


**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВОДНЕВОЇ
МЕТАЛУРГІЇ ТА НАПРЯМКИ
ДЕКАРБОНІЗАЦІЇ
СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО
ВИРОБНИЦТВА:**

методичні рекомендації до виконання
ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАВДАННЯ 1

Запоріжжя 2024



УДК 669:1(072)
Т30

Рекомендовано Науково-методичною радою
ТОВ «ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«МЕТІНВЕСТ ПОЛІТЕХНІКА»
(протокол № 2 від 25.10.2024 р.)

Укладачі

Єфімова В.Г., кандидат технічних наук, доцент
Кухар В.В., доктор технічних наук, професор
Малій Х.В., кандидат технічних наук, доцент

Т30 Теоретичні основи водневої металургії та напрямки декарбонізації сталеплавильного виробництва : методичні рекомендації до індивідуального завдання 1 / уклад.: В. Г. Єфімова, В. В. Кухар, Х. В. Малій. Запоріжжя : ТОВ «ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «МЕТІНВЕСТ ПОЛІТЕХНІКА». 2024. 41 с.

Методичні рекомендації до виконання індивідуальних завдань включають теоретичний матеріал, методики проведення відповідних розрахунків, що сприяє опануванню дисципліни. Рекомендовано для студентів другого (магістерського) рівня освіти за спеціальністю 136 «Металургія».

УДК 669:1(072)



ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	6
1.1 Тепловий ефект процесу. Закони Гесса	6
1.2. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за стандартних умов	7
1.3. Визначення зміни теплоємності в результаті перебігу процесу ..	9
1.4 Розрахунок теплового ефекту процесу за температури, що відрізняється від стандартної.....	10
1.5 Розрахунок зміни ентропії в результаті перебігу процесу	12
1.6. Енергія Гіббса як критерій напрямку перебігу самочинного процесу.....	14
2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА У ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ МЕТАЛУРГІЙНИХ СИСТЕМ.....	17
2.1 Закон діючих мас. Форма запису константи рівноваги гетерогенного процесу.....	17
2.2 Рівняння ізотерми хімічної реакції.....	20
2.3 Рівняння ізотерми хімічної реакції для стандартного стану учасників процесу. Розрахунок константи рівноваги процесу за стандартних умов.....	21
2.4 Розрахунок КР за величиною зміни енергії Гіббса	22
3. КИСНЕВИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГАЗОВОЇ ФАЗИ	24
4. ПРОЦЕСИ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ.....	29
5. ЗАДАЧІ ДЛЯ ВИКОНАННЯ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАВДАННЯ	37
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ	40



ВСТУП

«Зелена металургія» – це лексичні повтори про рішення глобальної планетарної проблеми потепління на нашій планеті в результаті впливу парникового ефекту і порушення теплового балансу між Землею і космосом. Поняття парникового ефекту прийшло до нас з гіпотези Фур'є – Тіндаля і робіт Арреніуса про викид так званих «парникових газів», в тому числі вуглекислого газу, які є основною причиною глобального потепління на Землі.


Теоретичні основи водневої металургії і напрямки декарбонізації сталеплавильного виробництва – це курс, що розглядає технологію отримання сталеплавильного виробництва, де у якості відновлювача використовується водень замість вуглецю у якості для зменшення викидів CO_2 , що сприяє розвитку сталеливарної промисловості.

Для практичного використання теоретичних положень необхідна розробка методики виконання розрахунків різних по характеру процесів, в яких беруть участь високотемпературна газова фаза, тверді фази сталого та змінного складу. Проведення кількісних розрахунків металургійних процесів виявляє відомі труднощі, оскільки це потребує знань та методів розрахунків з використанням термодинамічних характеристик різних речовин в умовах високих температур.

У даних методичних вказівках розглянуто методики розрахунку складу та окислювальних властивостей високотемпературної газової фази, умов відновлення оксидів металів воднем.

Підготовка наукових магістрів включає освоєння ними основних фізико-хімічних розрахунків технологічних процесів відновлення металів, а також набуття навичок та умінь із застосування цих методів на практиці для вирішення наукових та інженерних задач.

У методичних вказівках послідовно та докладно викладаються розрахунки, що стосуються процесу відновлення металів воднем.



Зміст повністю відповідає силабусу дисципліни «Теоретичні основи водневої металургії та напрямки декарбонізації сталеплавильного виробництва».

Основна мета методичних вказівок – підготувати наукових магістрів металургійного спрямування до фізико-хімічних розрахунків на конкретних виробничих прикладах та розкриття можливостей застосування теорії на практиці.

На початку кожного розділу наведені стислі теоретичні відомості і основні формули, що використовуються при вирішенні задач за темою. Далі наводяться приклади використання цих законів і формул з необхідними методичними вказівками при рішенні типових задач, опрацювання яких полегшує роботу студентів при підготованні індивідуального завдання з курсу.



1 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

1.1 Тепловий ефект процесу. Закони Гесса

Реальні хімічні процеси в промисловості в більшості своїх випадків протікають в умовах постійного тиску (найчастіше при атмосферному тиску). Тепловий ефект при постійному тиску дорівнює зміні *ентальпії* і позначається як ΔH та має одиниці виміру кДж/моль.

Тепловий ефект хімічного процесу – це теплота, яка виділяється, чи поглинається в результаті протікання до кінця хімічної реакції при $P=\text{const}$ (ΔH) при цьому мається на увазі, що продукти реакції мають таку ж саму температуру як і вихідні речовини.

Оскільки в термодинаміці прийнято вважати теплоту, яку поглинула система додатною, то

$\Delta H > 0$ ендотермічна реакція (теплота поглинається),

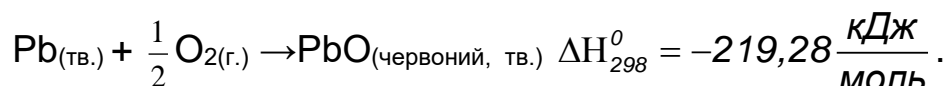
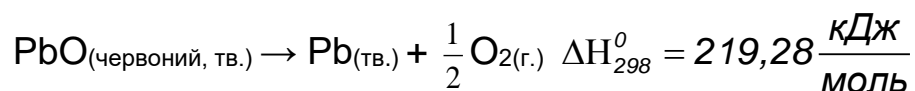
$\Delta H < 0$ екзотермічна реакція (теплота виділяється).


У відповідності закону Гесса тепловий ефект хімічного процесу визначається лише природою та станом вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від того, за яким шляхом перебігає цей процес та які проміжні речовини утворюються при цьому.

З закону Гесса випливають наступні наслідки:

I наслідок. Тепловий ефект реакції розкладу будь якої хімічної речовини дорівнює за абсолютною речовиною, але протилежен за знаком теплового ефекту реакції утворення цієї сполуки.

Приклад:

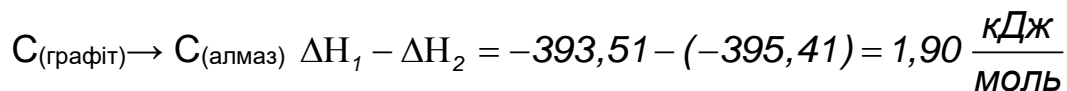
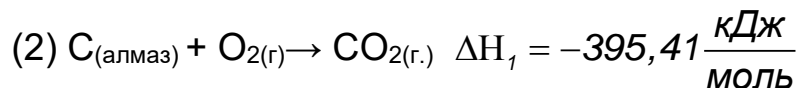
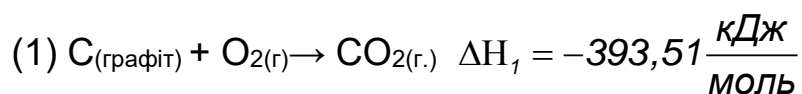




II наслідок. Якщо відбуваються дві реакції, в результаті перебігу яких з різних вихідних станів утворюються однакові продукти реакції, то різниця між тепловими ефектами цих реакцій представляє собою тепловий ефект переходу з одного стану в інший.

III наслідок. Якщо відбувається дві реакції з однакових вихідних станів, які призводять до різних продуктів реакції, то різниця їх теплових ефектів являє собою тепловий ефект реакції переходу з одного кінцевого стану в інший.

Приклад:



Слід зауважити, що при запису рівнянь термохімічних реакцій вказують агрегатний стан реагентів.

1.2. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за стандартних умов

Стандартна теплота утворення хімічної сполуки – це тепловий ефект реакції утворення 1 - го моля речовини з простих речовин за стандартних умов (298 K , $1,013 \times 10^5 \text{ Па}$). При цьому всі учасники реакції повинні бути в стійких агрегатних станах при даній температурі і тиску.

В більшості своїх випадках реакції утворення хімічних сполук з простих речовин не можуть бути експериментально здійснені.

Позначається як $\Delta H_{f,298}^0$ та наводиться у довіднику.

Якщо в системі буде відбуватися процес типу:



Позначимо, що $\Delta H_{f,298}^0 A$ і $\Delta H_{f,298}^0 A$ – теплоти утворення вихідних речовин, а $\Delta H_{f,298}^0 A, \Delta H_{f,298}^0 F$ – теплоти утворення продуктів реакції; a, b, e, f - стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

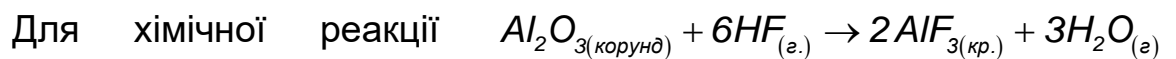
Тоді тепловий ефект реакції

$$\Delta H_{298}^0 = (e \cdot \Delta H_{f,298}^0 E + f \cdot \Delta H_{f,298}^0 F) - (a \cdot \Delta H_{f,298}^0 A + b \cdot \Delta H_{f,298}^0 B) \quad (2)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_i \Delta H_{f,298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta H_{f,298}^0)_{\text{вих.}}$$

Таким чином, тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплот утворення продуктів реакції мінус алгебраїчна сума теплот утворення вихідних речовин.

Приклад 1.



визначити тепловий ефект за стандартних умов.

Рішення.

Дані за теплотами утворення учасників процесу наведено у Таблиці 1.

Таблиця 1 - Теплоти утворення учасників реакції.

Речовина	$AlF_{3(г.)}$	$H_2O_{(г.)}$	$Al_2O_{3(\text{корунд})}$	$HF_{(г.)}$
$\Delta H_{f,298}^0, \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	- 1510,42	- 241,81	- 1675,69	- 273,30

У відповідності рівняння (1) запишемо:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(2 \cdot \Delta H_{298}^0 \text{AlF}_{3(\text{тв.})} + 3 \cdot \Delta H_{298}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{е.})} \right) - \left(\Delta H_{298}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{корунд})} + 6 \cdot \Delta H_{298}^0 \text{HF}_{(\text{е.})} \right)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \left(2 \cdot (-1510,42) + 3 \cdot (-241,81) \right) - \left(1 \cdot (-1675,69) + 6 \cdot (-273,30) \right) =$$

$$= -430,78 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

1.3. Визначення зміни теплоємності в результаті перебігу процесу

Зміна теплоємності в результаті перебігу процесу, що представлено схемою (1) визначається наступним чином.

Позначимо, що $C_{P,298}^0 A$ та $C_{P,298}^0 B$ – теплоємності вихідних речовин за стандартних умов, а $C_{P,298}^0 E$ та $C_{P,298}^0 F$ – теплоємності продуктів реакції за стандартних умов; a, b, e, f - стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

Тоді зміна теплоємності в результаті перебігу хімічної реакції буде мати наступний вигляд:

$$\Delta C_{P,298}^0 = \left(e \cdot C_{P,298}^0 E + f \cdot C_{P,298}^0 F \right) - \left(a \cdot C_{P,298}^0 A + b \cdot C_{P,298}^0 B \right)$$

чи

$$\Delta C_{P,298}^0 = \sum \left(n_i \Delta C_{P,298i}^0 \right)_{\text{прод.}} - \sum \left(n_i C_{P,298i}^0 \right)_{\text{вих.}} \quad (3)$$

Отже, зміна теплоємності в результаті протікання хімічної реакції дорівнює сумі теплоємностей продуктів реакції мінус сума теплоємності вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Приклад 2. За стандартних умов визначити зміну теплоємності в результаті протікання процесу $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{корунд})} + 6\text{HF}_{(\text{е.})} \rightarrow 2\text{AlF}_{3(\text{кр.})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{е.})}$.

Рішення.

У відповідності рівняння (3) можемо записати:

$$\Delta C_{P,298}^0 = \left(2 \cdot C_{P,298}^0 \text{AlF}_{3(\text{тв.})} + 3 \cdot C_{P,298}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \right) - \left(C_{P,298}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{корунд})} + 6 \cdot C_{P,298}^0 \text{HF}_{(\text{г})} \right)$$

Дані теплоємностей учасників процесу наведено у Таблиці 2.

Таблиця 2 - Стандартні теплоємності учасників процесу.

Речовина	$\text{AlF}_{3(\text{г.})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{корунд})}$	$\text{HF}_{(\text{г})}$
$C_{P,298}^0$, $\left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	75,10	33,61	79,04	29,14

$$\Delta C_{P,298}^0 = (2 \cdot 75,1 + 3 \cdot 33,61) - (1 \cdot 79,04 + 6 \cdot 29,14) = -2,85 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

1.4 Розрахунок теплового ефекту процесу за температури, що відрізняється від стандартної

Металургійні процеси проводяться за температур, які відрізняються від стандартної. Залежність теплового ефекту процесу від температури ілюструє закон Кірхгофа.

$$\Delta C_P = \frac{d\Delta H_T^0}{dT} \quad (4)$$

де $\frac{d\Delta H_T^0}{dT}$ - температурний коефіцієнт теплового ефекту; ΔC_P -

зміна теплоємності в результаті перебігу процесу, Дж/моль·К.

Отже, температурний коефіцієнт теплового ефекту процесу дорівнює зміні теплоємності системи в наслідок цього процесу.

Якщо відомий тепловий ефект реакції за с.у. ΔH_{298}^0 , то за законом Кірхгофа можна розрахувати його для іншої температури.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (5)$$

Якщо проаналізувати рівняння (3), можна зробити наступні висновки:

1) При наближених розрахунках можна припустити, що $\Delta C_p = 0$ і тоді $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0$.

2) В невеликому інтервалі температур можна припустити, що $\Delta C_p = \text{const}$ і тоді:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298) \quad (6)$$

3) При точних розрахунках потрібно враховувати температурну залежність $\Delta C_p = f(T)$ від температури:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT \quad (7)$$

де $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ - коефіцієнти теплоємності, що знаходяться у довіднику.

Приклад 3.

Розрахувати наближено тепловий ефект процесу $Al_2O_{3(\text{корунд})} + 6HF_{(г.)} \rightarrow 2AlF_{3(\text{кр.})} + 3H_2O_{(г.)}$ при 500 К.

Рішення.

З попередніх прикладів відомо, що для цього процесу

$$\Delta H_{298}^0 = -430,78 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \quad C_{p,298}^0 = -430,78 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

$$\Delta H_{500}^0 = -430,78 + (-2,85 \cdot 10^{-3})(500 - 298) = -431,36 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

1.5 Розрахунок зміни ентропії в результаті перебігу процесу

Ентропія – функція стану, екстенсивна величина, міра неупорядкованості системи. Вона характеризує ступень незворотності енергетичних переходів під час перебігу фізико-хімічних процесів і є мірою розсіювання енергії, тобто вона характеризує ту частину загального запасу енергії, яка не може бути перетворена в корисну роботу. Позначається як S та має одиниці виміру $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

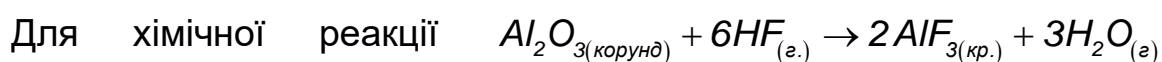
Якщо в системі відбувається реакція (1), то ми можемо позначити $S_{298}^0 A$ і $S_{298}^0 B$ – стандартні ентропії вихідних речовин, а $S_{298}^0 E, S_{298}^0 F$ – стандартні ентропії продуктів реакції; a, b, e, f - стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

Тоді зміна ентропії при перебігу процесу зв стандартних умов буде визначатися як:

$$\Delta S_{298}^0 = (e \cdot S_{298}^0 E + f \cdot S_{298}^0 F) - (a \cdot S_{298}^0 A + b \cdot S_{298}^0 B) \quad \text{чи} \quad (8)$$
$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i S_{298i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i S_{298i}^0)_{\text{вих}}$$

Таким чином, зміна ентропії хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі ентропій продуктів реакції мінус алгебраїчна сума вихідних речовин.

Приклад 4.



визначити зміну ентропії за стандартних умов.

У відповідності рівняння (9) запишемо:

$$\Delta S_{298}^0 = (2 \cdot S_{298}^0 \text{AlF}_{3(\text{кр.})} + 3 \cdot S_{298}^0 \text{H}_2\text{O}_{(г)}) - (1 \cdot S_{298}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{корунд})} + 6 \cdot S_{298}^0 \text{HF}_{(г)})$$

Дані ентропій речовин наведені у Таблиці 3.

Таблиця 3 - Ентропії учасників процесу.

Речовина	$AlF_{3(e)}$	$H_2O_{(e)}$	$Al_2O_{3(корунд)}$	$HF_{(e)}$
S_{298}^0 , $\left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	66,48	188,72	50,92	173,67

$$\Delta S_{298}^0 = (2 \cdot 66,48 + 3 \cdot 188,72) - (1 \cdot 50,92 + 6 \cdot 173,67) = -393,82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Для визначення зміни ентропії в результаті перебігу процесу за температури, що відрізняється від стандартної скористаємось другим законом термодинаміки для необоротних ізобарних процесів:

$$d\Delta S^0 = \frac{d\Delta H^0}{T}, \quad (8)$$

$$\text{де } d\Delta H^0 = \Delta C_P^0 dT, \text{ тоді } d\Delta S^0 = \frac{\Delta C_P^0 dT}{T}, \text{ звідки } \int_{T_1}^{T_2} d\Delta S^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^0 dT}{T},$$

або $\Delta S_{T_2}^0 - \Delta S_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^0 dT}{T}$. Якщо $T_1 = 298\text{K}$, то вираз для розрахунку ентропії процесу, який відбувається при температурі T буде набувати наступного вигляду:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P dT}{T} \quad (9)$$

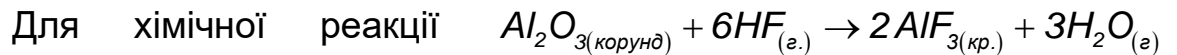
При цьому, якщо

1) $\Delta C_P^0 \approx 0$ для конденсованих систем, то $\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0$;

2) $\Delta C_P^0 = \text{const}$ $\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 \ln \frac{T}{298}$;

3) $\Delta C_P^0 = f(T)$ $\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{(\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT}{T}$

Приклад 5.



визначити зміну ентропії при $T = 500 \text{ K}$, за умови, що $\Delta C_p^0 = const$.

З попередніх прикладів відомо, що для цієї реакції

$$\Delta S_{298}^0 = -393,82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}; \Delta C_{p,298}^0 = -2,85 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}.$$

$$\Delta S_{500}^0 = -393,82 + (-2,85) \ln \frac{500}{298} = -395,29 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$$

1.6. Енергія Гіббса як критерій напрямку перебігу самочинного процесу

При $P=\text{const}$ і $T=\text{const}$ критерієм напрямку процесу є ізобарно-ізотермічний потенціал, або енергія Гіббса G .

Самочинні ізобарно-ізотермічні процеси перебігають в напрямку зменшення ізобарного потенціалу до стану рівноваги, яке відповідає мінімальному для даної системи значенню G (умови рівноваги $dG=0$).

$$\text{При } dT=0, dP=0 - dG \leq 0$$

= - відповідає оборотнім процесам;

< - відповідає необоротнім (самодовільним).

Якщо в системі протікає процес (1), то зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу по тим же принципам, що і зміна інших термодинамічних характеристик.

Позначимо, що $\Delta G_{f,298}^0 A$ і $\Delta G_{298}^0 B$ – стандартні енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічні потенціали) утворення вихідних речовин; $\Delta G_{f,298}^0 E$, $\Delta G_{f,298}^0 F$ – стандартні енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічні потенціали) утворення продуктів реакції наводяться у довіднику; a, b, e, f – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

Тоді зміна енергії Гіббса при перебігу хімічної реакції за стандартних умов (с.у.) буде визначалася як:

$$\Delta G_{298}^0 = (e \cdot \Delta G_{f,298}^0 E + f \cdot \Delta G_{f,298}^0 F) - (a \cdot \Delta G_{f,298}^0 A + b \cdot \Delta G_{f,298}^0 B) \quad \text{чи} \quad (10)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (n_i \Delta G_{f,298}^0 i)_{\text{пр.}} - \sum (n_i \Delta G_{f,298}^0 i)_{\text{вих. реч.}}$$

Таким чином, зміна енергії Гіббса в результаті перебігу хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі ізобарно-ізотермічних потенціалів утворення продуктів реакції мінус алгебраїчна сума ізобарно-ізотермічних потенціалів вихідних речовин.

Стандартні умови це температура 25 °С, тиск 1 атм чи 1,013·10⁵ Па.

Приклад 6.

Для процесу $Al_2O_{3(\text{корунд})} + 6HF_{(г)} \rightarrow 2AlF_{3(\text{кр.})} + 3H_2O_{(г)}$ визначити зміну енергії Гіббса за с.у. (напрямок перебігу процесу за с.у.)

$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{298}^0 AlF_{3(г)} + 3 \cdot \Delta G_{298}^0 H_2O_{(г)}) - (\Delta G_{298}^0 Al_2O_{3(\text{корунд})} + 3 \cdot \Delta G_{298}^0 HF_{(г)})$$

Стандартні енергії Гіббса наведені у Таблиці 4.


Таблиця 4 - Стандартні енергії Гіббса учасників процесу.

Речовина	$AlF_{3(г)}$	$H_2O_{(г)}$	$Al_2O_{3(\text{корунд})}$	$HF_{(г)}$
$\Delta G_{f,298}^0, \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	-1431,15	-228,61	-1582,27	-275,41

$$\Delta G_{298}^0 = (1 \cdot (-1431,15) + 3 \cdot (-228,61)) - (1 \cdot (-1582,27) + 6 \cdot (-275,41)) = -313,82 \text{ кДж / моль}$$

Оскільки $\Delta G^0 < 0$ – реакція перебігає в прямому напрямку.

Якщо при розрахунках



$\Delta G^0 < 0$, це означає, що коли всі речовини, які беруть участь у хімічному процесі, знаходяться у стандартних умовах, реакція перебігає у прямому напрямку;

$\Delta G^0 > 0$, це означає, що прямий процес за даних умов неможливий, а вірогідне протікання зворотнього процесу.

$\Delta G^0 = 0$, це означає, що система знаходиться у стані рівноваги.

Для процесів, що відбуваються у металургійних системах температура відрізняється від стандартної, тому зміну енергії Гіббса можна визначити користуючись рівнянням Гіббса – Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0; \quad (11)$$

де ΔH_T^0 - тепловий ефект процесу за температури Т, знаходиться з довідникових даних, у кДж/моль; ΔS_T^0 - зміна ентропії процесу за температури Т, у Дж/моль·К.

Приклад 7. Для хімічного процесу

$Al_2O_{3(корунд)} + 6HF_{(г.)} \rightarrow 2AlF_{3(кр.)} + 3H_2O_{(г.)}$ визначити зміну енергії Гіббса за $T = 500 \text{ K}$.

Випишемо довідникові дані:

$$\Delta H_{298}^0 = -430,78 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta S_{298}^0 = -393,82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

$$\Delta G_{500}^0 = -430,78 - 500 \cdot (-393,82 \cdot 10^{-3}) = -233,87 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$



2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА У ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ МЕТАЛУРГІЙНИХ СИСТЕМ

Більшість процесів відбувається як у прямому, так і зворотньому напрямі і мають назву *хімічно оборотні*. Через деякий час при перебігу таких реакцій встановлюється рівноважний стан.

Рівноважний стан – це стан системи, при сталих зовнішніх умовах та зберігається не змінним з часом і не підтримується ніяким зовнішнім процесом по відношенню до системи.

Зміна стану рівноваги – одна з найважливіших умов керування технологічним процесом. Під час проведення того чи іншого процесу завжди існує зацікавленість у максимальному виході продукту. Хімічна рівновага не є станом спокою. При зміні зовнішніх умов рівновага зсувається в той чи інший бік і повертається у початковий стан, якщо зовнішні умови набувають початкових значень.

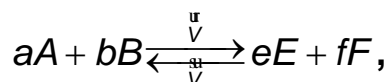
Хімічна рівновага дає змогу прогнозувати концентрації реагентів (парціальні тиски) у рівноважній реакційній суміші, а також впливати на них зміною зовнішніх умов і передбачати максимальний вихід потрібного продукту.


2.1 Закон діючих мас. Форма запису константи рівноваги гетерогенного процесу

Існує декілька ознак хімічної рівноваги.

Першою ознакою є термодинамічна, коли зміна енергії Гіббса $\Delta G_{x.p.} = 0$.

Другою ознакою є динамічна. Якщо в системі буде перебігати технологічний процес:





де $\overset{1}{V}$ та $\overset{2}{V}$ - швидкість прямого та зворотного процесу відповідно.

У відповідності закону діючих мас швидкість простої одностадійної реакції, що відбувається в газовій фазі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам. Математично цн можна представити як:

$$\overset{1}{V} = \overset{1}{K} P_A^a P_B^b, \quad \overset{2}{V} = \overset{2}{K} P_E^e P_F^f,$$

де $\overset{1}{K}$, $\overset{2}{K}$ - коефіцієнти пропорційності, або константи швидкості, відповідно прямого та зворотного процесів, що не залежать від тисків учасників реакції.

У момент рівноваги при $T = const$:

$$\overset{1}{V} = \overset{2}{V}, \quad \text{чи} \quad \overset{1}{K} P_A^a P_B^b = \overset{2}{K} P_E^e P_F^f, \quad \text{звідки} \quad \frac{\overset{1}{K}}{\overset{2}{K}} = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$\text{При } T = const \quad K_p = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (12)$$

де P_A, P_B, P_E, P_F - рівноважні тиски учасників процесу;

K_p - константа рівноваги, виражена через рівноважні парціальні тиски учасників реакції та має одиниці виміру атм або Па.

Рівняння (12) є математичним виразом закону діючих мас, яке можна формулювати наступним чином: відношення добутку рівноважних парціальних тисків продуктів реакції, узятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку для вихідних речовин при даній температурі є величина стала.

Звідси випливає, що константа рівноваги є функцією температури.

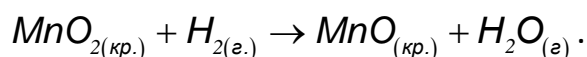
Величина K_p дає кількісну оцінку рівноваги. Якщо чисельне значення константи рівноваги велике, то рівновага буде зсунута в бік утворення продуктів реакції, якщо мала – в бік вихідних речовин.

$$\text{Одиниці виміру константи рівноваги } [атм]^{\Delta n} \text{ чи } [Па]^{\Delta n} = \left[\frac{Н}{М^2} \right]^{\Delta n}.$$

Δn - це зміна кількості молів газоподібних речовин в результаті перебігу процесу. Визначається як кількість молів газу продуктів реакції мінус кількість молів газу вихідних речовин.

Якщо в результаті перебігу технологічного процесу в реакції беруть участь конденсовані фази, а саме рідини та кристали, то при постійній температурі парціальні тиски пар учасників процесу, що перебувають у конденсованому стані будуть сталими величинами. Ці постійні величини можна ввести у константу рівноваги, і тоді вона, визначатиметься рівноважними парціальними тисками газоподібних учасників реакції.

Розглянемо процес відновлення марганцю воднем:



У цій хімічній системі присутні три фази: дві кристалічні (MnO_2, MnO) і одна газоподібна (суміш газів H_2, H_2O).

$$K_p'' = \frac{P_{MnO(кр.)} \cdot P_{H_2O(г.)}}{P_{MnO_2(кр.)} \cdot P_{H_2(г.)}}, \text{ оскільки } P_{MnO} = const, P_{MnO_2} = const, \text{ то вони}$$

включаються у константу рівноваги:

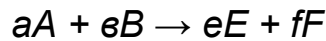
$$\frac{K_p'' P_{MnO}}{P_{MnO_2}} = K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}.$$

Отже, у рівняння для виразу K_p гетерогенного процесу входять парціальні тиски тільки газоподібних учасників процесу.

2.2 Рівняння ізотерми хімічної реакції

Це рівняння зв'язує зміну енергії Гіббса в ході хімічного процесу з константою рівноваги.

Для газо фазної системи, в якій відбувається хімічний процес за умов $P = const$ та $T = const$



це рівняння буде мати вигляд:

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{P'_E \cdot P'_F}{P'_A \cdot P'_B} - \ln \frac{P^e \cdot P^f}{P^a \cdot P^b} \right]; \quad (13)$$

де P'_E, P'_F, P'_A, P'_B - початкові нерівноважні парціальні тиски, які мають гази A, B, E, F у початковий момент, коли система не перебуває у стані рівноваги ($\Delta G < 0$); P^e, P^f, P^a, P^b - рівноважні парціальні тиски, які мають гази A, B, E, F при досягненні стану рівноваги ($\Delta G = 0$); R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К

Позначимо $\frac{P'_E \cdot P'_F}{P'_A \cdot P'_B} = \Pi(P_i'^{n_i})$, $\frac{P^e \cdot P^f}{P^a \cdot P^b} = K_p$, отримаємо

$$\Delta G = RT \left[\ln \Pi(P_i'^{n_i}) - \ln K_p \right] \quad (14)$$

Аналіз рівняння ізотерми хімічної реакції:

1. Якщо $\Pi(P_i'^{n_i}) < K_p$, то $\Delta G < 0$; можливий самочинний процес у прямому напрямку при заданих нерівноважних парціальних тисках.

2. Якщо $\Pi(P_i^{n_i}) > K_p$, то $\Delta G > 0$; реакція відбувається самочинно у зворотньому напрямку;

3. Якщо $\Pi(P_i^{n_i}) = K_p$, то $\Delta G = 0$; система знаходиться у стані рівноваги.

Приклад 8.

Для процесу $NiO_{(a)} + H_{2(e)} \rightarrow Ni_{(a)} + H_2O_{(e)}$ при $T = 800^\circ C$ $K_p = 961,89$, нерівноважні парціальні тиски водню та води складають $2,0 \cdot 10^5$ Па, та $1,5 \cdot 10^5$ Па відповідно. Визначити напрямок перебігу процесу.

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \left[\ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \ln K_p \right] = 8,81 \cdot (800 + 273) \left[\ln \frac{1,5 \cdot 10^5}{2,0 \cdot 10^5} - \ln 961,89 \right] = \\ &= -63812 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

оскільки $\Delta G < 0$, то процес перебігає в прямому напрямку.

За допомогою рівняння ізотерми хімічної реакції можна добирати нерівноважні парціальні тиски учасників процесу в такий спосіб, щоб система максимально наближалася до стану рівноваги, або щоб домогтися максимального виходу продуктів реакції.

2.3 Рівняння ізотерми хімічної реакції для стандартного стану учасників процесу. Розрахунок константи рівноваги процесу за стандартних умов

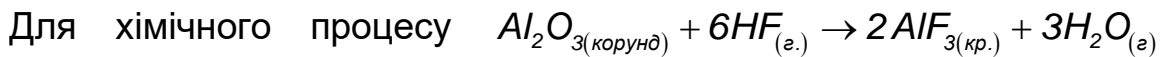
Стан учасників хімічної реакції, в якому їхні нерівноважні тиски дорівнюють 1 атм при $T = 298$ К називають стандартним.

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] \quad (15)$$

Якщо $P'_E = P'_F = P'_A = P'_B = 1 \text{ атм}$, то $\ln \Pi(P_i'^{n_i}) = 0$, тоді рівняння ізотерми для стандартного стану буде набувати вигляду:

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_{P,298}, \text{ чи } K_{P,298} = e^{-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT}} \quad (16)$$

Приклад 9.



визначити $K_{P,298}$ за стандартних умов

З попереднього прикладу відомо, що $\Delta G_{298}^0 = -313,82 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, тоді

$$K_{P,298} = e^{-\frac{-313,82}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298}} = e^{126,73} = 1,08 \cdot 10^{55} \text{ атм}^{-3}$$

2.4 Розрахунок КР за величиною зміни енергії Гіббса

Константа рівноваги реакції пов'язана зі зміною стандартної енергії Гіббса рівнянням. Якщо відоме значення ΔG_T^0 при заданій температурі, то константу рівноваги можна визначити за формулою:

$$K_{P,T} = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (17)$$

У разі, коли величина ΔG_T^0 невідома, можна скористатися рівнянням залежності зміни енергії Гіббса від температури і записати:

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^0 dT}{T} \quad (18)$$

Оскільки процеси відновлення металів відбуваються у конденсованій фазі, то $\Delta C_p^0 \approx 0$ і тоді:

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} \quad (19)$$

Приклад 10.

Для хімічного процесу $MnO_{2(кр.)} + 2C_{(графіт)} \rightarrow 2CO_{(г.)} + Mn_{(л)}$ визначити константу рівноваги при температурі 600 К, якщо $\Delta C_p^0 \approx 0$ та $\Delta C_p = const = \Delta C_{p,298}^0$.

Розв'язок. Для наведеного хімічного процесу

$$\Delta H_{298}^0 = 300,43 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta C_{p,298}^0 = 13,46 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta S_{298}^0 = 362,49 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

$\Delta n = 2 - 0 = 2$. Оскільки ми маємо лише 2 молі газоподібної речовини у продуктах реакції, а у вихідних не маємо.

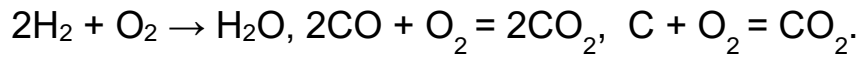
Користуючись рівнянням (19) знаходимо:

$$\ln K_{P,600} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} = \frac{300430}{8,31 \cdot 600} + \frac{362,49}{8,31} = -16,63$$

$$K_{P,600} = e^{-16,63} = 5,99 \cdot 10^{-8} \text{ атм}^2.$$

3. КИСНЕВИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГАЗОВОЇ ФАЗИ

Окислювальні властивості газової атмосфери визначаються парціальним тиском кисню. Тому необхідно проводити розрахунок рівноваги реакцій, під час яких зв'язується кисень:



При високих температурах в газовій фазі розвиваються процеси термічної дисоціації складних молекул на простіші, дисоціація складних молекул при цьому оцінюється ступенем дисоціації α , яка дорівнює відношенню числа молекул, що розпалися $n_{\text{расп.}}$, до вихідного числа молекул $n_{\text{вих.}}$:

$$\alpha = \frac{n_{\text{расп.}}}{n_{\text{вих.}}} \quad (20)$$


Окисні властивості вуглекислого газу і парів води при високих температурах визначаються ступенем дисоціації молекул CO_2 і H_2O . У разі малих значень ступенів дисоціації (характерних для температур перебігу більшості металургійних реакцій) значення знаходять із виразу:

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{2}{K_p P_{\text{заг.}}}} \quad (21)$$

де $P_{\text{заг.}}$ - загальний тиск, атм (Па); K_p - константа рівноваги процесу утворення складної молекули, атм (Па).

Парціальний тиск кисню можна знайти з наступного виразу:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} P_{\text{заг.}} \quad (22)$$



Для оцінки окисних властивостей газової фази використовується величина її кисневого потенціалу, значення якого визначається парціальним тиском кисню та температурою.

Значення кисневого потенціалу для газової фази, що містить кисень визначається парціальним тиском кисню та температурою. Якщо тиск кисню у газовій фазі дорівнює P_{O_2} , то кисневий потенціал такої газової фази можна представити як:

$$\pi_{O(\text{г.ф.})} = RT \ln P_{O_2} \quad (23)$$

За умов сталої температури значення кисневого потенціалу газової фази тим вище, чим вище тиск кисню в ній. Тому кисневий потенціал газової фази може бути мірою окислювальної спроможності газової фази за різних температур. Чим вище значення кисневого потенціалу газової суміші, тим вище її окислювальна спроможність.

При цьому кисневий потенціал газової фази $\pi_{O(\text{г.ф.})}$ дорівнює стандартній зміні енергії Гіббса при ізотермічному переході одного моля кисню від стандартного тиску 10^5 Па до значення P_{O_2} . У в'язку з цим з'являється можливість співставлення складу та властивостей газової фази з іншими системами, що містять кисень у масштабі зміни величини ΔG^0 .

Для газової суміші H_2 - H_2O значення кисневого потенціалу залежить від температури та складу суміші.

$$\pi_{O(H_2/H_2O)} = \Delta G_T^0 - RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (24)$$

Приклад 11.

Визначити рівноважний тиск кисню у газовій суміші $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ за температури 1600°C та співвідношенні $\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) = 0,25$.

Рішення.

Рівноважний тиск кисню у даній системі буде визначатися перебігом реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Константа рівноваги для цього процесу буде записуватись як:

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}, \text{ звідси випливає, що } P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot K_P}.$$

За умовами задач співвідношення $P_{\text{H}_2\text{O}}$ та P_{H_2} нам відомі, отже необхідно визначити константу рівноваги процесу за температури 1600°C . Для цього випишуємо з додатку 1 вираз для енергії Гіббса і розраховуємо її у відповідності рівняння (11).

$$\Delta G_T^0 = -493038 \cdot (-108,4) T$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1600}^0 &= \Delta H_{1600}^0 - T \Delta S_{1600}^0 = -493038 - (1600 + 273) \cdot (-108,4) = \\ &= -290004 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}. \end{aligned}$$

Далі визначаємо константу рівноваги хімічного процесу у відповідності рівняння (7):

$$K_{P,1600} = e^{\frac{(-290004)}{8,31 \cdot 1873}} = e^{18,63} = 1,23 \cdot 10^8 \text{ атм}^{-1}.$$

Визначаємо рівноважний тиск кисню газової суміші:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,25^2}{1,23 \cdot 10^8} = 5,05 \cdot 10^{-10} \text{ атм}$$

Приклад 12. Визначити значення кисневих потенціалів газової суміші H_2 та H_2O , що містить 10% H_2 та 90% H_2O для температур 800 та 1800 К.



Рішення.

Визначальними окисно-відновними властивостями даної системи є перебіг реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Для даної газової суміші кисневий потенціал пов'язаний з температурою і складом рівнянням (24). Вираз для зміни енергії Гіббса було визначено у попередньому прикладі. Отже, розраховуємо зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу за температури 800 та 1800 К.

$$\begin{aligned}\Delta G_{800}^0 &= \Delta H_{800}^0 - T\Delta S_{800}^0 = -493038 - 800 \cdot (-108,4) = \\ &= -406318 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{1800}^0 &= \Delta H_{1800}^0 - T\Delta S_{1800}^0 = -493038 - 1800 \cdot (-108,4) = \\ &= -297918 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}.\end{aligned}$$

Визначаємо кисневий потенціал даної газової суміші:

$$\begin{aligned}\pi_{\text{O}(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})}(800) &= \Delta G_{800}^0 - T \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) = -406318 - 800 \cdot 8,31 \cdot \ln \left(\frac{90}{10} \right) = \\ &= -420925 \text{ Дж / моль}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\pi_{\text{O}(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})}(1800) &= \Delta G_{800}^0 - T \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) = -297918 - 1800 \cdot 8,31 \cdot \ln \left(\frac{90}{10} \right) = \\ &= -330784 \text{ Дж / моль}.\end{aligned}$$

З розрахунку випливає, що зі зростанням температури окислювальна спроможність середовища зростає.

Приклад 13.

Визначити, яким необхідно бути тиском води H_2O , якщо тиск водню становить $4 \cdot 10^5$ Па у газовій суміші, щоб за температури 1000 рівноважний тиск кисню у ній становив $-2,5 \cdot 10^{-5}$ Па.

Рішення.

Рівноважний тиск кисню у даній системі буде визначатися перебігом реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Константа рівноваги для цього процесу буде записуватись як:

$$K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}, \text{ звідси випливає, що } P_{O_2} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2 \cdot K_P},$$

$$\text{Тоді } P_{H_2O} = K_{P,1000} \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}$$

Отже необхідно визначити константу рівноваги даного процесу за температури 1000 К.

випишемо з додатку 1 вираз для енергії Гіббса і розраховуємо її у відповідності рівняння (2).

$$\Delta G_T^0 = -493038 \cdot (-108,4) T$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^0 &= \Delta H_{1000}^0 - T \Delta S_{1000}^0 = -493038 - 1000 \cdot (-108,4) = \\ &= -601438 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

Далі визначаємо константу рівноваги хімічного процесу у відповідності рівняння (17):

$$K_{P,1000} = e^{\frac{(-601438)}{8,31 \cdot 1000}} = e^{72,37} = 2,69 \cdot 10^{31} \text{ Па}^{-1}.$$

Визначаємо рівноважний тиск води:

$$P_{H_2O} = K_{P,1000} \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2} = 2,69 \cdot 10^{31} \cdot (4 \cdot 10^5)^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} = 1,076 \cdot 10^{38} \text{ атм}$$

$$P_{O_2} = \frac{0,25^2}{2,97 \cdot 10^9} = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ атм}$$

4. ПРОЦЕСИ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

Реакція відновлення оксиду металу може бути записана у загальному вигляді таким чином:




де R – відновник.

У реальних процесах відновлення іноді беруть участь не тільки чисті оксиди, а більш складні хімічні сполуки. Металева та оксидна фази часто утворюють розчини та зазнають фазових перетворень. Тому необхідно враховувати зміну фізико-хімічних властивостей оксидів при цих перетвореннях та оцінювати нові умови для їх відновлення. Для оцінки впливу різних факторів на термодинамічну міцність оксиду металу, що відновлюється, зручно користуватися узагальненим рівнянням для кисневого потенціалу оксиду металу:

$$\pi_{\text{O}(\text{MeO})} = \Delta G_{\text{MeO}} - RT \ln a_{\text{Me}}^2 + RT \ln a_{\text{MeO}}^2 + \sum (\Delta G)_{\text{Me,MeO}}, \quad (26)$$

де ΔG_{MeO} - зміна енергії Гіббса в результаті утворення оксиду MeO, кДЖ/моль; $\sum (\Delta G)_{\text{Me,MeO}}$ - додаткова зміна енергії Гіббса за рахунок фазових перетворень металу та оксиду; a_{MeO} та a_{Me} - активність оксиду металу та металу у розплаві; R – універсальна газова стала, Дж/моль·К; T – температура, К.

У якості відновників найчастіше використовуються гази, що мають високу хімічну спорідненість до кисню (CO, H₂), метали, що утворюють міцні оксиди (Al, Si, Ca), а також твердий вуглець.



Термодинамічні умови для відновлення оксидів газоподібними відновниками визначаються наступним співвідношенням кисневих потенціалів газової фази та оксиду металу:

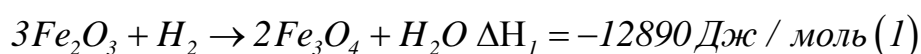
$$\pi_{O(\text{г.ф.})} < \pi_{O(\text{MeO})}, \quad (27)$$

де $\pi_{O(\text{г.ф.})}$ - кисневий потенціал газової фази.

За рахунок прагнення системи до вирівнювання потенціалів, кисень переходить із оксидної фази в газову фазу. В якості газоподібних відновників найширше використовуються водень і монооксид вуглецю.

Кисневий потенціал газових сумішей $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ залежить від складу цих сумішей і температури.

Відновлення оксидів металів, що мають кілька ступенів окиснення, відбувається послідовно. Так, відновлення оксидів заліза воднем при температурах, вище 570°C (843 K) відбувається відповідно до реакцій:




При температурах нижче 570°C , коли вюстит стає термодинамічно нестійким, відновлення Fe_3O_4 відбувається до заліза:



Реакція (25) є необоротною. Константи рівноваги інших реакцій мають один і той же вигляд:

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{H}_2}.$$

Чисельні значення констант рівноваги реакцій 1-4 мають різні значення. Тому кожна реакція характеризується визначеним значенням



складу рівноважної газової суміші H_2-H_2O , що змінюється з температурою.

Приклад 14.

Розрахувати для температури 1000 К значення кисневих потенціалів газової суміші H_2-H_2O різного складу та кисневі потенціали Cu_2O , NiO , Fe_3O_4 , FeO , MnO , SiO_2 . За результатами розрахунку побудувати графік і проаналізувати умови відновлення різних оксидів газовими сумішами $H_2 - H_2O$.

Рішення.

Кисневий потенціал оксидів металів у випадку, коли не утворюються розчини і не відбуваються фазові перетворення чисельно дорівнює стандартній зміні енергії Гіббса реакції утворення оксиду за участю 1 моля O_2 :

$$\pi_{O}MeO = \Delta G_{MeO}^0 \quad (28)$$

де ΔG_{MeO}^0 - стандартна зміна енергії Гіббса при утворенні оксиду.

Випишемо дані залежності ΔG_{MeO}^0 від температури із довідника.



Для температури 1000 К, користуючись рівнянням (4), визначаємо наступні значення кисневих потенціалів оксидів, що ми розглядаємо. Дані розрахунків наведено у Таблиці 5.

Таблиця 5 - Кисневі потенціали оксидів металів

Оксид	CuO ₂	NiO	Fe ₃ O ₄	FeO	MnO	SiO ₂
$\pi_{\text{O}}\text{MeO}$, кДж/моль	-194,4	-303,2	-380,5	-397,7	-662,9	-732,5

Значення кисневих потенціалів газової суміші H₂ - H₂O різних складів для T=1000 К розраховуємо за рівнянням:

$$\begin{aligned} \pi_{\text{O}(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} &= -492230 + T \left[108,24 - 38,31 \lg \frac{\% \text{H}_2}{\% \text{H}_2\text{O}} \right] = \\ &= -383990 - 38310 \lg \frac{\% \text{H}_2}{\% \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

За результатами розрахунків будуюмо графік, рис.1, з якого випливає, що співвідношення кисневих потенціалів газової фази та оксиду, відповідає умові відновлення оксиду, легко виконується для оксиду невисокої міцності CuO₂ та NiO.

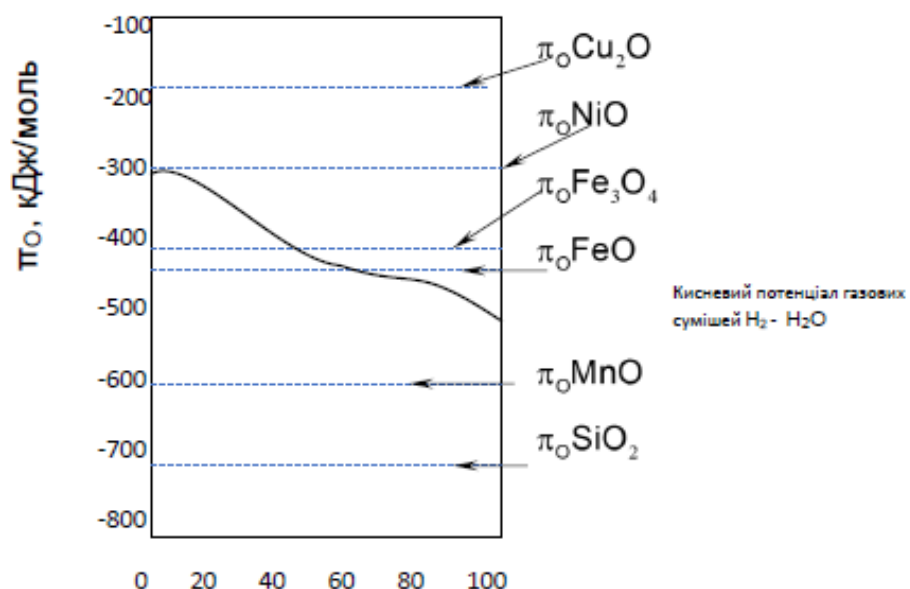


Рисунок 1 – Кисневий потенціал газових сумішей H₂-H₂O в залежності від вмісту в них водню та кисневі потенціали різних оксидів

Для відновлення цих оксидів достатньо мати дуже невеликий вміст H_2 у газовій суміші $H_2 - H_2O$. Для оксидів середньої міцності (Fe_3O_4 та FeO) умови відновлення виконуються при більш високому вмісті водню у складі газової суміші $H_2 - H_2O$.

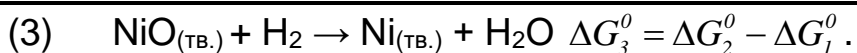
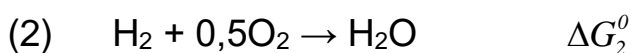
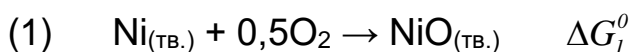
Для відновлення інших оксидів необхідно знати газову фазу, що складається практично з чистого водню. Підтримувати такий високий вміст водню у газовій суміші у процесі відновлення не є можливим, тому інші оксиди практично не відновлюються воднем.

Приклад 15.

Для реакції відновлення оксиду нікелю воднем, у відповідності реакції $NiO_{(ТВ.)} + H_2 \rightarrow Ni_{(ТВ.)} + H_2O$ визначити значення константи рівноваги за температури 800 К та рівноважний вміст водню у газовій суміші $H_2 - H_2O$.

Рішення.

Реакція відновлення $NiO_{(ТВ.)}$ воднем може відбуватися комбінуванням двох реакцій:



З довідника знаходимо:

$$\Delta G_1^0 = -237224 + 85,62T \quad \Delta G_2^0 = -246115 + 54,12T$$


Визначаємо залежність ΔG_3^0 від температури:

$$\Delta G_3^0 = (-246115 - 54,12T) - (-237224 + 85,62T) = -8891 - 31,5T .$$

За 800 К

$$\Delta G_3^0 = -8891 - 31,5 \cdot 800 = -34091 \text{ Дж/моль} .$$

Знаходимо значення константи рівноваги для реакції відновлення нікелю воднем:


$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{(-34091)}{8,31 \cdot 800} = 5,12$$

$$K_p = e^{5,12} = 168,68.$$

Проводимо розрахунок складу рівноважної газової суміші $H_2 - H_2O$. Константа рівноваги для реакції, що ми розглядаємо має вигляд:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{\%H_2O}{\%H_2}.$$

Позначимо $(\%H_2) = x$. Тоді $(\%H_2O) = 100 - x$. Підставляємо ці виразу у рівняння для K_p і отримуємо:

$$K_p = \frac{100 - x}{x} = \frac{100}{x} - 1; \quad x = \frac{100}{K_p + 1}.$$

Для температури 800 К:

$$x = \frac{100}{168,68 + 1} = 0,59.$$

Відповідно, рівноважний склад газової суміші $H_2 - H_2O$ буде наступним: $H_2 = 0,59\%$; $H_2O = 99,41\%$.

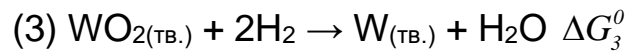
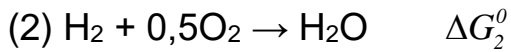
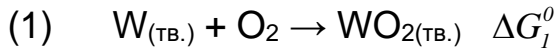
Таким чином, для оксиду з малою міцністю NiO достатньо мати у газовій суміші менш 1% водню, для забезпечення розвитку реакції відновлення нікелю.

Приклад 16.

Для реакції відновлення оксиду вольфраму воднем у відповідності реакції $WO_2 + 2H_2 \rightarrow W + 2H_2O$ визначити рівноважний склад газової суміші $H_2 - H_2O$ для інтервалу температур 1000 – 1500 К та побудувати криву зміни складу рівноважної газової фази з температурою.

Рішення.

Термодинамічні характеристики реакції відновлення вольфраму воднем можна отримати шляхом комбінування реакцій утворення WO_2 та H_2O :



$$(3) = 2(2) - (1) \quad \Delta G_3^0 = 2\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0.$$

Користуючись довідником знаходимо:

$$\Delta G_1^0 = -585440 + 171,95T \quad \Delta G_2^0 = -246115 + 54,12T$$

Визначаємо залежність ΔG_3^0 від температури:

$$\Delta G_3^0 = 2(-246115 - 54,12T) - (-585440 + 171,95T) = 57210 - 63,71T.$$

Знаходимо залежність константи рівноваги реакції відновлення вольфраму воднем від температури:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{19,155T} = -\frac{(57210 - 63,71T)}{19,155 \cdot T} = -\frac{2987}{T} + 3,326.$$

Для розрахунку складу рівноважної газової суміші $H_2 - H_2O$ за різних температур записуємо вираз для константи рівноваги реакції

відновлення вольфраму воднем: $K_p = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2,$

Для зручності розрахунків запишемо: $\sqrt{K_p} = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$

Позначимо $(\%H_2) = x$. Тоді $(\%H_2O) = 100 - x$. Підставляємо ці позначення в рівняння для K_p і отримуємо:

$$\sqrt{K_p} = \frac{100 - x}{x} \quad x = \frac{100}{\sqrt{K_p} + 1}.$$

Розрахунок значень K_p та складів рівноважної газової фази проводимо для інтервалу температур 1000 – 1500 К через кожні 100 градусів. Результати розрахунку зводимо у Таблицю 6.

Таблиця 6 - Склад рівноважної газової суміші $H_2 - H_2O$ для реакції відновлення оксиду вольфраму

T, K	lg K _P	K _P	%H ₂	%H ₂ O	T, K	lg K _P	K _P	%H ₂	%H ₂ O
1000	0,339	2,18	40,4	59,6	1300	1,028	10,67	23,4	76,6
1100	0,610	4,08	33,1	66,9	1400	1,192	15,58	20,2	79,8
1200	0,837	6,87	27,6	72,4	1500	1,335	21,61	17,7	82,3

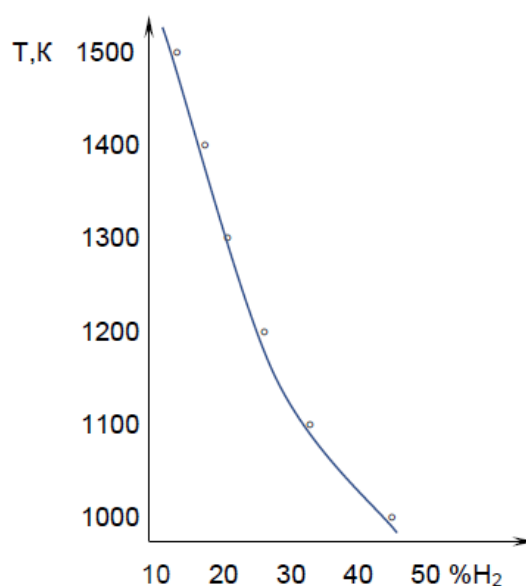


Рисунок 2 – Вплив температури на вміст водню у рівноважній газовій суміші H_2-H_2O для реакції відновлення оксиду $WO_{2(тв.)}$ воднем

На рис.2 показано характер зміни вмісту водню у рівноважній газовій суміші $H_2 - H_2O$. Зі зростанням температури рівноважний вміст H_2 зменшується.

5. ЗАДАЧІ ДЛЯ ВИКОНАННЯ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАВДАННЯ

Задача 1.

Визначити рівноважний тиск кисню у газовій суміші $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ за температури T та співвідношенні $\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) = x$. Дані для розрахунків наведено у таблиці 7. Методику розв'язування задачі наведено у прикладі 11.

Таблиця 7 - Вихідні дані для задачі 1

Варіант	Температура, К	x
1	1100	0,1
2	1200	0,15
3	1300	0,20
4	1400	0,30
5	1500	0,35
6	1600	0,40
7	1700	0,45

Задача 2.

Визначити значення кисневих потенціалів газової суміші H_2 та H_2O , що містить $x\%$ H_2 та $y\%$ H_2O для температур T_1 та T_2 К. Дані для розрахунків наведено у таблиці 8. Методику розв'язування задачі наведено у прикладі 12.

Таблиця 8 - Вихідні дані для задачі 2

Варіант	T_1 , К	T_2 , К	X, %	Y, %
1	600	1000	5	95
2	650	1100	15	85
3	700	1200	20	80
4	750	1300	30	70
5	800	1400	35	65
6	850	1500	40	60
7	900	1600	45	55

Задача 3.

Визначити, яким необхідно бути тиском води H_2O , якщо тиск водню становить P_{H_2} Па у газовій суміші, щоб за температури T рівноважний тиск кисню у ній становив – P_{O_2} Па. Дані для розрахунків наведено у Таблиці 9. Методику розв'язування задачі наведено у прикладі 13.

Таблиця 9 - Вихідні дані до задачі 3

Варіант	T , К	P_{H_2} , Па	P_{O_2} , Па
1	1000	$3,0 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
2	1100	$3,5 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
3	1200	$4,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
4	1300	$4,5 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
5	1400	$5,0 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
6	1500	$5,5 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
7	1600	$6,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Задача 4.

Розрахувати для температури T К значення кисневих потенціалів газової суміші $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ різного складу та кисневі потенціали

Cu_2O , NiO , Fe_3O_4 , FeO , MnO , SiO_2 . За результатами розрахунку побудувати графік і проаналізувати умови відновлення різних оксидів газовими сумішами $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Дані для розрахунків наведено у таблиці 10. Методику розв'язування задачі наведено у прикладі 14.

Таблиця 10 - Вихідні дані до задачі 4

Варіант	T , К
1	900
2	1100
3	1200
4	1300
5	1400
6	1500
7	1600

Задача 5.

Для реакції відновлення оксиду нікелю воднем, у відповідності реакції $\text{NiO}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}$ визначити значення константи рівноваги за температури 800 К та рівноважний вміст водню у газовій суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Дані для розрахунків наведено у таблиці 11. Методику розв'язування задачі наведено у прикладі 15.

Таблиця 11 - Вихідні дані до задачі 5

Варіант	T, K
1	900
2	1100
3	1150
4	1200
5	1250
6	1300
7	1350

Задача 6.

Для реакції відновлення оксиду вольфраму воднем у відповідності реакції $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$ визначити рівноважний склад газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ для інтервалу температур $T_1 - T_2$ К та побудувати криву зміни складу рівноважної газової фази з температурою. Дані для розрахунків наведено у таблиці 13. Методику розв'язування задачі наведено у прикладі 16.


Таблиця 12 - Вихідні дані до задачі 6

Варіант	$T_1 - T_2, \text{K}$
1	500-1000
2	600-1100
3	700-1200
4	800-1300
5	900-1400
6	1100-1600
7	1200-1700



ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gajdzik B., Sujová E., Biały W. Decarbonisation of the steel industry: theoretical and practical approaches with analysis of the situation in the steel sector in Poland. *Acta Montanistica Slovaca*. 2023. Vol. 28, №3. P. 621-636.
2. Somers J. Technologies to decarbonize the EU steel industry. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2022. 60 p.
3. Souza Filho I. R., Ma Y., Kulse M., Ponge D., Gault B., Springer H., Raabe D. Sustainable steel through hydrogen plasma reduction of iron ore: Process, kinetics, microstructure, chemistry. *Acta Materialia*. 2021. Vol. 26, № 5. P. 76-95.
4. Tang J., Chu M., Li F., Feng C., Liu Z. Development and progress on hydrogen metallurgy. *International Journal of Minerals. Metallurgy and Materials*. 2020. Vol. 27. №6. P. 713-741.
5. Wan F., Li J., Han Y., Yao X. Research of the impact of hydrogen metallurgy technology on the reduction of the Chinese steel industry's carbon dioxide emissions. *Sustainability*. 2024. Vol. 16(5). P. 713-728.
6. Zhang J., Li K. Primary exploration of hydrogen metallurgy. China : Metallurgical Industry Press, 2024. 400 p.
7. Верховлюк А. М., Нарівський А. В., Могилатенко В. Г. Технологія одержання металів та сплавів для ливарного виробництва. Київ : Видавничий дім "Вініченко", 2019. 224 с.
8. Єфімова В. Г., Скоробагатько Ю. П., Смірнов О. М., Семенко А. Ю., Горюк М. С., Карпухін Є. В. Теоретичне дослідження фізико-хімічних та кінетичних аспектів процесу фільтрації розплавів алюмінію з використанням керамічних фільтрів. *Метал та литво України*. 2023. № 3.
9. Єфімова В. Г., Юсіна Г. Л., Смирнов Ю. О., Пилипенко Т. М. Аналітичне дослідження кінетики модифікації неметалевих включень в



процесі обробки розплаву сталі кальцієм. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. Серія: Технічні науки. 2024. Vol. 49(1). С. 193-200.

10. Єфімова В. Г., Юсіна Г. Л., Смирнов Ю. О., Пилипенко Т. М. Встановлення хімічного механізму модифікації неметалевих включень в розплаві сталі аналітичними методами дослідження. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки. 2024. Т. 35(74), №6. С. 169-175. DOI: <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/28>

11. Каменська Т. А., Рудницька Г. А., Пономарьов М. Є. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 257 с.

12. Крячко Г. Ю. Конспект лекцій з дисципліни «Теоретичні основи процесів (за фахом)». Розділ 1 «Теоретичні основи металургійних процесів». Кам'янське : ДДТУ, 2019. 68 с.



Навчально-методичне видання

Єфімова Вероніка Гаріївна

Кухар Володимир Валентинович

Малій Христина Василівна

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВОДНЕВОЇ МЕТАЛУРГІЇ ТА
НАПРЯМКИ ДЕКАРБОНІЗАЦІЇ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО
ВИРОБНИЦТВА:**

методичні рекомендації до виконання
ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАВДАННЯ 1

Самостійне електронне мережеве видання

Публікується в авторській редакції