

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ХІМІЇ

Напрямок:

Спеціальність: **6.136 – *Металургія***

Дисципліна:

Фізико-хімічні основи одержання металів та сплавів

**ПАКЕТ МАТЕРІАЛІВ
ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ**

Затверджено на засіданні кафедри ТМП і Х

Протокол № ____ від ____ . ____ . 20__ р.

Завідувач кафедри ТМП і Х

проф., д.т.н.

Ковалев Д.А.

Розробник:

доц.

Колбін М.О.

Практичне заняття №1 (модуль 1)
Дисципліна: «Фізико-хімічні основи одержання металів та сплавів»
(розділ «Фізико-хімічні основи відновлення заліза»)
для студентів напрямку 6.136 "Металургія"

Визначення кисневих потенціалів та рівноважного вмісту відновника в реакціях відновлення оксидів металів

Ціль заняття

На прикладі рішення задач по відновленню оксидів залізу познайомитись з розрахунками по відновленню оксидів залізу.

Знання й уміння

У результаті проведення занять студенти повинні:

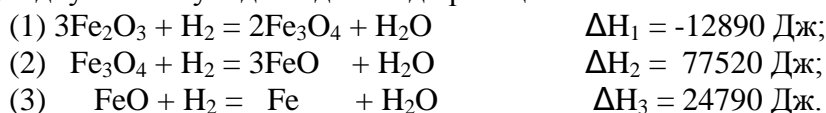
- вмити рішати задачі по відновленню оксидів залізу.
- уміти зробити практичні рекомендації по впливу того, або іншого чинника на процес відновлення оксидів залізу.

Термодинамічні умови для відновлення оксидів заліза газоподібними відновниками визначаються наступними співвідношеннями кисневих потенціалів газової фази і оксиду метала:

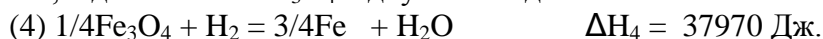
$$\pi_{o(\text{г.ф.})} < \pi_{o(\text{MeO})}$$

За рахунок прагнення системи до вирівнювання потенціалів, кисень переходить з оксидної фази у газову фазу. В якості газоподібних відновників найбільш широко використовують водень та монооксид вуглецю. Кисневий потенціал газових сумішей $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{CO} - \text{CO}_2$ залежить від складу цих сумішей і температури.

Відновлення оксидів металів, що мають декілька ступіней окислення, відбувається послідовно. Так, відновлення оксидів заліза воднем при температурах вище 570°C (843K) відбувається у відповідності до реакцій:



При температурах нижче 570°C (843K), коли вюстит стає термодинамічно нестійким, відновлення Fe_3O_4 відбувається до заліза:



Реакція (1) є незворотною. Константи рівноваги решти реакцій мають один і той же вид:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = \% \text{H}_2\text{O}/\% \text{H}_2.$$

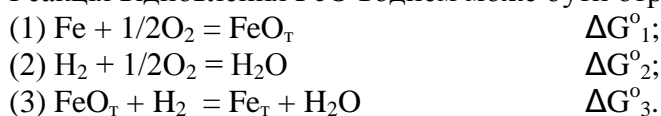
Численне значення констант рівноваги різняться для різних реакцій. Тому кожна реакція характеризується визначеним значенням складу рівноважної газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$, який змінюється з температурою.

Приклад 1

Для реакції відновлення закису заліза воднем $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ визначити значення константи рівноваги для температури 1000K і рівноважний вміст водню у газовий суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Рішення

Реакція відновлення FeO воднем може бути отримана комбінацією двох реакцій:



$$\Delta G^{\circ}_3 = \Delta G^{\circ}_2 - \Delta G^{\circ}_1$$

З додатку 1 посилання [4] знаходимо:

$$\Delta G^{\circ}_1 = -263182 + 64,22T; \quad \Delta G^{\circ}_2 = -246115 + 54,12T.$$

Визначаємо залежність ΔG°_3 від температури:

$$\Delta G^{\circ}_3 = (-246115 + 54,12T) - (-263182 + 64,22T) = 17067 - 10,1T$$

$$\text{При } 1000\text{K} \quad (\Delta G^{\circ}_3) = 17067 - 10,1 \cdot 1000 = 6967 \text{ Дж.}$$

Знаходимо значення константи рівноваги для реакції відновлення заліза воднем:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^{\circ}}{19,155T} = \frac{6967}{19,155 \cdot 1000} = -0,3637; \quad K_p = 0,4328.$$

Робимо розрахунок складу рівноважної газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. константа рівноваги реакції, що розглядається має вид:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = \% \text{H}_2\text{O}/\% \text{H}_2.$$

Позначимо $(\% \text{H}_2) = x$. Тоді $(\% \text{H}_2\text{O}) = 100-x$. Підставляючи ці позначки у вираз для K_p , отримаємо:

$$K_p = \frac{100 - \delta}{\delta} = \frac{100}{\delta} - 1; \quad x = \frac{100}{\hat{E}_{\delta} + 1}.$$

Для температури 1000K:

$$x = \frac{100}{0,4328 + 1} = 69,79$$

Отже, рівноважний склад газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ буде таким $\text{H}_2 = 69,79\%$; $\text{H}_2\text{O} = 30,21\%$.

Приклад 2

Розрахувати для температури 1000K значення кисневих потенціалів газової суміші різного складу і кисневі потенціали оксидів Cu_2O , NiO , Fe_3O_4 , FeO , MnO , SiO_2 . За підсумками розрахунків побудувати графік та проаналізувати умови відновлення різних оксидів газовими сумішами $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Рішення

Кисневий потенціал оксидів металів, для випадку, коли не утворюються розчини і не відбуваються фазові перетворення, числено дорівнює стандартному змінненню енергії Гіббса для реакцій утворення оксиду за участю 1 моля O_2 :

$$\pi_{\text{O}(\text{MeO})} = \Delta G^{\circ}_{\text{MeO}}$$

Дані по залежності ΔG° від температури, що наведені у Додатку 1, перераховуємо для реакцій за участю 1 моля O_2 :

$$\begin{array}{ll} 4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} & \Delta G^{\circ}_{\text{Cu}_2\text{O}} = -337038 + 142,6T \\ 2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO} & \Delta G^{\circ}_{\text{NiO}} = -469006 + 170,56T \\ 6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 & \Delta G^{\circ}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -636130 + 255,68T \\ 2\text{Fe}_{\alpha} + \text{O}_2 = 2\text{FeO} & \Delta G^{\circ}_{\text{FeO}} = -524774 + 127,12T \\ 2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO} & \Delta G^{\circ}_{\text{MnO}} = -770372 + 147,46T \\ \text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 & \Delta G^{\circ}_{\text{SiO}_2} = -906555 + 174,05T \end{array}$$

Для температури 1000K отримуємо наступні значення кисневих потенціалів заданих оксидів (кДж/моль O_2)

Оксид	Cu_2O	NiO	Fe_3O_4	FeO	MnO	SiO_2
$\pi_{\text{O}(\text{MeO})}$	-194,4	-298,45	-380,45	-397,65	622,9	732,5

Значення кисневих потенціалів газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ різних складів для 1000K розраховуємо по рівнянню

$$\pi_{\text{O}(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -492230 + T(108,24 - 38,311\lg(\% \text{H}_2\text{O}/\% \text{H}_2)) = -383990 - 38310\lg(\% \text{H}_2\text{O}/\% \text{H}_2)$$

За результатами розрахунків строїмо графік, з якого витикає, що співвідношення кисневих потенціалів газової фази та оксиду, що відповідають умові відновлення оксиду, легко виконуються для оксидів невисокої міцності (Cu_2O , NiO). Для відновлення цих оксидів достатньо мати вельми невеликий вміст водню у газовій суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Для оксидів середньої міцності (Fe_3O_4 , FeO) умова відновлення виконується при більш високому вмісту водню у складі газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Для відновлення міцних оксидів необхідно мати газову фазу, що складається практично з чистого водню. Підтримувати такий високий вміст водню у газовій суміші в процесі відновлення не уявляється можливим, тому міцні оксиди практично не відновлюються воднем.

Варіанти завдань для самостійної роботи

№ варіанта	Реакція	T°C
1	$\text{FeO}_T + \text{H}_2 = \text{Fe}_T + \text{H}_2\text{O}$	700
2	$\text{FeO}_T + \text{H}_2 = \text{Fe}_T + \text{H}_2\text{O}$	800
3	$\text{FeO}_T + \text{H}_2 = \text{Fe}_T + \text{H}_2\text{O}$	900
4	$\text{FeO}_T + \text{H}_2 = \text{Fe}_T + \text{H}_2\text{O}$	1000
5	$\text{FeO}_T + \text{H}_2 = \text{Fe}_T + \text{H}_2\text{O}$	1100
6	$\text{FeO}_T + \text{CO} = \text{Fe}_T + \text{CO}_2$	700
7	$\text{FeO}_T + \text{CO} = \text{Fe}_T + \text{CO}_2$	800
8	$\text{FeO}_T + \text{CO} = \text{Fe}_T + \text{CO}_2$	900
9	$\text{FeO}_T + \text{CO} = \text{Fe}_T + \text{CO}_2$	1000
10	$\text{FeO}_T + \text{CO} = \text{Fe}_T + \text{CO}_2$	1100
11	$\text{NiO}_T + \text{CO} = \text{Ni}_T + \text{CO}_2$	700
12	$\text{NiO}_T + \text{CO} = \text{Ni}_T + \text{CO}_2$	800
13	$\text{NiO}_T + \text{CO} = \text{Ni}_T + \text{CO}_2$	900
14	$\text{NiO}_T + \text{CO} = \text{Ni}_T + \text{CO}_2$	1000
15	$\text{NiO}_T + \text{CO} = \text{Ni}_T + \text{CO}_2$	1100
16	$\text{NiO}_T + \text{H}_2 = \text{Ni}_T + \text{H}_2\text{O}$	700
17	$\text{NiO}_T + \text{H}_2 = \text{Ni}_T + \text{H}_2\text{O}$	800
18	$\text{NiO}_T + \text{H}_2 = \text{Ni}_T + \text{H}_2\text{O}$	900
19	$\text{NiO}_T + \text{H}_2 = \text{Ni}_T + \text{H}_2\text{O}$	1000
20	$\text{NiO}_T + \text{H}_2 = \text{Ni}_T + \text{H}_2\text{O}$	1100