

COSTEL ROMAN

***MEDII CONTROLATE ÎN INGINERIA
MATERIALELOR***
-LUCRĂRI PRACTICE-

EDITURA
2007

Referent științific:

Conf. dr. ing. Iulian IONIȚĂ, U.T. “Gheorghe Asachi” – IAȘI

Tehnoredactare și grafică: *Adrian-Dănuț Roman*

Cuprins

Prefață	3
Introducere	4
Oxidarea materialelor metalice în timpul încălzirii.	
Considerații generale	7
L1. Studiul formării și disocierii oxizilor	14
L2. Oxidarea fierului în atmosferă de dioxid de carbon	18
L3. Studiul reacției de oxidare a carbonului în atmosferă de dioxid de carbon	23
L4. Oxidarea sulfurilor	30
Încălzirea materialelor în medii reducătoare. Considerații generale	39
L5. Încălzirea materialelor metalice în medii reducătoare	58
L6. Topirea reducătoare a aglomeratelor plumboase	62
L7. Reducerea oxizilor de fier	67
L8. Studiul formării stratului fluidizat pentru încălzirea materialelor	71
L9. Încălzirea metalelor în vid relativ	77
L10. Degazarea în vid a topiturilor metalice	85
L11. Noțiuni de asigurare a securității muncii în laborator	94
Bibliografie	103
Anexe	104

Prefață

Acțiunile 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 depresurizate (vid relativ) la care presiunea mediului de încălzire este mai mică decât presiunea atmosferică;
- medii (atmosfere) oxidante, conținând gaze oxidante ca: O_2 , CO_2 , $H_2O_{(v)}$ etc.;
- medii (atmosfere) reducătoare, conținând gaze ca: H_2 , CO , CH_4 , etc.;
- medii (atmosfere) 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 sulfului 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 TIMPUL ÎNCĂLZIRII

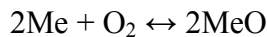
Consideratii generale

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;

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

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

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 $\sum (\Delta G^0)_{transf.}$

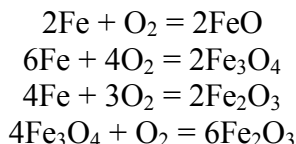
Tabelul 1. Tensiunile de disociere a câtorva oxizi metalici în funcție de temperatură

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:

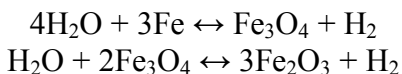
$$\lg p_{O_2} = - \frac{\Delta H_{oT}}{19,144 \cdot T} + \frac{\Delta S_{oT}}{19,144}$$

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

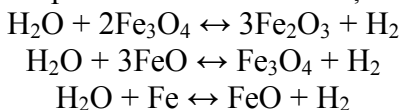


Intensitatea procesului de oxidare depinde în mare măsură de temperatura la care se desfășoară procesul.

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:



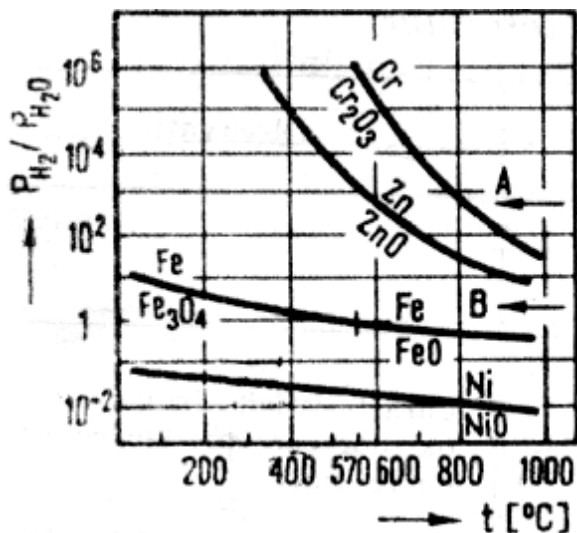


Figura 1. Oxidarea metalelor în atmosferă de $(H_2 + H_2O)$.

Se observă că la temperaturi sub $570^\circ C$ în contact direct cu Fe se obține oxidul fero-feric (Fe_3O_4), iar la temperaturi de peste $570^\circ C$ se obține oxidul feros (FeO) numit wustită.

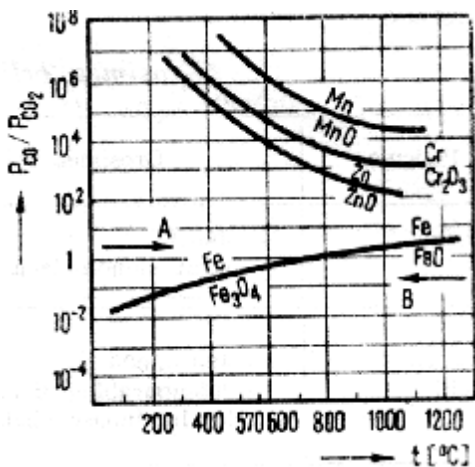
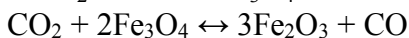
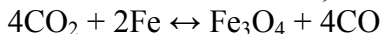
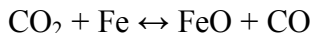
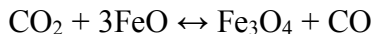
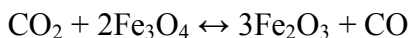


Figura 2. Oxidarea metalelor în atmosferă de $(CO + CO_2)/7/$.

Acțiunea oxidantă asupra fierului poate exercita și dioxidul de carbon. La temperaturi sub $570^\circ C$ 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 stochiometrice. 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.

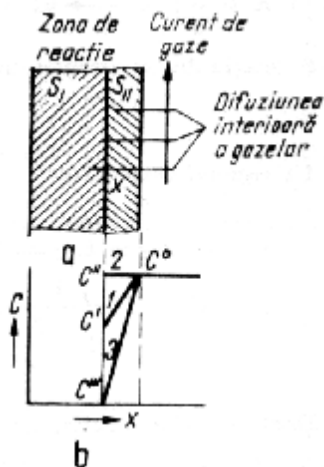


Figura 3. Schema unui proces de formare a oxidului alcătuit din două etape: a- chimică; b-difuzie.

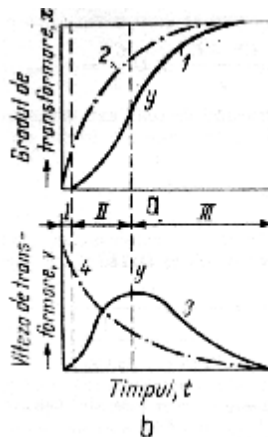


Figura 4. Cinetica reacțiilor topochemice: a- variația gradului de transformare în funcție de timp; b- variația vitezei de transformare în funcție de timp.

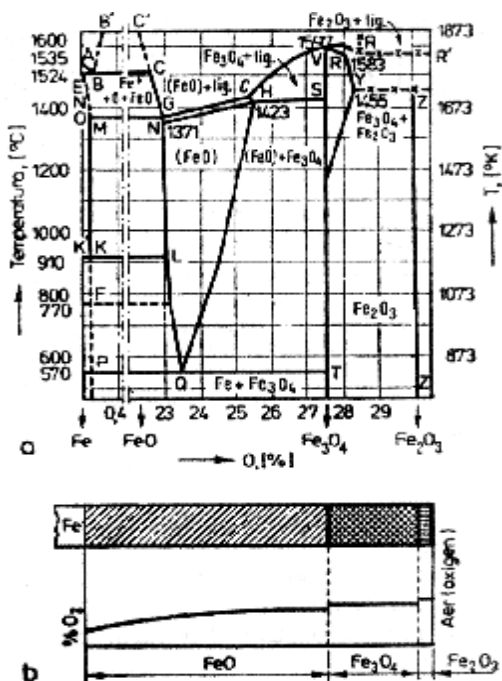
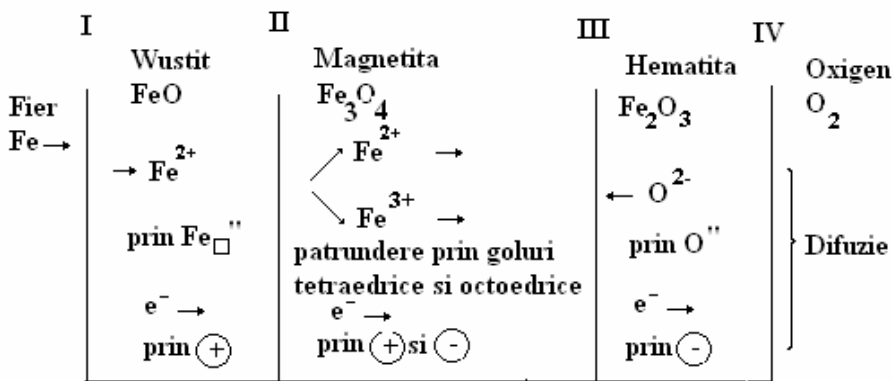


Figura 5. Diagrama de stare a sistemului Fe – O (a) și schema straturilor de oxizi de fier (b).

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



I : Fe (faza metalică) + (Fe_□+2⊕)_{in FeO} zero

II: Fe₃O₄□ (4FeO+ Fe_□+2⊕)_{in FeO} , (Fe₃O₄ - degradare)

O parte din ionii de Fe^{2+} care ajung în faza FeO și ionii $Fe^{3+}(\equiv \oplus)$ care iau naștere la granița fazei FeO/ Fe_3O_4 trec în faza de magnetită:

\oplus în FeO + ($Fe_{\square}^{2+} + Fe_{\square}^{3+}$) locuri goale în tetraedre și octoedre \square ocupă locurile în $Fe_3O_4 + (2 Fe_{\square}^{2+})$ în FeO.

III: $12 Fe_2O_3 \square 9Fe_3O_4 + (Fe_{\square}^{2+} + Fe_{\square}^{3+} + 8 \oplus)$ în $Fe_3O_4(Fe_2O_3)$ -descompunere

$2 Fe_3O_4 \square 3Fe_2O_3 + (O_{\square}^{2-} + 2 \oplus)$ în Fe_3O_4 , (Fe_2O_3 -formare)

IV: $\frac{1}{2} O_2^{(g)} + (O_{\square}^{2-} + 2 \oplus)$ în $Fe_3O_4 \square$ zero.

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

L1. STUDIUL FORMĂRII ȘI DISOCIERII OXIZILOR

1. Scopul

a) însușirea principalelor aspecte fizico-chimice ale oxidării ce au loc la încălzirea și menținerea metalelor la diferite temperaturi în vederea procesării lor;

b) determinarea pe cale experimentală a presiunii parțiale de echilibru a oxigenului (p_{O_2}) la diferite temperaturi;

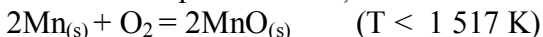
c) calculul coeficienților ecuației $\lg K_p = \frac{A}{T} + B$;

d) determinarea pe baza datelor experimentale a valorii medii a efectului termic al reacției, ΔH^0 și a variației entropiei în stare standard, ΔS^0 ;

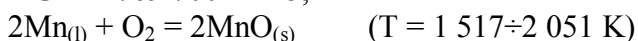
e) stabilirea expresiei variației entalpiei libere standard ΔG^0 cu temperatura ($\Delta G^0 = a + bT$).

2. Consideratii generale

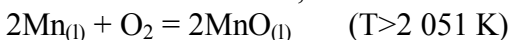
Manganul poate forma cu oxigenul următorii compuși: MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂. Afinitatea manganului pentru oxigen în funcție de temperatură se poate determina pe baza ecuațiilor:



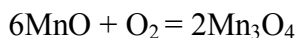
$$\Delta G^0 = -769\,700 + 145,2T$$



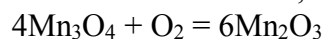
$$\Delta G^0 = -798\,590 + 164,2T$$



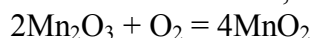
$$\Delta G^0 = -678\,880 + 105,9T$$



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



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



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

Oxizii superiori ai manganului Mn₂O₃, MnO₂ 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.

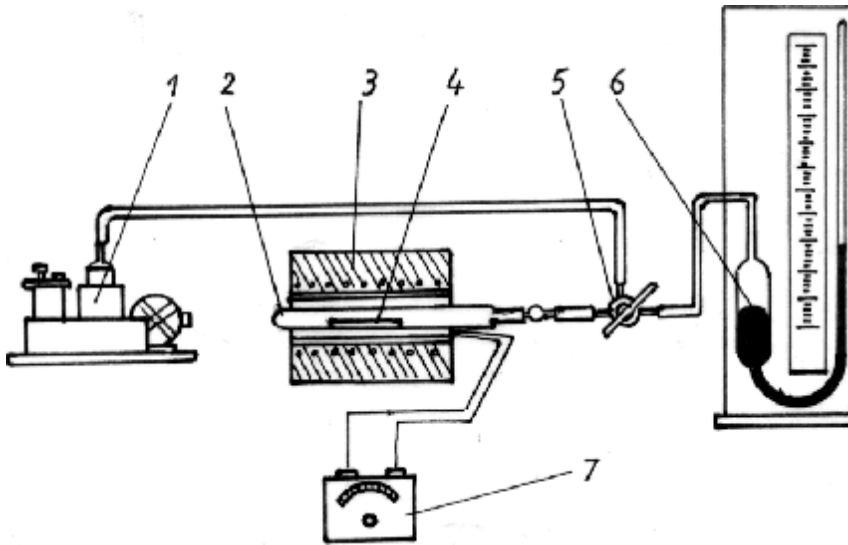


Figura L 1.1. Schema instalației pentru studiul formării și disocierii oxidilor: 1- pompă de vid; 2- tub de cuarț; 3- cuptor electric cu rezistență; 4- nacela cu proba de oxid; 5- robinet cu trei căi; 6- manometru cu mercur; 7- aparat pentru măsurarea temperaturii.

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 modificări 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 stoechiometrică, 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 afănată, 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.

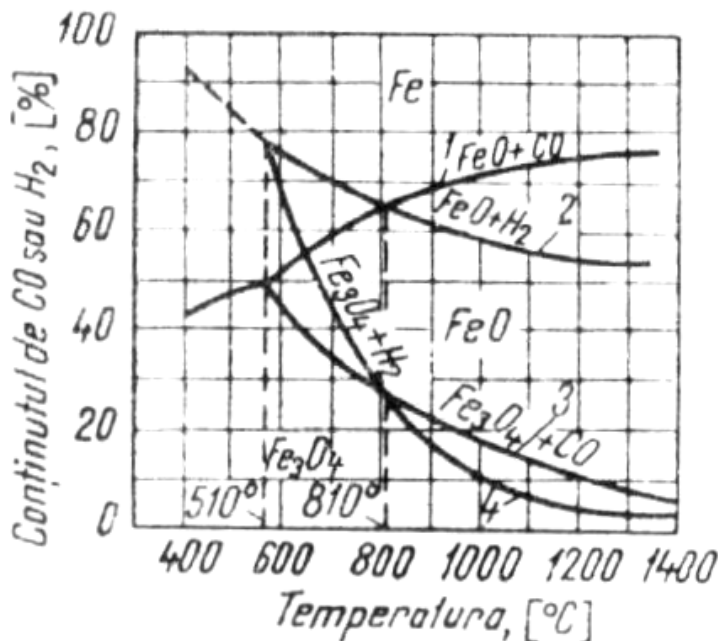
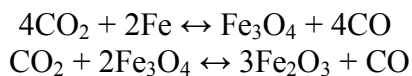
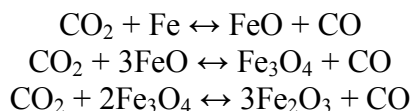


Figura L2.1. Stabilitatea oxizilor de fier în funcție de temperatură și compoziția fazei gazoase

Ațiunea 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:

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

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 CO₂ cu o viteză mică. Variația compoziției fazei gazoase (%CO₂ și %CO) în urma reacțiilor de oxidare a fierului se determină prin analiza acesteia.

Datele obținute permit să se asocieze procesul de oxidare și echilibru 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.

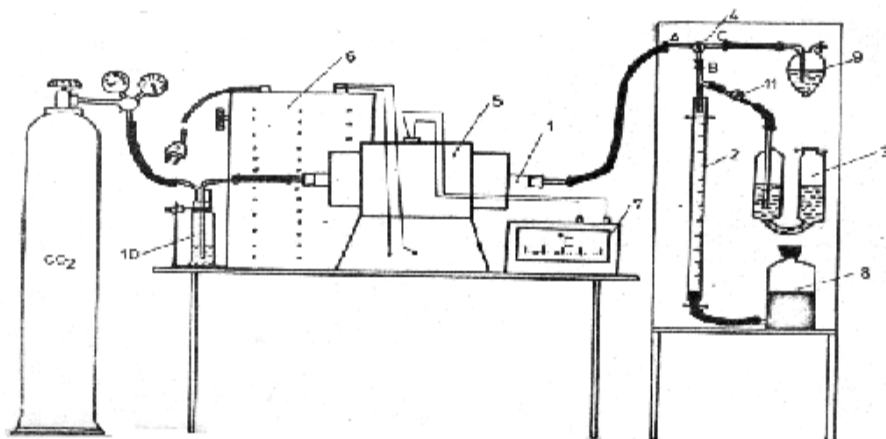


Figura L2.2. Instalație de laborator pentru studiul oxidării Fe în atmosferă de CO_2 : 1- tub de reacție; 2- biuretă; 3- pipetă de absorbție; 4- robinet cu trei căi; 5- cuptor cu rezistență electrică; 6- autotransformator; 7- milivoltmetru; 8- vas de nivel; 9- vas de spălarea ieșirea în atmosferă; 10- vas de spălarea 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 spălare 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 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 spălare 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 ($\text{CO}_2 + \text{CO}$), 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 ($\text{CO}_2 + \text{CO}$), 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

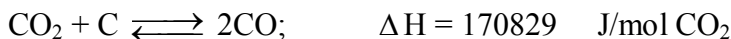
- a) principiul metodei, descrierea modului de lucru și aparaturii cu schema instalației;
- b) rezultatele obținute.

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:

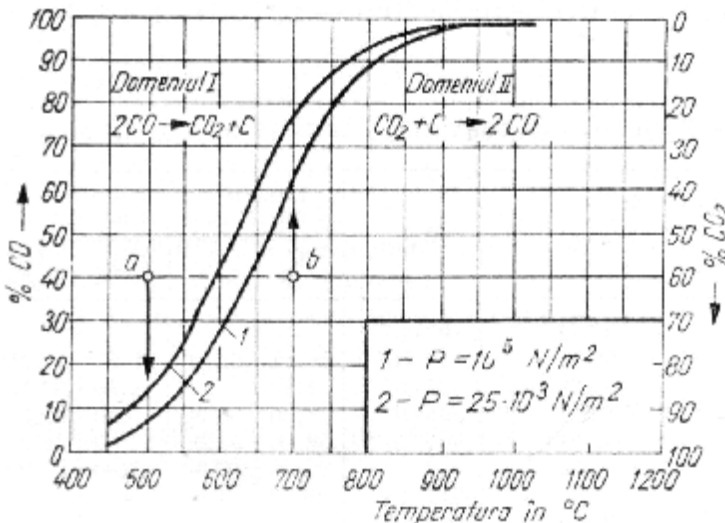


Figura L3.1. Variația echilibrului reacției Bell – Boudouard cu temperatura și presiunea

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 CO₂: R – constanta universală a gazelor (R = 8,314 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.

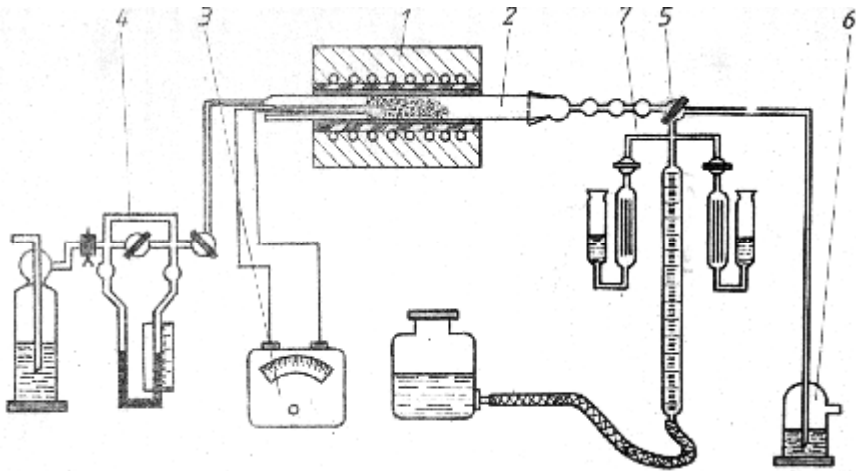


Figura L3.2. Schema instalației pentru studiul reacției de gazificare a carbonului:
1- cuptor electric cu rezistență; 2- tub de reacție; 3- termocuplu; 4- reometru; 5- robinet cu trei căi; 6- vas de spălare; 7- biuretă cu analizor lichid de gaze.

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 CO₂ și CO pentru analiza sa se determină numai cantitatea de CO₂ 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, cm^3 : V_{CO_2} – volumul de CO_2 din volumul inițial de gaz, cm^3 : V_{CO} – volumul de CO din gaz, cm^3 :
($V_1 - V_{CO_2} = V_2$) – volumul de gaz rămas după absorbția CO_2 , cm^3 .

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 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 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 CO_2 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. Consideratii 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:

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

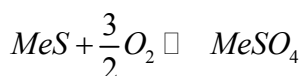
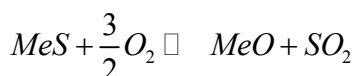
unde : t_1 și t_2 sunt temperaturile de aprindere corespunzătoare suprafețelor specifice S_1 și S_2 ; ΔS - variația suprafeței specifice; K - coeficient ce depinde de natura sulfurii.

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

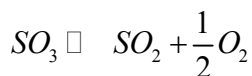
Granulația (mm)	Calcopirită CuFeS ₂	Pirită FeS ₂	Pirotină FeS	Sfalerit	Galenă PbS
0,0 – 0,05	280	290	330	554	505
0,05 – 0,075	335	345	419	605	697
0,075 – 0,10	357	405	444	623	710
0,10 – 0,15	364	422	460	637	720
0,15 – 0,20	375	423	465	644	730
0,20 – 0,30	380	424	471	646	730
0,30 – 0,50	385	426	475	646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



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

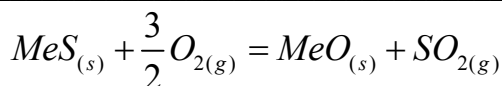
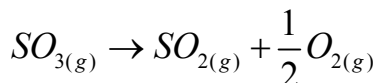
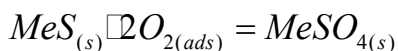
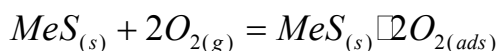
$$P_{SO_2} \sqrt{K_p P_{O_2}} < \frac{1}{P_{SO_3}}$$

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 $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$, $K_p = \frac{P_{SO_2} P_{O_2}}{P_{SO_3}^2}$

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 absorbției autocatalitice, deoarece reacțiile de oxidare care au loc în timpul procesului sunt reacții topochemice:



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 , MeSO_2) care în anumite condiții se descompun;

- formarea anionului complex SO_4^{2-} sau a rețelei sulfatului;

- descompunerea ionului SO_4^{2-} 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:

$$K_v = \frac{1}{t} \ln \frac{G^S_0}{G^S_0 - x},$$

unde: K_v = constanta vitezei de reacție; t = timpul; G^S_0 = 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.

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

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:

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

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 (FeS_2), 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 a 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 ($0,2 \dots 0,4$ mm), uscată în prealabil în etuvă la $105 \dots 110$ °C și se introduce într-o nacelă de porțelan (1). Se prepară o soluție de peroxid de hidrogen ($40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ 30% se adaugă în 360 cm^3 apă distilată) și se introduce în vasul de agitare (2) împreună cu 4 – 5 picături de metiloranj.

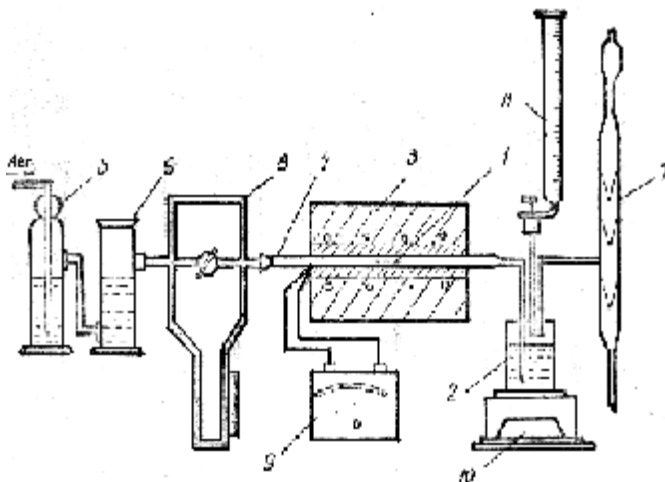
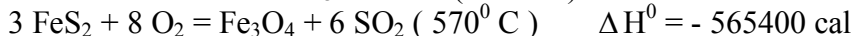
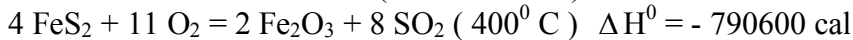


Figura L4.1. Instalație pentru studiul cineticii oxidării sulfurilor: 1 – nacelă de porțelan; 2 – vas de agitare; 3 – cuptor de încălzire; 4 – tub de reacție; 5 – vas cu KOH pentru absorbția CO_2 ; 6 – vas cu CaCl_2 pentru absorbția umidității; 7 – trompă de apă; 8 – fluometru; 9 – termocuplu; 10 – agitator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

Se cuplează cuptorul de încălzire (3) la rețea, la temperatura la care dorim să efectuăm experimentul ($400 - 550^\circ\text{C}$), 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 CaCl_2 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).

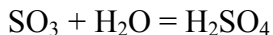
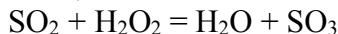
În timpul experimentului, temperatura se menține constantă.

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



Anhidrida sulfuroasă (SO_2), este oxidată de peroxidul de hidrogen la anhidridă sulfurică (SO_3), iar acestea prin dizolvare în apă formează acidul sulfuric (H_2SO_4).

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 (t_1, t_2, \dots, t_n) se scoate trompa de apă (7) din funcțiune și se titrează soluția de H_2SO_4 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 H_2SO_4 ; V = volumul de NaOH consumat în titrare, în cm^3 ; $T_s = 0,0245$ – titrul soluției de NaOH 0,5 n; G = cantitatea de sulfură în grame (1 gram);
 g = conținutul în sulf al probei; $C_{s(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,3206$ g – conținutul de sulf din H_2SO_4 .

5. Rezultatele experimentale și interpretarea lor

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

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

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:

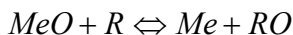
$\ln K_v = \frac{-Ea}{RT} + C$ și se va calcula energia de activare E_a a reacției de oxidare la temperaturile la care s-au efectuat experimentările.

ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR ÎN MEDII REDUCĂTOARE

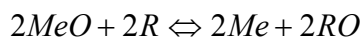
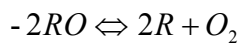
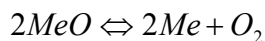
1. Consideratii generale asupra reducerii oxizilor

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 $\Delta H_{10.1}$, $\Delta H_{10.2}$, $\Delta H_{10.3}$ efectul termic al reacțiilor și cu $\Delta G_{10.1}$, $\Delta G_{10.2}$, $\Delta G_{10.3}$ variația entalpiei libere ale celor trei reacții, atunci:

$$\Delta H_{10.1} = \frac{1}{2}(\Delta H_{10.2} - \Delta H_{10.3})$$

$$\Delta G_{10.1} = \frac{1}{2}(\Delta G_{10.2} - \Delta G_{10.3})$$

Reducerea poate avea loc numai dacă $\Delta G_{10.1} < 0$ ceea ce înseamnă că $\Delta G_{10.2} < \Delta G_{10.3}$. 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:

$$\Delta G_{10.1}^0 = \frac{1}{2}(\Delta G_{10.2}^0 - \Delta G_{10.3}^0) < 0,$$

dar, $\Delta G^0 = -RT \ln p_{O_2}$ și $RT \ln p_{O_2(10.2)} > RT \ln p_{O_2(10.3)}$ sau $p_{O_2(10.2)} > p_{O_2(10.3)}$

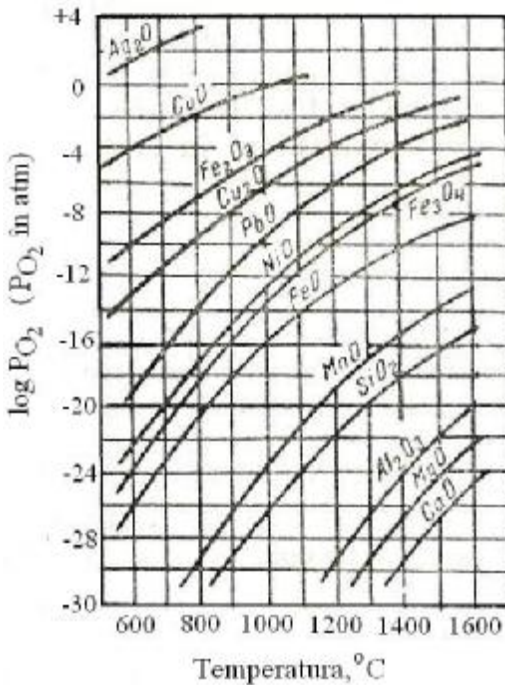


Figura 1. Variația cu temperatura a tensiunii de disociere a oxizilor.

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

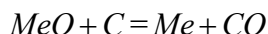
disociere cu temperatura se poate face pe baza relațiilor termodinamice, dar o bună apreciere este posibilă după diagramele din Figura 1.

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.

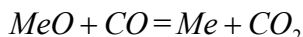
2.Termodinamica proceselor de reducerii cu carbon

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.

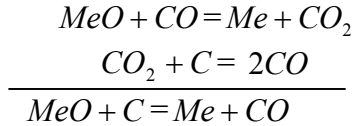
Reducerea cu carbon, denumită reducere directă are la bază reacția:



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:

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

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 oxidilor 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 .

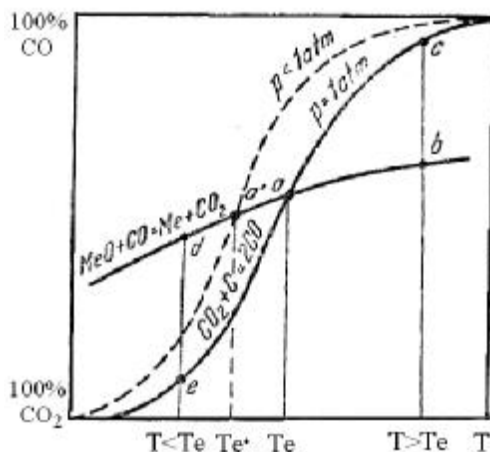


Figura 2. Reprezentarea grafică a echilibrului reacției de reducere a oxidului metalic cu carbon.

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:

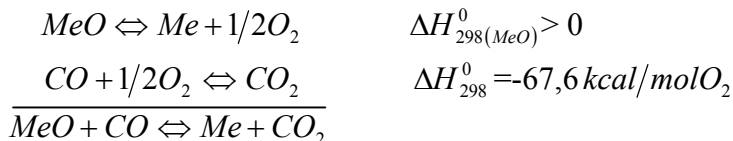
$$(MeO) + C = [Me] + CO$$

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

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.

$$\Delta H_{10.11} = \Delta H_{298(MeO)}^0 - 67,6 \text{ kcal}$$

Se pot întâlni următoarele cazuri:

- $\Delta H_{298(MeO)}^0 > 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H_{10.11}^0 > 0$ reacția este endotermă;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 = 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H_{10.11}^0 = 0$ reacție nu absoarbe și nu degajă căldură;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 < 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H_{10.11}^0 < 0$ 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:

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

$$k_{p_{10.11}} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{100 - \%CO}{\%CO} ; \quad \%CO = \frac{1}{1 + k_{p_{10.11}}} \times 100 ;$$

$$\%CO_2 = \frac{k_{p_{10.11}}}{1 + k_{p_{10.11}}} \times 100 .$$

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:

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

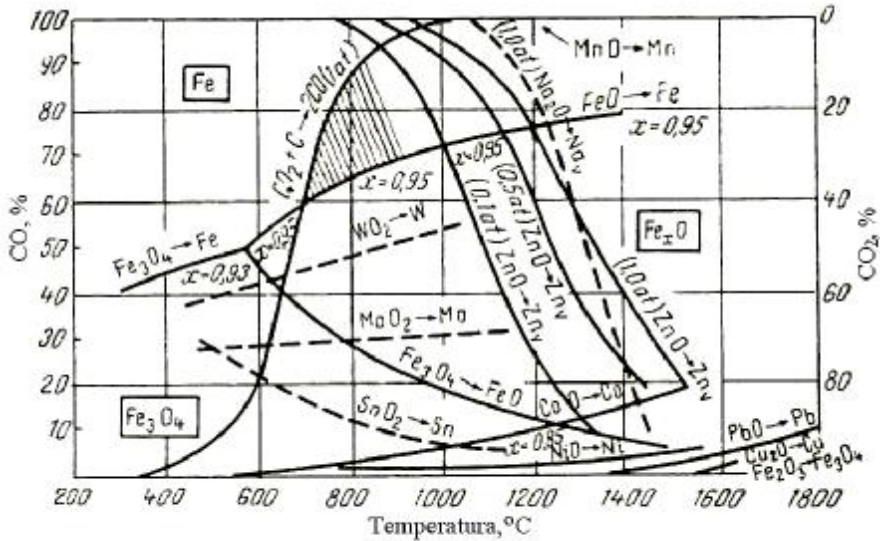


Figura 3. Variația cu temperatura a compoziției fazei gazoase de echilibru pentru unele reacții de reducere indirectă.

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:

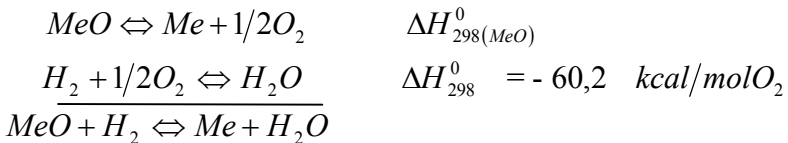
$$n_{CO_{min}} = n_{CO} + 1 = \frac{1}{k_p} + 1 = \frac{1 + k_p}{k_p}$$

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:

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

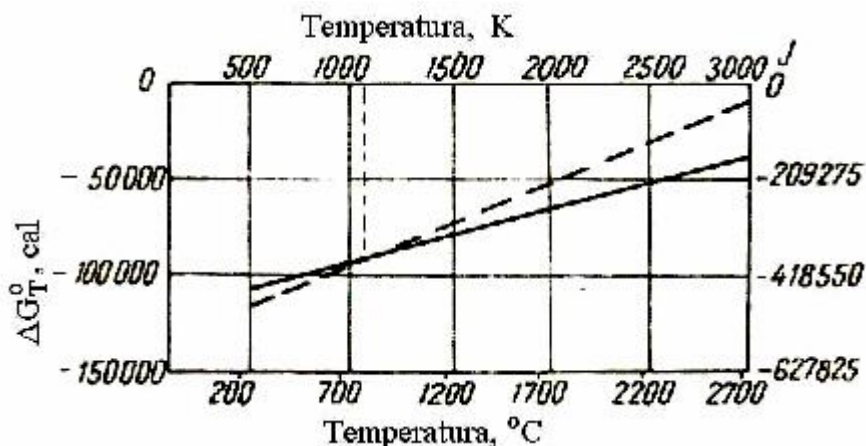


Figura 4. Variația cu temperatura a entalpiei libere standard de oxidare a hidrogenului $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ și a monoxidului de carbon $2CO + O_2 = 2CO_2$.

La fel ca pentru relația (10.12) și în acest caz se întâlnesc trei situații:

- $\Delta H_{298(MeO)}^0 > 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H_{10.18}^0 > 0$, reacția este endotermă;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 = 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H_{10.18}^0 = 0$, reacție nu absoarbe și nu degajă căldură;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 < 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H_{10.18}^0 < 0$, 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: $v = n + 2 - f = 3 + 2 - 3 = 2$, 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 stoechiometrică, 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.

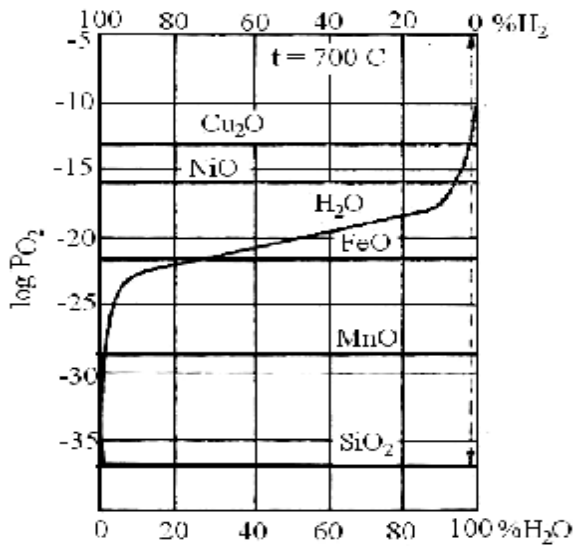


Figura 5. Determinarea compoziției fazei gazoase de echilibru la reducerea oxizilor cu hidrogen.

5. Mecanismul proceselor de reducere

Problematika 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 oxizilor metalici în două etape:

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

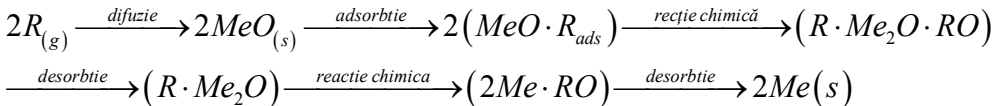
este complet abandonată.

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 oxizilor inferiori sunt totdeauna mai mici decât tensiunile de disociere a

oxizilor superiori.

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 oxizilor reduși, procesul de reducere cu ajutorul reducătorilor gazoși este un proces cristalochimic cu un pronunțat caracter autocatalitic. Schema reducerii presupune parcurgerea următoarelor etape:



Acest 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 adsoarbă 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 paralelipipedic 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:

$$v = S \frac{dx}{dt} = Sv_0 = S \cdot x_0$$

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:

$$v = Sx_0 = 4\pi \cdot x_0 (R - x_0 t)^2$$

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^0_R . Presiunea oxidului reducătorului la suprafața de reacție p''_{RO} , este mai mică decât presiunea lui de echilibru p^0_{RO} 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:

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

sau

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

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

mărunele 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.

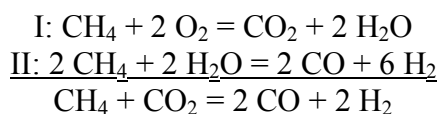
Modificarea controlată a compoziției chimice a materialului din stratul superficial al semifabricatelor și produselor finite supuse încălzirii, conduce la importante economii de metal, de manoperă prin eliminarea operațiilor de prelucrare mecanică sau curățire, de scule, de materiale și de energie pe 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 oxizilor 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 (H_2) cu o viteză constantă. Înainte de a intra în tubul de reacție, gazul reducător produs în instalația 5 ($3HCl + Al = 3/2H_2 + AlCl_3$) trece prin vasul de absorbție 4 și prin fluometrul 3.

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

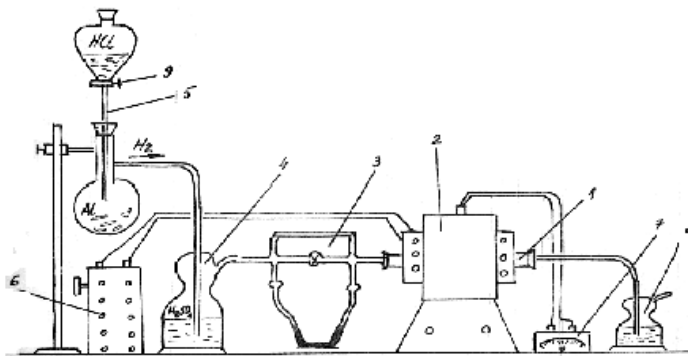


Figura L5.1. Instalație pentru studiul încălzirii metalelor în atmosferă reducătoare:

1- tub de reacție; 2- cuptor; 3- fluometru; 4- vas de spălare a H_2 ; 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 H_2 . 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 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$.

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 40^0 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. Conținutul referatului

Referatul întocmit de studenți va conține:

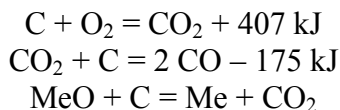
- considerații teoretice la încălzirea materialelor metalice în atmosfere reducătoare;
- descrierea aparaturii și schema instalației;
- modul de lucru;
- concluziile referitoare la studiul suprafeței epruvetelor încălzite în atmosferă reducătoare comparate cu cele ale încălzirii în atmosferă reducătoare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

L6. TOPIREA REDUCĂTOARE A AGLOMERATELOR PLUMBOASE

1 . Baza teoretică a lucrării

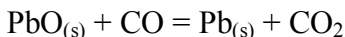
Topirea reducătoare a aglomeratelor plumboase în cuptoare Watter-Jacket are la bază procese de reducere, zgurificare și sulfurare. Aglomeratul plumbos care se supune topirii reducătoare conține oxizi (combinații chimice predominante din punct de vedere cantitativ), silicați, sulfuri de Pb, de Fe, de 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:



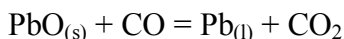
Me poate fi: Fe, Pb, Cu, Sb, Bi etc.

Reducerea PbO se realizează conform reacțiilor chimice:



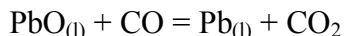
$$\Delta G_T^0 = -3184 + 3,78T \text{ J/g T} + 0,88 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,3 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,38T ,$$

pentru $t < 327^0 \text{ C}$



$$\Delta G_T^0 = -29900 - 0,98T \text{ J/g T} + 2,9 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,3 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,6T ,$$

pentru $327^0 \text{ C} < t < 890^0 \text{ C}$



$$\Delta G_T^0 = -30120 + 15,06T \text{ J/g T} - 0,16 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,36 \cdot 10^5 T^{-1} - 52,8T ,$$

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 ($\gamma = 11,34 \text{ kg/dm}^3$) iar în partea inferioară zgura cu densitatea ($\gamma = 3,5 \text{ kg/dm}^3$).

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:

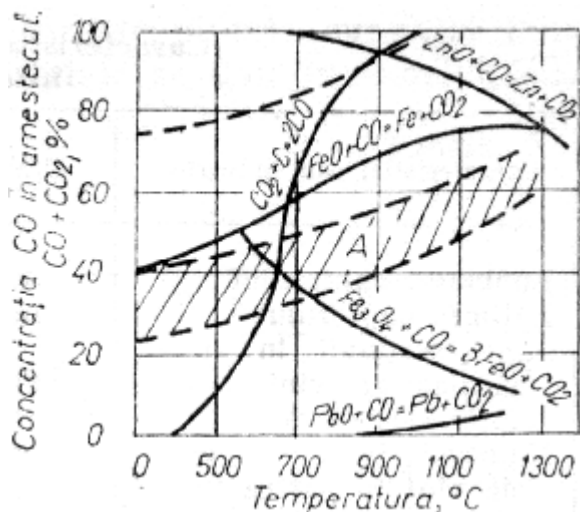
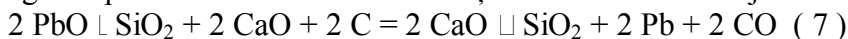


Figura L6.1. Echilibrul reducerii cu CO a unor oxizi din aglomerat

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).

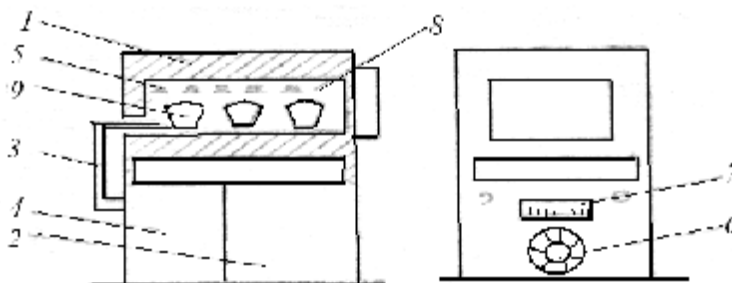


Figura L6.2. Instalația de laborator pentru topirea reducătoare a aglomeratelor plumbosae: 1 – cuptor electric cu bare de silită; 2 – autotransformator; 3 – termocuplu Pt – PtRh; 4 – regulator de temperatură; 5 – bare de silită; 6 – manetă reostat; 7 – milivoltmetru; 8 – spațiu de lucru; 9 – creuzete.

4. Modul de lucru

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

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

unde: m_{cocs} – masa cocsului (stoechiometric) 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 stoechiometric necesară de cocs, celei de a doua probe cantitatea stoechiometric 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 1200^0 C . Se mențin probele la 1200^0 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:

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

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 (η) 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 cm³ acid azotic 67% și se încălzește până la determinarea reacției violente, apoi se adaugă 10 cm³ acid clorhidric 35% și se evaporă până la sec. După răcire se mai adaugă 10 cm³ acid clorhidric 35% și se evaporă până aproape de uscare. Se răcește, se introduc 10 cm³ acid sulfuric 48% și se evaporă până la degajare, timp de cinci minute a vaporilor albi de SO₃. Se răcește din nou, se adaugă 100 cm³ 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 $600 - 700^{\circ} \text{C}$, 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; G_2 – 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:

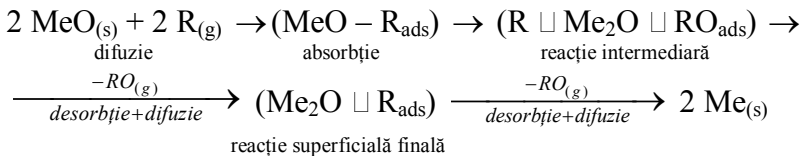
$$\pi_{0(fg)} < \pi_{0(MeO)}$$

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

importanti sunt:

- a) calitatea minereurilor determinată de porozitatea și granulația lor, precum și modul de repartiție a sterilului în minereu;
- b) condițiile de temperatură ale procesului;
- c) viteza curentului de gaze;
- d) 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

- a) Compararea reductibilității diferitelor tipuri de minereu de fier în aceleași condiții de lucru.
- b) 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.

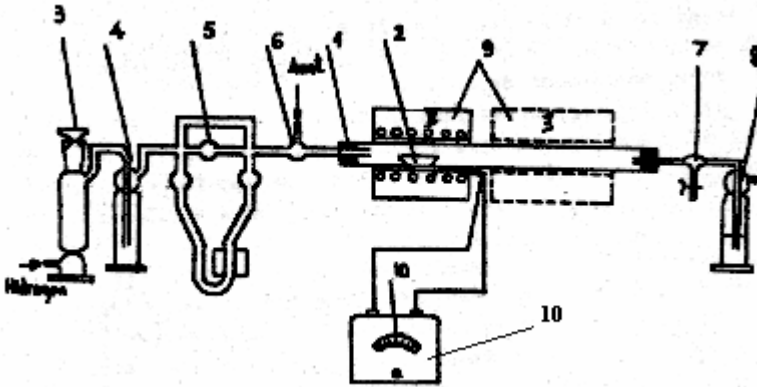


Figura L7.1. Schema instalației de laborator pentru determinarea reductibilității minereurilor de fier: 1– tub de reacție; 2– nacelă cu minereu de fier; 3 – vas de absorbție; 4 – vas de purificare; 5 – fluometru; 6 – robinet cu 3 căi; 7 – răcitor; 8 – vas de spălare; 9 – cuptor electric; 10 – milivoltmetru.

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 .

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

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 ?

L8. STUDIUL FORMĂRII STRATULUI FLUIDIZAT PENTRU ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR

1. Consideratii generale

Fluidizarea este o tehnică prin care un strat de granule (particule) este adus într-o stare, în care se comportă ca un lichid, fiecare particulă fiind despărțită de celelalte de către un curent de gaz.

Studiul calitativ al curgerii în strat fluidizat se poate efectua într-un tub de sticlă sau plexiglas în care se introduc particule solide, și care la partea inferioară are fixată o sită sau o placă poroasă. Dacă prin placa poroasă sau sită se insuflă un fluid, se poate studia modul de realizare a stratului fluidizat și evoluția acestuia în funcție de viteza agentului de fluidizare.

La viteze mici, fluidul se strecoară printre particulele stratului, fără să le deplaseze. Atât timp cât pierderea de presiune ΔP_s este mai mică decât greutatea stratului G_s raportată la suprafața de fluidizare S_s , stratul rămâne fix:

$$\Delta P_s < \frac{G_s}{S_s}$$

Mărind viteza agentului de fluidizare se înregistrează o pierdere de presiune mai ridicată, pierdere ce se poate calcula din legile curgerii fluidelor prin straturi granulare. La o anumită viteză, particulele individuale capătă un grad de libertate care permite o vibrație ușoară a acestora în jurul poziției inițiale. În această stare, masa de particule se comportă ca un lichid vâscos, solidul și agentul de fluidizare permițând o singură fază (faza densă), iar pierderea de presiune va fi:

$$\Delta P_s \sqsupseteq \frac{G_s}{S_s}$$

Viteza agentului care realizează această stare se numește viteză minimă de fluidizare (V_{mf}).

În Figura L8.1. se observă că în intervalul 1 – 2, deși viteza fluidului crește, totuși nu apare o creștere a înălțimii stratului, dar

apare o pronunțată creștere a pierderilor de presiune. Punctul 2 de pe curbă este corespunzător vitezei minime de fluidizare.

Mărind în continuare viteza fluidului ($v > V_{mf}$) se produce o expansiune a stratului, are loc o amestecare intensă a particulelor și o mișcare a concentrației acestora în strat.

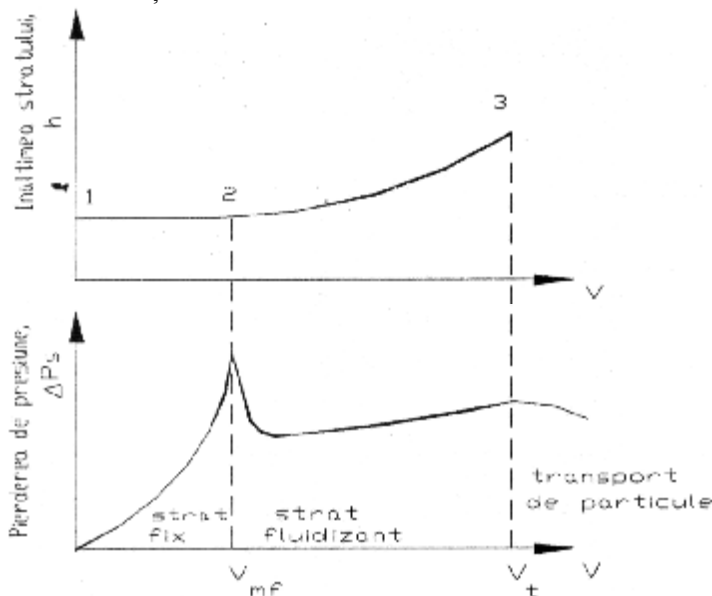


Figura L8.1. Limitele de formare a stratului fluidizat

La creșterea vitezei fluidului peste valoarea V_t , stratul se dizolvă foarte mult, ceea ce duce la antrenarea particulelor (transport pneumatic).

Transferul de căldură între fluid și particule

Cunoașterea transferului de căldură între particule și fluid este necesară pentru a evalua temperatura stratului fluidizat ca mediu de încălzire sau răcire.

Cantitatea mare de căldură transmisă de la particula la fluid sau invers se datorează în primul rând valorii foarte mari a suprafeței de transfer, care însumează suprafața laterală a tuturor particulelor ce alcătuiesc stratul fluidizat și care în comparație cu stratul fix este de

aproximativ 4.000 ori mai mare.

Calitativ transferul de căldură între fluid și particulele solide din interiorul stratului fluidizat se poate exprima teoretic cu relația lui Newton:

$$Q = \alpha \cdot A \cdot (t_f - t_p),$$

în care: Q este cantitatea de căldură transmisă; α – coeficient de schimb de căldură; A – suprafața de transfer a particulelor; t_f – temperatura fluidului; t_p – temperatura particulelor.

Transferul de căldură în acest caz se produce în doua faze succesive;

- transferul convectiv de la fluid la particulă;
- transferul conductiv în interiorul particulei.

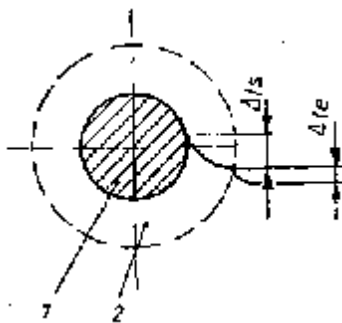


Figura L8.2. Variația temperaturii la transferul de căldură de la particulă la gaz: 1 – particulă; 2 – strat limită.

La instalațiile de încălzire se folosesc de obicei particule de dimensiuni mici, la care transferul conductiv în interiorul particulei este destul de rapid și deci transferul convectiv este cel care influențează în mod hotărâtor procesul de schimb de căldură.

Evaluarea cantitativă a coeficientului de transfer termic este dificilă datorită complexității fenomenului de fluidizare. El este influențat în mod direct de condițiile hidrodinamice și de structură ale stratului, de diferența între temperatura fluidului și temperatura particulelor, care se poate determina foarte greu.

Într-un strat fluidizat cu $\varepsilon = 0,5 \dots 0,65$, Baskakov propune următoarea relație pentru calculul coeficientului de transfer termic între fluid și particulă:

$$Nu = 0.054 \cdot Re^{1,28} \text{ pentru } Re = 0.3 \dots 19,5,$$

iar Sîromiatnikov, studiind transferul în câmp electromagnetic, pentru

$Re=20n\cdot 600$, a obținut relația:

$$Nu = 0,316 Re^{0,28} .$$

Generalizând pentru fluidizarea omogenă și neomogenă, Simonski a obținut relația:

$$Nu = 0,12 Re^{1,03} Pr^{0,54} .$$

Pentru diferite modele și relații de calcul propuse pentru schimbul de căldură între particule și gazul de fluidizare se ține cont de următoarele:

- transferul conductiv în interiorul particulei se realizează în timp scurt, influența lui asupra schimbului de căldură fiind neglijabilă;
- amestecarea intensă a particulelor permite realizarea unei temperaturi uniforme în stratul fluidizat, cu excepția unui spațiu de 40-60 mm, situat deasupra plăcii de fluidizare;
- valoarea mare a coeficientului de transfer termic între fluid și particule se datorează în special grosimii reduse a stratului limita ce îmbracă particulele, strat care se micșorează odată cu creșterea gradului de turbulență;
- corelația dintre coeficientul de schimb de căldură α și viteza de fluidizare v_f este de forma:

$$\alpha = v_f^m , \quad (m = 0,65 \div 2,30).$$

Acest tip de transfer de căldură se calculează rar în practică.

2. Aparatură și materiale

Pentru studiul formării stratului fluidizat și determinarea unor caracteristici a acestuia se folosește instalația prezentată în schema din Figura L8.3.

Agregatul de fluidizare este un gaz (N_2 , CO_2 , Ar etc) sub presiune (5-50 atm) stocat în recipientul 6 și având posibilitatea de reglare a presiunii cu ajutorul reductorului 7. Manometrul 5 măsoară presiunea de intrare a gazului, prin robinetul 4 în tubul de fluidizare 2.

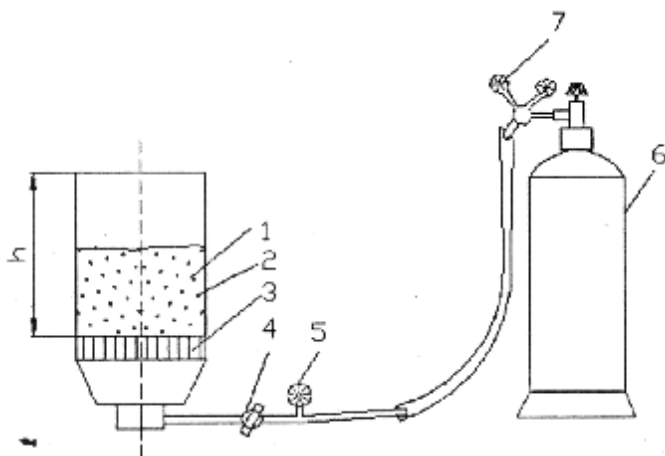


Figura L8.3. Schema instalației de fluidizare: 1 - particule solide; 2 - spațiul de fluidizare; 3 - sită; 4 - robinet; 5 -manometru; 6 - recipient cu gaz sub presiune; 7 - reductor de gaz.

Particulele solide 1 pot fi din materiale plastice, polistiren expandat, nisip cuarțos etc. și sunt așezate pe sita 3. Diametrul găurilor sitei este de $d = 1,5\text{mm}$ iar densitatea granulelor de mase plastice este $\rho = 1,02\text{ g/cm}^3$.

3. Modul de lucru

Se cântărește greutatea de particule G_s (mase plastice, polistiren expandat, nisip cuarțos etc) ce au granulație mai mare decât ochiul sitei ($\varnothing > 1,5\text{ mm}$) și se introduc în tubul de sticlă 2. Robinetul 4 aflându-se în poziția deschis, se deschide ușor robinetul recipientului cu gaz sub presiune 7, după care cu ajutorul reductorului de presiune se reglează presiunea de intrare a agentului de fluidizare la acea valoare când în tubul de fluidizare apar primele oscilații ale particulelor (faza de început de fluidizare).

Pentru faza de început de fluidizare, pierderea de presiune ΔP se calculează cu relația:

$$\Delta P = hg(\rho_p - \rho_f)(1 - \varepsilon_{mf}),$$

unde : h este înălțimea stratului fluidizat, măsurat pe cilindru gradat, în m; ρ_p , ρ_f - densitatea particulelor, respectiv a fluidului; ε_{mf} -

fracția de goluri la începutul fluidizării;

Porozitatea sau fracția de goluri reprezintă raportul între volumul golurilor și volumul total al stratului fluidizat. Porozitatea existentă la începutul fluidizării se numește porozitate minimă a stratului. Ea se calculează cu ajutorul relației:

$$\varepsilon_{mp} = 1 - \frac{m_p}{h_{mp} \cdot A(\rho_p - \rho_f)},$$

unde: m_p este masa particulelor din strat; h_{mp} - înălțimea stratului la începutul fluidizării; A - suprafața de fluidizare.

Viteza minimă de fluidizare se calculează cu ajutorul relației:

$$V_{mf} = \frac{0,005 \cdot d_p^2 \cdot g(\rho_p - \rho_f) \varepsilon_{mf}^2}{\mu_f \cdot \varphi_p^2 (1 - \varepsilon_{mf})},$$

unde: d_p este diametrul particulei; φ_p - factorul de formă a particulei; μ_f - vâscozitatea dinamică a gazelor. ($\mu_f = 1,005 \cdot 10^{-6}$ N·s/m² la $t = 20^0$ C)

4. Valori experimentale

Valorile experimentale se trec în Tabelul L8.1.

Tabelul L8.1. Valori experimentale și prelucrarea lor

Tipul particulei	Masa particulelor m_p , (kg)	Densitatea particulelor ρ_p , (kg/m ³)	Înălțimea stratului fluidizat h , (m)	Pierderea de presiune ΔP , (kg/m ²)	Viteza minimă de fluidizare V_{mf} , (m/s)	Porozitatea, ε_{mp}

L9. ÎNCĂLZIREA METALELOR ÎN VID RELATIV

1. Consideratii generale

Ideea utilizării unor presiuni mai scăzute decât presiunea atmosferică a apărut, inițial, ca o soluție pentru încălzirea protectoare a materialelor metalice. Dacă într-o incintă închisă și perfect etanșă se poate realiza un vid avansat, e de presupus că la suprafața unui produs metalic aflat în această incintă nu vor avea loc procese chimice (oxidare-reducere, decarburare-carburare) așa cum se întâmplă la utilizarea atmosferelor obișnuite.

Existența vidului - a unei atmosfere gazoase rarefiată - nu exclude, însă, desfășurarea unor procese fizico-chimice în straturile superficiale ale produsului metalic. Conform principiului Le Chatelier-Braun, ca urmare a vidării vor fi favorizate acele procese care au loc cu creșteri de volum, iar ca urmare a creșterii temperaturii vor fi favorizate procesele endotermice.

Cunoscând dependența de temperatură a potențialului de oxigen $(\pi_0)_{MeO}$ și al atmosferei $(\pi_0)_g$ se poate caracteriza acțiunea atmosferei respective, la o anumită temperatură ca:

- oxidantă $(\pi_0)_g > (\pi_0)_{MeO}$;
- neutră $(\pi_0)_g = (\pi_0)_{MeO}$;
- reducătoare $(\pi_0)_g < (\pi_0)_{MeO}$.

În Figura L9.1 este prezentată o diagramă care sintetizează grafic relațiile anterioare permițând să se determine la diferite temperaturi caracterul unei atmosfere față de un metal sau oxidul său: de asemenea, diagrama permite să se determine compozițiile chimice la care fiecare din amestecurile gazoase menționate sunt, la anumite temperaturi, oxidante față de un anumit metal, reducătoare față de oxidul său sau neutre.

Pe baza datelor prezentate în Figura L9.1 se stabilesc următoarele reguli de ordin practic privind alegerea mediilor pentru protecția contra oxidării în timpul încălzirii și răcirii materialelor metalice:

- încălzirea și răcirea produselor din metale a căror oxizi au tensiunea de disociere mai mare decât presiunea parțială a oxigenului

- corespunzătoare atmosferei mediului înconjurător ($PO_2 = 0,21$) – P_t , R_u , O_s , R_h , I_r - este posibilă fără a micșora presiunea parțială a oxigenului sub 0,21, deci fără crearea unui vid în spațiul de lucru;
- încălzirea și răcirea produselor din metale a căror oxizi au tensiuni de disociere mai mici de 0,21 (Cu, Ni, Co, Ge, Mo, Cr, Fe, W) este posibilă în vid parțial (sub 10^{-5} torri);
 - încălzirea și răcirea produselor din metale a căror oxizi au tensiuni de disociere foarte mici, încât formarea oxizilor se produce chiar la presiuni parțiale foarte mici ale oxigenului în spațiul de lucru (Mn, Cr, V, Ta, Nb, Ti) nu este posibilă decât la grade foarte înaintate de vid ($P < 10^{-9}$ torri) greu de realizat în practica industrială.
 - încălzirea fără oxidare în vid la grade realizabile în condiții acceptate în practica industrială ($P > 10^{-5}$ torri) este posibilă pentru produse din aliaje pe bază de Cu, Ni, Mo, Fe, W, conținând în soluție solidă în concentrații reduse Mn, Cr, V și Nb.

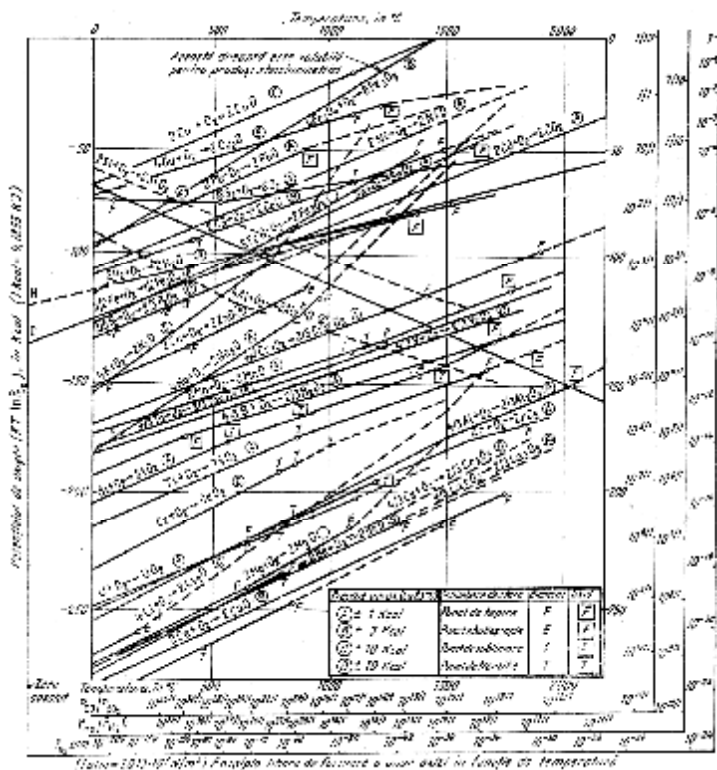


Figura L9.1. Entalpia liberă de formare a unor oxizi în funcție de temperatură

Transmisia căldurii în gaze rarefiate

Vidul relativ reprezintă un mediu de încălzire și răcire aparate și din punct de vedere al transmiterii căldurii, deoarece în cuptoarele cu vid căldura se transmite preponderant prin radiație, parțial prin conducție și aproape deloc – sau numai în cazuri speciale – prin convecție (la încălzire și răcire în gaze protectoare sau active, care creează un vid slab cu presiuni peste 1 torr).

Cercetările experimentale au arătat ca la presiuni cuprinse între $1,01 \cdot 10^5$ Pa (presiune atmosferică) și 10^4 Pa (starea vâscoasă) căldura se transmite prin convecție, conducție și radiație.

Cantitatea de căldură transmisă prin convecție se poate calcula cu relația:

$$Q_c = a \cdot (T_c - T_p)^{4/3} \cdot p^{2/3},$$

unde : a – coeficient determinat de proprietățile și temperatura gazului și încălzitorului; T_c , T_p – temperaturi absolute ale suprafeței calde și a peretelui rece.

La presiuni sub 10^4 Pa căldura transmisă prin convecție scade mult, iar la 10^2 Pa ea este practic nulă.

Pentru $\lambda < 0$ (curgere vâscoasă) căldura transmisă prin conducție se calculează cu relația:

$$q = K_v \cdot \frac{dt}{dx} = \frac{1}{6} \cdot n \cdot v_m \cdot c_v \cdot m \cdot (T_c - T_p),$$

unde: K_v este coeficient de transfer termic prin conducție în regim vâscos și se calculează cu relația:

$$K_v = \frac{c_v}{4} \cdot \eta \cdot (9 \cdot \gamma - 5)$$

γ – raportul dintre căldura masică la presiune constantă (c_p) și căldura masică la volum constant (c_v);

n – numărul volumic (densitatea moleculară);

η – coeficientul de vâscozitate dinamică.

Rezultă că în domeniul de curgere vâscos la $p > 10^3$ Pa transferul de căldura prin conducție nu depinde de presiune.

La curgerea moleculară, când drumul liber mediu parcurs de moleculă este comparabil sau mai mare decât dimensiunile vasului,

moleculele trec de la un perete la altul, fără a se ciocni între ele, deci vor prelua căldura de la peretele cald și o vor ceda peretelui rece, cantitatea de căldura transportată fiind proporțională cu numărul de molecule și cu presiunea gazului, adică:

$$q = 2K_m (T_2 - T_1),$$

unde: K_m – conductivitatea moleculară liberă (în regim de curgere moleculară) la 0°C;

$$K_m = \frac{1,47 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{M}} \cdot \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right)$$

M – greutatea moleculară;

$$\gamma - \text{raportul căldurilor masice: } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

La temperaturi peste 500°C, transferul de căldură între sursa caldă și șarjă, sau între o suprafața încălzită și alta rece aflate la presiuni sub 10^2 Pa se realizează prin radiație. Conform legii lui Ștefan - Boltzmann, fluxul radiant între două suprafețe paralele va fi:

$$\psi = \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \cdot \varepsilon,$$

unde: σ – constanta lui Ștefan - Boltzmann ($\sigma = 5,76 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2$);

A – suprafața de emisie, în m;

T_1, T_2 – temperaturile suprafețelor de schimb;

ε – coeficientul total de emisie.

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1},$$

ε_1 și ε_2 sunt factorii de emisie a celor două suprafețe.

În Tabelul L9.1. sunt prezentate caracteristicile termofizice ale unor gaze.

Tabelul L9.1 Caracteristicile termofizice ale unor gaze

Gazul	C_p (0°C) [J/kg·K]	C_v (0°C) [J/kg·K]	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	Coef. de radiație		K_v (0°C) [W/mK]	K_m (20°C) [W/m ² ·K·torr]
				Pt	W		
N ₂	1 040	742	1,40	0,90	0,87	$2,38 \times 10^{-2}$	157
O ₂	921	657	1,40	0,84	0,90	$2,39 \times 10^{-2}$	155,7
CO ₂	854	657	1,30	0,87	-	$1,42 \times 10^{-2}$	169,6
Ar	523	314	1,67	0,89	0,85	$1,63 \times 10^{-2}$	92,9
H ₂ O	1 890	1 464	1,30	-	-	$2,37 \times 10^{-2}$	264,9
He	5 200	3 122	1,67	-	0,057	$1,43 \times 10^{-1}$	293,5
Ne	1 046	628	1,67	-	0,07	$4,56 \times 10^{-2}$	130,7
H ₂	14 200	10 123	1,41	0,36	0,950	$1,75 \times 10^{-2}$	607,2
Aer	1 004	716	1,40	0,90	-	$2,39 \times 10^{-2}$	166,3

Principalele procese fizico-chimice care pot avea loc la încălzirea și menținerea produselor metalice în vid relativ sunt: degazarea, vaporizarea (sublimarea), oxidarea, reducerea, disocierea, adsorbția și difuzia.

Degazarea este procesul prin care gazele (și vaporii) adsorbite și dizolvate în straturile superficiale ale încărcăturii sunt eliminate în cursul evacuării și încălzirii spațiului de lucru al cuptorului. În practică nivelul de eliminare al gazelor din materialele metalice se măsoară prin rata degazării sau gradul de degazare și se măsoară în Pa·m³/m²·s.

Vaporizarea (sublimarea) este procesul prin care un component al unui aliaj, aflat în stare solidă, combinat sau în soluție, trece în stare de vapori.

Tensiunea de vapori a majorității elementelor, la presiuni sub 1 torr, se poate determina cu relația:

$$\lg P_r = A - \frac{B}{T},$$

unde: T este temperatura în K; A, B / constante specifice.

Viteza de vaporizare, V_{vap} , depinde de natura elementului, de presiune și de temperatură:

$$\lg V_{vap} = C - 0,5 \lg T - \frac{B}{T},$$

unde: T este temperatura în K; C, B - constante.

Reacțiile chimice în vid (oxidare, reducere, disociere) se desfășoară pe baza legilor clasice ale cineticii chimice, fiind caracterizate prin legea deplasării echilibrului în sensul compensării efectelor de variație a unora din parametrii de stare. Reacțiile de oxidare-reducere și disociere sunt caracterizate de variația entalpiei sistemului ΔH , ea fiind pozitivă în cazul reacțiilor endoterme și negativă în cazul reacțiilor exoterme.

$$\lg p = \frac{\Delta H}{RT} + C,$$

unde: p este presiunea gazului; ΔH - variația entalpiei; R -constanta gazelor; T - temperatura în K; C - constantă

2. Scopul lucrării

- a. Stadiul încălzirii materialelor metalice;
- b. Cunoașterea și însușirea de către studenți a sistemului de vidare (pompe de vid, conducte de vid, etanșeități etc) și a cuptorului electric cu inducție.

3. Instalația de laborator

Instalația este constituită dintr-un generator de înaltă frecvență, o pompă mecanică de vid de mare putere, o incintă de încălzire în câmp inductiv și sub vid, din cuarț și sistemul de racordare la pompa de vid.

Generatorul de înaltă frecvență are ca piesă componentă principală o lampă de radiofrecvență ce asigură obținerea unui curent de 2,6 MHz. Puterea instalată a generatorului este de 5 KW. În interiorul inductorului realizat din bandă de cupru se află un tub de cuarț transparent, cu diametrul de 40 mm înfundat la unul din capete, iar cu celălalt capăt racordat la pompa de vid. În Figura L9.2 este prezentată schema instalației.

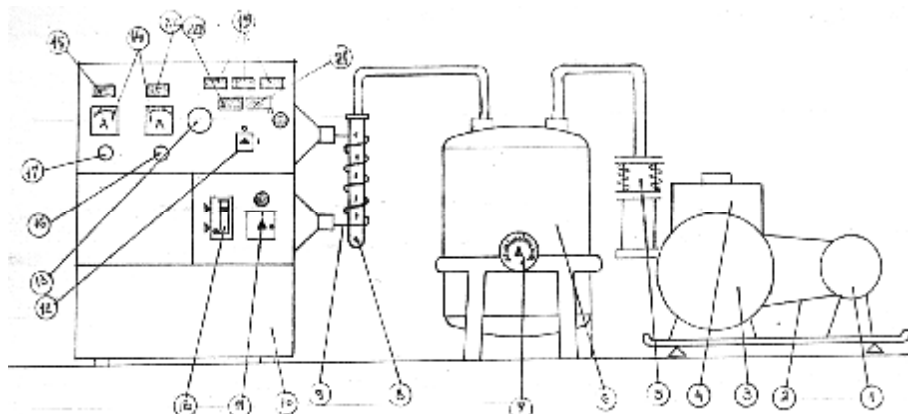


Figura L9.2. Instalație de încălzire în vid inductivă: 1- motor electric; 2- curele transmisie; 3- corp pompă vid; 4- rezervor ulei; 5- cuplaj elastic; 6- rezervor vid; 7- manovacuummetru; 8- tub cuarț; 9- serpentină; 10- generator Î.F.; 11- întrerupător ventilator; 12- întrerupător alimentare Î.F.; 13- temporizator; 14- ampermetru; 15- lampă semnalizare suprasarcină; 16- alimentare Î.F.; 17- oprire suprasarcină; 18- întrerupător general; 19- lămpi semnalizare tensiune pe faze; 20- lampă semnalizare funcționare ventilator; 21- lampă avertizare temperatură filament; 22- lampă semnalizare prezență Î.F.

4.Modul de lucru

În tubul de cuarț 8 se introduce epruveta din oțel prelucrată mecanic pentru încălzire. Dimensiunile minime ale epruvetei sunt $\varnothing = 20 \times 40$ mm.

Se etanșează sistemul de vidare și se cuplează la pompa de vid mecanică 3. În aproximativ 10 minute de funcționare a pompei de vid se atinge o depresiune de 10^{-1} torri, măsurată pe manovacuumetrul 7 montat la rezervorul de vid 6.

Cuplarea generatorului de înaltă frecvență se face numai după stabilizarea presiunii în tub și după încălzirea fără sarcină a lămpii de radiofrecvență timp de minimum 5 minute.

După încălzirea epruvetei se decuplează generatorul, lăsând în continuare ventilatorul lămpii de înaltă frecvență să funcționeze încă 5 minute. Răcirea epruvetei se face în tubul de cuarț 8, urmărind aceeași depresiune ca la încălzirea ei. După răcirea completă a epruvetei,

aceasta se scoate din tubul de cuarț; și se analizează vizual cu lupa binoculară observându-se eventualii compuși chimici formați.

Experimentul se poate repeta încălzind epruveta la diferite grade de depresiune (760 torri, 380 torri, 1 torr, 10^{-1} torri).

Se compară rezultatele și se trag concluzii pentru fiecare încălzire la grade diferite de depresiune.

5. Conținutul referatului

- procesele fizico-chimice ce au loc la încălzirea și menținerea materialelor metalice în vid relativ;
- schița instalației de laborator;
- concluziile asupra suprafețelor epruvetelor în urma încălzirii la diferite grade de depresiune.

L10. DEGAZAREA IN VID A TOPITURILOR METALICE

1. Considerații generale

Vidul este starea unui gaz rarefiat care se definește prin valoarea absolută a presiunii. Pe măsura micșorării presiunii gazului, caracteristicile vidului se apropie de cele ale unui gaz perfect, între moleculele cărui nu există interacțiuni date de forțele gravitaționale, coulombiene și moleculare.

În condiții tehnice reale, la gradele de vidare atinse, mai există încă multe molecule ale elementelor care compun gazul. Astfel, chiar și la un vid înaintat de $1,33 \times 10^{-4}$ Pa mai există circa $3,25 \times 10^{10}$ molecule/cm³.

Atmosferele vidate au caracterul unor atmosfere de protecție ce împiedică interacțiunea metal – gaz sau dirijează reacțiile în sensul dorit. Neutralitatea vidului este dată de concentrația foarte scăzută a gazelor active: O₂, H₂, vapori de apă. Presiunile parțiale ale gazelor active componente sunt cu $10^{-3} - 10^{-4}$ mai scăzute față de presiunea globală a atmosferei vidate.

În cazul aerului, reducerea presiunii de la $1,01 \times 10^5$ Pa la 10^{-4} Pa determină reducerea presiunii parțiale a oxigenului de la 2×10^4 Pa la 2×10^{-4} Pa.

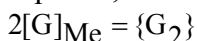
Vidarea atmosferelor din agregatele de elaborare deplasează echilibrele reacțiilor chimice către concentrații mai mici ale elementelor și compușilor ce se transformă în faza gazoasă.

Acest lucru determină amplificarea proceselor de degazare, de disociere a compușilor chimici și de distilare, precum și micșorarea temperaturii de vaporizare și mărirea vitezei de evaporare. Deci depresurizarea incintelor de elaborare a metalelor și aliajelor asigură următoarele condiții:

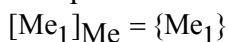
- protecția metalelor și a aliajelor de acțiunea gazelor active;
- deplasarea către produși a echilibrului reacțiilor chimice ce au loc cu formare de componenți gazoși;
- deplasarea echilibrului fazic în procesele de evaporare;
- degazarea topiturilor;
- dezoxidarea topiturilor.

Degazarea în vid se realizează prin scăderea presiunii deasupra aliajului lichid și deci prin crearea condițiilor de formare și ieșire la suprafață a bulelor de gaze dizolvate în topitură. Degazarea în vid este utilizată la elaborarea aliajelor pe bază de aluminiu, cupru, nichel, titan, zirconiu, molibden, a superaliajelor ș.a.

La tratarea metalelor și aliajelor lichide în vid, se intensifică procesele de eliminare a gazelor dizolvate, prin scăderea presiunii parțiale a acestora deasupra topiturii, conform reacției:



În timpul degazării în vid se poate produce și eliminarea unor elemente cu tensiuni mari de vapori:



Prin această metodă se poate elimina de exemplu sodiul și calciul din aliajele de aluminiu. Prin ascensiunea bulelor de gaze din metale și aliaje lichide în vid, se accelerează flotarea particulelor solide de impurități nemetalice.

Eliminarea în vid a gazelor dizolvate în topitură, în condiții de germinare omogenă a bulelor, pentru metalele care formează pelicule compacte de oxizi (de ex. Al), este determinată de procesele de transfer de masă și de conținutul de oxigen din atmosfera agregatului. Peliculele de oxizi împiedică degajarea bulelor de gaze, intensitatea procesului de degazare fiind determinată nemijlocit de viteza de difuzie a gazului în topitură.

În tehnica topiturilor metalice, formarea bulelor depinde numai de nucleerea eterogenă care are ca punct de plecare pereții formelor (cristalizoarelor) sau particulele solide care se află în suspensie în topitură. Energia nucleerii eterogene se micșorează dacă umectarea acestor materiale de către topitură se reduce.

Valoarea de 180° poate fi atinsă de unghiul θ doar în cazul ideal. În condiții normale, unghiul maxim de umectare posibil a fi atins este $\theta = 160^\circ$. În aceste condiții presiunea de suprasaturare necesară pentru formarea bulelor în topitură, la o suprafață plană, este de 1600 bar, la o presiune de suprasaturare $p_0 = 30.800$ bar necesară pentru nucleerea omogenă. Această presiune de suprasaturare estimată este, totuși, incompatibilă cu presiunea de suprasaturare mult mai mică, observată în timpul formării bulelor în topituri metalice.

Mecanismul formării bulelor pe fisuri și goluri este prezentat

în Figura L10.1.

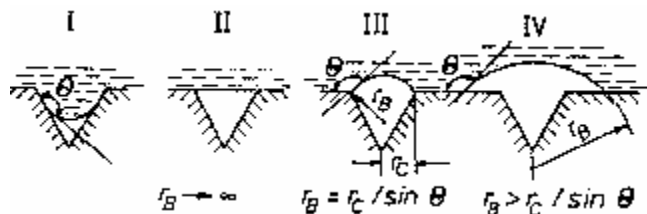


Figura L10.1. Nucleerea eterogenă a bulelor pe fisuri și goluri, pentru un unghi de umectare $\theta > 90^\circ$

Dacă presiunea interioară a hidrogenului (p_B) atinge valoarea sumei presiunilor atmosferică și metalostatică ($p_A + p_M$), în timpul răcirii topiturii, presiunea capilară (p_K) este singurul factor de care depinde formarea bulelor.

În etapa I, presiunea capilară are valori negative. Înainte ca presiunea interioară (p_B) să fie egală cu presiunea exterioară ($p_A + p_M$) nucleul bulei gazoase deja există la baza adânciturii.

Dacă (p_B) continuă să se apropie de suma ($p_A + p_M$) nucleul se poate extinde spre etapa a II-a fără dificultate.

În etapa a II-a raza nucleului bulei, r_B , este infinită și presiunea capilară este egală cu zero. După suprasaturare ($p_B > p_A + p_M$), nucleul bulei trece în etapa a III-a.

Etapa a III-a este etapa critică. Datorită condițiilor geometrice (golul ajunge la ieșirea adânciturii) presiunea capilară atinge valoarea maximă:

$$p_K = \frac{2\sigma}{r_B} = \frac{2\sigma \sin \theta}{r_c}$$

în care r_c este jumătate din lățimea adânciturii, la ieșire iar $r_B = r_c / \sin \theta$.

În funcție de nivelul presiunii de suprasaturare în topitură,

nucleul bulei poate reveni la etapa I sau se dezvoltă spre etapa a IV-a.

În etapa a IV-a, când pragul presiunii capilare este depășit, r_B crește și deci bula se mărește urmând ca apoi presiunea capilară să scadă continuu. Practic nu există o limită a creșterii bulei. Dacă r_B devine foarte mare, bula se poate desprinde și poate să urce în topitură. O nouă bulă de gaze se poate forma prin același mecanism.

Pentru un unghi de contact θ mai mic de 90° modelul germinării și creșterii bulei gazoase este prezentat în Figura L10.2.

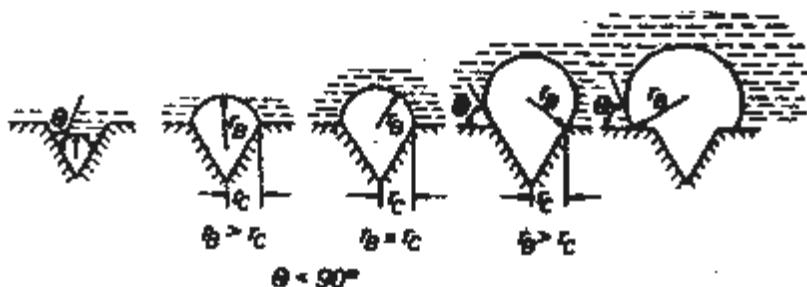
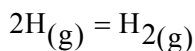
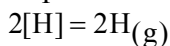


Figura L10.2. Nucleerea eterogenă a bulelor pe fisuri și goluri pentru un unghi de umectare $\theta < 90^\circ$

În cadrul modelului prezentat (pentru $\theta > 90^\circ$) nucleerea poate avea loc ușor la baza adânciturii. Înainte ca bula să fie capabilă să crească, procesul este inhibat la ieșirea din adâncitură întrucât raza bulei trebuie să depășească o valoare critică pentru a se îndeplini criteriul de creștere.

În procesul de degazare în vid, când echilibrul în sistemul fază gazoasă/metal este distrus, în topitură au loc reacțiile:



Se consideră că hidrogenul se elimină prin suprafața de separație, prin difuzie convectivă și prin formarea, creșterea și ascensiunea bulelor gazoase.

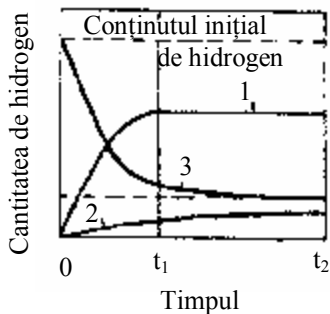


Figura L10.3. Schema de degazare în vid a topiturilor metalice: 1- cantitatea de hidrogen eliminată prin formarea bulelor; 2- cantitatea de hidrogen eliminată prin difuzie; 3 - cantitatea totală de hidrogen eliminată.

Schematic, cinetica eliminării gazelor din topituri este prezentată în Figura L10.3.

Până la momentul t_1 eliminarea hidrogenului se realizează atât prin difuzie cât și prin formarea bulelor. Până la acest moment conținutul de hidrogen și presiunea parțială a acestuia în topitură scade. Pentru un nivel h (adâncime) a băii metalice se poate stabili momentul la care presiunea parțială de echilibru a hidrogenului (p_{H_2}) în topitură devine egală cu presiunea exterioară:

$$p_{H_2} = p_A + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}$$

Formarea și creșterea bulelor de hidrogen la momentul t_1 încetează. Momentul t_1 corespunde concentrației limită de hidrogen:

$$C_1 = k \sqrt{p_{rem} + \frac{2\sigma}{r}}$$

în care p_{rem} este presiunea remanentă a gazelor deasupra topiturii metalice.

Până la momentul t_2 hidrogenul din metal se îndepărtează numai prin difuzie convectivă. În momentul t_2 , concentrația hidrogenului atinge valoarea de echilibru, iar degazarea încetează. Pentru a putea interveni în desfășurarea procesului de degazare, în vederea accelerării lui, este necesară împărțirea lui în etape separate, stabilirea mecanismului acestor etape și clarificarea condițiilor care limitează eliminarea hidrogenului.

Procesul de degazare poate fi descompus într-o serie de etape cinetice succesive. În cazul eliminării hidrogenului prin degajarea bulelor, care are loc până în momentul t_1 , aceste etape sunt:

- formarea germenului bulei;
- transferul de masă al hidrogenului spre suprafețele de separare gaz/metal formate în interiorul băii;
- trecerea atomilor de gaz peste limita de separație și acumularea lor în stratul adsorbit de la suprafața metalului, cu formarea ulterioară a moleculelor de hidrogen;
- difuzia moleculelor de hidrogen din stratul adsorbit în interiorul bulei;
- eliminarea hidrogenului din baie prin ascensiunea bulelor gazoase.

În perioada eliminării hidrogenului prin difuzie, transferul de masă al hidrogenului se realizează în direcția suprafeței băii. Îndepărtarea moleculelor de hidrogen de la suprafața metalului are loc ca urmare a difuziei accelerate în condițiile vidului.

Analizând etapele cinetice ale procesului de degazare prezentate mai sus, se poate afirma că atât în cazul degazării prin bule cât și în cazul degazării prin difuzie se pot deosebi 3 etape de bază legate de transferul de masă al hidrogenului:

- **transferul hidrogenului în metal;**
- **transferul hidrogenului peste limita de separație a fazelor;**
- **transferul hidrogenului în faza gazoasă.**

Scopul acestei lucrări este de a se elimina gazele din topiturile metalice prin menținerea aliajului topit într-un cuptor cu instalație de vidare. Pentru degazarea în vid se poate utiliza metoda statică sau metoda dinamică.

De exemplu, topiturile de aluminiu și aliaje de aluminiu se degazează atât în secțiunile de turnare a pieselor cât și în secțiunile de turnare a aliajelor deformabile. Presiunea remanentă este de 6,6 mbar, iar durata procesului este de 20...90 minute. Conținutul de hidrogen în aceste topituri se poate reduce până la $0,1...0,15 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$. Metodele utilizate sunt degazarea în cameră de vid sau în oală vidată.

La degazarea în vid a aliajelor de aluminiu, randamentul procesului de eliminare a hidrogenului prin mecanismul formării

“bulelor” este mai redus decât la eliminarea prin difuzie a hidrogenului. Aceasta se explică prin valorile coeficientului de transfer de masă (în primul caz acesta are valoarea de 17×10^{-2} cm/s, în timp ce pentru al doilea caz valoarea lui este de 3×10^{-2} cm/s, adică de circa 5 ori mai mică).

La tratarea dinamică în vid, topitura metalică este transvazată din cuptorul de topire în cuptorul cu vid printr-un canal corespunzător, ca urmare a depresiunii create în cuptorul de tratare. Jetul de topitură se dispersează sub formă de picături metalice, numărul și dimensiunea acestora depinzând de temperatură, viteza de difuzie a hidrogenului în topitură și de forma orificiului tubului de legătură.

Metodele de degazare dinamică în vid sunt mai eficiente decât cele statice, gradul de eliminare al hidrogenului ajungând la 75%.

2. Rezultate experimentale și interpretarea lor

Lucrarea de față își propune eliminarea gazelor dintr-un material metalic prin metoda statică (topirea unui aliaj poros într-un cuptor dotat cu instalație de vidare). Pentru realizarea acestui obiectiv trebuie, în prima fază, să stabilim porozitatea aliajului studiat, calculând densitatea probelor.

Pentru calculul densității probelor se folosește metoda cântăririi hidrostactice. Aceasta constă în determinarea pierderii aparente de greutate a unui solid, cântărit întâi în aer, apoi cufundat într-un lichid.

Pentru experimentările de degazare se folosește un cuptor de menținere dotat cu o instalație complexă, cu posibilități de obținere a unui vid înaintat sau a unei atmosfere de protecție. Cuptorul de laborator este prezentat în Figura L10.4.

Pentru cântărirea probelor se folosește o balanță analitică modificată prin îndepărtarea unui taler și înlocuirea lui cu o sârmă subțire de care se atârână solidul. Formula pentru calculul densității solidului, d_s , este:

$$d_s = \frac{G_o}{G_o - G_l} d_l$$

unde: d_l este densitatea lichidului; G_o , G_l – greutățile adevărate

(reduse) ale solidului în vid și cufundat în lichid.

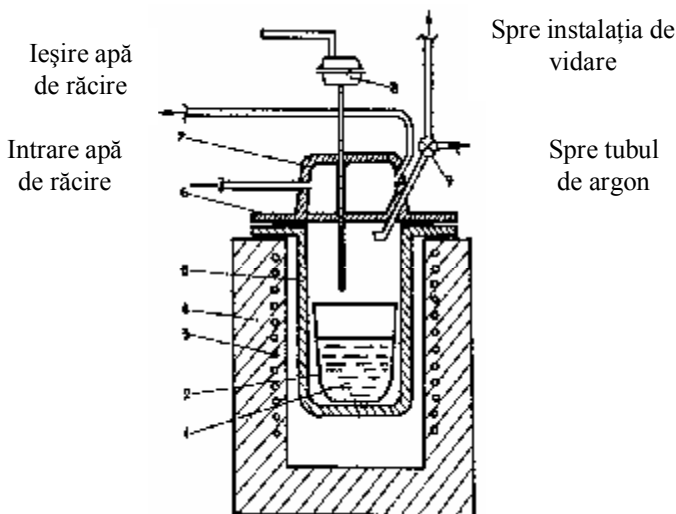


Figura L10.4. Schema instalației de vidare folosită în laborator: 1 – topitură; 2 – creuzet; 3 – rezistor; 4 – câptușeală refractară; 5 – încălțură de vidare; 6 – capac de etanșare; 7 – instalație de răcire; 8 – termocuplu; 9 – robinet vidare-protecție

Calculul porozității se face cu relația:

$$p = \frac{d_o - d_s}{d_o} 100$$

unde: d_o este densitatea teoretică (pentru aliajul studiat); d_s – densitatea reală a solidului.

După cântărirea probelor se vor calcula valorile densității solidului (d_s) și porozitatea (p). Valorile astfel obținute se vor trece într-un tabel precum cel de mai jos (Tabelul L10.1).

Tabelul L10.1. Porozitatea inițială a aliajului studiat

Nr. probă	Greutatea în aer, G_o , [g]	Greutatea în apă, G_l , [g]	Densitatea, d_s , [g/cm^3]	Porozitatea, [%]
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				

După aflarea porozității și tabelarea datelor obținute, probele

vor fi supuse operației de degazare (după topirea lor în cuptorul prezentat mai sus). După procesare probele vor fi turnate în cochile metalice.

Datele obținute după efectuarea operației de degazare vor fi prelucrate, iar rezultatele finale se vor trece în Tabelul L10.2.

Tabelul L10.2. Rezultatele degazării în vid a topiturii metalice

Nr. probă	Durata de degazare, t, [min]	Presiunea remanentă, [mmHg]	Porozitatea inițială, p_i , [%]	Porozitatea finală, p_f , [%]	Randament de degazare, η , [%]
1.	5				
2.	5				
3.	10				
4.	10				
5.	15				
6.	15				

Se va face o comparație între porozitatea aliajului studiat înainte și după tratarea lui în cuptorul cu instalație de vidare. Se vor trage concluzii cu privire la factorii care influențează fenomenul de eliminare a gazelor din material, făcând mai multe experimentări la diferite temperaturi, presiuni remanente, diferite durate de menținere și cu diferite aliaje.

Știind porozitatea inițială și porozitatea finală se pot trasa grafice din care să rezulte influența duratei de degazare și a presiunii remanente asupra procesului de eliminare a gazelor din aliajul procesat.

L11. NOȚIUNI DE ASIGURARE A SECURITĂȚII MUNCII ÎN LABORATOR

1. Consideratii generale

Protecția muncii cuprinde totalitatea măsurilor ce trebuie luate pentru asigurarea condițiilor de securitate a muncii, reducerea efortului fizic, prevenirea accidentelor de muncă și a îmbolnăvirilor profesionale. În cadrul sferei de preocupare a protecției muncii intră orice proces de muncă fizică sau intelectuală.

Prin accident de muncă se înțelege vătămarea violentă a organismului, precum și intoxicația acută profesională ce se produce în timpul procesului de muncă sau în îndeplinirea sarcinilor de serviciu și ce provoacă incapacitate temporară de muncă de cel puțin o zi, invaliditate ori deces. Accidentele de muncă se clasifică astfel:

- a) accidentul ce produce incapacitate temporară de muncă de cel puțin o zi;
- b) accidentul ce produce invaliditate;
- c) accident mortal.

Accidentarea a cel puțin trei persoane în același timp și din aceeași cauză se consideră *accident de muncă colectiv*.

Bolile profesionale sunt afecțiuni ce se produc ca urmare a exercitării unei meserii sau profesiuni, cauzate de factori nocivi, fizici, chimici sau biologici, caracteristici locului de muncă, precum și de suprasolicitarea diferitelor organe sau sisteme ale organismului în procesul de muncă. Exemple: pneumoconioze (silicoză, azbestoză, aluminoză) cauzate de pulberi de bioxid de siliciu, silicați, azbest, cărbune și altele în atmosfera locurilor de muncă, electrooftalmie ce este provocată de acțiunea radiațiilor ultraviolete, nistagmus ce este provocat de încordarea îndelungată a aparatului vizual în condiții defavorabile de iluminat, etc.

Complexitatea activităților practice desfășurate într-un laborator specific proceselor și tehnologiilor metalurgice presupune cunoașterea de către toți participanții la aceste activități a aparaturii, instalațiilor, sculelor și materialelor cu care se va lucra, cât și măsurile de protecția muncii, de prevenire și stingere a incendiilor, de acordare a primului ajutor în caz de accidentare.

Cunoașterea și respectarea instrucțiunilor de protecția muncii, atât cu caracter general cât și specifice laboratorului, este obligatorie pentru toți studenții și conducătorii de lucrări și în general pentru toți cei care vin în contact cu aparatura.

2. Instrucțiuni de protecția muncii

2.1. Instrucțiuni de protecția muncii cu caracter general

a) Pe toată durata desfășurării lucrărilor de laborator studenții vor respecta cu strictețe indicațiile de lucru stabilite în cadrul fiecărei lucrări.

b) Studenții sunt obligați să folosească efectiv echipamentul de protecție pentru anumite lucrări ce impun cu necesitate acest fapt, să folosească scule, materiale și aparatură potrivit destinației lor.

c) Nu se va lucra la instalațiile și aparatele ce prezintă defecte de natură să periclitizeze integritatea corporală sau viața celui care lucrează ori a celor din jur.

d) Toate lucrările de laborator se vor efectua cu atenție și cu temeinică documentare prealabilă. În acest scop studenții vor veni în laborator cu lucrarea respectivă învățată, urmând ca în laborator să realizeze exclusiv partea practică.

e) Necunoașterea aparaturii și a acțiunii substanțelor cu care se lucrează sau a gazelor ce rezultă din urma unei acțiuni chimice din cadrul unor lucrări de laborator (toxice, explozive, etc.) pot fi cauze de accidente. Din aceste motive se interzice lucrul fără cunoașterea aparaturii și a acțiunii substanțelor cu care se lucrează și a celor ce rezultă din reacții.

f) La începerea lucrului în sălile de laborator, persoana care intră prima în sală va trebui să se convingă că atmosfera nu este încărcată cu gaze inflamabile sau toxice provenite din vasele cu substanțe, cu probe sau de la conductele de gaz.

g) La încheierea lucrării de laborator, ultima persoană care iese din sală este obligată să verifice:

- dacă sunt închise conductele de gaz și robinetele cu apă;
- dacă sunt stinse becurile de gaz, de lumină electrică precum și celelalte aparate electrice, cu foc sau abur;
- dacă ventilația este în bună stare de funcționare.

2.2. Instrucțiuni de protecția muncii la lucrul cu substanțe chimice

a) Se vor utiliza numai substanțe aflate în sticle sau ambalaje etichetate corespunzător. Ambalajele conținând materiale caustice, corozive, inflamabile, explozive sau toxice trebuie să fie inscripționate cu denumirea conținutului și marcate cu semne avertizoare conform standardelor în vigoare (STAS 5055-82).

b) Substanțele se vor manevra cu mare atenție pentru a nu se vărsa sau împrășca pe cei din jur. La locul de manipulare a acizilor și a altor produse corozive sau caustice trebuie să se găsească în permanență apă și soluții neutralizante pentru a se putea spăla imediat locul atins de aceste produse.

c) Acizii vărsați se neutralizează cu lapte de var, apoi pe locul respectiv se pune un strat de nisip sau cenușă.

d) Mercurul trebuie ținut în vase închise iar manipularea lui se va face deasupra unei tăvi. În cazul răspândirii se va strânge cu ajutorul unei perii de cauciuc sau cu o lopătică de cupru, iar pe locul unde a fost răspândit se va presăra praf de sulf.

e) Dacă substanțele sau produsele de reacție degajă vapori toxici, se va lucra obligatoriu cu nișă prevăzută cu exhaustor pentru aerisire.

2.3. Instrucțiuni de protecția muncii la lucrul cu gaze comprimate

a) Toate recipientele ce conțin gaze comprimate vor fi prevăzute cu un ventil de siguranță și un manometru.

b) Când se introduc gaze comprimate dintr-o butelie într-un aparat de sticlă se va intercala obligatoriu între butelie și aparat un reductor de presiune prevăzut cu un manometru la intrare și unul la ieșire.

c) Buteliile vor fi verificate inițial, se va identifica gazul cel conține și se vor inscripționa.

d) În cazul lucrului cu butelii umplute cu oxigen se are în vedere a nu se apropia cu grăsimi, uleiuri sau alte substanțe organice,

deoarece există pericol de explozie la contactul acestor substanțe cu oxigenul.

2.4. Instrucțiuni de protecția muncii la lucrul cu aparate, instalații și mașini acționate electric

a) Înainte de începerea lucrului se va verifica în mod obligatoriu:

- dacă aparatul, mașina sau instalația este sub tensiune;
- dacă legarea la pământ a acestora este corect executată (se verifică de către specialist);
- dacă nu există posibilitatea atingerii pieselor aflate sub tensiune;
- existența capacelor, a apărătorilor, integrității izolației cablurilor, să nu fie cablurile supuse la tracțiune.

b) Orice intervenție la instalațiile electrice se va face în stare de repaus și numai după scoaterea aparatului de sub tensiune.

c) Nu sunt admise sub nici o formă improvizații și pe cât posibil se va apela la personal calificat în vederea remedierii defecțiunilor.

d) Sunt interzise cu desăvârșire intervențiile la tablourile de siguranțe unde au acces numai persoanele calificate.

e) Când se constată o defecțiune, studenții sunt obligați să anunțe conducătorul de lucrări care va lua măsuri de remediere.

2.5. Instrucțiuni de protecția muncii la instalații și agregate cu temperaturi ridicate

2.5.1. La elaborarea în cuptoare electrice

a) Înainte de începerea lucrului se va controla starea boltei și pereților cuptorului, a vetrei, a orificiului de scurgere, dispozitivelor de reglaj, etc. Dacă se constată defecțiuni se interzice încărcarea cuptorului.

b) La manevrarea cleștilor de prindere, creuzetelor, lingurilor de turnare și a altor materiale fierbinți se vor folosi pe mâini mănuși de protecție.

c) Pe platforma cuptorului electric cu încălzire prin inducție sau cu arc electric nu se vor depozita materiale umede, cu zăpadă sau gheață.

d) La încărcarea cuptorului se va avea în vedere ca materialele să fie bine uscate, să nu conțină impurități ce pot produce explozii.

e) La fiecare echipă va fi numit un responsabil care înainte de bascularea cuptorului va înlătura eventualele obstacole și va conduce turnarea șarjei de aliaj lichid elaborată.

f) În timpul încărcării, evacuării șarjei sau a intervențiilor de orice fel la cuptorul electric de elaborare, alimentarea cu tensiune electrică va fi întreruptă.

g) Personalul care lucrează la cuptoare va purta ochelari de protecție sau viziere cu filtre de lumină corespunzătoare radiațiilor emise.

2.5.2. La elaborarea fontei în cubilou

a) Pentru preîntâmpinarea exploziilor la gurile de vânt (ajutaj din zona de fuziune a cubilourilor) se vor prevedea dispozitive de comunicație între gurile de vânt și atmosferă.

b) Pentru supravegherea mersului șarjei și pentru curățirea gurilor de vânt, fiecare gură va fi prevăzută cu o ramă rabatabilă având un vizor de mică sau sticlă specială.

c) În cazul încălzirii la roșu a mantalei cubiloului va fi oprit imediat și răcit prin suflare cu aer până la descărcare.

d) Nu se admite introducerea în cubilou a cutiilor închise și a cilindrilor goi, fără deschiderea lor prealabilă și fără verificarea conținutului. Materialele introduse nu vor fi umede, cu zăpadă sau gheață.

e) Evacuarea fontei din cubilou se va executa numai în prezența și sub conducerea maestrului instructor sau conducătorului de lucru. Înainte de evacuare se va verifica buna funcționare a macaralei.

f) Nu se admite ca în metalul topit să se arunce bucăți de fontă umedă, rece sau cu urme de rugină și nici să se toarne resturi de zgură lichidă în cochilii umede sau ruginite.

g) În spațiul de lângă cubilou se interzice efectuarea oricărui alte operațiuni în afară de cele de deservire directă.

2.5.3. Oale de turnare

a) Înainte de utilizare, oalele de turnare vor fi verificate cu atenție. Nu se admite folosirea oalelor de turnare cu căptușeală sau mantaua defectă (fisuri, crăpături, porțiuni deteriorate) și cu elemente de prindere avariate sau uzate.

b) Oalele folosite pentru turnarea manuală nu vor trebui să depășească 60 kg împreună cu încărcătura și dispozitivul de transport.

c) Înainte de a se umple cu metal topit, oala de turnare va fi uscată și încălzită până la îndepărtarea completă a apei din căptușeala refractară, în caz contrar putându-se provoca explozii cu urmări grave.

d) Transportul oalei încărcate cu metal topit se va face cu mare atenție pentru a evita vărsările de metal și zgură topită.

e) Umplerea oalelor se va face în proporție de max. 7,8% din volumul ei.

f) Toate adaosurile care se introduc în oală pentru tratarea aliajului în afara agregatului de topire, vor trebui să fie bine uscate sau calcinate.

g) În timpul turnării metalului topit din oală în formă, studenții nu vor sta în fața jetului de metal lichid, ci lateral.

3. Instrucțiuni de prevenire și stingere a incendiilor

3.1. Pentru toate locurile de muncă este obligatoriu întocmirea și afișarea organizării autoapărării împotriva incendiilor în care se înscriu:

a) Norme generale de prevenire și stingere a incendiilor;

b) Reguli și măsuri de autoapărare împotriva incendiilor, specifice locului de muncă;

c) Organizarea alarmării și anunțării incendiilor; dotarea cu mijloace de prevenire și stingere a incendiilor;

d) Organizarea nominală pe schimburi (ture) a echipelor de stingere a incendiilor și a sarcinilor ce îi revin fiecărei persoane;

e) Organizarea evacuării persoanelor și bunurilor în caz de incendiu și măsurile de protecție a acestora;

f) Planul de evacuare în caz de incendiu și schița dispozitivului de intervenție.

3.2. La topirea și turnarea metalelor și aliajelor se are în vedere următoarele:

a) La pornirea cuptorului (cubiloului) se va usca toată căptușeala refractară deoarece aburul degajat de la o uscare insuficientă se poate disocia formând un amestec de hidrogen-oxigen explozibil;

b) Se va curăța și întreține periodic dispozitivul parascânteii pentru a reține particulele incandescente, care ar putea provoca incendii ale zonelor învecinate;

c) Cuptoarele alimentate cu combustibil gazos vor fi purjate înainte de pornire prin suflare puternică cu aer, pentru a se evacua amestecul exploziv format în urma eventualelor scăpări de gaze;

d) Spațiul din jurul cuptoarelor și unde se execută turnarea în forme va fi menținut uscat și acoperit cu un strat subțire de nisip. Nu se vor depozita în jurul lor materiale combustibile.

3.3. Mijloace de stingere sunt stingătoare, lopeți, târnăcoape, cângi, vase cu apă, etc., ce trebuie să fie în stare permanentă de utilizare, amplasate în locuri vizibile, ușor accesibile și ferite de intemperii.

La stingerea incendiilor, funcție de natura lor, se folosesc:

- instalații de stingere cu hidranți pentru incendiile de materiale solide combustibile;

- instalații de stingere cu abur pentru incendiile de substanțe gazoase, lichide sau solide, prin inundarea spațiilor închise;

- instalații de stingere cu spumă pentru incendiile de substanțe combustibile lichide sau solide ce pot trece în stare lichidă;

- instalații de stingere cu gaze inerte și pulberi stingătoare pentru incendiile produse de substanțe combustibile în încăperi cu aparataj electronic de mare valoare sau în cazurile când substanța incendiată în contact cu apa sau aerul dau reacții exoterme.

4. Primul ajutor în caz de accidentare

4.1. Accidente provocate de natură electrică

În caz de electrocutare, în primul rând se va scoate accidentatul de sub acțiunea curentului electric prin deconectarea instalației de sub

tensiune.

După întreruperea curentului electric se acordă primul ajutor ce constă în deschiderea hainelor, încălzirea picioarelor și a corpului și aplicarea cât se poate mai rapidă a respirației artificiale.

4.2. Leșin, insolatie, șoc termic și intoxicație cu oxid de carbon

În cazul unei tendințe de leșin (amețeală, accese de vomă, întunecarea vederii, lipsă de aer) sau leșin efectiv, accidentatul trebuie să fie culcat cu capul în jos și picioarele puțin ridicate și să i se dea să miroase soluție de amoniac. I se va stropi fața cu apă rece.

La insolatiei sau șoc termic manifestate prin slăbiciune, dureri de cap, mers nesigur, slăbirea pulsului, etc., accidentatul trebuie dus imediat la aer și umbră, dezbrăcat, culcat, stropit cu apă rece pe față și pe piept. La întreruperea sau tulburarea bruscă a respirației i se va face respirație artificială.

Intoxicarea cu oxid de carbon se produce fără o sesizare prealabilă (oxidul de carbon neavând miros) și se manifestă prin dureri de cap, bătăi la tâmples, accelerarea bătăilor inimii, slăbiciune generală, amețeală, greață, pierderea cunoștinței. Victima trebuie scoasă la aer curat și dacă este posibil i se va da să respire oxigen. În caz de respirație sacadată sau de întrerupere a respirației i se va face respirație artificială.

4.3. Răniri

În caz de rănire cel care acordă primul ajutor se va dezinfecata pe mâini pentru a evita infectarea rănii. Rana nu se va spăla cu apă, nu se va acoperi cu prafuri sau unsori, nu se va îndepărta sângele încheșat. Se va aplica numai un pansament steril sau în lipsa acestuia o batistă curată și accidentatul va fi îndrumat la medic.

4.4. Hemoragii

Hemoragiile externe pot fi venoase, arteriale sau capilare. Hemoragiile venoase se caracterizează prin curgere continuă de sânge roșu închis, iar cele arteriale prin curgere de sânge roșu clar, în jet sacadat.

Primul ajutor urmărește oprirea imediată a hemoragiei, în care scop este necesar:

- să fie ridicată în sus extremitatea rănită;
- să fie acoperită rana ce sângerează cu pansamente sterile presate ușor pe rană;
- apăsarea pe vase sanguine ce alimentează cu sânge rana prin îndoirea extremităților la încheietura de deasupra hemoragiei și trimiterea urgentă a accidentatului la medic.

Când îndoirea încheieturii nu este posibilă pentru oprirea hemoragiilor se va proceda la legarea jur-împrejur cu un cordon (garou) deasupra hemoragiei. Legătura aplicată pentru oprirea hemoragiei nu va fi ținută mai mult de 1 ½ ore pentru a nu produce moartea țesuturilor lipsite de sânge.

4.5. Arsuri

Arsurile sunt de trei grade: I – înroșirea pielii; gradul II – înroșirea pielii cu bășici; gradul III – distrugerea țesuturilor atât la suprafață cât și în adâncime.

După scoaterea cu multă precauție a îmbrăcăminte, arsurile vor fi pansate, ca orice rană proaspătă, cu material sterilizat sau pânză curată, fără a fi unse cu alifii, uleiuri, vaselină sau alte soluții. Nu este permis spargerea bășicilor formate, înlăturarea eventualelor materiale lipite pe rană și smulgerea părților de haină arse lipite de corp.

4.6. Fracturi, luxații

În primul rând se va asigura o imobilitate perfectă a părții vătămate, pentru a preveni transformarea fracturii închise într-o fractură deschisă, pentru a preveni secționarea unei vene sau artere din vecinătate printr-un fragment de os ascuțit și pentru a ușura durerile. La fracturarea sau luxația membrilor pentru imobilizare se folosesc scândurele (atele) pe ambele părți legate cu bandaje, feși, etc.

Anexa 1

În Anexa 1 sunt listate entalpiile standard de formare a diverșilor compuși din elemente aflate în stare stabilă, la temperatura de 25°C (298 K) și presiunea de o atmosferă. Pentru acele elemente sau compuși la care apar modificări de la aceste reguli se fac specificațiile necesare în tabele.

Pentru stările de agregare s-au folosit următoarele simboluri: s-solid; l- lichid; g-gaz. Alte modificări au fost evidențiate prin nume sau simboluri acceptate. La unii compuși, de exemplu silicații, entalpia de formare se calculează pentru formarea din oxizi.

Entalpia de formare la temperaturi înalte se calculează cu relația:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0)$$

în care $\Delta(H_T^0 - H_{298}^0)$ reprezintă diferența dintre creșterile de entalpie ale produșilor și elementelor la temperaturi de peste 25°C. Aceste variații sunt date în Anexa 2.

Deși, datele prezentate nu sunt de o mare acuratețe, ele se pot utiliza fără rezerve la procesele metalurgice care se desfășoară la presiuni normale.

Este necesar să se rețină că tabelele listează $-\Delta H_{298}^0$, adică entalpia de formare cu semn schimbat, ceea ce înseamnă că ΔH_{298}^0 este pozitivă când $-\Delta H_{298}^0$ este negativă.

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ
Ag _(s)	107,9	0		Ca _(s)	40,1	0	
AgCl _(s)	143,3	127,1	0,1	CaF _{2(s)}	78,1	1220	9
Ag ₂ O _(s)	231,7	30,5	0,4	CaCl _{2(s)}	111,0	796	4
Ag ₂ S _(s)	247,8	31,8	0,8	CaO _(s)	56,1	634	1,7
Al _(s)	7,0	0		CaS _(s)	72,1	476	10
AlF _(g)	46,0	265	3	CaSO _{4(s)}	136,1	1434	4
AlF _{3(s)}	84,0	1510	1,3	Ca ₃ P _{2(s)}	182,2	506	25
AlCl _(g)	62,4	51	4	CaC _{2(s)}	64,1	59	8
AlCl _{3(s)}	133,3	706	0,8	CaCO _{3(s)}	100,1	1207	3
Al ₂ O _{3(s)}	102,0	1677	6	CaSi _(s)	68,2	151	8
AlN _(s)	41,0	318	2	CaSi _{2(s)}	96,3	151	13
Al ₄ C _{3(s)}	144,0	216	8	Ca ₂ Si _(s)	108,3	209	13
Andaluzit	162,1	5,4*	2	CaSiO _{3(s)}	116,2	89□	1,3
Disten	162,1	7,9*	2	Ca ₂ SiO _{4(s)}	172,3	137□	6
Silimanit	162,1	2,5*	2	Ca ₃ SiO _{5(s)}	228,3	113□	6
Mulit	426,0	-29**	2	CaAl _{2(s)}	94,0	217	13
As _(s)	74,9	0		CaAl ₂ O _{4(s)}	158,0	15,1□	1,3
As ₂ O _{3(s)}	197,8	655	3	Ca ₃ Al ₂ O _{6(s)}	270,2	8,4□	3
As ₂ O _{5(s)}	229,8	914	6	Cd _(s)	112,4	0	
As ₂ S _{3(s)}	246,0	167	20	CdCl _{2(s)}	183,3	391	1,3
As ₂ S _{5(s)}	310,1	146	13	CdO _(s)	128,4	259	1,7
B _(s)	10,8	0		CdS _(s)	144,5	149	2
BN _(s)	24,8	252	1,3	CdSO _{4(s)}	208,5	929	2
Ba _(s)	173,3	0		Ce _(s)	140,1	0	
BaCl _{2(s)}	208,2	859	2	CeO _{2(s)}	172,1	1090	1,7
BaO _(s)	153,3	554	19	Co _(s)	58,9	0	
BaO _{2(s)}	169,3	634	12	CoCl _{2(s)}	129,8	310	3
BaSO _{4(s)}	233,4	1473	17	CoO _(s)	74,9	239	2
BaCO _{3(s)}	197,3	1216	20	CoS _{0,89}	87,5	95	4
C _(grafit)	12,0	0		CoS _(s)	91,0	96	4
C _(diamant)	12,0	-1,83	0,1	Co ₃ S _{4(s)}	305,0	359	25
C _(coacs,etc)	12,0	-13	6	CoS _{2(s)}	123,1	153	17
CH _{4(g)}	16,0	74,9	0,4	CoSO _{4(s)}	155,0	887	2
CCl _{4(l)}	153,8	135	0,4	Cr _(s)	52,0	0	
CCl _{4(g)}	153,8	103	2	CrCl _{2(s)}	122,9	395	13
COCl _{2(g)}	98,9	224	6	CrCl _{3(s)}	158,4	556	17
CO _(g)	28,0	110,5	0,2	Cr ₂ O _{3(s)}	152,0	1130	11
CO _{2(g)}	44,0	393,5	0,04	CrO _{3(s)}	100,0	580	11
CS _{2(l)}	76,1	-89,6	1,0	Cr ₄ C _(s)	220,0	98	8
CS _{2(g)}	76,1	119,7	0,8	Cr ₇ C _{3(s)}	400,0	228	11
COS _(g)	60,1	138,4	0,8	Cr ₃ C _{2(s)}	180,0	111	8

* Al₂SiO₅ din oxizi

□ din oxizi

** Al₆Si₂O₁₃ din oxizi

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ
Cu _(s)	63,5	0		KOH _(s)	56,1	425	1,7
CuCl _(s)	99,0	137		K ₂ SO _{4(s)}	174,3	1433	4
CuCl _{2(s)}	134,4	218	8	K ₂ CO _{3(s)}	138,2	1150	6
Cu ₂ O _(s)	143,1	167	3	K ₂ SiO _{3(s)}	154,3	274***	13
CuO _(s)	79,5	155	3	Mg _(s)	0		
Cu ₂ S _(s)	159,1	79,5	1,3	MgCl _{2(s)}	95,2	641,4	0,8
CuS _(s)	95,6	52	4	MgO _(s)	40,3	601,2	0,8
CuSO _{4(s)}	159,6	771	1,3	MgS _(s)	56,4	351	3
Fe _(s)	55,8	0		MgSO _{4(s)}	120,4	1285	13
FeCl _{2(s)}	126,8	342	0,8	Mg ₂ C _{3(s)}	84,7	-80	34
FeCl _{3(s)}	162,2	400	0,8	MgC _{2(s)}	48,3	-88	21
FeO _(s)	71,9	264*	1,3	MgCO _{3(s)}	84,3	1112	15
Fe ₃ O _{4(s)}	231,6	1117	4	Mg ₂ Si _(s)	76,7	79	5
Fe ₂ O ₃	159,7	821	3	Mg ₂ SiO _{4(s)}	140,7	63***	2
FeS _(s)	87,9	100	2	MgSiO _{3(s)}	100,4	36***	3
FeS _{2(s)}	120,0	172	8	Mn _(s)	54,9	0	
FeSO _{4(s)}	151,9	920	13	MnCl _{2(s)}	125,8	482	2
Fe ₄ N _(s)	237,4	15	4	MnO _(s)	70,9	385	2
Fe ₂ N _(s)	125,7	4	8	Mn ₃ O _{4(s)}	228,8	1387	4
Fe ₃ P _(s)	198,5	164	8	Mn ₂ O _{3(s)}	157,9	957	5
Fe ₃ C _(s)	179,6	-25	4	MnO _{2(s)}	86,9	520	2
FeCO _{3(s)}	115,9	741	7	Mn ₂ O _{7(s)}	221,9	728	10
FeSi _(s)	83,9	77	5	MnS _(s)	87,0	213	2
Fe ₂ SiO _{4(s)}	203,8	34**	6	MnS _{2(s)}	119,1	224	8
FeZn ₂ O _{4(s)}	241,1	5***	4	MnSO _{4(s)}	151,0	1065	4
FeCr ₂ O _{4(s)}	223,9	52***	2	Mn ₃ C _(s)	176,8	15	13
H _{2(g)}	,016	0		MnCO _{3(s)}	115,0	894	5
HF _(g)	20,0	273	1,5	MnSiO _{3(s)}	131,0	25***	1,7
HCl _(g)	36,5	92,3	0,04	Mn ₂ SiO _{4(s)}	202,0	49***	3
H ₂ O _(g)	18,0	241,3	0,04	Mo _(s)	95,9	0	
H ₂ O _(l)	18,0	285,8	0,04	MoO _{2(s)}	127,9	588	1,7
H ₂ S _(g)	34,1	20,5	0,4	MoO _{3(s)}	143,9	745	0,8
Hg _(l)	200,6	0		Mo ₂ S _{3(s)}	288,1	387	17
HgCl _(s)	236,0	312	1,3	MoS _{2(s)}	160,1	275	7
HgCl _{2(s)}	271,5	228	1,3	Mo ₂ N _(s)	205,9	70	2
HgO _(s)	216,6	91	0,8	Mo ₂ C _(s)	203,9	-46	3
HgS _(s)	232,7	53	4	N _{2(g)}	28,0	0	
K _(s)	39,1	0		NH _{3(g)}	17,0	45,9	0,4
KF _(s)	58,1	568	0,4	N ₂ O _(g)	44,0	-82	0,4
KCl _(s)	74,6	436,7	0,8	NO _(g)	30,0	-90,3	0,2
K ₂ O _(s)	94,2	363	3	NO _{2(g)}	46,0	-33,1	0,8

* Fe_{0,95}O

** din 0,1Fe+2Fe_{0,95}O+SiO₂

*** din oxizi

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ
Na _(s)	23,0	0		Pb ₂ SiO _{4(s)}	506,5	17*	8
NaF _(s)	42,0	575,4	0,8	PbSiO _{3(s)}	283,3	18*	2
NaCl _(s)	58,5	412,6	0,4	S _(s, rh)	32,1	0	
Na ₂ O _(s)	62,0	415	3	S _(s, monocl.)	32,1	-0,33	0,04
NaOH _(s)	40,0	426	0,8	S _(g)	32,1	-277,0	0,4
Na ₂ S _(s)	78,1	374	13	S _{2(g)}	64,1	-128,7	0,4
Na ₂ SO _{4(s)}	41,1	1395	8	Sb _(s)	121,8	0	
Na ₂ CO _{3(s)}	06,0	1131	1,7	SbCl _{3(s)}	28,1	382	1,6
Na ₂ SiO _{3(s)}	22,1	232*	15	SbCl _{5(s)}	299,0	394	10
Na ₂ Si ₂ O _{5(s)}	82,2	231*	4	Sb ₂ O _{3(s)}	291,5	709	3
Nb _(s)	92,9	0		Sb ₂ S _{3(s)}	339,7	205	21
NbO _(s)	108,9	420	13	Sb ₂ (SO ₄) _{3(s)}	531,7	2402	20
NbO _{2(s)}	24,9	795	8				
Nb ₂ O _{5(s)}	65,8	1900	5				
NbC _(s)	04,9	138	4				
Ni _(s)	8,7	0		Si _(s)	28,1	0	
NiCl _(g)	29,6	-230	38	SiF _{4(g)}	104,1	1611	13
NiCl _{2(s)}	29,6	305	2	SiCl _{4(l)}	169,9	663	1,7
NiO _(s)	74,7	241	2	SiO _(g)	44,1	98	10
Ni ₃ S _{2(s)}	40,3	216	10	SiO _{2(s)} ***	60,1	910	3
NiS _(s)	90,8	94	4	SiO _{2(s)**}	60,1	906	4
NiS _{2(s)}	22,8	142	17	SiS _{2(s)**}	92,2	213	20
NiSO _{4(s)}	54,8	873	2	SiS _(g)	60,2	-116	12
Ni ₃ C _(s)	88,1	-38	6	SiC _(s)	40,1	69	6
NiCO _{3(s)}	18,7	680	13				
Ni(CO) _{4(g)}	70,8	159**	4	Sn _(s, alb)	118,7	0	
				Sn _(s, cenușiu)	118,7	1,9	0,2
P _(s, alb)	31,0	0		SnCl _{2(s)}	189,6	331	6
P _(s, roșu)	31,0	17,3	0,6	SnCl _{4(l)}	260,5	529	15
PCL _{3(g)}	37,3	291	4	SnO _{2(s)}	150,7	581	2
PCL _{3(l)}	37,3	321	4	SnS _(s)	50,8	108	3
PCL _{5(g)}	08,2	367	10	SnS _{2(s)}	182,8	154	20
PCL _{5(s)}	08,2	444	13				
P ₂ O _{5(s)}	41,9	1492	10	Ti _(s)	47,9	0	
Pb _(s)	07,2	0		TiCl _{2(s)}	118,8	515	17
PbCl _{2(s)}	78,1	359,4	0,8	TiCl _{4(g)}	89,7	763	4
PbO _(s)	23,2	219,4	0,8	TiCl _{4(l)}	9,7	804	4
Pb ₃ O _{4(s)}	85,6	719	6	TiO _(s)	63,9	543	20
PbO _{2(s)}	39,2	274	3	Ti ₂ O _{3(s)}	43,8	1521	5
PbS _(s)	39,3	98	2	Ti ₃ O _{5(s)}	223,7	2459	3
PbSO _{4(s)}	03,3	920	1,7	TiO _{2(s)}	79,9	944	1,7
PbCO _{3(s)}	67,2	700	5	TiC _(s)	59,9	184	6

* din oxizi

** din Ni+4CO

*** α -cuarț

**** β-cristobalit stabil peste 1470 °C

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^o$ kJ/mol	Precizia + - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^o$ kJ/mol	Precizia + - kJ
V _(s)	50,9	0		ZnSO _{4(s)}	161,4	981	1,7
V ₂ O _{3(s)}	149,9	1219	6	ZnCO _{3(s)}	125,4	818	1,3
V ₂ O _{5(s)}	181,9	1551	6	Zn ₂ SiO _{4(s)}	222,8	33*	2
Zn _(s)	65,4	0		Zr _(s)	91,2	0	
ZnCl _{2(s)}	136,3	415,1	0,5	ZrO _{2(s)}	123,2	1101	2
ZnO _(s)	81,4	350,6	0,4	ZrN _(s)	105,2	368	3
ZnS _(s)	97,4	205	3	ZrC _(s)	103,2	185	6

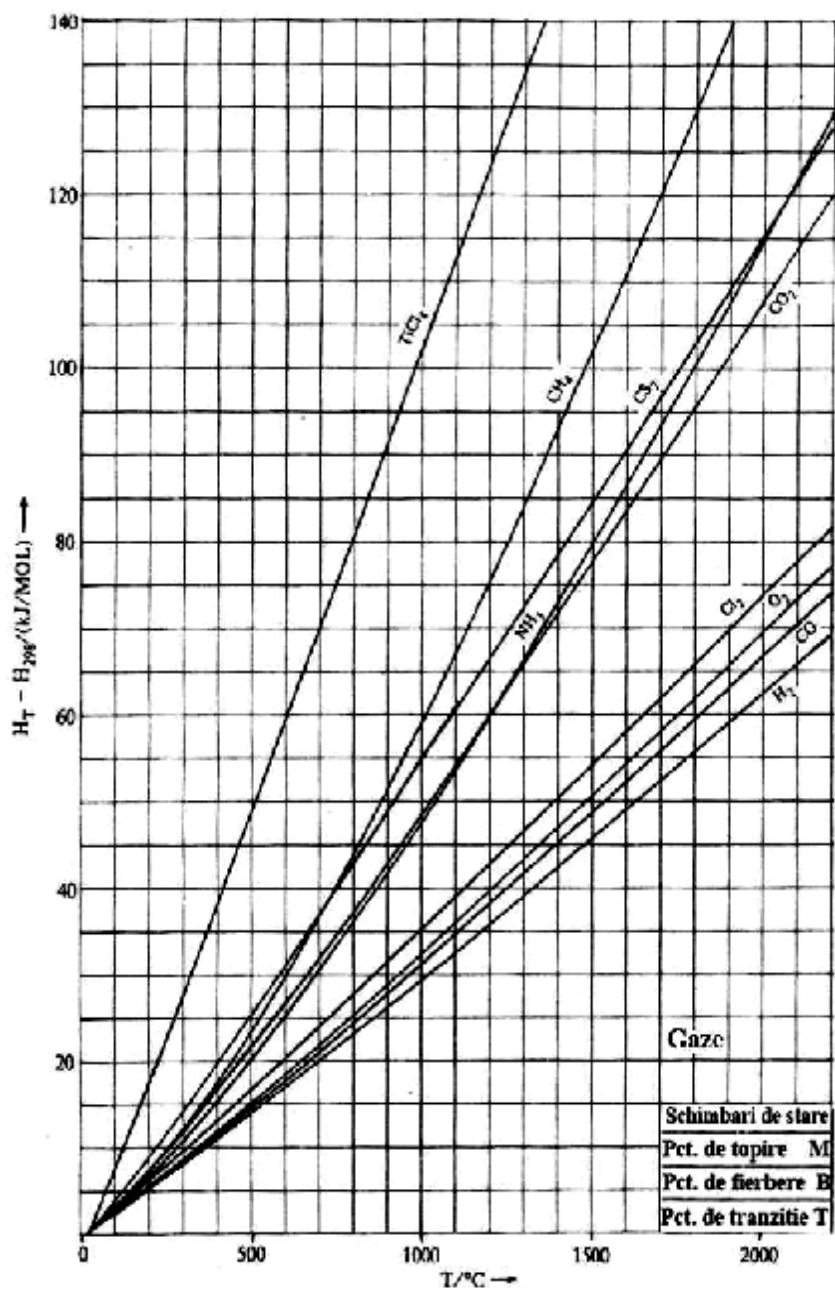
* din oxizi

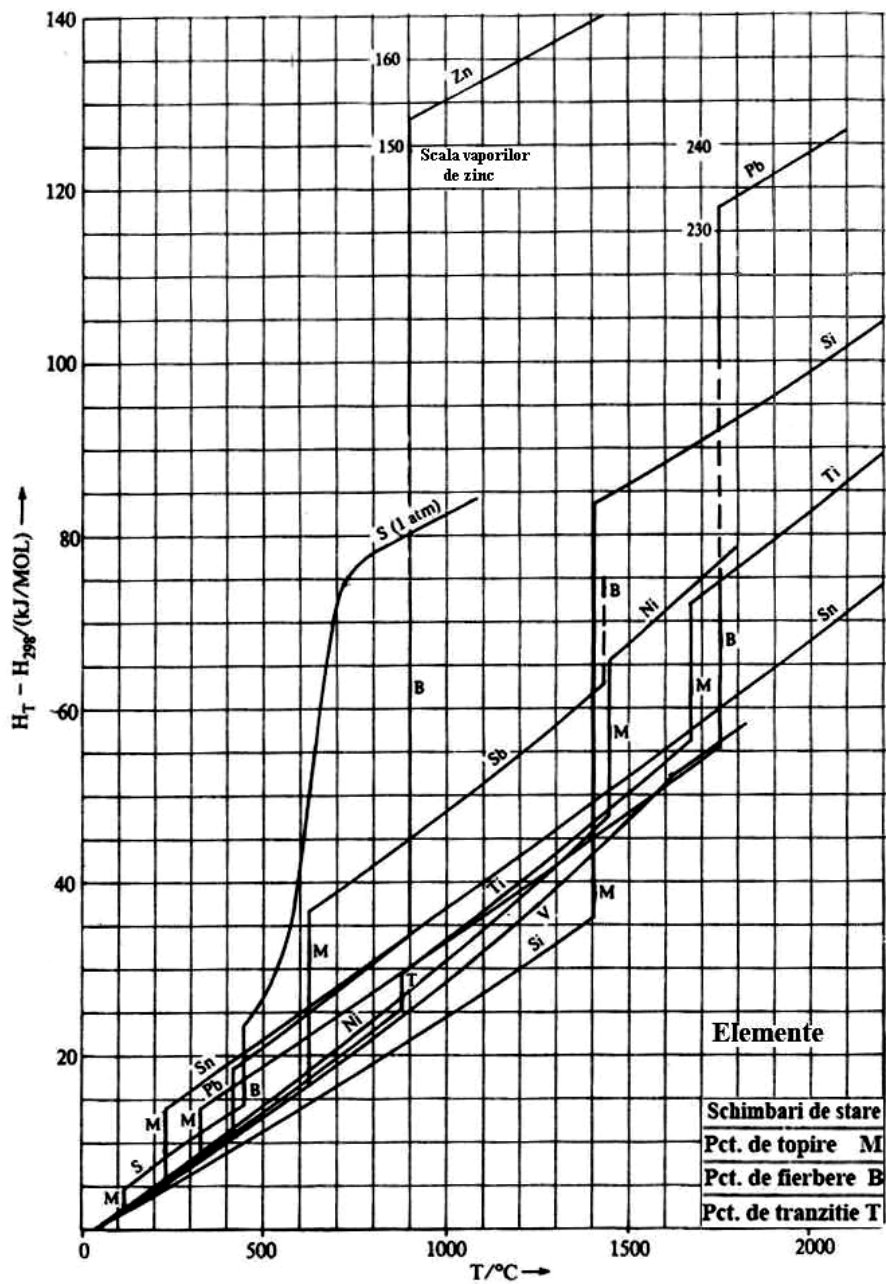
Anexa 2

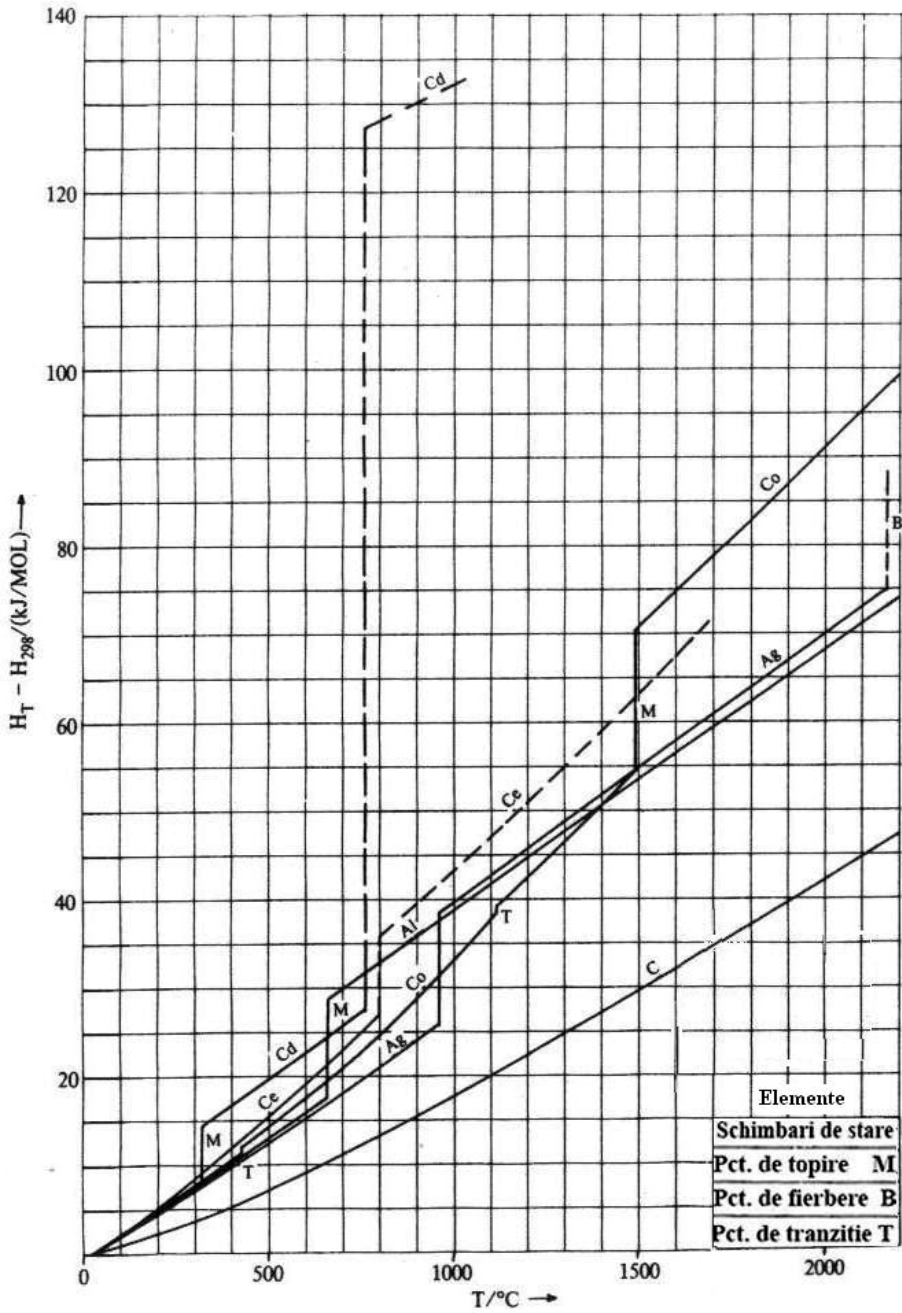
Prezintă graficele de creștere a entalpiei H_T-H_{298} la încălzirea substanței la o temperatură oarecare, superioară temperaturii de referință de 25°C. Toate valorile sunt valabile pentru presiunea de o atmosferă, dar pot fi utile și la alte presiuni dacă se are în vedere că entalpia variază neesențial cu presiunea. Totuși punctele de vaporizare se modifică cu presiunea, și de aceea, pentru determinarea variației entalpiei vaporilor unei substanțe la presiune joasă se face extrapolarea curbelor sub punctul normal de vaporizare.

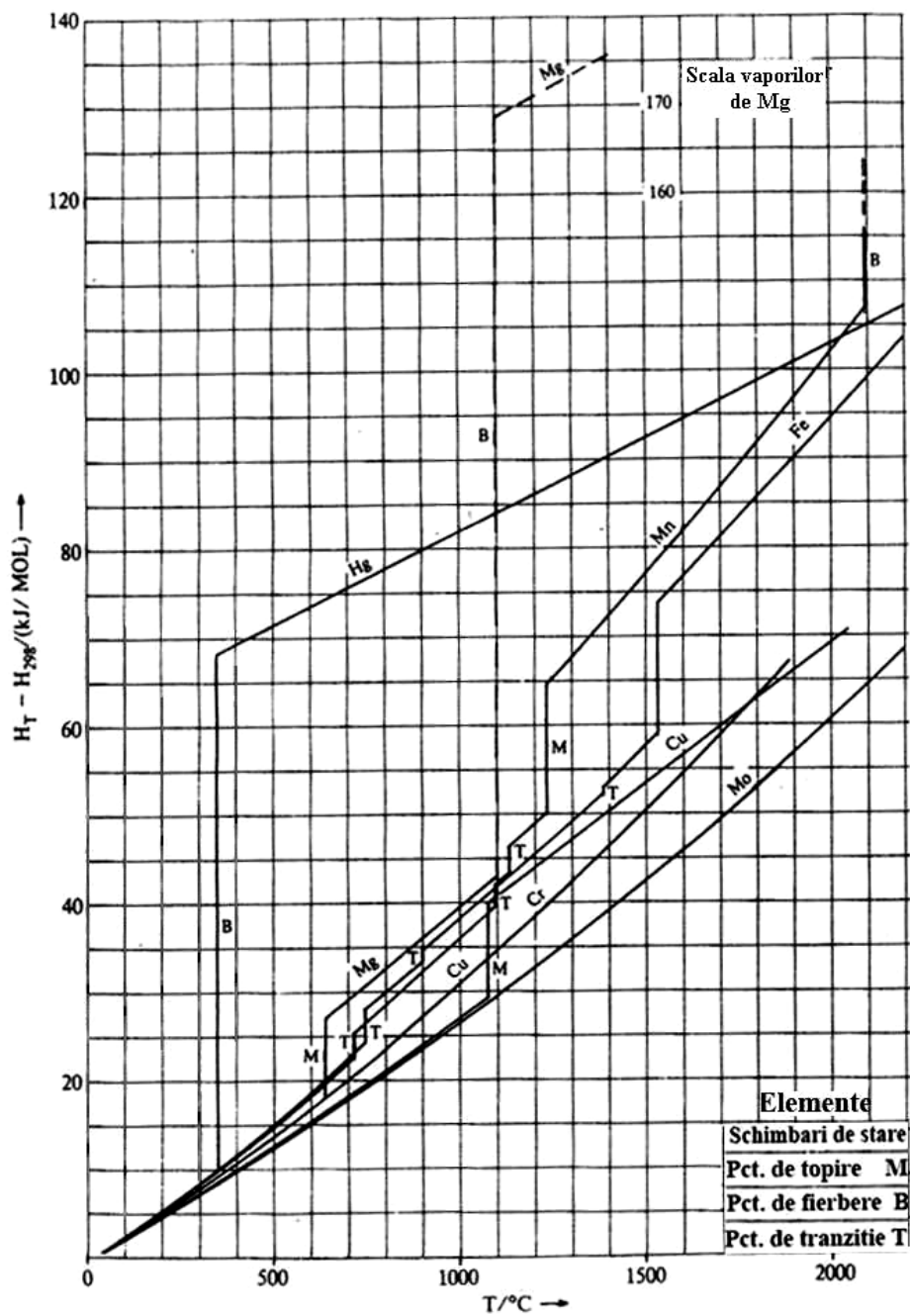
În unele cazuri, ca de exemplu pentru H_2O_{vap} sau S_2_{vap} variația entalpiei este raportată la gazul aflat la 25°C, deși vaporii nu sunt stabili la această temperatură.

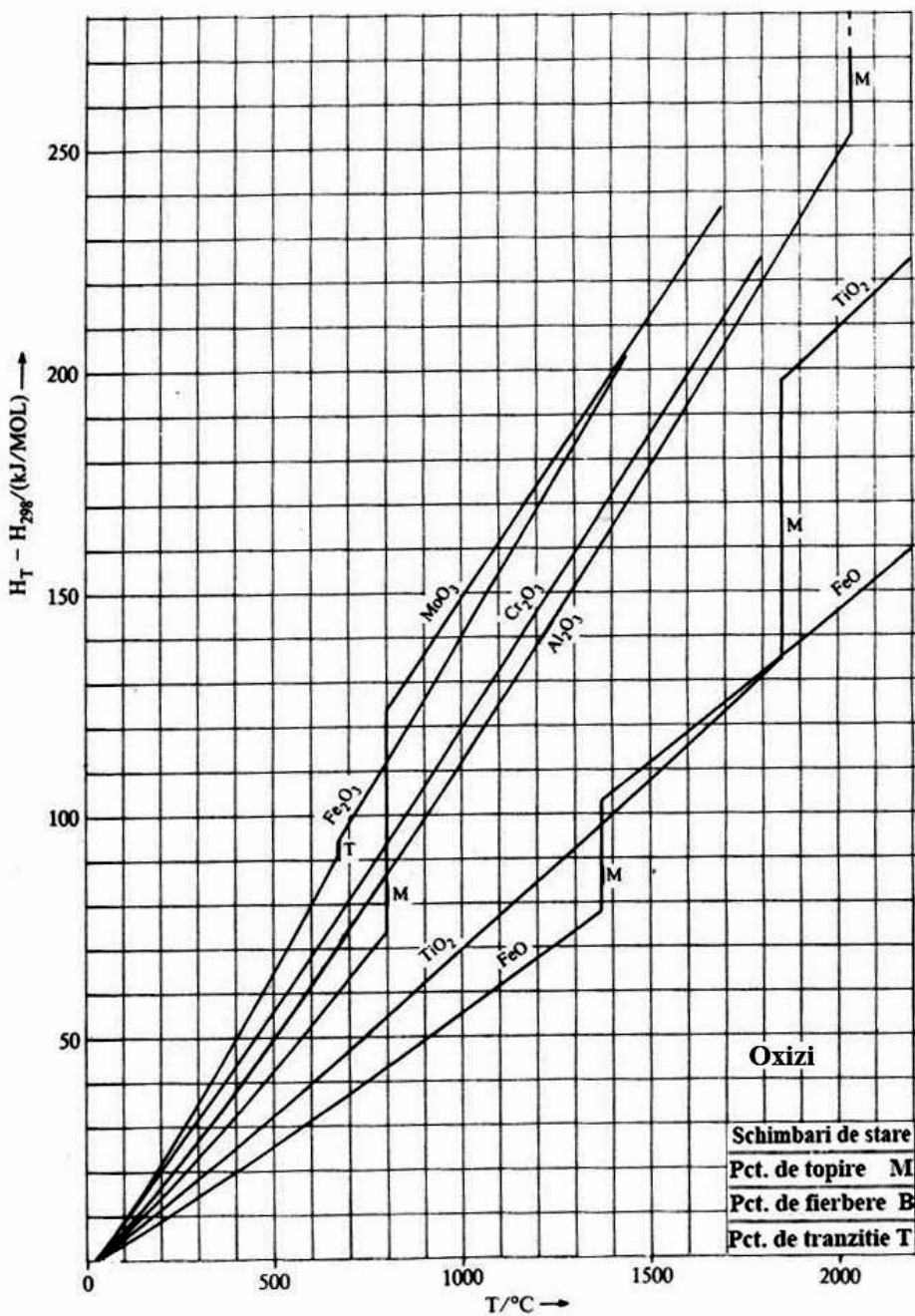
Referitor la variația entalpiei stărilor condensate este necesară adăugarea entalpiei de evaporare la 25°C, valoare care este dată în Anexa 1. Curbele din anexă nu reproduc valorile unor calcule efectuate cu acuratețe pentru aliajele și zgurile topite deoarece acestea sunt compuși specifici. Valorile aproximative se pot obține dacă se face descompunerea în compuși asemănători însumându-se apoi proporțiile relative corespunzătoare fiecărui compus. Dacă compușii respectivi sunt solizi la temperatura când aliajul sau zgura este lichidă atunci trebuie adăugată entalpia lor de topire.

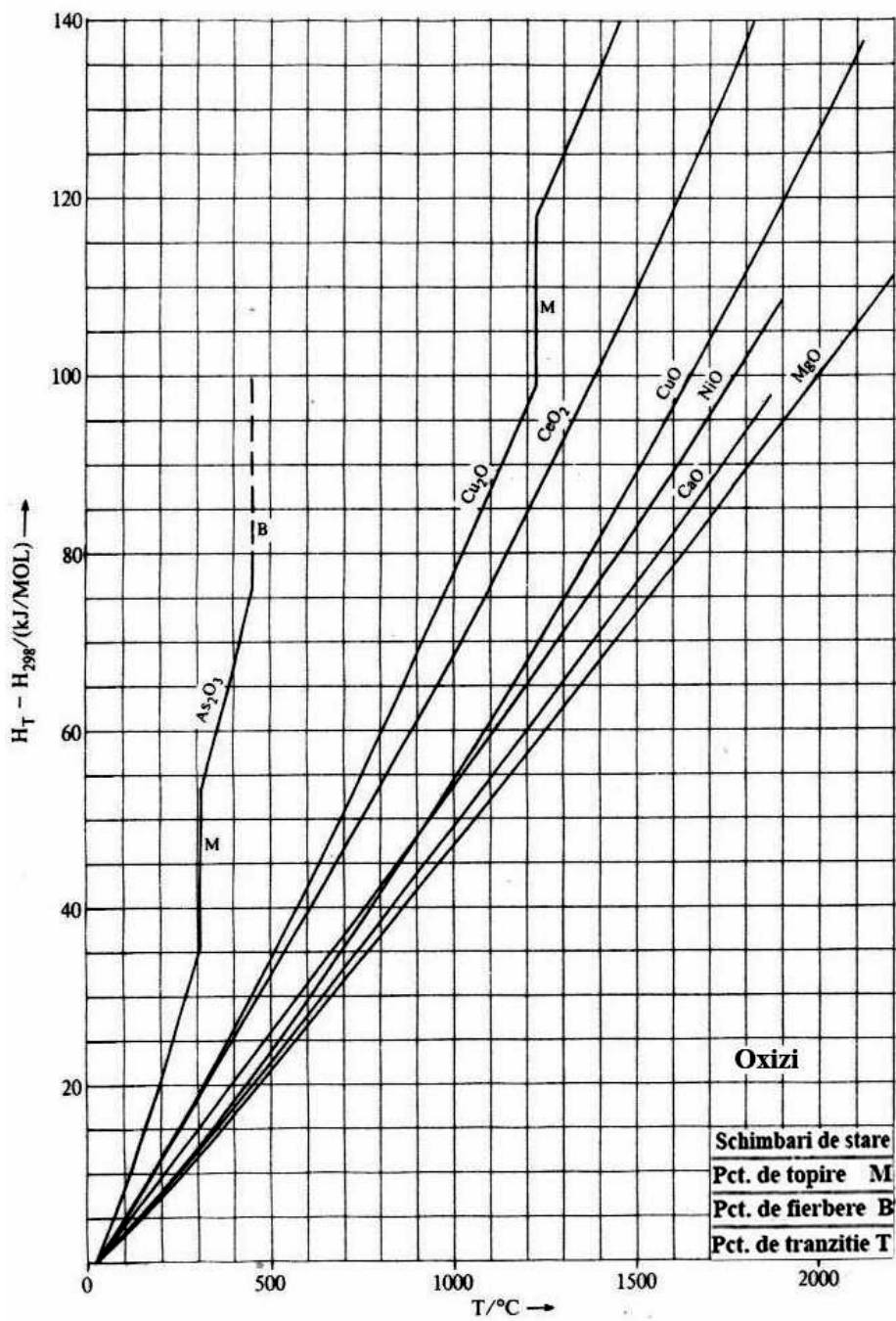


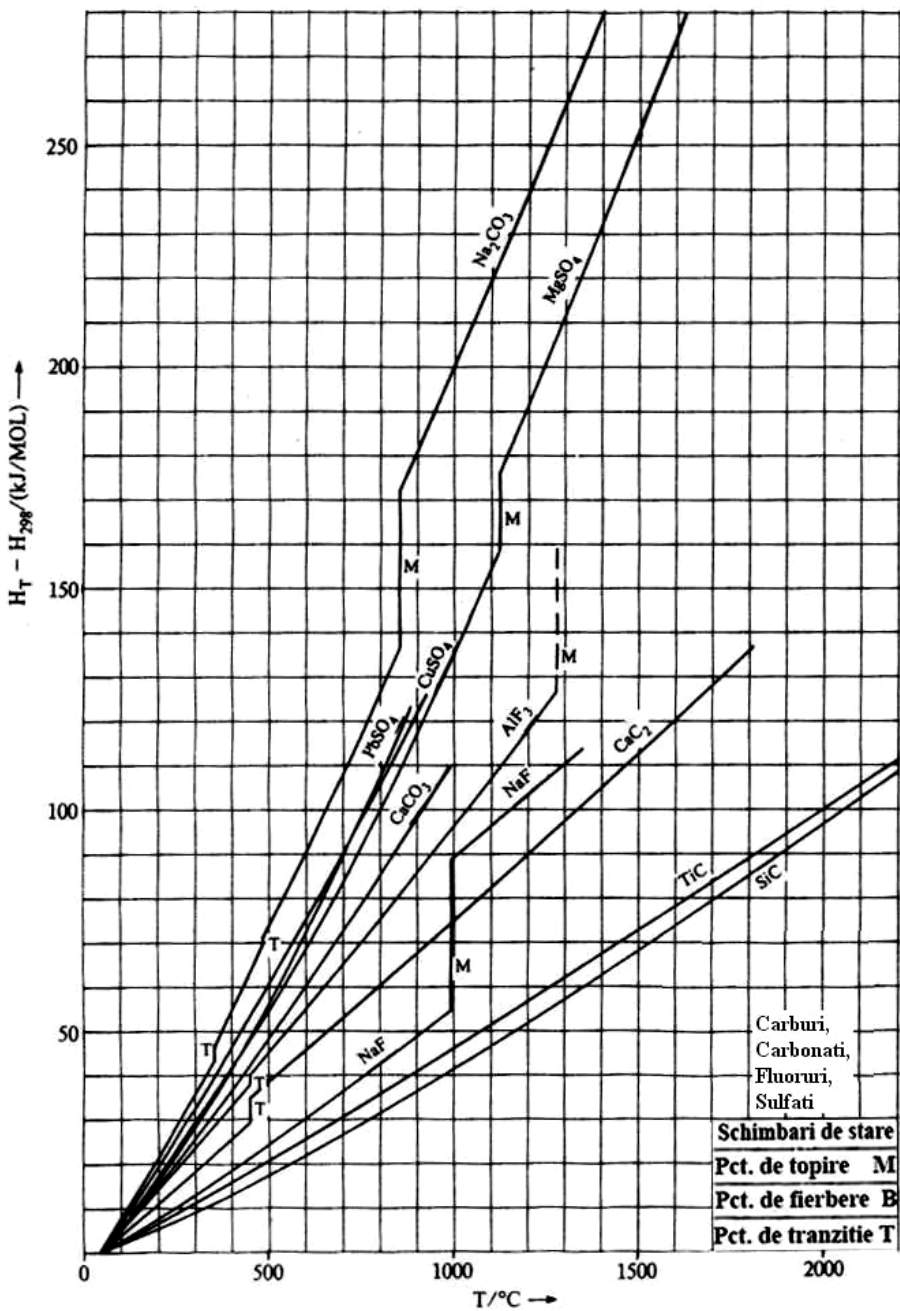


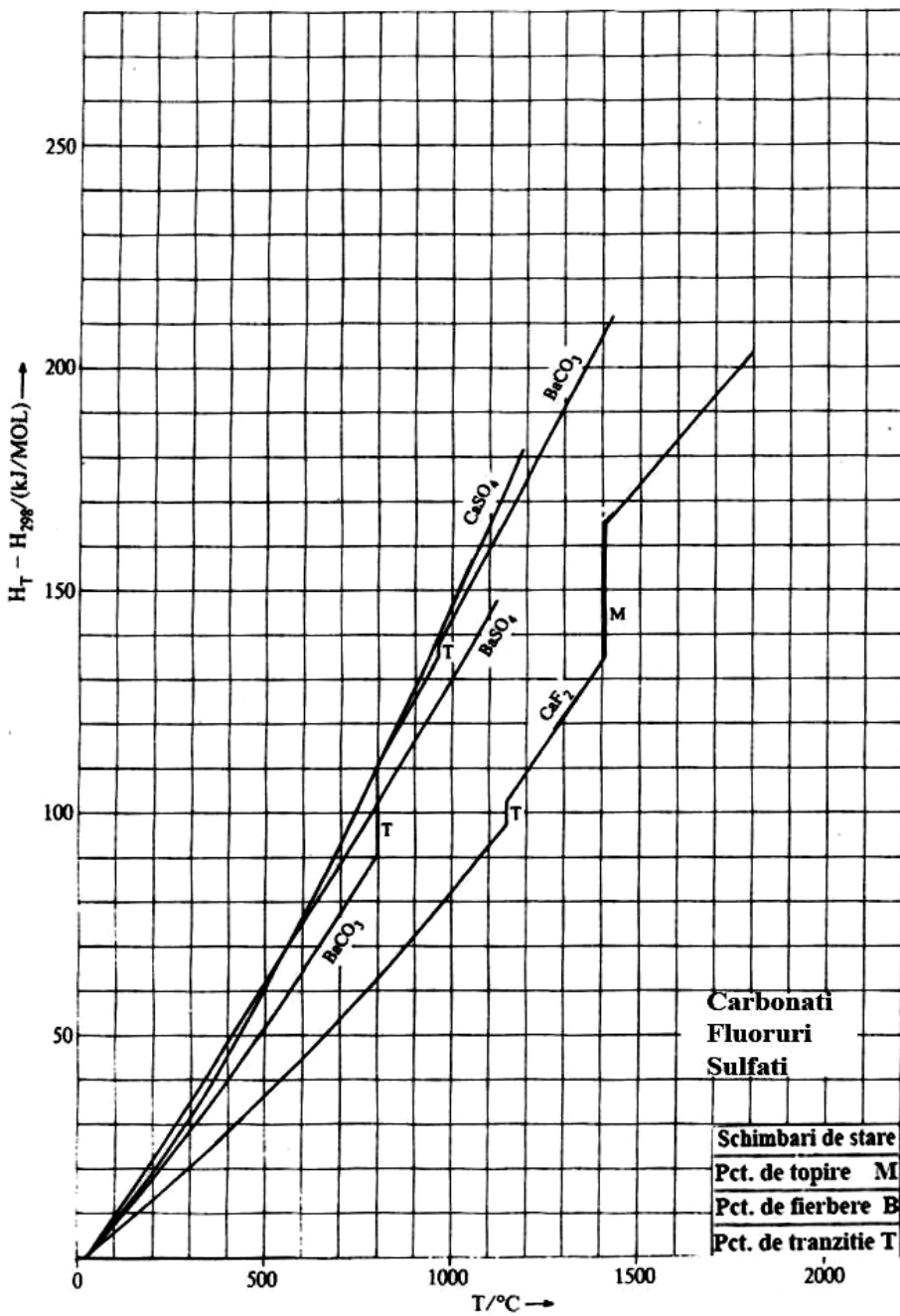


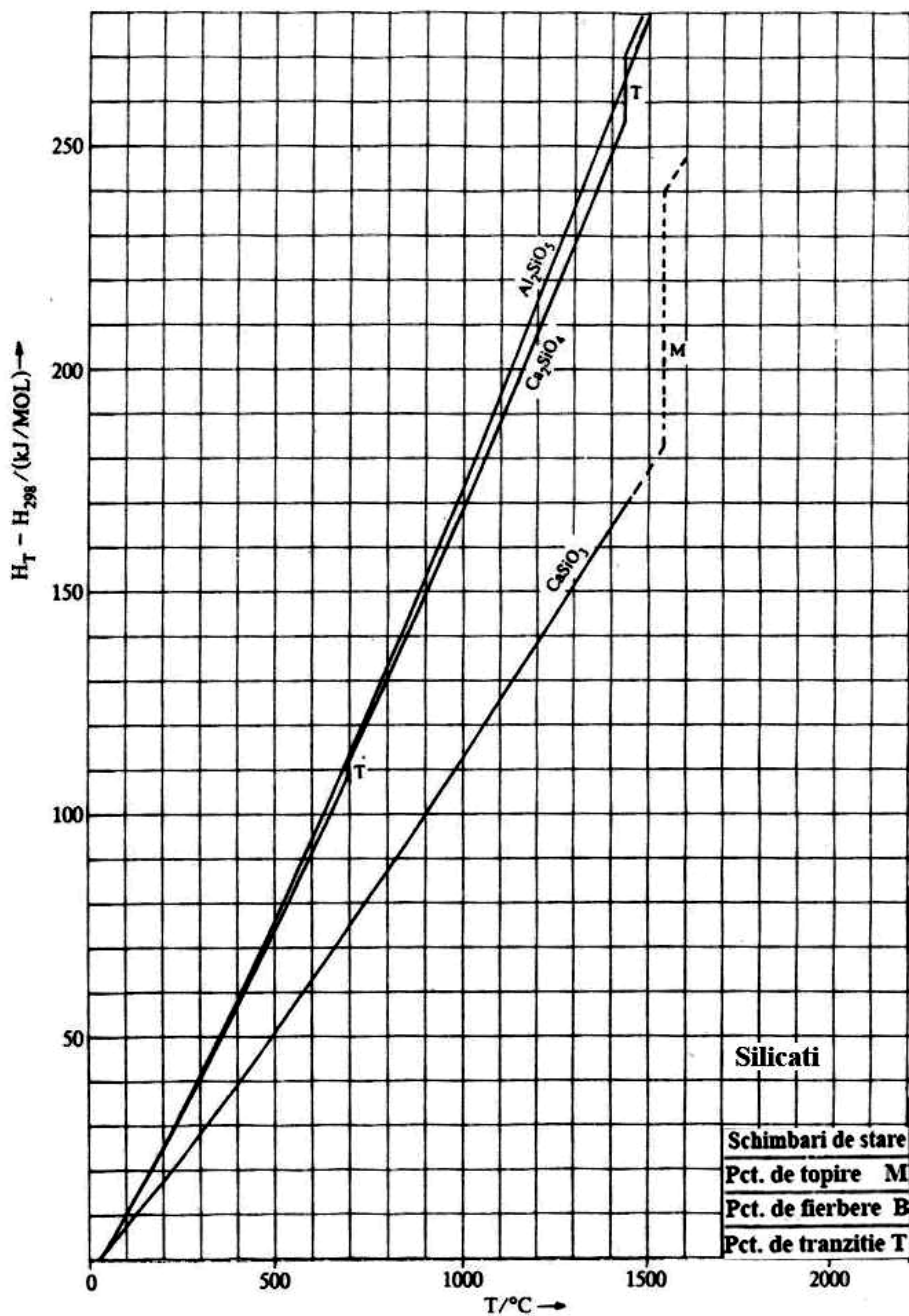












Anexa 3

Prezintă energia Gibbs standard de formare, ΔG^0 , pentru un număr de compuși de interes metalurgic precum oxizi, sulfuri, cloruri etc. Pentru fiecare grup, valorile se referă la un mol din fiecare compus, exemplu, $2Ag_2O$, $2/5V_2O_5$, SiO_2 etc.

Stările standard sunt valabile pentru modificările fazelor condensate și gazelor la fugacitatea unitară. Pentru sulfuri starea standard este S_2 gaz deși acesta nu poate exista la o fugacitate unitară mai jos de $900^\circ C$. Mai jos sunt date curbele speciale ale compușilor sulfului pentru diferiți polimeri a vaporilor de sulf ca și pentru sulful solid și lichid, totul relativ la S_2 gaz.

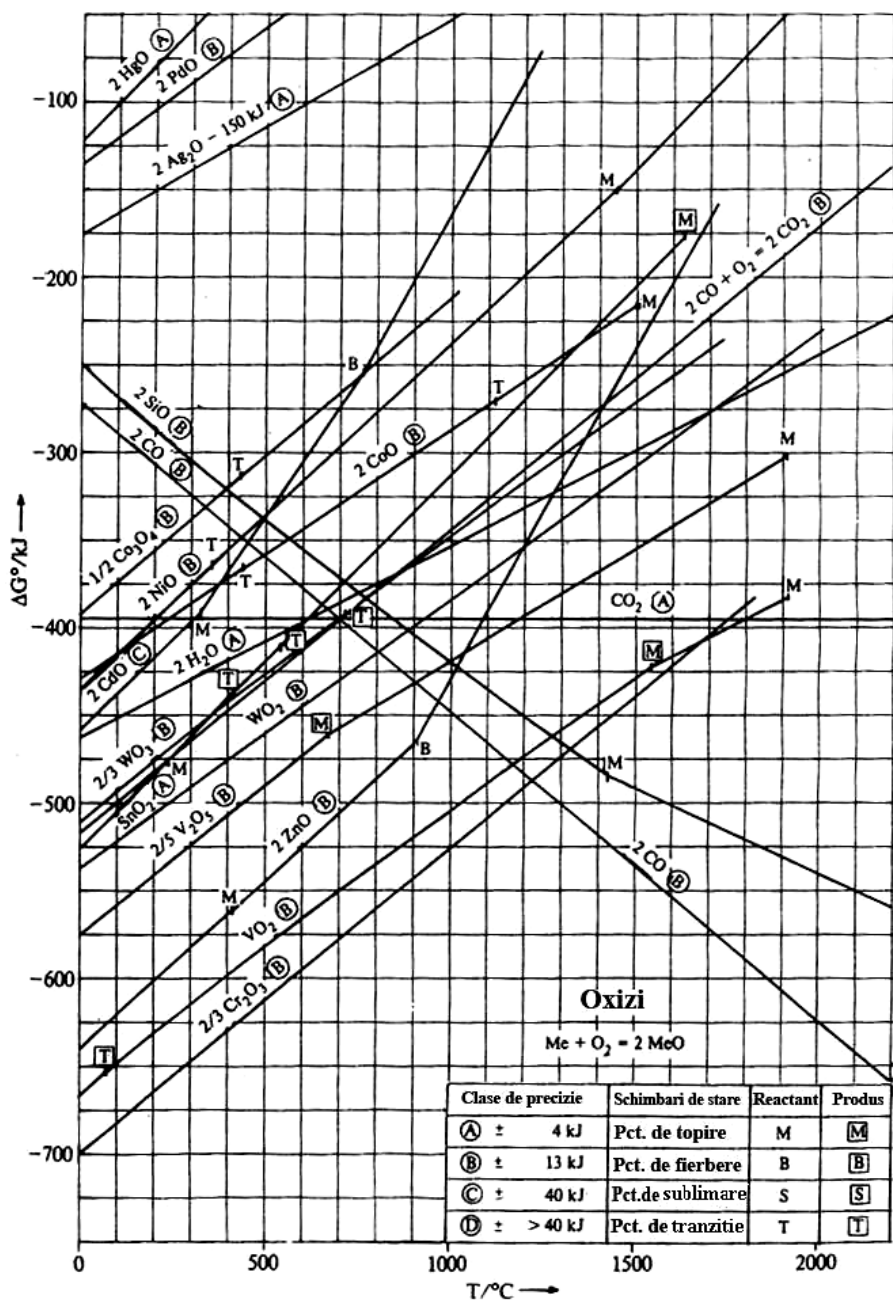
În cele mai multe cazuri valorile se referă la formarea din elemente, de exemplu $Ti+O_2=TiO_2$, deși compusul și elementul nu pot coexista întotdeauna.

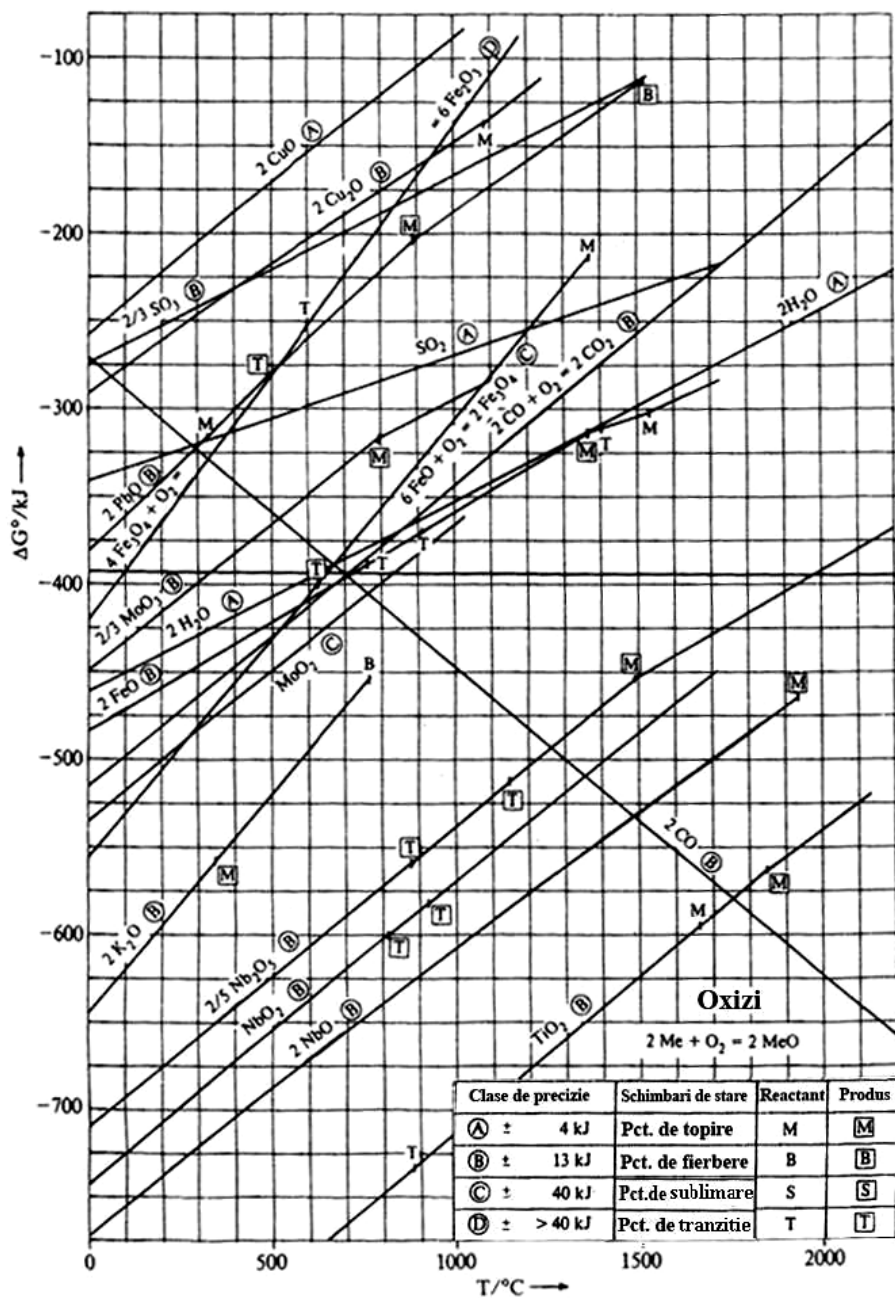
Pentru oxizii de fier valorile se referă la etapele oxidării individuale, $2Fe+O_2=2FeO$, $6FeO+O_2=2Fe_3O_4$ etc., și sunt strict stoechiometric cu privire numai la oxigen.

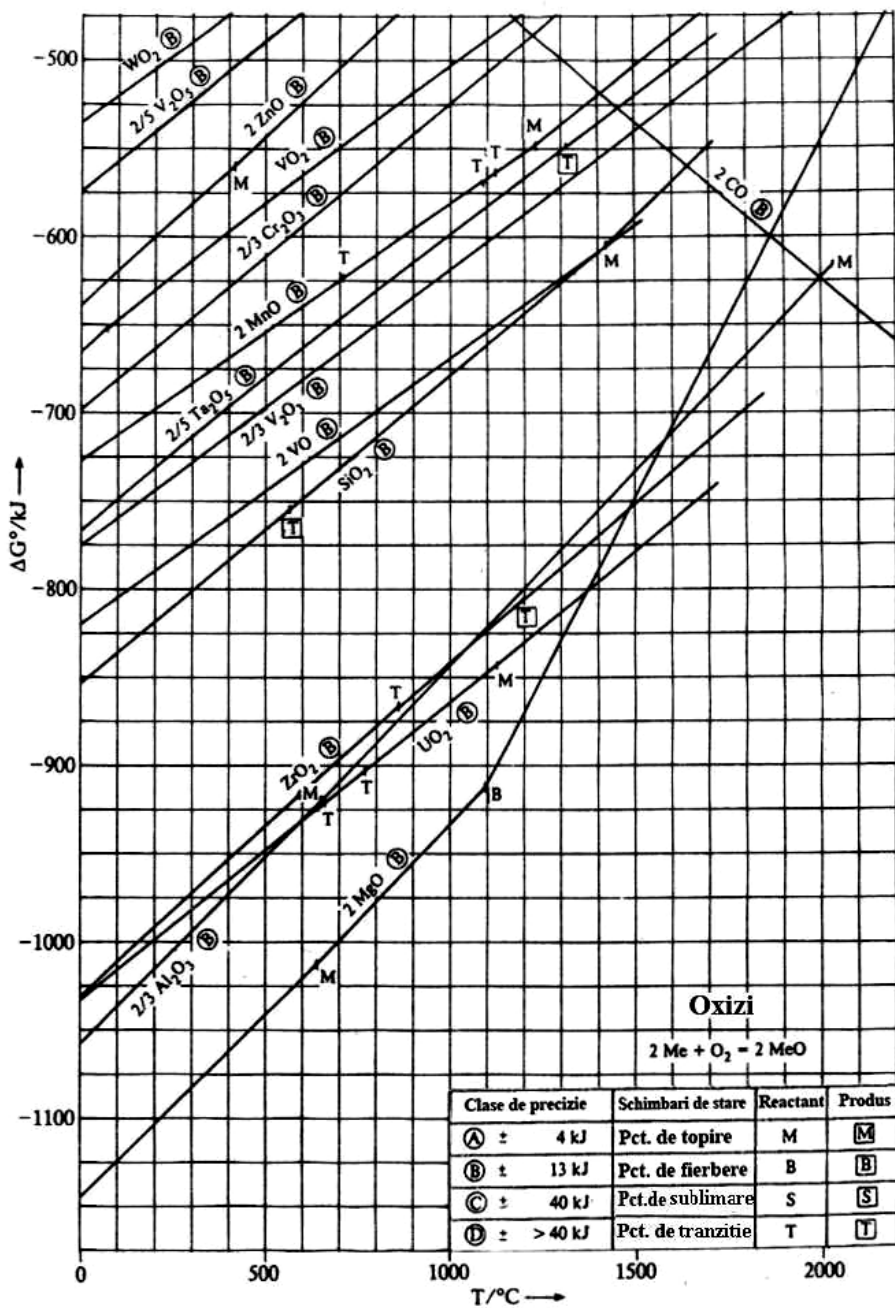
Pentru compușii complecși ca sulfații, carbonații, silicații etc., valorile se referă la formarea din oxizii componenți. Aceste valori pot fi combinate cu valorile corespunzătoare acestor oxizi date de energia Gibbs de formare din elemente.

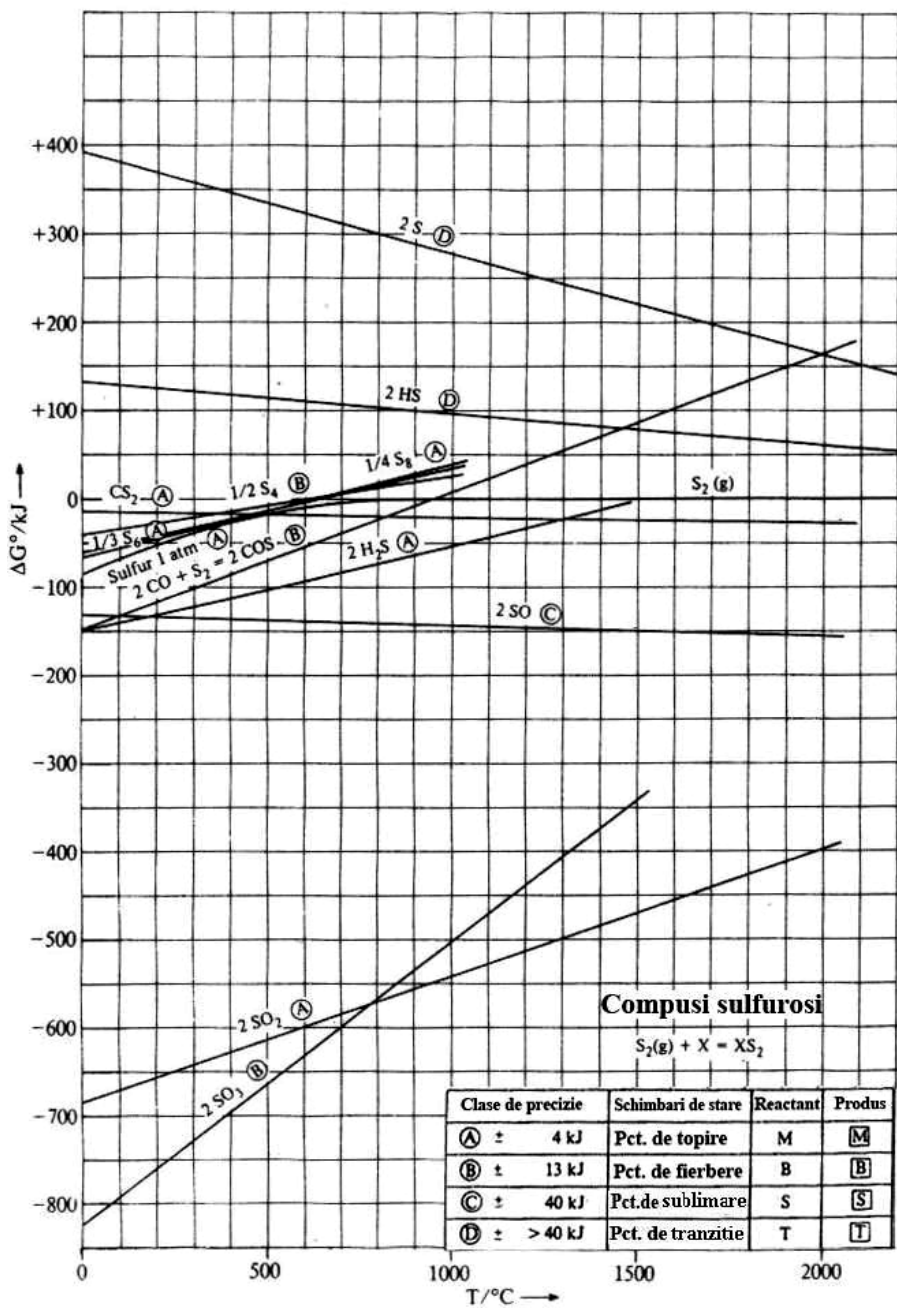
Pentru câțiva compuși gazoși, cum ar fi clorurile, vaporii la fugacitatea unitară constau dintr-un amestec de polimeri diferiți, de exemplu $CuCl_{(g)}$ și $Cu_3Cl_{(g)}$. Când este posibil energia Gibbs standard de formare este dată pentru fiecare polimer. În cazul în care un polimer domină în condiții normale sunt date numai valorile acestuia, deși în condiții extreme vaporii pot conține și alți polimeri. În acest caz curbele vor fi utilizate cu grijă.

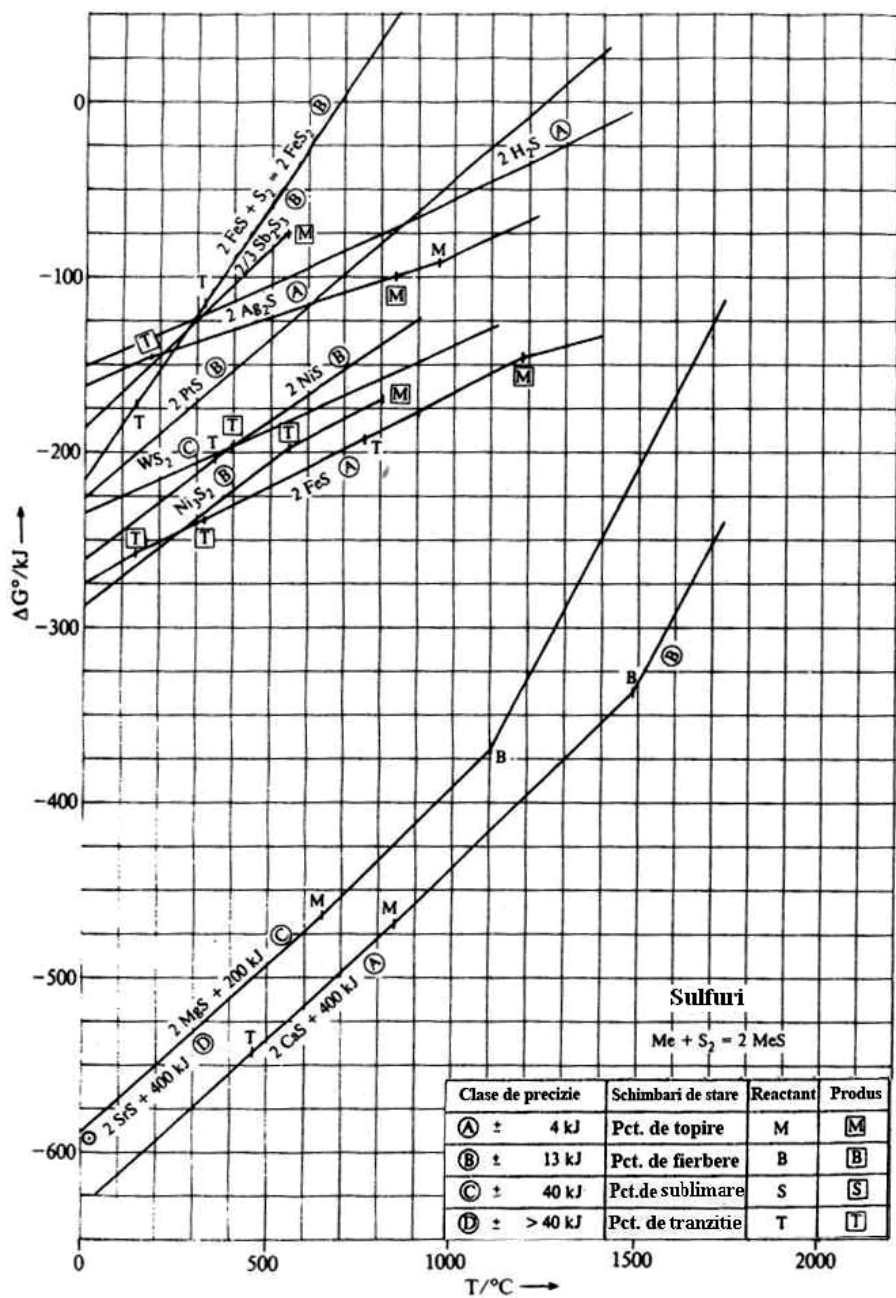
Valorile pentru evaporare ale presiunii vaporilor saturați, p^0 , sunt obținuți din ecuația $\Delta G^0 = -RT \ln p^0$. Pentru a economisi spațiu a fost necesară uneori schimbarea curbelor în raport cu scara. Această lucră este indicat pe fiecare curbă. Astfel $2Ag_2O - 150kJ$, înseamnă că valoarea citită va fi cu 150 kJ mai pozitivă decât valoarea adevărată. De asemenea $2CaS+400 kJ$ înseamnă că valoarea citită va fi cu 400 kJ mai negativă.

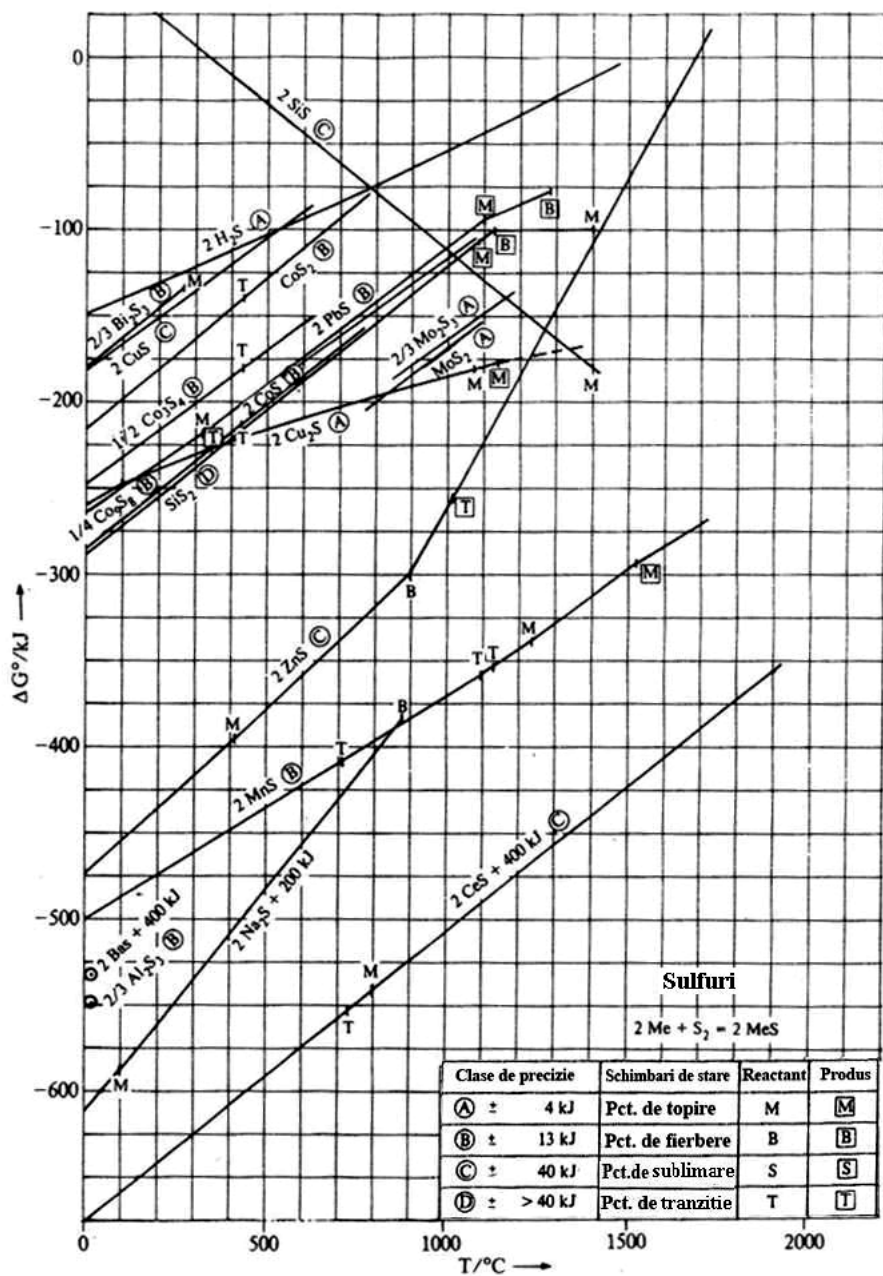


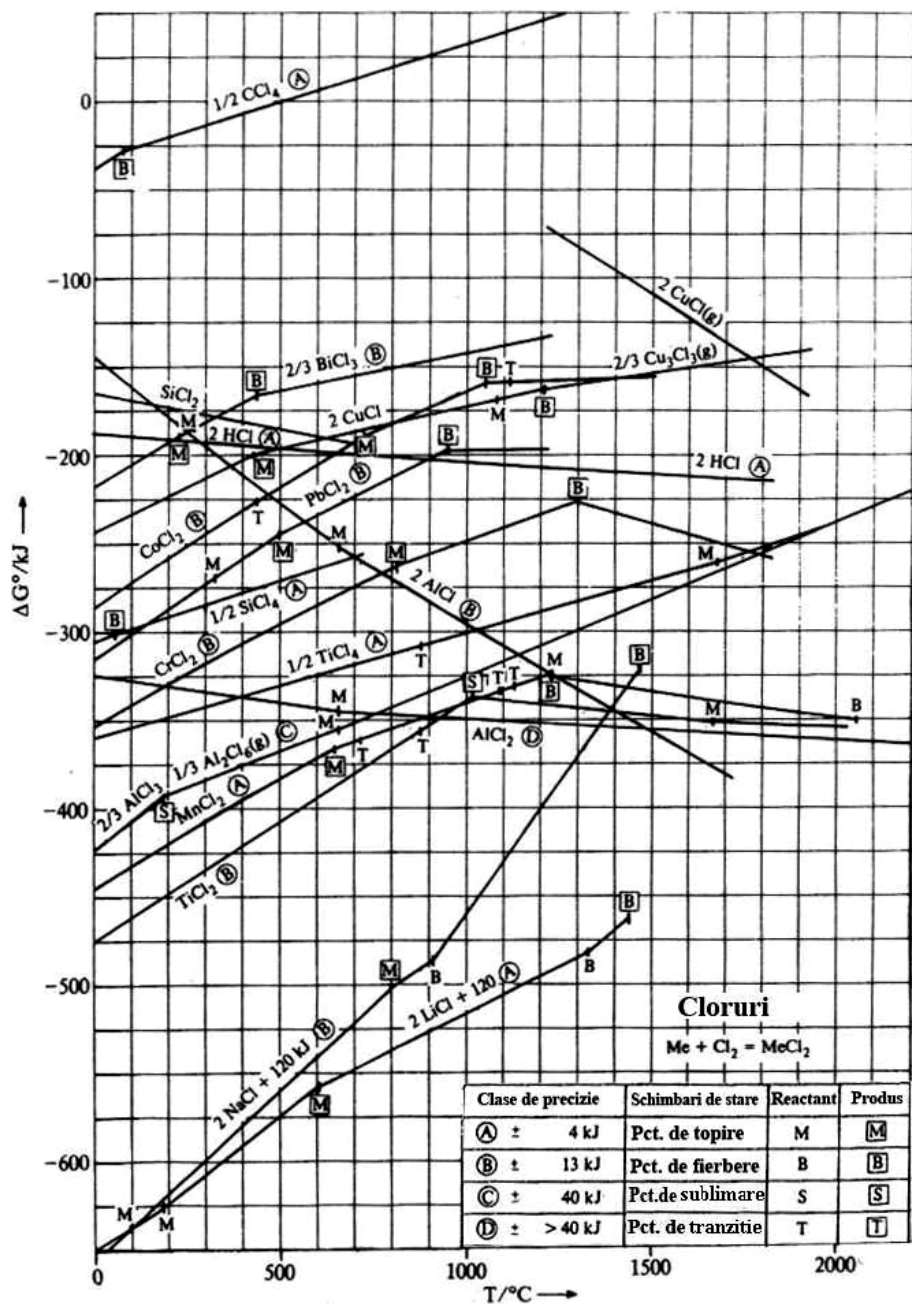


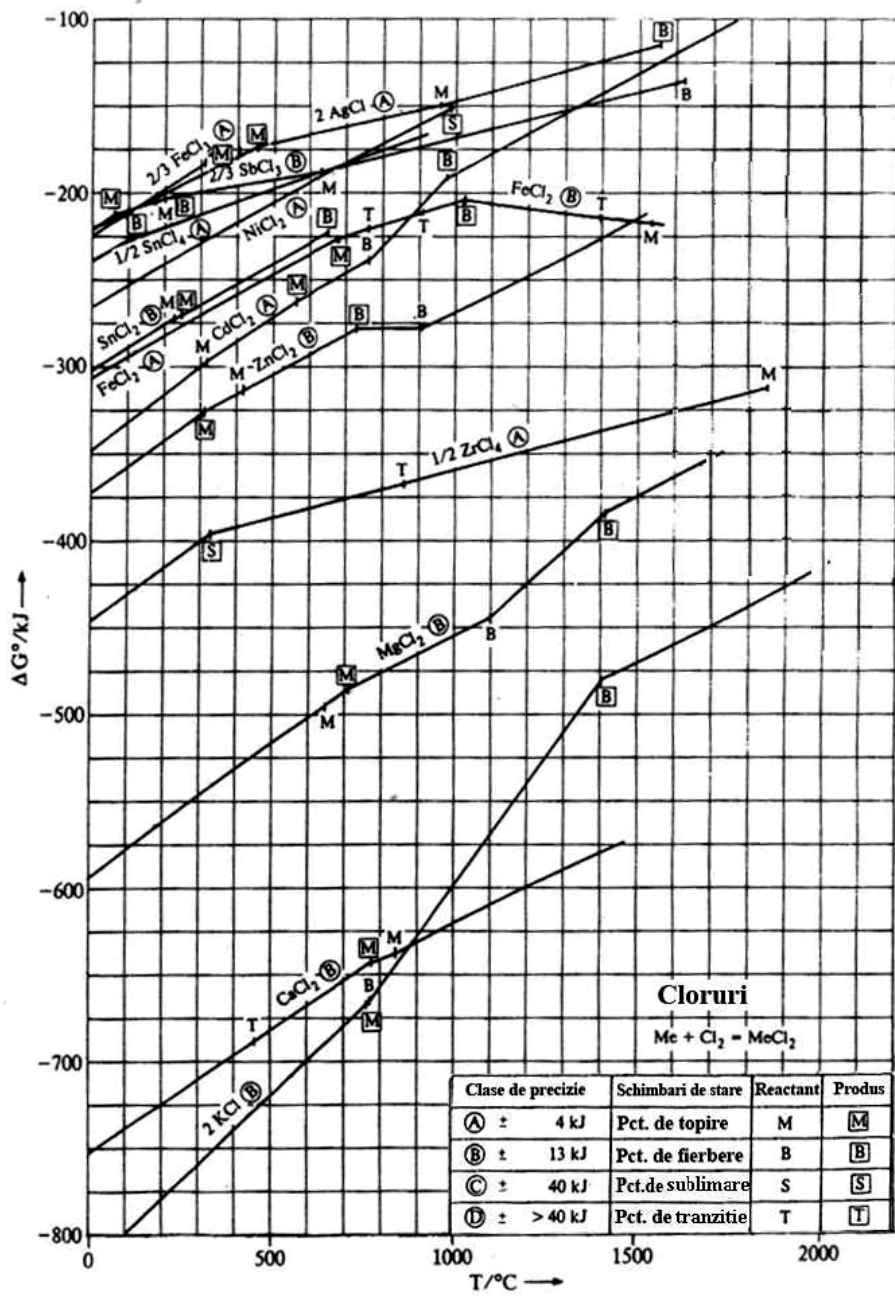


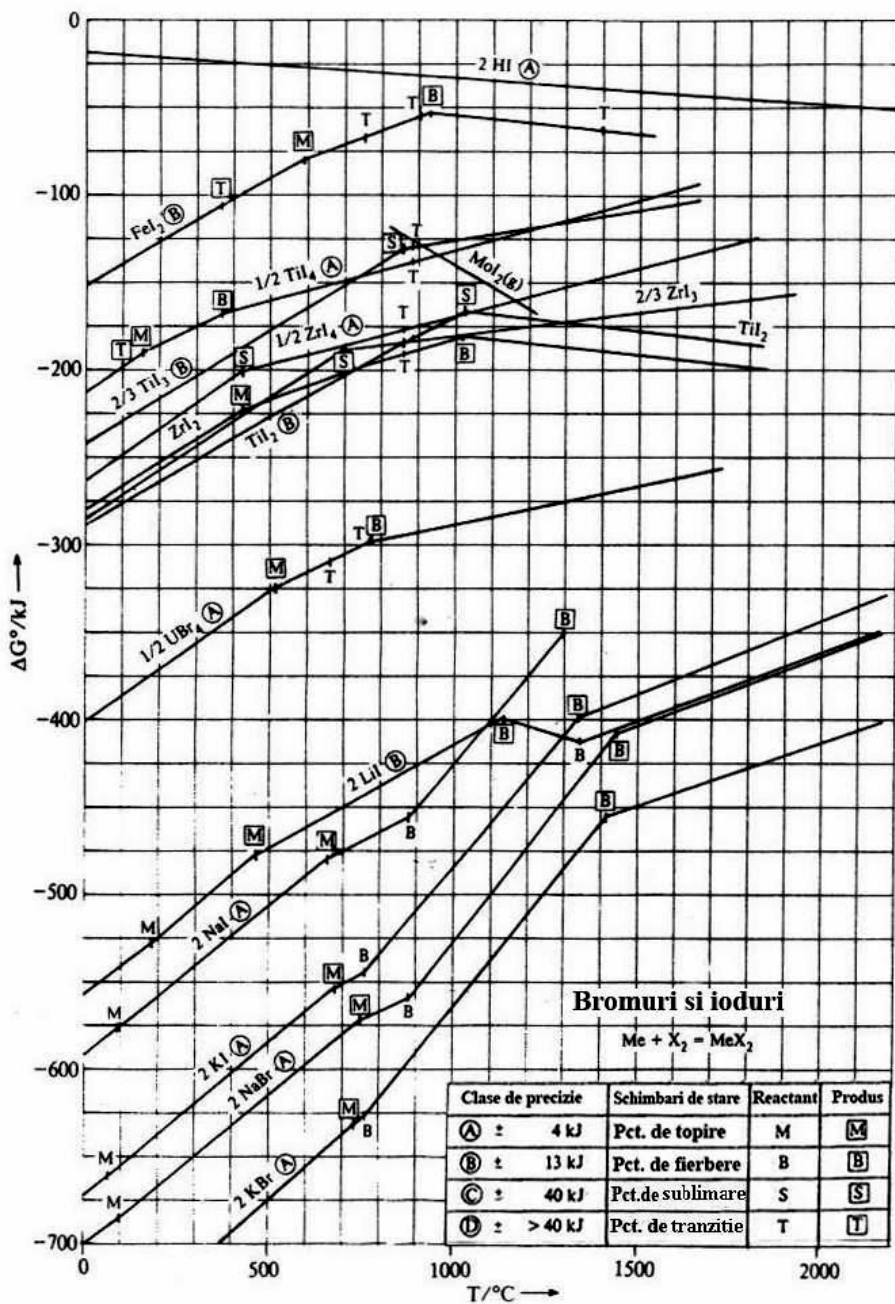


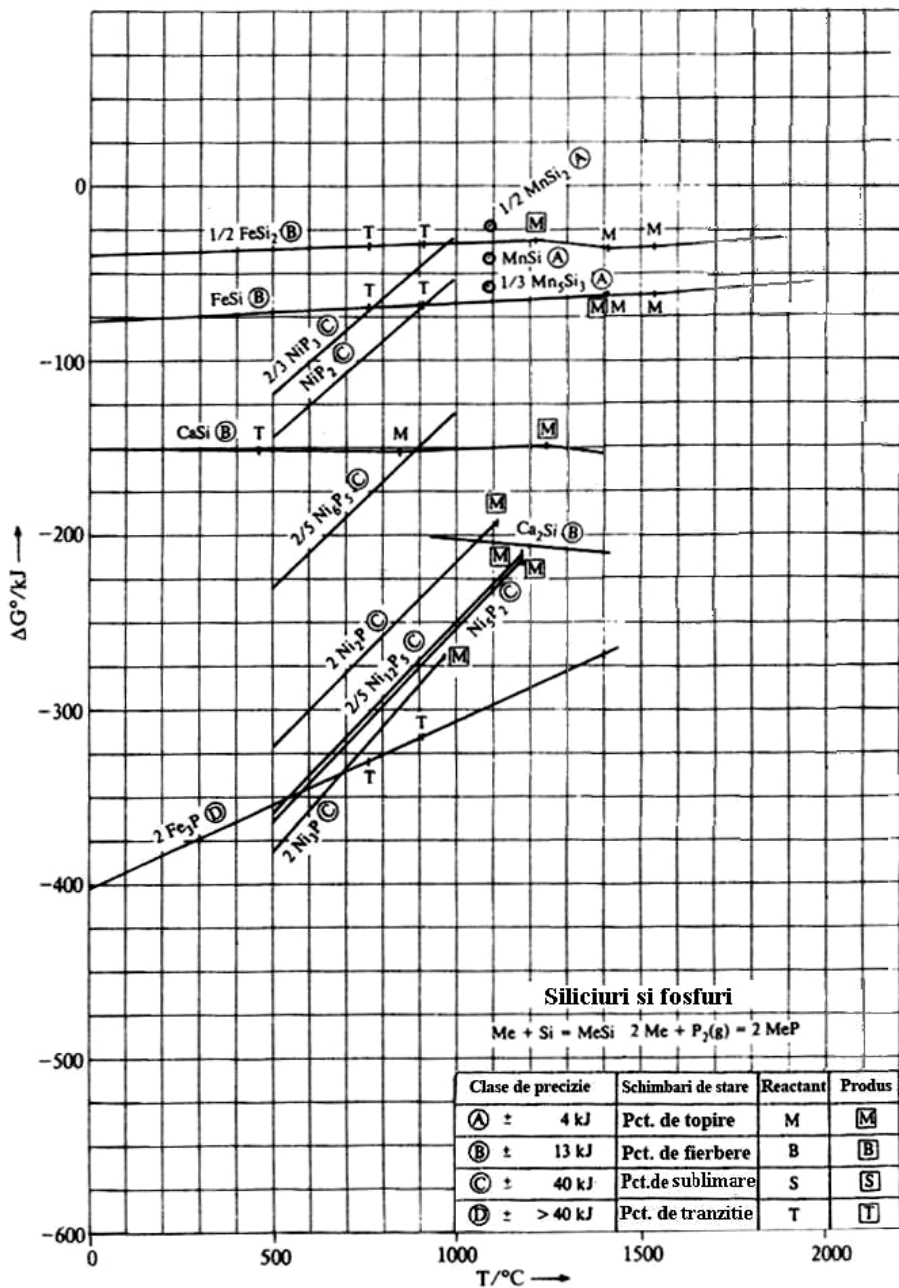


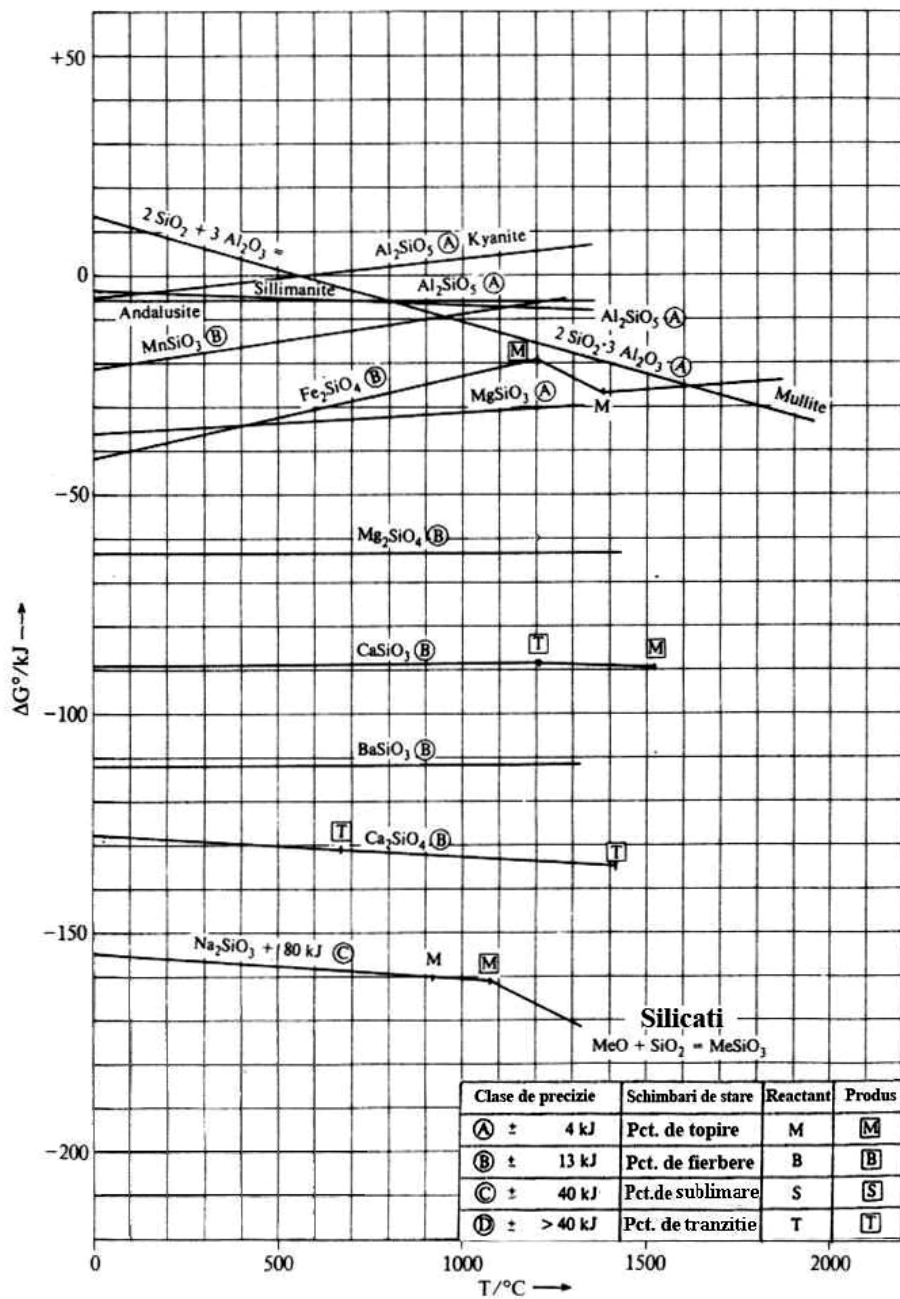


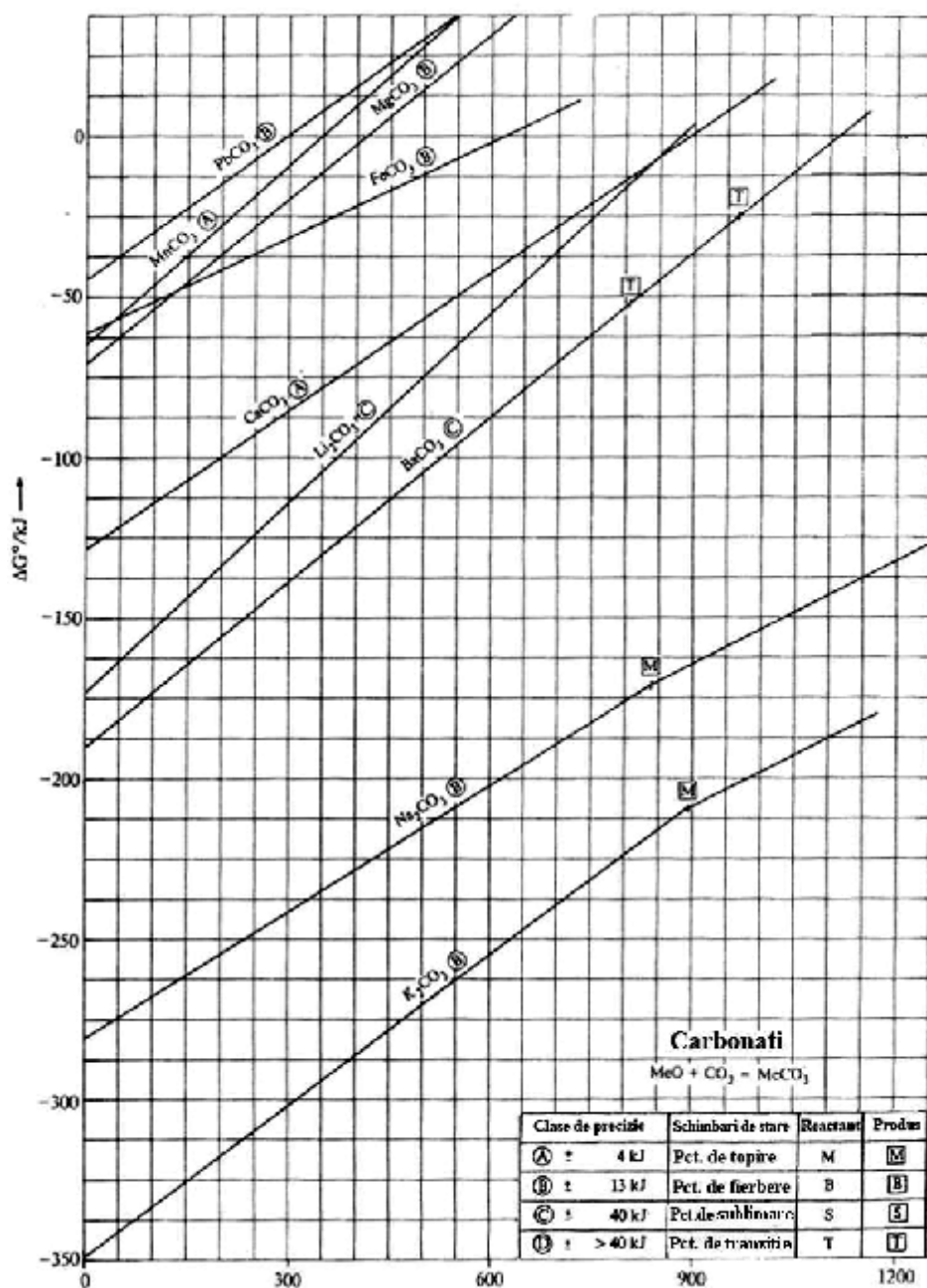


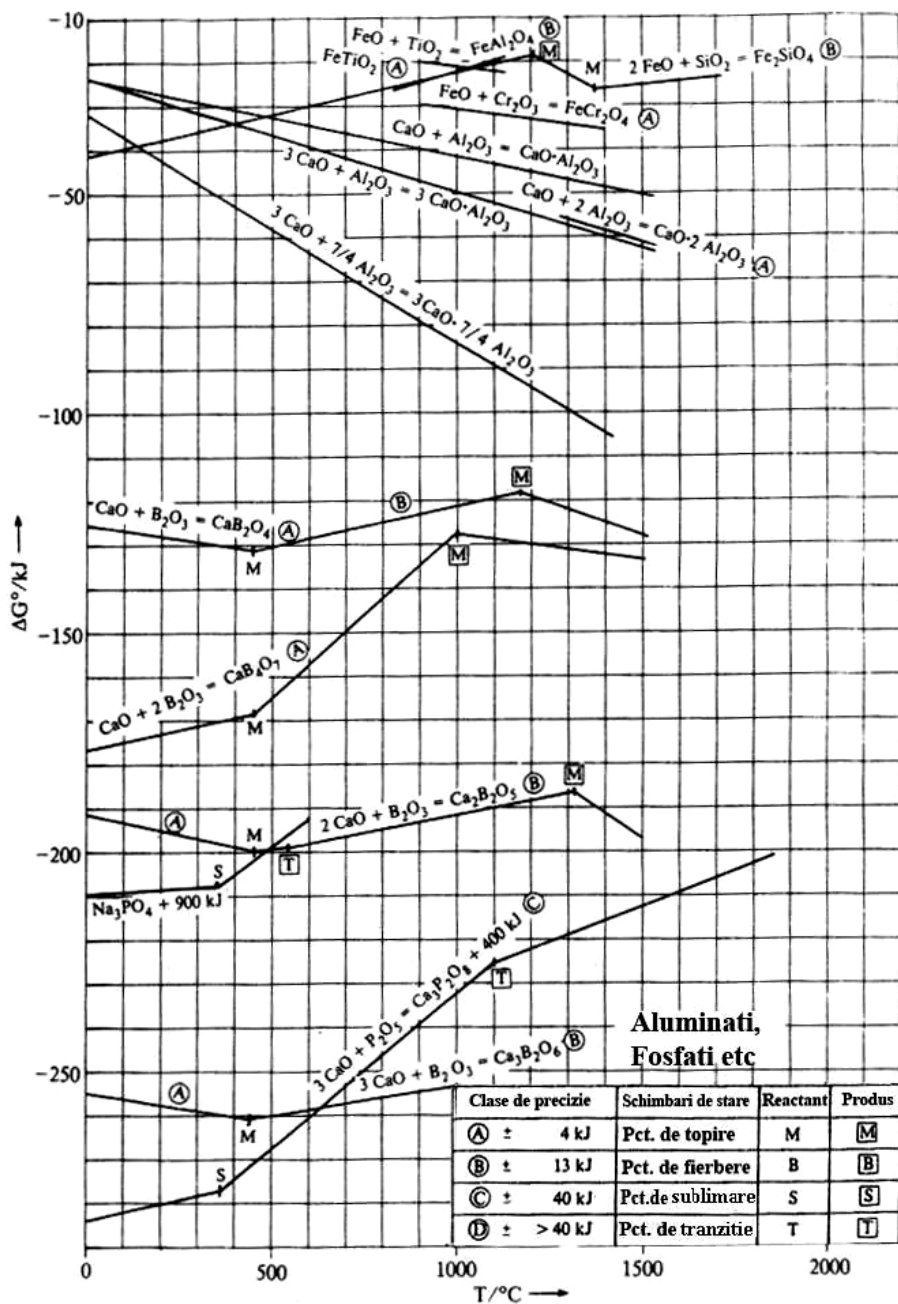


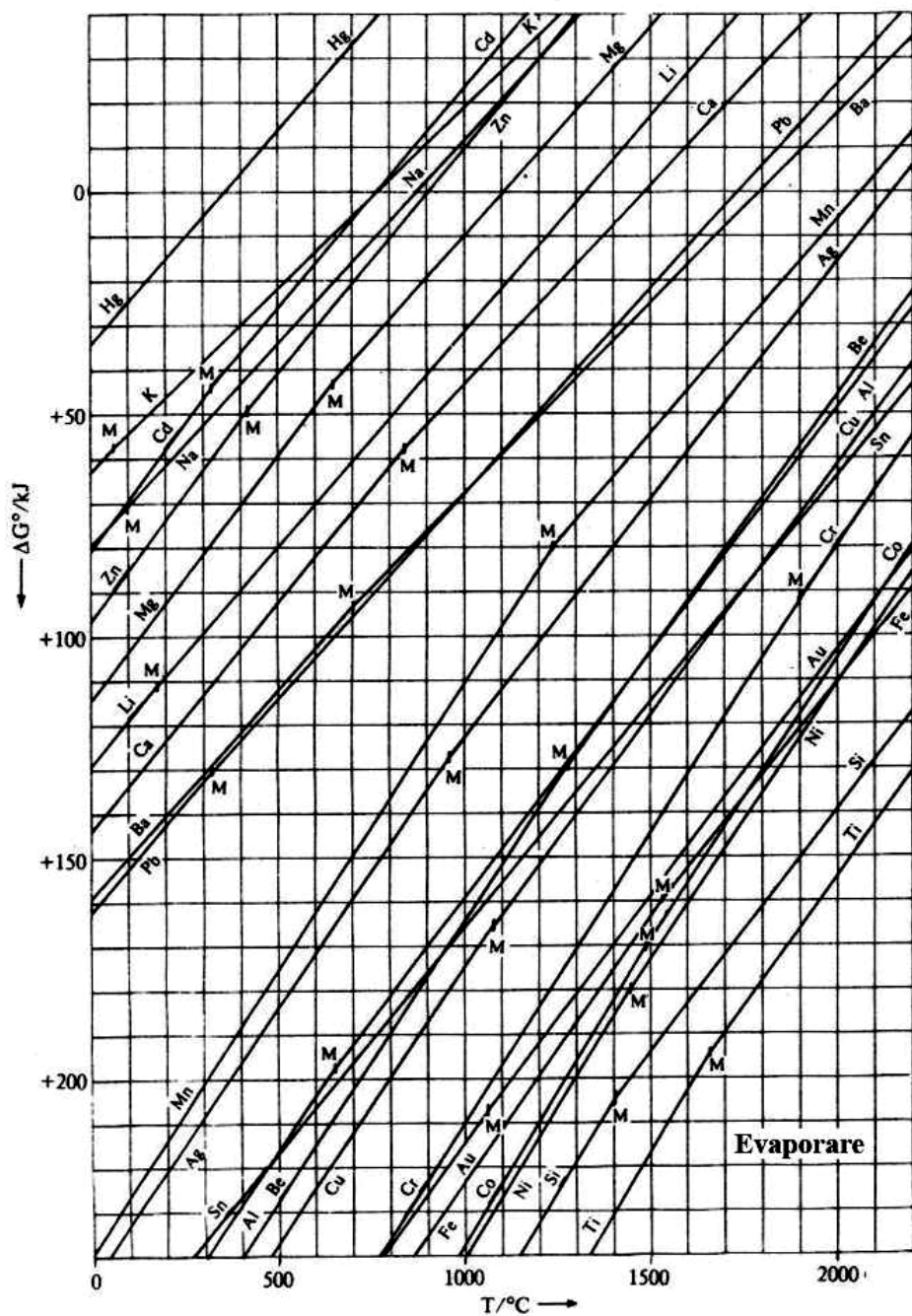












Bibliografie

1. Andrei, E., Diaconescu, F., Cojocaru, V., Dănilă, R. – *Metalurgie extractivă și turnătorie- Îndrumar de laborator*, Rotaprint I.P.Iași, 1981.
2. Bejenariu, C., Mălureanu, I., Florescu, A., Moldoveanu, V.V., Gheorghiu, D. – *Tehnologia materialelor – lucrări practice*, Editura Tehnopress, Iași, 2006, ISBN 973-702-107-X.
3. Carcea, I., Roman, C., Chelariu, R. – *Ingineria proceselor Metalurgice*, Editura Performantica, Iași, 2006, ISBN 978-973-326-4.
4. Cazimirovici, E., Samoilescu, S., Dimitriu, D.- *Utilaje și procese tehnologice în siderurgie*, Editura didactică și pedagogică, București, 1974.
5. Cojocaru-Filipiuc, V.–*Fonte, aspecte teoretico-practice ale obținerii*, Editura Samia, Iași, 2005, ISBN 973-86865-0-4.
6. Leca, A., Mladin, E. C., Stan, M. - *Transfer de căldură și masă*, Editura tehnică, București, 1998, ISBN 973-31-1177-5.
7. Leonăchescu, N.- *Termotehnică*, Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
8. Oprea, F., Taloi, D., Constantin, I., Roman, R.- *Teoria proceselor metalurgice*, Editura didactică și pedagogică, București, 1978.
9. Oprea, Fl., Taloi, D., Moldovan, P.- *Teoria proceselor metalurgice – Lucrări experimentale*, Rotaprint, I.P.București, 1971.
10. Popescu, N., Gheorghe, C., Poprscu, O.- *Tratamente termice neconvenționale*, Editura tehnică, București, 1990, ISBN 973-31-0182-6.
11. Samoilă, C., Ionescu, M.S., Drugă, L. - *Tehnologii și utilaje moderne de încălzire în metalurgie*, Editura tehnică, București, 1986.
12. Vermeșan, E., Ionescu, I., Urseanu, A.- *Chimie metalurgică*, Editura didactică și pedagogică, București, 1981.