

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ,  
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

---

---

КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ХІМІЇ

Напря́м:

Спеці́альність: **6.136 – *Металургія***

Дисциплі́на:

***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 №4 (модуль 2)

Дисципліна: «Фізико-хімічні основи одержання металів та сплавів»  
(розділ «Відновлювально-теплова обробка металургійних матеріалів»)  
для студентів напрямку 0904 "Металургія"

### Визначення рівноважних характеристик міцності сульфідів

#### Ціль заняття

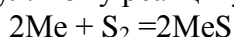
На прикладі рішення задач познайомитись з розрахунками по випалу сульфідів.

#### Знання й уміння

У результаті проведення занять студенти повинні:

- вмити рішати задачі по випалу сульфідів.
- уміти зробити практичні рекомендації по впливу того, або іншого чинника на процес дисоціації сульфідів

В якості термодинамічних характеристик міцності сульфідів може служити рівноважний тиск парів сірки у системі Me-MeS, яке за аналогією з величиною рівноважного тиску для системи Me-MeO називають пружністю дисоціації сульфідів. При температурі 700-1200°C сірка у газовій фазі знаходиться переважно у виді двоатомних молекул. Тому реакція утворення сульфідів за участю двовалентного металу має вид:



Константа рівноваги якої має такий вид:

$$K_p = \frac{a_{\text{MeS}}^2}{a_{\text{Me}}^2 (P_{\text{S}_2})_{\text{MeS}}}$$

де  $(P_{\text{S}_2})_{\text{MeS}}$  – рівноважний тиск сірки у газовій фазі, що зветься пружністю дисоціації сульфідів.

Для кількісної оцінки міцності сульфідів широко використовується величина стандартного змінення енергії Гіббса реакції утворення, яка зв'язана з рівноважним тиском сірки у системі:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = RT \ln (P_{\text{S}_2})_{\text{MeS}}$$

Більш міцним сульфідам відповідає більш негативне значення  $\Delta G^\circ$ . З підвищенням температури міцність сульфідів зменшується, і негативне значення  $\Delta G^\circ$  для реакції утворення сульфідів зменшується. За аналогією з оксидами міцність сульфідів, у тому числі і для нестандартних умов, можна оцінити по величині потенціалу сірки сульфідів  $\pi_{\text{S}(\text{MeS})}$ , який дорівнює потенціалу сірки газової фази, що знаходиться у рівновазі з сульфідною і металеву фазами:

$$\pi_{\text{S}(\text{MeS})} = RT \ln P_{\text{S}_2}$$

для стандартних умов

$$\pi_{\text{S}(\text{MeS})} = \Delta G^\circ_{\text{MeS}}$$

Утворення розчинів та фазові переходи впливають на величину потенціалу сірки сульфідів:

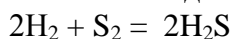
$$\pi_{\text{S}(\text{MeS})} = \Delta G^\circ_{\text{MeS}} + RT \ln \frac{a_{\text{MeS}}^2}{a_{\text{Me}}^2} + \Sigma \Delta G$$

де  $a_{\text{MeS}}$  та  $a_{\text{Me}}$  – активність MeS та Me у системі;

$\Sigma \Delta G$  – поправка на фазові перетворення (плавлення, випарування).

Перехід сульфідів у розчин і фазовий перехід сульфідів збільшують його міцність. Перехід металу розчин і фазовий перехід металу призводять до зменшення міцності сульфідів.

Наявність водню у газовій фазі призводить до розвитку реакції



Потенціал сірки газової фази  $\pi_{\text{S}(\text{г.ф.})}$  у цьому випадку

$$\pi_{\text{S}(\text{г.ф.})} = \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{S}} + 2RT \ln (P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2})$$

Умовою розкладання сульфїду і перехїд сїрки у газову фазу визначається нерївнїстю

$$\pi_{S(\text{MeS})} > \pi_{S(\text{г.ф.})}$$

Утворення сульфїду за рахунок взаємодїї металу з сїркою газової фази відбувається за умови

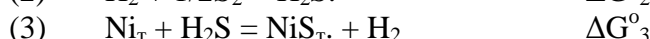
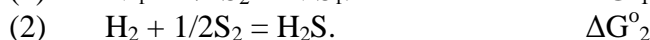
$$\pi_{S(\text{MeS})} < \pi_{S(\text{г.ф.})}$$

### Приклад 1

Користуючись табличними даними Додатку 1 з посилання [4] робочої програми розрахувати рївноважне вїдношення  $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$  при температурї 750К для реакцїї  $\text{Ni} + \text{H}_2\text{S} = \text{NiS} + \text{H}_2$ .

#### Рїшення

Реакцїю взаємодїї нїкелю з  $\text{H}_2\text{S}$  розглянемо у виглядї суми наступних реакцїї:



Для сумарної реакцїї (3):

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

У додатку 1 знаходимо:

$$\Delta G^{\circ}_1 = -146454 + 72,01T; \quad \Delta G^{\circ}_2 = -91691 + 50,62T$$

Звїдси

$$\Delta G^{\circ}_3 = (-146454 + 72,01T) - (-91691 + 50,62T) = -54763 + 21,39T$$

Для температурї 750К

$$(\Delta G^{\circ}_3)_{750} = -54763 + 21,39 \cdot 750 = -38720 \text{ Дж}$$

Значення рївноважного сїввїдношення  $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$  знаходимо з виразу для константи рївноваги  $K_p$  реакцїї (3). За умови, що сульфїд NiS та нїкель не утворюють розчинїв, їх активнїсть дорївнює одиницї і константа рївноваги має вид:

$$K_p = P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$$

Для температурї 750К

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^{\circ}}{19,155T} = -\frac{(-38720)}{19,155 \cdot 750} = 2,695; \quad \text{Звїдси } K_p = 495.$$

Рївноважного сїввїдношення  $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$  дорївнює:

$$P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} = 1/K_p = 1/495 = 2,02 \cdot 10^{-3}.$$

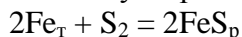
### Приклад 2

Розрахувати рївноважний тиск сїрки в системї Fe-FeS при температурї 1250°C для випадку, коли залїзо і сульфїд залїза утворюють розчини і активностї компонентїв дорївнюють:  $a_{\text{FeS}}=0,9$ ;  $a_{\text{Fe}}=0,1$  та  $a_{\text{FeS}}=0,7$ ;  $a_{\text{Fe}}=0,3$ . Для процесу плавлення FeS величина  $\Delta H_{\text{пл}} = 32364 \text{ Дж/моль}$ .

#### Рїшення

Температура плавлення сульфїду залїза дорївнює 1468К, тому для умов задачї FeS знаходиться у рїдкому станї.

Реакцїя утворення сульфїду залїза:



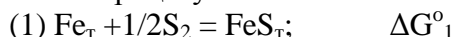
Для випадку утворення розчинїв у системї:

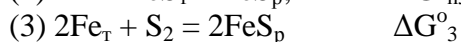
$$K_p = \frac{a_{\text{FeS}}^2}{a_{\text{Fe}}^2 \cdot P_{\text{S}_2}}$$

значення  $K_p$  для реакцїї утворення сульфїду залїза знаходимо з виразу для  $\Delta G^{\circ}$  (Додаток 1). Для реакцїї утворення твердого FeS:



Термодинамїчні характеристики реакцїї утворення рїдкого FeS знаходимо з урахуванням процесу плавлення





$$\Delta G_3 = 2\Delta G_1^{\circ} + 2\Delta G_2^{\circ}$$

Величину  $\Delta G_{\text{пл}}^{\circ}$  знаходимо по значенню  $\Delta H_{\text{пл}}$ :

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$$

$$G_{\text{пл}} = 32364 - T \frac{32364}{1468} = 32364 - 22,05T.$$

Тоді для температур вище 1468К

$$\Delta G_3^{\circ} 2(-151020 + 53,34T) + 2(32364 - 22,05T) = -237312 + 62,58 \cdot 1523 = -142000 \text{ Дж}$$

Знаходимо величину константи рівноваги утворення сульфїду залїза для температури 1523К:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_3^{\circ}}{19,155T} = -\frac{(-142000)}{19,155 \cdot 1523} = 4,868; \quad \text{тоді } K_p = 7,38 \cdot 10^4.$$

Тоді рівноважний тиск сірки для випадку  $a_{\text{FeS}}=0,9$  і  $a_{\text{Fe}}=0,1$

$$P_{S_2}^1 = \frac{10^5}{7,38 \cdot 10^4} \cdot \frac{0,9^2}{0,1^2} = 1,1 \cdot 10^2 \text{ Па}$$

Для випадку коли  $a_{\text{FeS}}=0,7$  і  $a_{\text{Fe}}=0,3$  рівноважний тиск сірки у системі

$$P_{S_2}^1 = \frac{10^5}{7,38 \cdot 10^4} \cdot \frac{0,7^2}{0,3^2} = 7,38 \text{ Па}$$

Таким чином, зниження активності FeS і збільшення активності залїза У системі призводять до зменшення рівноважного тиску сірки у системі, тобто сприяють збільшенню термодинамічної міцності сульфїду залїза.

### Варіанти завдань для самостійної роботи

№ варіанта	Реакція	T°C
1	Ni + H <sub>2</sub> S = NiS + H <sub>2</sub>	700
2	Ni + H <sub>2</sub> S = NiS + H <sub>2</sub>	800
3	Ni + H <sub>2</sub> S = NiS + H <sub>2</sub>	900
4	Ni + H <sub>2</sub> S = NiS + H <sub>2</sub>	1000
5	Ni + H <sub>2</sub> S = NiS + H <sub>2</sub>	1100
6	Fe + H <sub>2</sub> S = FeS + H <sub>2</sub>	700
7	Fe + H <sub>2</sub> S = FeS + H <sub>2</sub>	800
8	Fe + H <sub>2</sub> S = FeS + H <sub>2</sub>	900
9	Fe + H <sub>2</sub> S = FeS + H <sub>2</sub>	1000
10	Fe + H <sub>2</sub> S = FeS + H <sub>2</sub>	1100
11	Mg+ H <sub>2</sub> S = MgS + H <sub>2</sub>	700
12	Mg+ H <sub>2</sub> S = MgS + H <sub>2</sub>	800
13	Mg+ H <sub>2</sub> S = MgS + H <sub>2</sub>	900
14	Mg+ H <sub>2</sub> S = MgS + H <sub>2</sub>	1000
15	Mg+ H <sub>2</sub> S = MgS + H <sub>2</sub>	1100
16	Ca+ H <sub>2</sub> S = CaS + H <sub>2</sub>	700
17	Ca+ H <sub>2</sub> S = CaS + H <sub>2</sub>	800
18	Ca+ H <sub>2</sub> S = CaS + H <sub>2</sub>	900
19	Ca+ H <sub>2</sub> S = CaS + H <sub>2</sub>	1000
20	Ca+ H <sub>2</sub> S = CaS + H <sub>2</sub>	1100