași granulație.

În tubul de reacție se introduce nacela cu o probă de $G_1 = 0,5$ grame de minereu a cărei reductibilitate se studiază. Tubul se închide etanș cu dopurile de cauciuc făcându-se astfel legătura cu întreg sistemul, apoi, timp de 5-10 minute se trece prin sistem un curent de hidrogen.

După verificarea etanșeității sistemului, cu ajutorul reometrului se stabilește viteza de trecere a gazului reducător egală cu $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Se cuplează la rețea cuptorul de încălzire care se află în poziția I și se ridică temperatura până la cea de lucru (800°C), apoi se deplasează cuptorul în poziția II și se menține timp de 20 de minute, după care

cuptorul este adus din nou în poziția I. Se continuă încă 10 minute introducerea hidrogenului și apoi, prin robinetul cu trei căi, de viteze relativ mici, se introduce în sistem azot timp de 1-2 minute. După aceea, se scoate nacela din interiorul tubului de reacție și se recântărește proba, determinându-se astfel noua sa greutate G_2 .

$$h = \frac{\langle \Delta O \rangle}{\langle O_t \rangle} \cdot 100,$$

unde: $\langle \Delta O \rangle$ - cantitatea de oxigen eliminată din probă în timpul reducerii, în grame.

$$\langle \Delta O \rangle = G_1 - G_2$$

- $\langle O_t \rangle$ - cantitatea totală de oxigen din probă, în grame.

5. Aplicațiile lucrării

Studiul influenței diferiților factori asupra reductibilității oxizilor de fier permite stabilirea legilor de desfășurare a proceselor de reducere care au loc în condiții reale în furnal sau la reducerea directă a minereurilor de fier.

6. Lucrări în perspectivă

Cinetica reducerii oxizilor

7. Întrebări din lucrare

- Ce agenți reducători pot fi folosiți la reducerea oxizilor de fier ?
- Care sunt factorii de care depinde viteza de reducere a oxizilor de fier ?
- Cum se determină gradul de reducere a minereurilor de fier ?