

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**НОВОТРОИЦКИЙ ФИЛИАЛ**

Кафедра металлургических технологий и оборудования

**Шапвалов А.Н.**

## **ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

### **УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

по дисциплинам  
«Термодинамика и кинетика металлургических процессов»,  
«Теория металлургических процессов»  
для студентов, обучающихся по направлению  
подготовки бакалавров 22.03.02 Металлургия,  
профиль «Металлургия черных металлов»,  
всех форм обучения

Новотроицк – 2020

УДК 669.05:541.1  
ББК  
Ш 24

**Рецензенты:**

*Доцент кафедры электрометаллургии и литейного производства  
ФГБОУ «МГТУ», к.т.н. Потапов М.Г.*

*Доцент кафедры математики и естествознания Новотроицкого филиала НИТУ  
«МИСиС», к.п.н., Нефедова Е.В.*

Шаповалов А.Н. Теория металлургических процессов: Учебно-методическое пособие. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2020. – 91 с.

Учебно-методическое пособие раскрывает основное содержание дисциплин «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», «Теория металлургических процессов», содержит примеры расчета равновесия металлургических реакций и задачи для самостоятельного решения, вопросы для подготовки к зачету, а также варианты заданий для выполнения домашнего задания (для студентов очной формы обучения) и контрольной работы (для студентов заочной формы обучения).

Пособие составлено в соответствии с требованиями ОС ВО НИТУ «МИСиС» для бакалавров направления подготовки 22.03.02 Металлургия, обучающихся в НФ НИТУ «МИСиС».

*Рекомендовано Методическим советом НФ НИТУ «МИСиС»*

© Новотроицкий филиал  
ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский технологический  
университет «МИСиС», 2020

## Содержание

Введение.....	4
1 Горение топлива.....	6
1.1 Горение монооксида углерода.....	6
1.2 Реакция водяного газа.....	11
1.3 Реакция Белла-Будуара.....	14
1.4 Горение углерода.....	16
1.5 Кинетические закономерности процессов горения.....	18
1.6 Контрольные вопросы для самопроверки.....	21
2 Карбонаты и оксиды – образование и термическая диссоциация.....	23
2.1 Образование и термическая диссоциация карбонатов.....	23
2.2 Образование и термическая диссоциация оксидов.....	26
2.3 Кинетические закономерности диссоциации карбонатов и оксидов.....	30
2.4 Контрольные вопросы для самопроверки.....	31
3 Восстановление оксидов металлов.....	33
3.1 Общая характеристика восстановительных процессов.....	33
3.2 Восстановление оксидов газами.....	34
3.3 Восстановление оксидов твердым углеродом.....	38
3.4 Восстановление оксидов железа.....	44
3.5 Кинетические особенности восстановления оксидов.....	48
3.6 Сравнение прямого и косвенного восстановления.....	49
3.7 Контрольные вопросы для самопроверки.....	50
4 Термодинамика и кинетика металлургических расплавов.....	52
4.1 Металлургические шлаки.....	52
4.2. Металлические расплавы.....	54
4.3 Термодинамика процессов окислительного рафинирования с участием расплавов.....	57
4.4 Кинетика окислительного рафинирования с участием расплавов.....	60
4.5 Контрольные вопросы для самопроверки.....	67
5 Термодинамика и кинетика поведения вредных примесей.....	69
5.1 Раскисление металла.....	69
5.2 Процессы рафинирования металла от серы.....	73
5.3 Дефосфорация металла.....	76
5.4 Контрольные вопросы для самопроверки.....	78
Библиографический список.....	80
Приложение А. Контрольные вопросы для подготовки к зачету.....	81
Приложение Б. Изменение энергии Гиббса для реакций образования соединений из компонентов в стандартных состояниях.....	82
Приложение В. Варианты индивидуальных заданий для контрольной/домашней работы.....	83
Приложение Г. Параметры взаимодействия компонентов в сплавах на основе железа.....	88

## Введение

Под металлургическими процессами в широком смысле понимают всю последовательность превращений, протекающих при производстве металлов из руд. Знание теоретических закономерностей этих процессов необходимо для эффективного управления технологическими процессами металлургических производств. Поэтому изучение термодинамических и кинетических закономерностей металлургических процессов является обязательным условием подготовки квалифицированного инженера-металлурга.

Металлургические процессы представляют собой сложную совокупность физических явлений и физико-химических превращений (движение газов, расплавов и твердых материалов, теплообмен, фазовые переходы, химические реакции и др.), протекающих при высоких температурах.

В учебных курсах «Термодинамика и кинетика металлургических процессов» и «Теория металлургических процессов» рассматривается только физико-химическая сторона важнейших металлургических реакций, то есть их термодинамические и кинетические закономерности. Термодинамический анализ позволяет установить энергетические эффекты химических реакций и оценить возможность, направление и глубину их протекания в конкретных условиях. Кинетический анализ подразумевает изучение механизма протекания химических реакций и их скоростных возможностей.

Материал учебно-методического пособия представлен по основным темам в соответствии с программой дисциплин «Термодинамика и кинетика металлургических процессов» и «Теория металлургических процессов»:

- физико-химические закономерности реакций горения газов и газификации углерода;
- закономерности образования и термической диссоциации оксидов и карбонатов;
- теория восстановления оксидов газообразными восстановителями и твердым углеродом;
- теоретические основы процессов, протекающих при окислительном рафинировании, десульфурации, раскислении и дегазации расплавов железа.

Каждая тема содержит краткий физико-химический анализ рассматриваемых металлургических реакций (со сквозной нумерацией) в максимально доступном изложении, примеры использования теории металлургических процессов для расчета равновесия, перечень вопросов для текущего контроля и задач для самостоятельного решения. Завершает изложение учебного материала комплекс вопросов для подготовки к зачету (Приложение А), справочная информация по термодинамическим характеристикам рассматриваемых процессов (Приложение Б), варианты заданий (Приложение В) для выполнения домашнего задания (для студентов очной формы обучения) и контрольной работы (для студентов очной формы обучения), список рекомендуемых для изучения литературных источников.

Усвоение знаний студентами очной формы обучения контролируется при проведении контрольных работ № 1 и 2 (на аудиторных занятиях по вопросам и задачам настоящего пособия) и домашнего задания, выполняемого внеаудиторно в соответствии с индивидуальным заданием (см. Приложение В). Промежуточная аттестация проводится в форме экзамена по вопросам, представленным в приложении А.

Контроль освоения дисциплины студентами заочной формы обучения предусматривает самостоятельное выполнение контрольной работы в соответствии с индивидуальным заданием (см. Приложение В) и обязательную сдачу экзамена, вопросы по которому приведены в приложении А.

Таким образом, учебно-методическое пособие облегчает усвоение теоретических знаний на лекционных и практических занятиях, способствует пониманию термодинамических закономерностей протекания металлургических реакций, помогает подготовке к мероприятиям по промежуточному и итоговому контролю, а также является наглядным пособием для выполнения домашнего задания (для студентов очной формы обучения) и контрольной работы (для студентов очной формы обучения), варианты заданий по которым (Приложение В) соответствуют порядковому номеру студента в списке учебной группы.

При выполнении предусмотренных в пособии практических заданий студенты приобретают компетенции, предусмотренные учебным планом подготовки бакалавров по направлению 22.03.02 Металлургия для дисциплин «Термодинамика и кинетика металлургических процессов» и «Теория металлургических процессов».

Успешное усвоение учебных материалов по теории металлургических процессов является необходимым условием качественного познания специальных дисциплин, предусмотренных учебным планом подготовки бакалавров по направлению 22.03.02 Металлургия, а также написания и защиты выпускной квалификационной работы.

## 1 Горение топлива

Процессы горения широко используются в металлургии для получения тепла и высоких температур. *Под горением топлива понимают реакции взаимодействия компонентов топлива с кислородом.*

В металлургических процессах в качестве топлива используют каменноугольный кокс, а также горючие газы (доменный, коксовый, генераторный и природный), пылеугольное топливо и мазут. Горючими составляющими топлив являются углерод, монооксид углерода, водород и различные углеводороды.

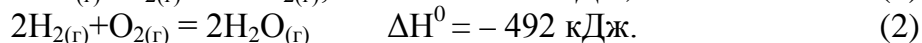
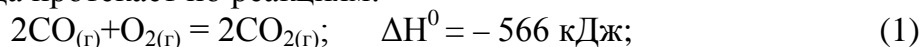
Таким образом, химическая сторона горения топлива сводится к многочисленным реакциям взаимодействия углерода, водорода и соединений, содержащих эти элементы, с кислородом. Для металлургии наиболее важное значение имеют следующие реакции:

1. Горение монооксида углерода  $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$ .
2. Горение водорода  $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ .
3. Реакция водяного газа  $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ .
4. Реакция Белла-Будуара  $\text{C}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$ .
5. Неполное горение углерода  $2\text{C}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$ .
6. Полное горение углерода  $\text{C}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)}$ .

Реакции 1-3 протекают в пределах газообразной фазы, то есть являются гомогенными, а остальные – гетерогенными.

### 1.1 Горение монооксида углерода и водорода

Горение CO и водорода протекает по реакциям:



Реакции горения CO и водорода имеют между собой много общего: оба превращения экзотермические, с тепловыми эффектами одного порядка, а их химические уравнения по стехиометрическим соотношениям одинаковы.

Используя следствия из принципа подвижного равновесия Ле-Шателье можно провести качественную оценку состояния равновесия этих реакций:

- реакции экзотермические, следовательно, с повышением температуры при постоянном давлении равновесие смещается влево, в сторону диссоциации продуктов реакции ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ );
- реакции протекают с уменьшением числа молей газообразных веществ, поэтому повышение давления при постоянной температуре приводит к смещению равновесия вправо.

Количественную оценку равновесия рассматриваемых систем можно получить из констант равновесия реакций. Константы равновесия рассматриваемых реакций, в которых все компоненты находятся в газообразном состоянии, удобно выражать через парциальные давления компонентов:

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}; \quad K_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}},$$

где  $p_i$  – равновесное парциальное давление  $i$ -го компонента в газовой фазе (от лат. *partialis* – частичный и *pars* – часть) – давление отдельно взятого компонента газовой смеси), доли ед. от стандартного давления (101325 Па).

Состав газовой смеси обычно определяется в объемных процентах. Поскольку парциальные давления компонентов связаны с их объемными процентами соотношением  $p_i = (\%i) \cdot p_{\text{общ}}/100$ , то константы равновесия реакций (1) и (2) можно записать в виде:

$$K_1 = \frac{(\%CO_2)_{\text{(равн)}}^2}{(\%CO)_{\text{(р)}}^2 \cdot (\%O_2)_{\text{(р)}}} \cdot \frac{100}{p_{\text{общ}}}; \quad K_2 = \frac{(\%H_2O)_{\text{(равн)}}^2}{(\%H_2)_{\text{(р)}}^2 \cdot (\%O_2)_{\text{(р)}}} \cdot \frac{100}{p_{\text{общ}}},$$

где  $p_{\text{общ}}$  – общее давление газовой смеси, доли ед.

Из полученных уравнений можно определить равновесный состав газовых фаз при заданной температуре и давлении, а также определить возможное направление протекания реакции при имеющемся составе газовой фазы.

*Направление процесса и величина константы равновесия.*

Для выяснения направления реакций в заданных условиях используют уравнение изотермы Вант-Гоффа, связывающее изменение свободной энергии системы в ходе реакции (изменение энергии Гиббса) с температурой и значениями фактических и равновесных соотношений концентраций реагирующих веществ:

$$\Delta G_T = R \cdot T \cdot (\ln \Pi_f - \ln K_p),$$

где  $\Delta G_T$  – изменение энергии Гиббса при протекании реакции, Дж;

$R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К;

$\Pi_f, K_p$  – произведения фактических и равновесных концентраций реагирующих веществ, ед.

Применительно к реакции (1) уравнение Вант-Гоффа имеет следующий вид (аналогично для реакции 2):

$$\Delta G_{T(1)} = R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{p_{CO_2(\Phi)}^2}{p_{CO(\Phi)}^2 \cdot p_{O_2(\Phi)}} - \ln \frac{p_{CO_2(p)}^2}{p_{CO(p)}^2 \cdot p_{O_2(p)}} \right).$$

Как известно, самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении возможно при условии уменьшения запаса свободной энергии  $\Delta G_T < 0$ , что обеспечивается неравенством  $\Pi_f < K_p$ . Для этого необходимо иметь такую неравновесную газовую смесь, в которой концентрация (парциальное давление) продуктов реакций ( $CO_2$  и  $H_2O$ ) была бы меньше равновесной, а концентрации исходных веществ – больше равновесных. Соответственно, зная фактические и равновесные концентрации реагирующих веществ можно установить направление протекания рассматриваемых реакций

Значения констант равновесия рассматриваемых реакций при различных температурах можно определить по эмпирическим уравнениям

$$\lg K_1 = \frac{29502}{T} - 9,06; \quad \lg K_2 = \frac{26320}{T} - 6,13.$$

Как следует из вышеприведенных уравнений, значения констант равновесия изучаемых реакций убывают с повышением температуры. При этом величины констант равновесия рассматриваемых реакций при температурах до 2000 К остаются значительно большими единицы ( $K \gg 1$ ).

Таким образом, реакции горения монооксида углерода и водорода вплоть до температур порядка 2000К можно считать *практически необратимыми*, идущими при бла-

гоприятных кинетических условиях до полного расходования исходных веществ. Это также означает, что при этих температурах CO и H<sub>2</sub> имеют высокое химическое сродство к кислороду (*химическое сродство* – способность веществ вступать в химическое взаимодействие), а продукты реакций CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O обладают большой прочностью.

Стандартное химическое сродство CO и H<sub>2</sub> к кислороду, то есть способность их вступать во взаимодействие с кислородом, оценивается по изменению энергии Гиббса в стандартных условиях ( $\Delta G^0$ ). Из уравнения изотермы Вант-Гоффа для стандартных условий при величине  $K_p > 1$  следует

$$\Delta G^0_T = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p < 0,$$

поэтому при температурах металлургических процессов (до 2500K) рассматриваемые реакции протекают в прямом направлении.

Что же касается величины химического сродства, то эмпирические уравнения для определения стандартного химического сродства CO и H<sub>2</sub> к кислороду имеют вид:

$$\Delta G^0_{T(1)} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -RT \cdot \ln K_p = -565390 + 175,18 \cdot T;$$

$$\Delta G^0_{T(2)} = -492230 + 108,24 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Поскольку перед энтропийным членом ( $T \cdot \Delta S$ ) в приведенных уравнениях стоит знак плюс, то с повышением температуры химическое сродство CO и H<sub>2</sub> к кислороду уменьшается. При этом под сродством следует понимать лишь потенциальные возможности системы, а не скорости превращений.

При температуре 810 °C константы равновесия и стандартное изменение энергий Гиббса реакций (1) и (2) равны, следовательно, CO и H<sub>2</sub> обладают одинаковым сродством к кислороду и прочность CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O одинакова. При  $T < 810$  °C более устойчивым соединением является CO<sub>2</sub>, поскольку стандартное сродство углерода к кислороду при этих температурах больше, чем у водорода. При  $T > 810$  °C более устойчивым является H<sub>2</sub>O.

*Равновесное парциальное давление кислорода.*

Рассматриваемые смеси газов CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, а также H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O в зависимости от их состава могут обладать по отношению к другим веществам окислительными или восстановительными свойствами. Оба эти свойства характеризуются величиной равновесного парциального давления кислорода в рассматриваемой реакции. Для реакций (1) и (2)  $P_{O_2(p)}$  определяется из выражений:

$$P_{O_2(1)} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO} \cdot K_1} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{(\%CO_2)_{(p)}^2}{(\%CO)_{(p)}^2}; \quad P_{O_2(2)} = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2} \cdot K_2} = \frac{1}{K_2} \cdot \frac{(\%H_2O)_{(p)}^2}{(\%H_2)_{(p)}^2}.$$

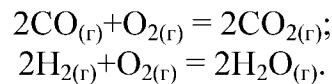
Из данных соотношений следует, что с повышением температуры окислительная способность газовых смесей возрастает, поскольку равновесие реакций смещается влево. Кроме того, окислительная способность газовой смеси увеличивается с ростом отношений CO<sub>2</sub> к CO и H<sub>2</sub>O к H<sub>2</sub>. То есть с увеличением концентрации продуктов реакции, растет их стремление к диссоциации и, следовательно, возрастает окислительная способность газовой смеси, и одновременно падает восстановительная способность.

**Примеры решения задач.**

**Задача 1.1.** Определить равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях CO-CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при температуре 1600 °C и значении отношений  $P_{CO_2}/P_{CO} = P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,25$ .

**Решение.** Для решения задачи рассмотрим равновесие реакций горения (1) и (2)





Выражения для определения величин парциальных давлений кислорода для рассматриваемых реакций, полученные из уравнений для констант равновесия, будут иметь вид:

$$P_{\text{O}_2(1)} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot K_1}; \quad P_{\text{O}_2(2)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot K_2}.$$

Для их определения необходимо найти величины констант равновесия рассматриваемых реакций. Величины стандартного химического сродства для этих реакций как функции температуры выражаются уравнениями (Приложение Б):

$$\Delta G_1^0 = -565390 + 175,18T; \quad \Delta G_2^0 = -492230 + 108,24T, \text{ Дж.}$$

Находим зависимость констант равновесия этих реакций от температуры используя уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\lg K_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} \Rightarrow \quad \lg K_1 = \frac{29502}{T} - 9,06; \quad \lg K_2 = \frac{26320}{T} - 6,13.$$

Для заданной температуры 1600 °С константы равновесия рассматриваемых реакций имеют значения  $K_1 = 4,22 \cdot 10^6$ ;  $K_2 = 1,21 \cdot 10^8$ .

Находим равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях:

$$P_{\text{O}_2(1)} = \frac{1}{4,22 \cdot 10^6} \cdot 0,25^2 = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ ед.} \times 10^5 = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ Па};$$

$$P_{\text{O}_2(2)} = \frac{1}{1,21 \cdot 10^8} \cdot 0,25^2 = 5,16 \cdot 10^{-10} \text{ ед.} \times 10^5 = 5,16 \cdot 10^{-5} \text{ Па.}$$

Таким образом, при одинаковом составе газовых смесей, равновесное давление кислорода в газовой смеси  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  значительно меньше, чем для смеси  $\text{CO-CO}_2$ . Это объясняется более высоким химическим сродством водорода к кислороду в области высоких температур (>810 °С).

*Задача 1.2.* Какое должно быть отношение  $\% \text{CO}_2 / \% \text{CO}$  в газовой смеси из монооксида и диоксида углерода, чтобы при температуре 1000 и 1500 °С равновесное давление кислорода в ней составляло  $P_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$  Па?

*Решение.* Рассмотрим равновесие реакции (1)  $\text{CO}_{(r)} + 1/2 \text{O}_{2(r)} = \text{CO}_{2(r)}$ .

Константа равновесия для этой реакции равна:

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}}.$$

Поскольку  $P_i = \frac{(\%i)}{100} \cdot P_{\text{общ}}$ , то отношение  $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = (\% \text{CO}_2) / (\% \text{CO})$ .

Тогда величину отношения  $\% \text{CO}_2 / \% \text{CO}$  в газовой смеси из монооксида и диоксида углерода, находящейся в равновесии, можно найти из выражения:

$$\frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} = K_1 \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

Для рассматриваемой реакции горения СО зависимость изменения энергии Гиббса от температуры имеет вид (для 1 моль СО):

$$\Delta G_T^0 = -282695 + 87,585T, \text{ Дж.}$$

Тогда зависимость константы равновесия для этой реакции от температуры будет иметь вид:

$$\lg K_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} \Rightarrow \lg K_p = \frac{14791}{T} - 4,58.$$

Для температуры 1000 и 1500 °С значения констант равновесия  $K_1=10,94 \cdot 10^6$  и  $K_{1(1500)} = 5786$ .

Находим отношение равновесных концентраций, подставляя значение парциального давления кислорода в долях от стандартного давления:

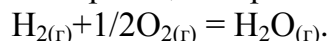
$$\frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} = 10,94 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-10}} = 189,5;$$

$$\frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} = 5786 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-10}} = 0,1.$$

Таким образом, с повышением температуры равновесие рассматриваемой реакции смещается в обратном направлении, в котором отношение  $\% \text{CO}_2/\% \text{CO}$  уменьшается, что согласуется с принципом Ле Шателье.

*Задача 1.3.* Определить температуру, при которой равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  при отношении  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 0,2$  составит  $P_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  Па.

*Решение.* Рассмотрим равновесие реакции горения (2)



Константа равновесия для этой реакции при  $P_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$  Па равна

$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}} = \frac{0,2}{\sqrt{3 \cdot 10^{-10}}} = 11547,$$

а при  $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  Па –  $K_1 = 8944$ .

Константа равновесия реакции является функцией температуры и связана с ней уравнением изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p.$$

Для рассматриваемой реакции горения водорода зависимость изменения энергии Гиббса от температуры имеет вид (для 1 моль  $\text{H}_2$ ):

$$\Delta G_T^0 = -246115 + 54,12T, \text{ Дж.}$$

Тогда зависимость константы равновесия для этой реакции от температуры будет иметь вид:

$$\lg K_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} \Rightarrow \lg K_p = \frac{12848}{T} - 2,825.$$

Из этого выражения можно найти температуру, удовлетворяющую условиям задачи:

$$\text{- при } P_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \quad T = \frac{12848}{\lg K_p + 2,825} = \frac{12848}{\lg(11547) + 2,825} = 1865 \text{ К;}$$

$$\text{- при } P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \quad T = \frac{12848}{\lg K_p + 2,825} = \frac{12848}{\lg(8944) + 2,825} = 1896 \text{ К.}$$

Таким образом, для увеличения окислительной способности газовой смеси  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  при постоянном отношении  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  необходимо повышать температуру, поскольку это смещает равновесие экзотермической реакции (2) в обратном направлении.

### Задачи для самостоятельного решения.

Задача 1.4. Определить равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси CO-CO<sub>2</sub> при температуре 1300 °С и  $P_{CO_2}/P_{CO} = 0,35$ .

Задача 1.5. Определить равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при температуре 1500 °С и  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,30$ .

Задача 1.6. Какое должно быть отношение %CO<sub>2</sub>/%CO в газовой смеси CO-CO<sub>2</sub>, чтобы при температуре 1200 °С равновесное давление кислорода в ней составляло  $P_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  Па?

Задача 1.7. Какое должно быть отношение %H<sub>2</sub>O/%H<sub>2</sub> в газовой смеси H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, чтобы при температуре 1300 °С равновесное давление кислорода составляло  $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  Па?

Задача 1.8. Определить температуру, при которой равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси CO-CO<sub>2</sub> при отношении  $P_{CO_2}/P_{CO} = 0,2$  составит  $P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-5}$  Па.

Задача 1.9. Определить температуру, при которой равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при отношении  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,25$  составит  $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  Па.

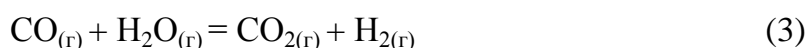
Задача 1.10. Определить равновесный состав газовой смеси H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O при температуре 700 °С, если исходные парциальные давления газов в закрытой системе составляли 0,333 атм.

Задача 1.11. Определить равновесный состав газовой смеси CO - O<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub> при температуре 800 °С, если исходные парциальные давления газов в системе составляли: CO – 0,5 атм, O<sub>2</sub> – 0,3 атм, CO<sub>2</sub> – 0,2 атм.

Задача 1.12. Определить, при какой температуре сродство кислорода к водороду и монооксиду углерода одинаково.

## 1.2 Реакция водяного газа

Реакция водяного газа



протекает с незначительным тепловым эффектом  $\Delta H^0 = - 37$  кДж.

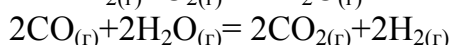
Константа равновесия реакции:

$$K_3 = \frac{P_{(CO_2)} \cdot P_{(H_2)}}{P_{(CO)} \cdot P_{(H_2O)}} = \frac{(\%CO_2)_{(p)} \cdot (\%H_2)_{(p)}}{(\%CO)_{(p)} \cdot (\%H_2O)_{(p)}}$$

Согласно *принципу подвижного равновесия Ле Шателье*, с повышением температуры равновесие реакции (3) смещается в обратную сторону – в сторону протекания эндотермической реакции. Кроме того, поскольку в результате реакции количество вещества не изменяется, то давление не влияет на ее равновесие.

*Количественная оценка состояния равновесия.*

Согласно следствию из Закона Гесса, уравнения реакций можно использовать как алгебраические. Реакцию водяного газа можно представить как разность реакций горения CO и H<sub>2</sub>:



С тепловыми эффектами химических реакций следует выполнять те же алгебраические действия, что и с уравнениями этих реакций (следствие из закона Гесса), поэтому тепловой эффект реакции водяного газа можно определить из уравнения:  $\Delta H^0_3 = \frac{1}{2}(\Delta H^0_1 - \Delta H^0_2) = \frac{1}{2}(-566 + 492) = -37$  кДж.

Закон Гесса выполняется также и для других термодинамических характеристик рассматриваемой реакции  $\Delta G^0_3 = \frac{1}{2}(\Delta G^0_1 - \Delta G^0_2)$ , откуда получим

$$\Delta G^0_{T(3)} = -36600 + 33,5 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Тогда температурная зависимость константы равновесия реакции (3) будет иметь вид

$$\lg K_3 = -\frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot RT} = \frac{1910}{T} - 1,75.$$

Расчет значений константы равновесия реакции (3) показывает, что в интервале температур, достигаемых в металлургических агрегатах (500-2500 К), с повышением температуры константа равновесия уменьшается, то есть равновесие смещается в обратную сторону. При этом численное значение константы равновесия не очень сильно отличается от единицы, то есть в рассматриваемом интервале температур реакция водяного газа является *практически обратимой*, то есть управляемой.

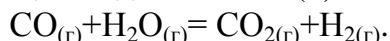
При температуре 810 °С (1083 К)  $K_1=K_2$ , то есть химическое сродство СО и Н<sub>2</sub> к кислороду одинаково, поэтому при этой температуре прямое и обратное течение реакции водяного газа равновероятно, а константа ее равновесия  $K_3=1$  и  $\Delta G^0=0$ . то есть система находится в состоянии равновесия.

При  $T < 810$  °С значение  $K_3 > 1$ , то есть равновесие смещено вправо, а  $\Delta G^0 < 0$ , то есть протекание реакции возможно в прямом направлении – в сторону образования СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>. При  $T > 810$  °С величина  $K_3 < 1$ , а  $\Delta G^0 > 0$ , то есть протекание реакции возможно в обратном направлении – в сторону образования СО и Н<sub>2</sub>О.

### **Примеры решения задач.**

**Задача 1.13.** Определить возможное направление реакции водяного газа и равновесный состав газа при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С, если исходная газовая смесь содержит 23% СО и 27% Н<sub>2</sub>О, 20% СО<sub>2</sub> и 30% Н<sub>2</sub>. Общее давление в системе равно 10<sup>5</sup> Па.

**Решение.** При подаче в печь, нагретую до высоких температур, газовой смеси, содержащей СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>, между компонентами газовой смеси будет происходить взаимодействие, соответствующее реакции водяного газа (3):



Состав газовой смеси будет изменяться, пока реакция не достигнет состояния равновесия и в системе не установятся равновесные концентрации компонентов, отвечающие данной температуре. Равновесие реакции количественно характеризуется константой равновесия

$$K_3 = \frac{P_{(\text{CO}_2)} \cdot P_{(\text{H}_2)}}{P_{(\text{CO})} \cdot P_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{(\% \text{CO}_2)_{(p)} \cdot (\% \text{H}_2)_{(p)}}{(\% \text{CO})_{(p)} \cdot (\% \text{H}_2\text{O})_{(p)}},$$

значение которой определяется по уравнению:

$$\lg K_3 = \frac{1910}{T} - 1,75.$$

По условию задачи известен исходный состав газа в объемных процентах. Если вести расчет на 100 моль исходного газа, то содержание каждого компонента в % будет

равно количеству молей этого вещества:  $n_i = (\%i)$ . Поскольку реакция водяного газа не сопровождается изменением объема вещества, то количество прореагирующих веществ будет равно количеству образующихся веществ вне зависимости от направления реакции.

Допустим, что при некоторой температуре  $t$ , °C реакция возможна в прямом направлении и к моменту достижения равновесия прореагирует  $X$  моль CO с  $X$  моль H<sub>2</sub>O и появится  $X$  моль H<sub>2</sub> и  $X$  моль CO<sub>2</sub>. Тогда равновесные концентрации реагирующих веществ будут следующими:  $(\%CO)_p = (\%CO)_{исх} - X$ ;  $(\%H_2O)_p = (\%H_2O)_{исх} - X$ ;  $(\%CO_2)_p = (\%CO_2)_{исх} + X$ ;  $(\%H_2)_p = (\%H_2)_{исх} + X$ .

Полученные соотношения позволяют установить равновесный состав газовой смеси при заданной температуре. Для этого подставляем эти значения в выражение для константы равновесия:

$$K_3 = \frac{(\%CO_2)_{(p)} + X \cdot (\%H_2)_{(p)} + X}{(\%CO)_{(p)} - X \cdot (\%H_2O)_{(p)} - X} = \frac{10 + X}{3 - X} \cdot \frac{10 + X}{7 - X} = f(t).$$

Решая это уравнение относительно  $X$  при различных температурах, получаем два значения корня уравнения (один из которых не имеет физического смысла) и определяем равновесный состав газовой фазы.

t, °C	K <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> , моль	X <sub>2</sub> , моль	% CO	% H <sub>2</sub> O	% CO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub>
700	1,645	3,24	202	19,8	23,7	23,2	33,2
800	1,080	0,67	1322	22,3	26,3	20,7	30,7
900	0,760	-1,46	-365	24,5	28,5	18,5	28,5
1000	0,566	-3,23	-177	26,2	30,2	16,8	26,2

Направление процесса можно определить по знаку полученного значения  $X$ , а также по известному уравнению изотермы реакции:  $\Delta G_T = RT \cdot (\ln \Pi\phi - \ln K_p)$ , для чего необходимо сравнить значение констант равновесия реакции (3) с произведением фактических концентраций

$$\Pi\phi = \frac{(\%CO_2)_{(ф)} \cdot (\%H_2)_{(ф)}}{(\%CO)_{(ф)} \cdot (\%H_2O)_{(ф)}} = \frac{10 \cdot 10}{3 \cdot 7} = 0,966.$$

При 700 и 800 °C -  $K_p > \Pi\phi$ , а  $\Delta G < 0$  и реакция протекает в прямом направлении. При 900 и 1000 °C будет наблюдаться обратное течение реакции.

Полученные данные иллюстрируют влияние температуры на равновесный состав газа. Повышение температуры вызывает увеличение концентрации исходных веществ, т.е. равновесие смещается в обратном направлении, что характерно для экзотермических реакций.

### Задачи для самостоятельного решения.

**Задача 1.14.** Определить возможное направление реакции водяного газа при температуре 900 °C, если исходная газовая смесь содержит 23% CO, 27% H<sub>2</sub>O, 20% CO<sub>2</sub> и 30% H<sub>2</sub>. Общее давление в печи равно 10<sup>5</sup> Па, а константа равновесия реакции при 900 °C равна 0,76.

**Задача 1.15.** Определить температуру, при которой в результате протекания реакции водяного газа равновесная газовая смесь содержит 26,2% CO, 30,2% H<sub>2</sub>O, 16,8% CO<sub>2</sub> и

26,2%  $H_2$ . Температурная зависимость энергии Гиббса для реакции  $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + H_{2(г)}$  имеет вид  $\Delta G^0 = -36600 + 33,5 \cdot T$ , Дж.

*Задача 1.16.* Определить равновесный состав газа при температуре 850 °С, если исходная газовая смесь содержит 30% CO и 10%  $H_2O$ , 10%  $CO_2$  и 50%  $N_2$ . Общее давление в системе равно  $10^5$  Па.

*Задача 1.17.* Какое давление кислорода будет в равновесной газовой фазе, образующейся из смеси  $CO_2$  и  $H_2$  в отношении 2:1 при температуре 1050 °С?

*Задача 1.18.* В каком отношении нужно смешать CO и  $H_2O$ , чтобы в образующейся газовой смеси при температуре 1050 °С равновесное давление кислорода составило 10 Па?

*Задача 1.19.* Газовая смесь, содержащая 40% CO, 40%  $CO_2$  и 20%  $H_2$  нагревается до температуры 1150 °С. Определить состав равновесной газовой смеси при общем давлении 1 атм и равновесное парциальное давление кислорода в такой газовой смеси.

### 1.3 Реакция Белла-Будуара

Реакция окисления твердого углерода за счет диоксида углерода (4)  $C_{(т)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$  (реакция Будуара) является эндотермической ( $\Delta H^\circ = 172,1$  кДж) и протекает в окислительной части фурменных очагов, а также нижней части доменной печи. В обратном экзотермическом превращении монооксид углерода разлагается с выделением сажистого углерода (реакция Белла), что наблюдается в верхней части доменной печи.

*Качественная оценка состояния равновесия.*

Поскольку реакция (4) эндотермическая, то в соответствии с принципом Ле Шателье с повышением температуры равновесие смещается вправо. В результате превращения на каждый моль прореагировавшего диоксида углерода  $CO_2$  (22,4л при нормальных условиях) исчезает один моль твердого углерода (12г или в объемных единицах 0,0055л) и появляется 2 моля CO (44,8л). Таким образом, при рассмотрении гетерогенных процессов с участием газов, изменением объема конденсированной фазы (в данном случае твердой), по сравнению с изменением объема газовой фазы, можно пренебречь, и считать, что *изменение объема в таких реакциях определяется только разностью числа молей газообразных веществ в правой и левой частях уравнения химической реакции*. Рассматриваемое превращение сопровождается увеличением объема, поэтому с повышением давления равновесие смещается влево.

*Количественная оценка состояния равновесия.*

Константа равновесия реакции (4) записывается в виде:

$$K_4 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot a_c},$$

где  $a_c$  – активность углерода.

При давлениях и температурах, наблюдаемых в металлургических агрегатах, активности чистых конденсированных фаз мало отличаются от единицы  $a_c=1$ , поэтому

$$K_4 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}.$$

Численные значения константы равновесия можно найти из уравнения:

$$\lg K_4 = -\frac{9001}{T} + 9,28.$$

Что же касается величины химического сродства, то эмпирическое уравнение для определения стандартного химического сродства  $CO_2$  к углероду имеет вид (Приложе-

ние Б):

$$\Delta G^0_{T(3)} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 172130 - 177,46 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Расчет константы равновесия реакции (4) при температурах металлургических процессов (500-2500 К) показывает, что с повышением температуры  $K_4$  увеличивается, то есть равновесие смещается вправо. Вблизи 1000 К (точнее при 700 °С) константа равновесия равна единице, то есть в зоне умеренных температур реакция практически обратима, а значит управляема.

В области высоких температур (>1000 °С) реакция протекает необратимо в сторону образования монооксида углерода ( $K_4 \gg 1$ ), а при низких температурах (<400 °С) – в противоположном направлении ( $K_4 \ll 1$ ). Особенностью данной реакции является то, что границы обратимости реакции располагаются в сравнительно узком температурном диапазоне (400-1000 °С), реализуемом в металлургических агрегатах, поэтому все три случая имеют для металлургов практическое значение.

В соответствии с отмеченными особенностями данной реакции можно выделить три температурных области ее протекания:

- *область низких температур* (до 400 °С), где  $K_4 \ll 1$  и равновесный газ содержит почти 100%  $\text{CO}_2$ . Реакция должна протекать необратимо в сторону распада монооксида углерода. В действительности при сравнительно низких температурах распад  $\text{CO}$  не наблюдается из-за кинетических трудностей.
- *область умеренных температур* (400-1000 °С), при которых  $K_4$  близка к единице и в равновесном газе в соизмеримых концентрациях содержатся оба компонента  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Реакция при этих температурах практически обратима, то есть в зависимости от условий может протекать в любом направлении.
- *область высоких температур* (более 1000 °С), при которых  $K_4 \gg 1$  и равновесный газ содержит около 100%  $\text{CO}$ . В этих условиях реакция практически необратима, то есть в области высоких температур в присутствии твердого углерода диоксид углерода неустойчив и практически полностью переходит в монооксид углерода.

На практике часто необходимо знать равновесный состав газа. Его можно определить, если выразить константу равновесия через объемные проценты (так как газ состоит только из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , то  $\% \text{CO}_2 = 100 - \% \text{CO}$ ):

$$K_4 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(\% \text{CO})^2}{(\% \text{CO}_2)} \cdot \frac{p_{\text{общ}}}{100} = \frac{(\% \text{CO})^2}{(100 - \% \text{CO})} \cdot \frac{p_{\text{общ}}}{100}.$$

Решение данного уравнения относительно  $\text{CO}$  дает ее зависимость от общего давления системы и  $K_4$ .

$$(\% \text{CO}) = 50 \cdot \frac{K_4}{p_{\text{общ}}} \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{p_{\text{общ}}}{K_4}} - 1 \right].$$

### **Примеры решения задач.**

**Задача 1.20.** Определить равновесный состав газовой смеси для реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  при давлении в системе 0,5; 1 и 3,5 атм, и температурах, °С: 400, 600, 800 и 1000.

**Решение.** Для расчета равновесного состава газа записываем константу равновесия реакции (4) через состав смеси, выраженный в объемных процентах (так как газ состоит только из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , то  $\% \text{CO}_2 = 100 - \% \text{CO}$ ):

$$K_4 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(\% \text{CO})^2}{(\% \text{CO}_2)} \cdot \frac{p_{\text{общ}}}{100} = \frac{(\% \text{CO})^2}{(100 - \% \text{CO})} \cdot \frac{p_{\text{общ}}}{100}.$$

Решение данного уравнения относительно CO дает ее зависимость от общего давления системы и  $K_4$ :

$$(\%CO) = 50 \cdot \frac{K_4}{P_{\text{общ}}} \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{P_{\text{общ}}}{K_4}} - 1 \right]$$

Значение константы равновесия реакции газификации углерода для заданной температуры определяется из выражения:

$$\lg K_4 = -\frac{9001}{T} + 9,28.$$

Результаты расчетов равновесного состава газа при разных давлениях представлены в таблице.

t, °C	K <sub>4</sub>	% CO при давлениях (атм.)		
		0,5	1	3,5
400	0,0001	1,26	0,89	0,48
600	0,0932	34,85	26,23	15,04
800	7,7870	94,29	89,67	74,83
1000	161,9201	99,69	99,39	97,93

Из полученных данных следует, что повышение температуры вызывает увеличение % CO, т.е. смещение равновесия реакции вправо, что характерно для эндотермических процессов. Повышение же давления смещает равновесие влево, т.к. в этом направлении уменьшается число моль газов.

#### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 1.21.** Определить температуру, при которой реакция газификации углерода  $CO_2 + C = 2CO$  находится в равновесии.

**Задача 1.22.** Определить возможное направление реакции  $CO_2 + C = 2CO$  при температуре 690 °C и давлении газовой фазы 1 атм. Константа равновесия реакции для этой температуры равна 0,715, а исходная газовая фаза состоит из 70 % CO и 30 % CO<sub>2</sub>.

**Задача 1.23.** Рассчитать равновесный состав газовой фазы, образующейся по реакции  $C + CO_2 = 2CO$  при взаимодействии угля со смесью 80% N<sub>2</sub> и 20% CO<sub>2</sub> при температуре 1000 К и атмосферном давлении.

**Задача 1.24.** Определить состав равновесной газовой смеси из CO и CO<sub>2</sub>, находящейся в равновесии с твердым углеродом при температуре 1000 К и общем давлении в системе 2,5 атм.

### **1.4 Горение углерода**

Взаимодействие углерода с кислородом в зависимости от условий протекает по двум схемам: до образования CO – реакция неполного горения (5), либо до CO<sub>2</sub> – реакция полного горения углерода (6).

Обе реакции протекают с выделением тепла:



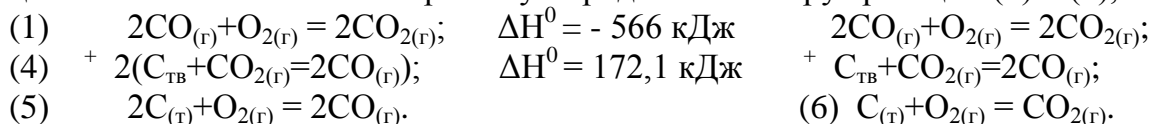
а их константы равновесия (при  $a_C = 1$  - если в качестве стандартного состояния при определении активности углерода принять графит) выражаются уравнениями:



$$K_5 = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2} \cdot a_C^2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}}; \quad K_6 = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2} \cdot a_C} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}.$$

Непосредственное изучение равновесия каждой из этих реакций не представляется возможным, так как они необратимы и протекают совместно. Кроме того, параллельно с этими реакциями протекает реакция горения СО до СО<sub>2</sub> (1), а также реакция Белла-Будуара (4).

Если в равновесии находятся реакции (5) и (6), то неизбежно и равновесие сопутствующих превращений (1) и (4). Последние изучены экспериментально, и их термодинамические характеристики можно использовать для косвенного расчета равновесия реакций неполного и полного горения углерода. Комбинируя реакции (1) и (4), получим:



Согласно следствию из закона Гесса, соответствующие термодинамические параметры суммируются в том же порядке, как и уравнения реакций. Поэтому значения тепловых эффектов, стандартного химического сродства и констант равновесия рассматриваемых реакций определяются из выражений:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_5 &= \Delta H^0_1 + 2 \Delta H^0_4; \quad \Delta G^0_5 = \Delta G^0_1 + 2 \Delta G^0_4; \quad \lg K_5 = \lg K_1 + 2 \lg K_4; \quad K_5 = K_1 \cdot K_4^2. \\ \Delta H^0_6 &= \Delta H^0_1 + \Delta H^0_4; \quad \Delta G^0_6 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_4; \quad \lg K_6 = \lg K_1 + \lg K_4; \quad K_6 = K_1 \cdot K_4. \end{aligned}$$

Подставляя вместо констант равновесия и стандартного химического сродства реакций (1) и (4) их температурные зависимости, получаем соответствующие уравнения для реакций (5) и (6):

$$\begin{aligned} \lg K_5 &= \frac{11560}{T} + 9,16; \quad \Delta G^0_{T(5)} = -221120 - 179,75 \cdot T, \quad \text{Дж}; \\ \lg K_6 &= \frac{20576}{T} + 0,12; \quad \Delta G^0_{T(6)} = -393260 - 2,29 \cdot T, \quad \text{Дж}. \end{aligned}$$

Расчет величин констант равновесия реакций (5) и (6) при различных температурах показывает, что с повышением температуры константы равновесия обеих реакций убывают, что объясняется их экзотермичностью. В интервале температур, характерных для металлургических процессов (500-2500 К) константы равновесия рассматриваемых реакций существенно больше единицы. Следовательно, равновесная газовая фаза в присутствии твердого углерода практически не содержит кислорода, и обе реакции практически необратимы.

При температуре 700 °С реакция (4) находится в состоянии равновесия и  $K_4=1$ , а  $\Delta G_4=0$ . Поэтому, при этой температуре  $K_5 = K_6 = K_1$ , а  $\Delta G_5 = \Delta G_6 = \Delta G_1$ , то есть химическое сродство углерода к кислороду по обеим реакциям равно сродству монооксида углерода к кислороду, а прочность продуктов реакции СО и СО<sub>2</sub> одинакова.

При  $T > 700$  °С  $K_5 > K_6 > K_1$ , то есть реакция неполного горения углерода протекает полнее, чем реакции идущие до СО<sub>2</sub>, причем с ростом температуры это различие усиливается. То есть, при высоких температурах в равновесии с углеродом устойчивым соединением является монооксид углерода СО, поэтому при этих температурах равновесное давление кислорода в газовой фазе определяется реакцией неполного горения из выражения для константы равновесия реакции (5):  $K_5 = P_{CO}^2 / P_{O_2}$ .

При  $T < 700$  °С  $K_5 < K_6$ , то есть реакция полного горения углерода протекает полнее, чем реакция неполного горения, а более устойчивым соединением в равновесии с углеродом является диоксид углерода СО<sub>2</sub>. Поэтому при этих температурах равновесное давление кислорода в газовой фазе определяется реакцией полного горения из выраже-

ния для константы равновесия реакции (6)  $K_6 = P_{CO_2}/P_{O_2}$ .

### **Примеры решения задач.**

**Задача 1.25.** Определить равновесное давление кислорода в газовой смеси CO-CO<sub>2</sub>, находящейся в равновесии с твердым углеродом при температуре 2500К. Общее давление в газовой фазе равно 10<sup>5</sup> Па (1 атм).

**Решение.** В рассматриваемой системе возможно протекание следующих реакций: взаимодействие углерода с CO<sub>2</sub>:  $C+CO_2=2CO$  (4) и реакция термической диссоциации CO<sub>2</sub>:  $CO+1/2O_2=CO_2$  (1), в результате которой в системе появляется кислород. Таким образом, в системе устанавливается сложное равновесие: CO-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-C.

Для расчета состава газовой смеси из CO-CO<sub>2</sub>, находящейся в равновесии с твердым углеродом, можно рассмотреть равновесие реакции газификации твердого углерода (4):  $C+CO_2 = 2CO$  (задача 1.5). А равновесное давление кислорода определять по условиям равновесия реакции горения CO (1):  $CO+1/2O_2 = CO_2$  (задача 1.1).

Эту задачу можно решить проще, если рассматривать взаимодействие газовой фазы из CO, CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> с углеродом, как реакцию распада CO на углерод и кислород:  $CO = C+1/2O_2$ . Определить равновесное давление кислорода для такой реакции можно, используя термодинамические характеристики реакции неполного горения углерода (5):  $2C+O_2 = 2CO$ , константа равновесия которой (при активности углерода равной единице) определяется из уравнения:

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}}, \quad \text{откуда} \quad P_{O_2} = \frac{P_{CO}^2}{K_5}.$$

Если принять, что в связи с очень низким равновесным давлением кислорода в газовой фазе, равновесное давление CO равно общему давлению системы, то  $\lg P_{O_2} = 2\lg P_{\text{общ}} - \lg K_5$ . Для  $P_{CO} = P_{\text{общ}} = 10^5$  Па,  $\lg P_{\text{общ}} = \lg(10^5/P_{\text{общ}}) = 0$ , поэтому выражение для расчета равновесного давления кислорода упрощается:  $\lg P_{O_2} = -\lg K_5$ .

Значение  $\lg K_5$  определяем по уравнению  $\lg K_5 = 11560/T + 9,16$ .

При температуре 2000 К равновесное давления кислорода в газовой фазе будет равно  $-\lg P_{O_2} = -15,156$ .

### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 1.26.** Определить равновесное давление кислорода в газовой смеси CO-CO<sub>2</sub>, находящейся в равновесии с твердым углеродом при температуре 1500 К. Общее давление в газовой фазе равно 3·10<sup>5</sup> Па.

**Задача 1.27.** Рассчитать равновесный состав газовой фазы, полученной по реакции  $C + O_2 = CO_2$  при взаимодействии углерода с воздухом при температуре 900 К и постоянном давлении 1 атм.

## **1.5 Кинетические закономерности процессов горения**

Скорость физико-химического превращения зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры и других внешних условий.

При рассмотрении кинетики процесса кроме собственно химической реакции необходимо учитывать и сопутствующие процессы: перенос теплоты, диффузионный перенос реагирующих масс, адсорбцию, десорбцию и др. При этом суммарная скорость любого процесса определяется скоростными возможностями самой медленной стадии.

### **Кинетика гомогенных реакций горения (реакции 1 и 2).**

В гомогенных реакциях горения суммарный процесс горения складывается в основном из двух стадий: смешения газа с воздухом и химического взаимодействия. Первая стадия лимитирует процесс, *то есть процесс находится в диффузионной области*, и для интенсификации сжигания топлива необходимо усиливать перемешивание.

В процессах горения газообразного топлива используют термин «*температура воспламенения*» – минимальная температура, при которой происходит самопроизвольное воспламенение газовой смеси. Так температура воспламенения водорода в смеси с воздухом составляет 410-630 °С, а монооксида углерода – 610-660 °С.

Кроме того, процесс самопроизвольного горения газообразного топлива характеризуется наличием *нижнего и верхнего концентрационных пределов* распространения пламени, под которыми понимают концентрации горючего вещества в воздухе, в пределах которых возможно самовозгорание газовой смеси. Для водорода и СО указанные пределы составляют: водород – 4 и 74,2 %, СО – 12,5 и 74,2 % (природный газ – 4 и 14 %).

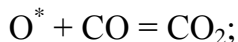
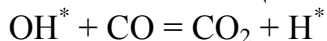
Механизм горения водорода и СО отличается от суммарных реакций (реакции 1 и 2) наличием большого количества промежуточных химических преобразований (с образованием промежуточных продуктов с ненасыщенными валентными связями –  $H^*$ ,  $O^*$ ,  $OH^*$ ), которые в целом представляют собой разветвленные цепные реакции. *Цепной* называется реакция, протекающая через повторяющиеся циклы с участием свободных атомов (водорода и кислорода) и свободных радикалов – молекул с ненасыщенными валентными связями, например,  $OH^*$  или  $HO_2^*$ .

Цепная реакция *горения водорода* начинается с возникновения молекул гидроксила  $OH$  по реакции  $H_2 + O_2 = OH^*$ . Столкновение возникших частиц  $OH^*$  с молекулами водорода приводит к появлению молекулы воды и новой активной частицы – атомов водорода:  $OH^* + H_2 = H_2O + H^*$ . Последняя взаимодействует с молекулами кислорода по реакции  $H^* + O_2 = OH^* + O^*$ , по которой образуется уже две активные частицы. Одна из них ( $OH^*$ ) продолжает цепь, а другая ( $O^*$ ), соударяясь с молекулами  $H_2$ , вызывает дальнейшее разветвление цепи:  $O^* + H_2 = OH^* + H^*$ .

Таким образом, при цепном механизме реакции горения водорода происходит лавинное развитие реакции с значительным выделением тепла в ограниченном объеме.

*Горение СО* также протекает по цепному механизму. Непременным условием горения СО является наличие в атмосфере водорода или водяного пара, поскольку эти компоненты способствуют появлению активных радикалов (осушенная смесь СО и кислорода не воспламеняется). Зарождение цепи начинается с появления гидроксила  $OH$  по реакции  $H_2 + O_2 = OH^*$ , который реагирует с СО по реакции с образованием атома водорода  $OH^* + CO = CO_2 + H^*$ . Атом водорода в свою очередь способствует дальнейшему разветвлению цепи по реакции:  $H^* + O_2 = OH^* + O^*$ .

Активные частицы  $OH^*$  и  $O^*$  взаимодействуют с молекулами СО:



$O^* + H_2 = OH^* + H^*$ . Таким образом, образуется диоксид углерода и происходит дальнейшее развитие цепной реакции.

Обрыв цепей и прекращение реакций (1) и (2) происходит по мере израсходования реагентов или превышения концентрационных пределов. При этом протекают реакции соударения активных частиц со стенкой емкости  $2H^* + \text{стенка} = H_2$ , или в объеме горючей смеси по реакциям:  $O^* + CO = CO_2$ ;  $O^* + H_2 = H_2O$ ;  $H^* + O_2 = HO_2$ . Образующийся при этом малоактивный радикал  $HO_2$ , достигая стенок сосуда, погибает:  $4HO_2 + \text{стенка} = 2H_2O + 3O_2$ .

### ***Кинетика и механизм горения твердого углерода (реакции 5 и 6).***

В гетерогенных реакциях взаимодействия развиваются на границе раздела фаз, и скорость суммарного процесса зависит также от стадий, связанных с поступлением реагентов к этой границе и отводом от нее продуктов реакции, то есть от диффузионных стадий.

Рассмотрим основные закономерности кинетики гетерогенных процессов на примере взаимодействия углерода кокса с кислородом воздуха, считая, что конечным продуктом реакции является  $\text{CO}_2$  (реакция 6).

Реагирование протекает на твердой поверхности, где и расходуется основное количество кислорода. Процесс горения углерода состоит из последовательных стадий:

1. *Внешней диффузии* кислорода из ядра газовой фазы к наружной поверхности твердых кусков горючего.
2. Проникновения окислительного газа в глубь кусков кокса по порам и трещинам путем, так называемой, *внутренней диффузии*.
3. *Адсорбции* кислорода на твердой поверхности (величина последней складывается из внешней поверхности кусков и внутренней поверхности пор и трещин).
4. *Химической реакции* адсорбированного кислорода с углеродом.
5. *Десорбции* продуктов реакции ( $\text{CO}_2$ ).
6. Отвода (диффузии)  $\text{CO}_2$  от реакционной поверхности в ядро газового потока.

Приведенные звенья можно разбить на две группы: *адсорбционно-химические* (3, 4 и 5) и *диффузионные* (1, 2 и 6). Эти два типа процессов обязательны для любой гетерогенной реакции.

Таким образом, скорость горения определяется скоростными возможностями диффузионных и кинетических стадий, одно из которых в конкретных условиях является лимитирующим.

Если процесс находится в *кинетической области*, то наиболее эффективными мерами интенсификации являются: повышение температуры и увеличение размеров реакционной поверхности путем измельчения вещества и повышения пористости твердых тел.

Если процесс лимитируется *внешней диффузией*, т.е. диффузией в пределах газообразной фазы, то необходимо в первую очередь увеличивать интенсивность и скорость потока газа и повышать степень турбулентности потока.

Если контролирующей стадией является *внутренняя диффузия* в твердом теле, то интенсификация достигается уменьшением размера кусков и увеличением относительного объема пор.

В реальных условиях металлургических процессов скорость горения углерода *определяются интенсивностью подвода кислорода, то есть находится в диффузионной области реагирования и определяется внешней диффузией*. Так, для условий доменной плавки, где углерод кокса сгорает в фурменных очагах, скорость горения и производительность печи определяются количеством дутья, вводимого в горн в единицу времени.

***Реакция газификации углерода (4)***, как и горения углерода, также относится к гетерогенным и протекает через последовательные стадии: диффузии, адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности углерода, химического взаимодействия с образованием адсорбированных молекул  $\text{CO}$  и их последующая десорбция. Как показали исследования, газификация углерода начинается при температурах выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и заметно ускоряется с увеличением температуры и при наличии катализаторов (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, железа, марганца, никеля и др.), ослабляющих связи между атомами углерода, облегчая процессы адсорбции  $\text{CO}_2$  и десорбции  $\text{CO}$ .

Лимитирующим звеном всего процесса является адсорбция  $\text{CO}_2$  и десорбция  $\text{CO}$  с поверхности кусков углерода.

Обратный процесс – распад  $\text{CO}$  происходит с заметной скоростью при 300-600 °С лишь в присутствии твердых катализаторов, лучшим из которых является металлическое железо, особенно свежеевосстановленное. Это связано с механизмом реакции, согласно которому молекулы  $\text{CO}$  адсорбируются на поверхности катализатора ( $\text{Fe} \cdot \text{CO}_{\text{адс}}$ ) и разрушаются с выделением сажистого углерода и молекулы  $\text{CO}_2$  по реакции  $\text{Fe} \cdot \text{CO} + \text{CO} = \text{Fe} \cdot \text{C}_{\text{адс}} + \text{CO}_{2\text{р}}$ .

Процесс распада  $\text{CO}$  имеет большое значение в доменной плавке. Сажистый углерод выделяется в порах железных руд, агломератов и окатышей, способствует их расстрескиванию и увеличивает реакционную поверхность, что ускоряет процесс их восстановления.

С другой стороны, этот процесс является причиной разрушения кладки доменной печи. Имеющиеся в составе шамотного кирпича оксиды железа восстанавливаются доменным газом. В порах шамотного кирпича образуется железо, являющееся катализатором для распада  $\text{CO}$ . В результате распада  $\text{CO}$  в порах откладывается сажа, вызывающая объемные напряжения в кладке, приводящие к ее разрушению.

### 1.6 Контрольные вопросы для самопроверки

1. Что понимается под горением топлива? Какие основные реакции горения топлива характерны для металлургических процессов?
2. Как рассчитать равновесное давление кислорода в газовых смесях  $\text{CO} - \text{CO}_2$  и  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при высоких температурах?
3. Дайте термодинамическую оценку реакциям горения.
4. Как влияет температура на окислительные свойства газовой смеси  $\text{CO} - \text{CO}_2$  с постоянным отношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ?
5. Как влияет давление на равновесие реакций взаимодействия углерода с кислородом и  $\text{CO}_2$ ?
6. Дайте оценку химического сродства  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  к кислороду при температурах металлургических процессов
7. Уравнение изотермы Вант-Гоффа и его использование для определения направления протекания реакций.
8. Как изменяется химическое сродство  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  с температурой?
9. Проиллюстрируйте применение закона Гесса на примере реакций водяного газа, Белла-Будуара, горения углерода.
10. Как влияет давление на равновесие реакций горения сродство  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ?
11. Как изменится равновесное давление кислорода в газовой смеси  $\text{CO} - \text{CO}_2$  при повышении температуры и увеличении содержания  $\text{CO}_2$  в составе смеси?
12. Чем оцениваются окислительные свойства газовой фазы?
13. Как влияет температура на окислительные свойства газовой смеси  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  с постоянным отношением  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ?
14. Как производится расчет равновесного состава сложной газовой смеси, в состав которой входят  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ?
15. Как производится расчет парциального давления кислорода сложной газовой смеси, в состав которой входят  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ?
16. Как влияет температура на равновесие реакции Белла-Будуара? Какие температурные области протекания этой реакции можно выделить?

17. Как рассчитывается состав газовой смеси  $\text{CO} - \text{CO}_2$ , находящейся в равновесии с твердым углеродом?
18. Раскройте термин «температура воспламенения» газовой смеси
19. В чем проявляется сущность цепного механизма реакции горения?
20. Как рассчитать состав газовой смеси  $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{N}_2$ , находящейся в равновесии с твердым углеродом?
21. Укажите последовательность развития цепной реакции горения водорода и монооксида углерода.
22. Кинетические особенности и механизм горения твердого углерода.

## 2 Карбонаты и оксиды – образование и термическая диссоциация

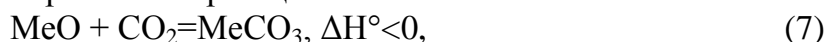
### 2.1 Образование и термическая диссоциация карбонатов

Карбонаты кальция, магния и железа повсеместно встречаются в металлургии. Наиболее распространенными из них являются:

- карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), составляющий основу известняка, который является основным флюсом в металлургии, а также применяется в качестве сырья для производства извести;
- карбонат магния ( $\text{MgCO}_3$ ) в виде магнезита или доломита ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) в обожженном виде применяется в качестве сырья для производства основных огнеупоров, а также для в качестве флюса для наведения шлака в сталеплавильных процессах;
- карбонат железа ( $\text{FeCO}_3$ ) является основным компонентом сидеритовых железных руд.

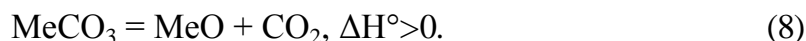
*Термодинамические характеристики*

Карбонаты образуются по экзотермической реакции типа



где MeO - оксид двухвалентного металла.

Обратный процесс идет с поглощением тепла и называется *термической диссоциацией карбоната*



В соответствии с принципом Ле Шателье протеканию реакции (8) в направлении термической диссоциации способствуют высокая температура и низкое парциальное давление в газовой фазе.

Рассмотрим основные реакции диссоциации карбонатов:



Константа равновесия реакции диссоциации карбоната равна:

$$K_8 = \frac{a_{\text{MeO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MeCO}_3}},$$

где  $a_{\text{MeCO}_3}$ ,  $a_{\text{MeO}}$  – активности карбоната и оксида металла;

$p_{\text{CO}_2}$  – парциальное давление диоксида углерода.

Если оксид металла и карбонат находятся в виде твердых или жидких чистых веществ, то активности их равны 1. Тогда константа равновесия равна  $K_8 = p_{\text{CO}_2}$ .

Равновесное парциальное давление диоксида углерода в реакции диссоциации карбоната называется *упругостью диссоциации карбоната*, которая является мерой сравнительной прочности карбоната. Чем меньше величина  $p_{\text{CO}_2}$ , тем более прочен карбонат, и наоборот. Поскольку реакции диссоциации карбонатов эндотермичны, то с ростом температуры константа равновесия и  $p_{\text{CO}_2}$  растет, т.е. прочность карбонатов с нагревом уменьшается.

Для определения возможного направления протекания реакции диссоциации (8) в зависимости от внешних условий используют уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T = R \cdot T \cdot (\ln P_f - \ln K_p) = R \cdot T \cdot (\ln p_{\text{CO}_2(\text{ф})} - \ln p_{\text{CO}_2(\text{р})}),$$

где  $p_{\text{CO}_2(\text{ф})}$  – фактическое парциальное давление диоксида углерода в атмосфере системы, а  $p_{\text{CO}_2(\text{р})}$  - упругость диссоциации карбоната.

Таким образом, численное значение изменения энергии Гиббса реакции (8) при заданной температуре определяется соотношением между упругостью диссоциации кар-

боната и фактической величиной парциального давления в газовой фазе. Первая из этих величин отражает свойства карбоната и зависит только от температуры, вторая не зависит от температуры и является характеристикой среды, в которой находится карбонат. Направление процесса будет зависеть от соотношения между этими величинами.

Если  $P_{CO_2(ф)} > P_{CO_2(р)}$ , т.е. давление  $CO_2$  в системе выше равновесного, то  $\Delta G > 0$  и реакция может идти только в обратном направлении – в сторону образования карбоната.

Если  $P_{CO_2(ф)} < P_{CO_2(р)}$ , т.е. фактическое давление  $CO_2$  в системе меньше равновесного, то  $\Delta G < 0$  и реакция должна идти в сторону разложения карбоната – в прямом направлении.

Температуру, при которой выполняется равенство  $P_{CO_2(ф)} = P_{CO_2(р)}$  называют *температурой разложения карбоната*. При всех температурах выше этой температуры происходит разложение карбонатов, а при более низких при текущем фактическом давлении  $CO_2$  – образование карбоната.

Температуру, при которой упругость диссоциации карбоната становится равной общему давлению газа, называют *температурой химического кипения*. При достижении этой температуры наступает интенсивное разложение карбоната. Для  $CaCO_3$  температура химического кипения на воздухе при общем давлении 101,3 кПа равна 1183 К или 910 °С. Температура химического кипения  $MgCO_3$  при атмосферном давлении составит – 650 °С, а для  $FeCO_3$  – 490 °С

Таким образом, прочность наиболее важных карбонатов падает в следующей последовательности:  $CaCO_3$  -  $MgCO_3$  -  $FeCO_3$ .

### **Примеры решения задач.**

**Задача 2.1.** Определить температуру, при которой упругость диссоциации карбонатов кальция и магния будет равна  $1,3 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.** Константа равновесия реакции образования карбоната (7)  $CO_2 + MeO = MeCO_3$  равна:

$$K_7 = \frac{a_{MeCO_3}}{a_{MeO} \cdot P_{CO_2}}$$

Если оксид металла и карбонат находятся в виде твердых или жидких чистых веществ, то активности их равны 1. Тогда константа равновесия равна  $K_7 = 1/P_{CO_2}$ .

Константа равновесия связана с температурой уравнением изотермы Вант-Гоффа:  $\Delta G^0 = -2,3 \cdot RT \cdot \lg K_7$ . Поскольку  $K_7 = 1/P_{CO_2}$ , то

$$\lg K_7 = -\lg P_{CO_2} = -\frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot RT}$$

Зависимость упругости диссоциации от температуры для карбонатов  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  находим из уравнений температурной зависимости  $\Delta G^0$  для реакций образования  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  (Приложение Б)



Тогда зависимости упругости диссоциации от температуры для карбонатов  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  будут иметь вид

$$\lg P_{CO_2} \overset{CaCO_3}{=} = -\frac{8905}{T} + 7,53;$$

$$\lg P_{CO_2} \overset{MgCO_3}{=} = -\frac{5786}{T} + 6,27.$$



Подставляя в полученные выражения вместо  $P_{\text{CO}_2}$  значение давления  $1,3 \cdot 10^5$  Па (в долях от стандартного давления), получаем, что для  $\text{CaCO}_3$  указанное давление достигается при температуре 1200К, а для  $\text{MgCO}_3$  – при температуре 940К.

**Задача 2.2.** Определить температуру начала разложения и температуру химического кипения карбоната кальция в атмосфере, содержащей 12 %  $\text{CO}_2$ , если общее давление в газовой фазе  $P_{\text{общ}} = 1,1 \cdot 10^5$  Па.

*Решение.* Рассмотрим равновесие реакции диссоциации карбоната кальция (8)  $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$ . В соответствии с ранее установленными закономерностями ее протекания, начало разложения карбоната определяется температурой, при которой значение упругости диссоциации  $P_{\text{CO}_2(\text{p})}$  достигает величины парциального давления  $\text{CO}_2$  в окружающей среде  $p_{\text{CO}_2(\text{ф})}$ :

$$P_{\text{CO}_2(\text{p})} = P_{\text{CO}_2(\text{ф})}.$$

Температуру, при которой данное условие будет соблюдаться, можно найти из зависимости упругости диссоциации карбоната кальция от температуры (задача 2.1):

$$\lg P_{\text{CO}_2} \cdot e_{\text{CaCO}_3} = -\frac{8905}{T} + 7,53.$$

Для заданного содержания  $\text{CO}_2$  в газовой фазе и общего давления  $P_{\text{общ}} = 1,1 \cdot 10^5$  Па парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\% \text{CO}_2}{100} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{12}{100} \cdot 1,1 \cdot 10^5 = 0,132 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Такое значение равновесного давления  $\text{CO}_2$  в реакции диссоциации карбоната кальция достигается при температуре

$$T = \frac{-8905}{\lg(0,132 \cdot 10^4 / 10^5) - 7,53} = 1059 \text{ К}.$$

Температура, при которой упругость диссоциации карбоната становится равной общему давлению в системе, называется *температурой химического кипения*. Это условие выполняется при температуре

$$T = \frac{-8905}{\lg(1,1 \cdot 10^5 / 10^5) - 7,53} = 1189 \text{ К}.$$

**Задача 2.3.** Карбонат кальция нагревают до температуры 1350 °С в газовой фазе, содержащей 20%  $\text{CO}_2$ . Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?  $P_{\text{общ}} = 2 \cdot 10^5$  Па.

*Решение.* Реакция диссоциации карбоната возможна при условии, что значение упругости диссоциации карбоната  $P_{\text{CO}_2(\text{p})}$  будет больше, чем парциальное давление  $\text{CO}_2$  в окружающей среде  $p_{\text{CO}_2(\text{ф})}$ :

$$P_{\text{CO}_2(\text{p})} > P_{\text{CO}_2(\text{ф})}$$

Значение упругости диссоциации карбоната кальция при температуре 1350 °С находим из уравнения:

$$\lg P_{\text{CO}_2} \cdot e_{\text{CaCO}_3} = -\frac{8905}{T} + 7,53 = -\frac{8905}{1623} + 7,53 = 2,04 \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = 110,5 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Для заданного содержания  $\text{CO}_2$  в газовой фазе и общего давления  $P_{\text{общ}} = 1,1 \cdot 10^5$  Па парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{\% \text{CO}_2}{100} \cdot p_{\text{общ}} = \frac{20}{100} \cdot 2 \cdot 10^5 = 0,4 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Поскольку условие  $p_{\text{CO}_2(\text{p})} > p_{\text{CO}_2(\text{ф})}$  выполняется, то в указанных условиях будет происходить диссоциация карбоната кальция.

### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 2.4.** Определить температуру начала диссоциации и химического кипения  $\text{CaCO}_3$  при атмосферном давлении и содержании  $\text{CO}_2$  в воздухе, равном 0,03%.

**Задача 2.5.** Определить температуру начала диссоциации и химического кипения  $\text{MgCO}_3$  при атмосферном давлении и содержании  $\text{CO}_2$  в воздухе, равном 0,05%.

**Задача 2.6.** Определить температуру начала диссоциации и химического кипения  $\text{FeCO}_3$  при атмосферном давлении и содержании  $\text{CO}_2$  в воздухе, равном 0,04%.

**Задача 2.7.** Карбонат кальция нагревают до температуры 1350 °С в газовой фазе, содержащей 20%  $\text{CO}_2$  при давлении  $p_{\text{общ}} = 2 \cdot 10^5$  Па. Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?

**Задача 2.8.** Карбонат магния нагревают до температуры 1050 °С в газовой фазе, содержащей 15%  $\text{CO}_2$  при давлении  $p_{\text{общ}} = 2,5 \cdot 10^5$  Па. Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?

**Задача 2.9.** Карбонат железа нагревают до температуры 900 °С в газовой фазе, содержащей 20%  $\text{CO}_2$  при давлении  $p_{\text{общ}} = 2 \cdot 10^5$  Па. Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?

## **2.2 Образование и термическая диссоциация оксидов**

Наиболее важные процессы в металлургии связаны с реакциями восстановления оксидов или окисления металлов с образованием оксидов. Термодинамические характеристики этих процессов определяют возможность их осуществления и степень полноты протекания.

В общем виде реакции образования и диссоциации оксида для двухвалентного металла имеют вид



Константа равновесия реакции диссоциации  $K_{10} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Me}}^2}{a_{\text{MeO}}^2}$ .

Когда твердые или жидкие фазы не образуют между собой растворов и не растворены в других веществах, например, в шлаке или в металле, т.е. находятся в чистом виде, то их активности  $a_{\text{Me}}$  и  $a_{\text{MeO}}$  равны 1, а  $K_{10} = p_{\text{O}_2}$ .

Равновесное парциальное давление кислорода в реакции диссоциации оксида называется *упругостью диссоциации*, которая зависит только от температуры и характеризует прочность оксида. Чем меньше величина упругости диссоциации, тем прочнее данный оксид. Поскольку реакции диссоциации эндотермичны, то с повышением температуры упругость диссоциации оксидов увеличивается, а их прочность соответственно уменьшается.

Направление процесса, т.е. осуществление реакции диссоциации или образования оксида, зависит от соотношения равновесного значения  $p_{\text{O}_2}$  и фактического парциального давления кислорода в газовой фазе. В соответствии с уравнением изотермы Вант-Гоффа для реакции диссоциации (10)

$$\Delta G_T = R \cdot T \cdot (\ln \Pi_{\text{ф}} - \ln K_p) = R \cdot T \cdot (\ln P_{\text{O}_2(\text{ф})} - \ln P_{\text{O}_2(\text{р})}),$$

где  $P_{\text{O}_2(\text{ф})}$  – фактическое парциальное давление кислорода в атмосфере системы, а  $P_{\text{O}_2(\text{р})}$  – упругость диссоциации оксида.

Если  $P_{\text{O}_2(\text{ф})} > P_{\text{O}_2(\text{р})}$ , то  $\Delta G > 0$  и реакция диссоциации протекает в обратном направлении, то есть происходит образование оксида.

Если  $P_{\text{O}_2(\text{ф})} < P_{\text{O}_2(\text{р})}$ ,  $\Delta G < 0$  – происходит диссоциация оксида.

Температуру, при которой выполняется равенство  $P_{\text{O}_2(\text{ф})} = P_{\text{O}_2(\text{р})}$  называют *температурой начала разложения оксида*.

В атмосферных условиях для подавляющего большинства металлов (за исключением благородных) выполняется условие  $P_{\text{O}_2(\text{ф})} > P_{\text{O}_2(\text{р})}$ , поэтому в земной коре они присутствуют в окисленном состоянии. Это значит, что *указанные элементы термодинамически неустойчивы в атмосфере, содержащей любые ощутимо малые концентрации кислорода, и при благоприятных кинетических условиях должны нацело превращаться в оксиды*.

При температурах металлургических процессов (500-2500 К) термическая диссоциация возможна только для некоторых высших оксидов металлов, которые имеют несколько оксидных форм.

Так, например, упругость диссоциации гематита по реакции  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  становится равной парциальному давлению кислорода в земной атмосфере (21,3 кПа) при температуре 1424 °С. Для реакции  $6\text{Mn}_2\text{O}_3 = 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  температура начала диссоциации равна 940 °С, а для реакции  $4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  температура равна 460 °С. Термическая диссоциация указанных оксидов протекает в агломерационном процессе.

### **Примеры решения задач.**

**Задача 2.10.** Каким должно быть отношение  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  в газовой фазе, чтобы не происходило окисление хрома при температуре 1600 К?

**Решение.** Окисление не произойдет в случае, если значение упругости диссоциации оксида хрома будет больше (или равно), чем парциальное давление  $\text{O}_2$  в окружающей среде:  $P_{\text{O}_2(\text{р})} \geq P_{\text{O}_2(\text{ф})}$ .

При температуре 1600 К хром находится в твердом состоянии и может окисляться по реакции  $2\text{Cr}_T + 3/2 \text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$  (Приложение Б). Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса для этой реакции от температуры при участии 1 моля кислорода имеет вид:

$$\Delta G^\circ = 2/3 \cdot (-1110884 + 247,48 \cdot T) = -740589 + 165 \cdot T,$$

а сама реакция запишется в виде:  $4/3\text{Cr}_T + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Константа равновесия для рассматриваемой реакции при условии, что хром и его оксид находятся в виде твердых чистых веществ, равна  $K_p = 1/P_{\text{O}_2(\text{р})}$ .

Константа равновесия связана с температурой уравнением изотермы Вант-Гоффа:  $\Delta G^0 = -2,3RT \cdot \lg K_p$ . Поскольку  $K_p = 1/P_{\text{O}_2}$ , то

$$\lg K_p = -\lg P_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot R \cdot T}.$$

Из этого выражения получаем зависимости упругости диссоциации от температуры для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

$$\lg P_{\text{O}_2} \text{ Cr}_2\text{O}_3 = -\frac{38747,94}{T} + 8,63.$$

Тогда при температуре 1600 К упругость диссоциации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  будет равна  $P_{\text{O}_2(\text{р})} = 2,59 \cdot 10^{-11}$  Па.

Фактическое давление кислорода в газовой фазе устанавливается в результате протекания реакции горения водорода (2)  $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ , константа равновесия которой

$$K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

Тогда отношение  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  в газовой фазе при котором выполняется условие безокислительного нагрева  $P_{\text{O}_2(\text{p})} \geq P_{\text{O}_2(\text{ф})}$ , можно определить из выражения

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \geq \sqrt{\frac{1}{K_2 \cdot (P_{\text{O}_2})_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}}$$

Для его определения необходимо найти величину константы равновесия реакции горения водорода  $K_2$ . Величина стандартного химического средства для этой реакции как функция температуры выражается уравнением:  $\Delta G_2^0 = -492230 + 108,24 \cdot T$ , Дж (Приложение Б). Тогда при температуре 1600 К  $\Delta G_2^0 = -319046$  Дж, а  $K_2 = 27,09 \cdot 10^9$ .

Получим 
$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \geq \sqrt{\frac{1}{27,09 \cdot 10^9 \cdot 2,59 \cdot 10^{-16}}} = 377,5.$$

**Задача 2.11.** Чистый никель нагревают до температуры 1100 °С в газовой фазе, содержащей 10 %  $\text{CO}_2$  и 5 %  $\text{CO}$ . Будет ли происходить его окисление при указанных условиях?

*Решение.* Окисление не произойдет в случае, если значение упругости диссоциации оксида никеля будет больше (или равно), чем парциальное (фактическое) давление  $\text{O}_2$  в окружающей среде:  $P_{\text{O}_2(\text{p})} \geq P_{\text{O}_2(\text{ф})}$ .

При температуре 1100 °С никель находится в твердом состоянии и может окисляться по реакции  $\text{Ni}_{\text{r}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NiO}$ . Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса для этой реакции от температуры имеет вид:  $\Delta G^0 = -234503 + 85,28 \cdot T$ , Дж (Приложение Б).

Константа равновесия рассматриваемой реакции при условии, что никель и его оксид находятся в виде твердых чистых веществ, равна  $K_p = 1/P_{\text{O}_2(\text{p})}^{1/2}$ .

Константа равновесия связана с температурой уравнением изотермы Вант-Гоффа:  $\Delta G^0 = -2,3RT \cdot \lg K_p$ . Тогда

$$\lg K_p = -0,5 \cdot \lg P_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot R \cdot T}$$

Из этого выражения получаем зависимости упругости диссоциации от температуры для  $\text{NiO}$

$$\lg P_{\text{O}_2} \text{ NiO} = -\frac{24538,6}{T} + 8,92.$$

Тогда при температуре 1100 °С упругость диссоциации  $\text{NiO}$  будет равна  $P_{\text{O}_2(\text{p})} = 1,126 \cdot 10^{-4}$  Па.

Фактическое давление кислорода в газовой фазе устанавливается в результате диссоциации  $\text{CO}_2$ , то есть протекания реакции  $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ . Для определения фактического давления кислорода в системе рассмотрим равновесие обратной реакции (1)  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ , константа равновесия для которой запишется в виде

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}, \text{ откуда } p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot K_1} = \left( \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} \right)^2 \cdot \frac{1}{K_1}.$$

Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса для этой реакции от температуры при участии 1 моля кислорода имеет вид (Приложение Б):

$$\Delta G_1^0 = -565390 + 175,17 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Тогда зависимость константы равновесия для этой реакции от температуры будет иметь вид:

$$\lg K_1 = -\frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = \frac{29516,6}{T} - 9,145.$$

Для температуры 1100 °С значения константы равновесия  $K_1 = 2,25 \cdot 10^{12}$ .

Тогда фактическое давление кислорода в газовой фазе составит

$$p_{\text{O}_2(\text{ф})} = \left( \frac{10}{5} \right)^2 \cdot \frac{1}{2,25 \cdot 10^{12}} = 4,44 \cdot 10^{-13} \text{ ед} \approx 4,44 \cdot 10^{-8} \text{ Па.}$$

Поскольку равновесное давление в газовой фазе больше фактического, то окисление не произойдет.

### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 2.12.** Чистый марганец нагревают до температуры 800 К в газовой фазе, содержащей 15%  $\text{CO}_2$ , 5%  $\text{CO}$  и 80%  $\text{N}_2$ . Будет ли происходить окисление марганца в этих условиях?

**Задача 2.13.** Чистое железо нагревают до 1000 К в газовой фазе, содержащей 20%  $\text{H}_2\text{O}$ , 10%  $\text{H}_2$  и 70%  $\text{N}_2$ . Будет ли происходить окисление железа в этих условиях?

**Задача 2.14.** Какое значение должно иметь равновесное отношение  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  для безокислительного нагрева чистого марганца в газовой фазе  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 1173 К и общем давлении  $3 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 2.15.** Какое значение должно иметь равновесное отношение  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  для безокислительного нагрева чистого железа в газовой фазе  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$  при температуре 1073 К и общем давлении  $2,5 \cdot 10^5$  Па.

**Задача 2.16.** Чистый хром выдерживают во влажном водороде при температуре 1500 К и общем давлении  $10^5$  Па. Какое может быть максимальное давление водяного пара в газовой фазе, чтобы не происходило окисление хрома при указанной температуре?

**Задача 2.17.** Через печь, в которой находится чистый никель, при температуре 1500 К пропускают смесь газов  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  при общем давлении 1 атм. Какое наибольшее содержание  $\text{CO}_2$  может быть в смеси  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$ , чтобы не происходило окисление никеля при указанной температуре?

**Задача 2.18.** Рассчитайте, какое должно быть отношение  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  в исходной смеси, чтобы образующаяся при температуре 1000 °С газовая смесь  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  была бы безокислительной по отношению к чистому марганцу.

**Задача 2.19.** Определить для температуры 1000 °С состав безокислительной по отношению к железу газовой смеси  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$ , если известно, что отношение  $P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2} = 2$ , а общее давление  $10^5$  Па.

### 2.3 Кинетические закономерности диссоциации карбонатов и оксидов

Процессы образования и диссоциации оксидов и карбонатов называют топохимическими превращениями, поскольку они протекают на поверхности твердых тел (*topos* – от гр. место) в результате чего, происходит исчезновение одних конденсированных фаз и возникновение других. Возникновение новой фазы начинается с появления в объеме старой фазы зародыша новой фазы и границы раздела, т.е. поверхности, которая отделяет образующуюся фазу от уже существующей. В дальнейшем происходит рост зародышей, объединение их в сплошной массив новой фазы, которая постепенно перестраивает старую фазу.

Обобщенный механизм диссоциации карбонатов и оксидов можно представить следующей схемой:

1. Диссоциация молекул соединения на границе раздела «твердая фаза (I) - газ» с образованием адсорбированных молекул и пересыщенного раствора новой фазы (II) в объеме старой фазы (I).
2. Появление самостоятельных зародышей фазы (II) и рост их.
3. Диффузия молекул газа из зоны образования фазы (II) и десорбция их в газовую фазу.

В процессе диссоциации соединений, скорость которого изменяется во времени (см. рис. 2.1), выделяют следующие периоды развития реакции:

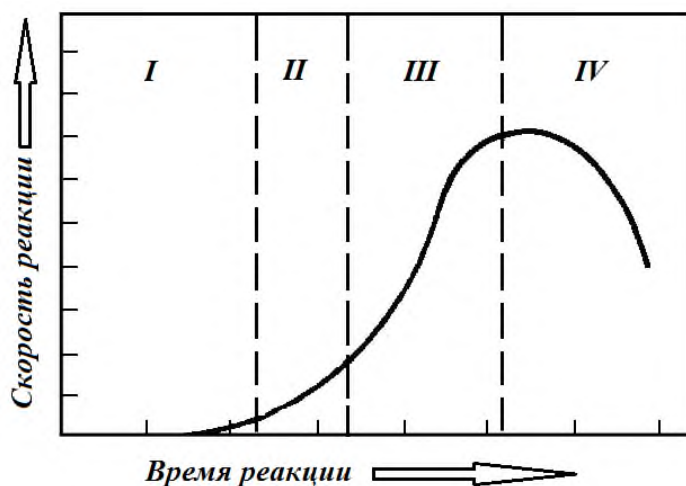


Рисунок 2.1 - Динамика скорости реакций диссоциации

*I – инкубационный период* – период, в течение которого видимого превращения не наблюдается, однако вследствие протекания реакции диссоциации (на активных центрах старой фазы) в кристаллической решетке старой фазы формируется *твердый раствор* новой фазы, который по мере повышения концентрации, становится *насыщенным*, а затем *пересыщенным*;

*II – образование зародышей* – период зарождения трехмерных кристаллов новой фазы из пересыщенного раствора, в течение которого на активных центрах старой фазы наблюдается видимое превращение, сопровождающееся выделением газообразных продуктов реакции диссоциации;

*III – автокаталитический период (период роста зародышей)*, в течение которого число и объем зародышей возрастают, а скорость процесса увеличивается вместе с суммарной величиной поверхности раздела между старой и новой фазами.

*IV – период усредненного фронта* – период убывания скорости реакции по причине уменьшения реакционной поверхности (поверхности раздела фаз) и затруднения отвода газообразных продуктов диссоциации.

Как и любая гетерогенная реакция, диссоциация может протекать в диффузионной или кинетической областях реагирования. *Кинетический режим диссоциации* осуществляется при условии, что диффузия образующегося газа и теплопередача происходят без торможения с большой скоростью. *Диффузионный режим* возникает в случае образования плотного малопористого продукта.

Фактическая скорость превращения зависит от кинетических характеристик следующих процессов:

- а) кристаллохимического превращения, то есть процесса зарождения зародыша новой фазы и его роста;
- б) внутренней и внешней диффузии;
- в) теплообмена.

При сравнительно высоких температурах сама реакция (кристаллохимическое звено) протекает достаточно быстро и может лимитировать процесс на самых начальных его этапах. После возникновения зародышей новой фазы процесс лимитируется массо-передачей и теплообменом.

Если процесс лимитируется только диффузией, то время полного разложения карбоната (или оксида) пропорционально квадрату радиуса куска. Увеличение скорости таких реакций, и в частности разложения карбонатов, требует соответствующего дробления, степень которого должна возрастать с увеличением плотности материала.

В шахтных печах (доменных печах, вагранках) применение чрезмерно измельченных твердых веществ, вызывающее резкое ухудшение газопроницаемости высокого столба материалов, недопустимо. В связи с этим в печи загружают куски карбоната размером 25-80 мм. В агломерационном процессе высота спекаемого слоя обычно не превышает 500 мм, что позволяет использовать измельченный известняк с крупностью зерен менее 3-5 мм, и в сравнении с шахтными печами значительно сократить время полного разложения карбонатов.

## 2.4 Контрольные вопросы для самопроверки

1. При каких условиях возможно интенсивное разложение карбоната?
2. Что такое упругость диссоциации карбоната и как влияет температура на величину упругости диссоциации карбоната?
3. Как рассчитать температуру начала разложения карбоната при заданном содержании  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, с которой взаимодействует карбонат?
4. Как рассчитать тепловой эффект реакции диссоциации карбоната по значениям упругости диссоциации карбоната при нескольких температурах?
5. Чем определяются температуры начала разложения и химического кипения карбонатов?
6. Чем оценивается прочность карбонатов и как влияет температура на прочность карбонатов?
7. Проиллюстрируйте применение уравнения изотермы Вант-Гоффа для определения направления протекания реакций диссоциации карбонатов и оксидов.
8. Дайте оценку сравнительной прочности карбонатов кальция, магния и железа.
9. Как влияет давление на термическую прочность карбонатов и оксидов?

10. Какие факторы влияют на равновесное давление кислорода в системе оксид металла-металл?
11. Что такое упругость диссоциации оксида и как влияет температура на величину упругости диссоциации?
12. Как производится расчет равновесного давления кислорода в системе оксид металла-металл при различных температурах?
13. При каких условиях возможна термическая диссоциация оксидов?
14. Для каких оксидов возможна термическая диссоциация в условиях металлургических процессов?
15. Как производится расчет состава газовой смеси  $H_2 - H_2O$  для безокислительного нагрева металла?
16. При каких соотношениях прочности оксида металла и окислительного потенциала газовой фазы последняя будет иметь окислительный характер по отношению к металлу, с которым данный оксид находится в состоянии равновесия?
17. Как влияет вакуум на термодинамическую прочность оксида?



### 3 Восстановление оксидов металлов

В черной металлургии большинство металлов в природном состоянии находится в виде оксидов – это оксиды железа, марганца, хрома, кремния и другие. В связи с высокой прочностью оксидов, освобождение металлов от кислорода путем термической диссоциации в большинстве случаев не осуществимо. Эти металлы в промышленных условиях получают из руд методом *восстановления*, сводящимся к химическому взаимодействию между оксидом и другим веществом – *восстановителем*, имеющим большее сродство к кислороду.

#### 3.1 Общая характеристика восстановительных процессов

В общем виде реакция между оксидом металла (MeO) и восстановителем (В) может быть описана уравнением:



Для термодинамического анализа эту реакцию можно представить в виде разности двух реакций:



Тогда, реакция (11) = (12) – (13):  $\text{MeO} + \text{B} = \text{Me} + \text{BO}$ .

Эта схема не отражает истинного механизма процесса и используется только для термодинамического анализа.

Суммирование термодинамических функций в соответствии с законом Гесса позволяет получить следующие зависимости:

$$\Delta H_{11}^{\circ} = \Delta H_{12}^{\circ} - \Delta H_{13}^{\circ}; \Delta G_{11}^{\circ} = \Delta G_{12}^{\circ} - \Delta G_{13}^{\circ}; \lg K_{11} = \lg K_{12} - \lg K_{13} = \lg K_{12}/K_{13}.$$

Поскольку константа равновесия реакций диссоциации (упрощено принимая реагирующие компоненты в конденсированном состоянии за чистые твердые вещества) прямо пропорциональна упругости диссоциации  $K = P_{\text{O}_2}^{1/2}$ , то выражение для константы равновесия реакции восстановления можно представить в виде:

$$K_{11} = \frac{K_{12}}{K_{13}} = \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2(\text{MeO})}}{P_{\text{O}_2(\text{BO})}},$$

где  $P_{\text{O}_2(\text{MeO})}$  и  $P_{\text{O}_2(\text{BO})}$  – упругости диссоциации оксида металла и оксида восстановителя.

Таким образом, константа равновесия реакции восстановления зависит от соотношения упругостей диссоциации. Чем выше упругость диссоциации оксида, т.е. чем менее он прочен, тем больше величина константы равновесия и, следовательно, тем больше равновесие сдвинуто в правую сторону – в сторону более полного восстановления оксида.

Протекание реакции восстановления металла из его оксида (11) возможно в том случае, если изменение свободной энергии этой реакции меньше нуля, т.е.  $\Delta G_{11} < 0$ . Это осуществляется тогда, когда восстановитель обладает большим сродством к кислороду, т.е.  $\Delta G_{12(\text{MeO})}^{\circ} > \Delta G_{13(\text{BO})}^{\circ}$  или  $P_{\text{O}_2(\text{BO})} < P_{\text{O}_2(\text{MeO})}$ . При этом, чем больше разность между величинами упругостей диссоциации оксида металла и оксида восстановителя, тем больше константа равновесия реакции и тем полнее должно протекать восстановление. Если восстановитель обладает меньшим сродством к кислороду, чем металл, реакция (11) будет протекать в обратном направлении. При равенстве упругостей диссоциации по реакциям (11) и (12),  $\Delta G_{11} = 0$ ,  $K_{11} = 1$  и система находится в состоянии равновесия.

Приведенные соображения позволяют придти к следующим выводам:

1. Окислительно-восстановительная реакция находится в равновесии, если при данных условиях (температуре, составе растворов или газовых смесей, степени дисперсности фаз и т.д.) вещества *Me* и *B* обладают одинаковым сродством к кислороду, т. е. упругости диссоциации их оксидов равны между собой.

2. При отсутствии равновесия эти реакции всегда протекают в направлении образования более прочного оксида.

3. В качестве восстановителя по отношению к данному оксиду может быть взят любой элемент, сродство у которого к кислороду выше, чем у рассматриваемого металла.

Так в отношении оксидов железа восстановителями могут быть C, Si, Mn, Al, Mg, Ca и другие.

В металлургии одним из наиболее распространенных и дешевых восстановителей является углерод, используемый в виде угля или кокса. Восстановительные процессы с участием углерода в качестве восстановителя называются *углетермическими* или *карботермическими*. При высоких температурах в окислительной атмосфере углерод образует два оксида CO и CO<sub>2</sub>, из которых CO, обладая повышенным сродством к кислороду, является хорошим восстановителем. Принято называть процесс с участием CO по реакции  $MeO + CO = Me + CO_2$  процессом *косвенного восстановления*, а восстановление за счет расходования твердого углерода:  $MeO + C = CO + Me$  – процессом *прямого восстановления*. В качестве восстановителей кроме C и CO могут использоваться также и газы H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.

Восстановление оксидов с помощью металлов называют *металлотермическим* восстановлением. Если в качестве восстановителя используют кремний, то процесс называют *силикотермическим*, если алюминий – *алюмотермическим*.

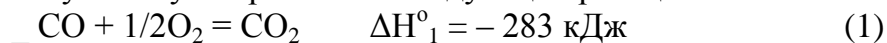
### 3.2 Восстановление оксидов газами

При восстановлении твердых оксидов обычно используют газообразные реагенты, которые легко проникают в поры и обеспечивают взаимодействие на наружной и внутренней поверхности кусков. В качестве газообразных восстановителей используют CO или H<sub>2</sub>. Эти восстановительные газы получают окислением углерода при повышенных температурах (CO) или путем конверсии природного газа (CO и H<sub>2</sub>). Так, в доменной плавке более 70% железа восстанавливается косвенным путем, то есть за счет газообразных восстановителей.

#### *Восстановление монооксидом углерода*



Эта реакция может быть получена суммированием следующих реакций:



Константа равновесия реакции (14) при активностях Me и MeO, равных единице, равна

$$K_{14} = \frac{K_1}{K_9} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{(\%CO_2)}{(\%CO)}.$$

Тепловой эффект реакции (14) зависит от теплового эффекта образования оксида металла, поскольку

$$\Delta H^{\circ}_{14} = \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_9 = - 282695 - \Delta H^{\circ}_9, \text{ Дж.}$$

Если реакция экзотермическая, то с повышением температуры равновесие реакции смещается в обратном направлении и  $K_{14}$  убывает, и наоборот. Направление процесса в заданных условиях определяется по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{14} = RT \left( \ln \frac{\%CO_{2(ф)}}{\%CO_{(ф)}} - \ln \frac{\%CO_{2(p)}}{\%CO_{(p)}} \right).$$

Таким образом, восстановление возможно при условии выполнения условия  $(\%CO_2)_ф/(\%CO)_ф < K_{14}$ , когда  $\Delta G_{14} < 0$ . Это условие соблюдается, когда фактическое содержание CO в газовой фазе превышает равновесное содержание CO по реакции (14), то есть когда термодинамическая прочность  $CO_2$  выше прочности MeO. В противном случае, восстановление оксида протекать не будет.

С повышением прочности оксида константа равновесия реакции восстановления при данной температуре уменьшается, и условия для восстановления усложняются: требуется большая концентрация восстановителя.

В термодинамическом анализе восстановительных процессов применяется классификация оксидов по их восстановимости в сравнении с монооксидом железа. Согласно этой классификации, предложенной Байковым А.А., оксиды подразделяют на 3 группы:

1. *Легковосстановимые*, прочность которых меньше чем у FeO:  $Cu_2O$ , NiO, CoO,  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  и др. Реакции восстановления оксидов этой группы являются экзотермическими и практически необратимыми ( $K_{14} \gg 1$ ), а состав равновесной газовой фазы приближается к 100 %  $CO_2$  (NiO на рис. 3.1).

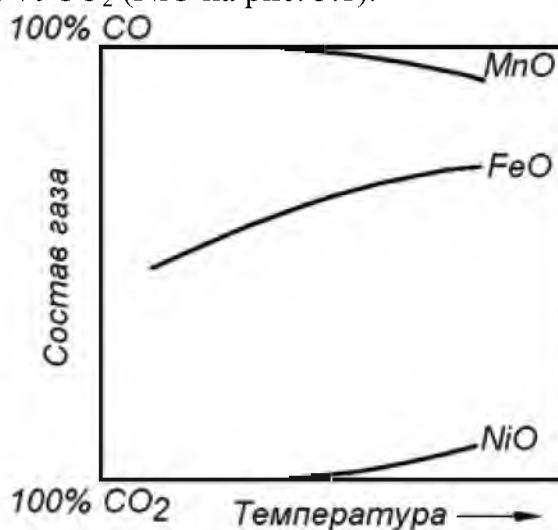
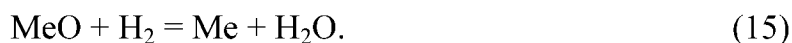


Рисунок 3.1 - Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры для реакций восстановления оксидов различной прочности монооксидом углерода

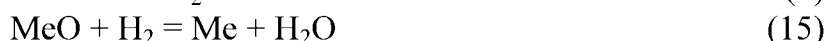
2. *Равнопрочные* с FeO:  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $WO_2$ ,  $MoO_2$  и др. Реакции восстановления оксидов этой группы имеют незначительный тепловой эффект и являются обратимыми ( $K_{14} \approx 1$ ), а в составе равновесной газовой фазы присутствуют CO и  $CO_2$  в соизмеримых количествах (FeO на рис. 3.1).

3. *Трудновосстановимые*, прочность которых выше, чем у FeO: MnO,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , CaO и др. Реакции восстановления оксидов этой группы являются эндотермическими и практически необратимыми ( $K_{14} \ll 1$ ), а состав равновесной газовой фазы приближается к 100 % CO (MnO на рис. 3.1).

### Восстановление водородом



Эта реакция может быть получена суммированием реакций:



и константа равновесия реакции (15) равна:

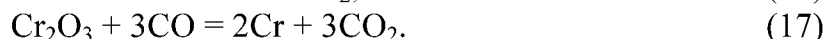
$$K_{15} = \frac{K_2}{K_9} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})}{(\% \text{H}_2)}.$$

Сравнивая реакцию восстановления CO (14) с реакцией восстановления водородом (15), необходимо отметить, что поскольку сродство CO и H<sub>2</sub> к кислороду одинаково при 1083 К (810 °С), то и восстановительная способность этих газов при этой температуре одинакова. При температурах ниже 810 °С более сильным восстановителем является CO, так как он обладает более высоким сродством к кислороду, а при более высоких температурах лучшим восстановителем является водород.

### Примеры решения задач.

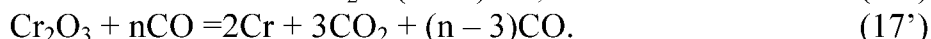
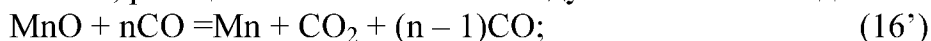
**Задача 3.1.** Определить минимальный расход восстановителя CO (n, моль), необходимый для полного восстановления 1 моля оксидов MnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температуре 1000 К.

*Решение.* Реакции восстановления MnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принято записать в виде



Однако, в результате протекания реакции в системе будет накапливаться CO<sub>2</sub>, а количество CO уменьшаться. Процесс прекратится тогда, когда газовая смесь достигнет равновесного состава, поэтому для полного восстановления оксидов исходная газовая смесь должна обладать таким избытком восстановителя, при котором образующаяся смесь газов (CO и CO<sub>2</sub>) не будет окислительной по отношению к рассматриваемому оксиду.

Исходя из вышеизложенного, реакции восстановления следует записать в виде:



Таким образом, по реакции (16) на восстановление 1 моля MnO расходуется 1 моль CO, но фактически (по реакции 16') необходимо иметь в системе n > 1 молей для нейтрализации образующейся CO<sub>2</sub>. Величина избыточного количества n CO будет минимальной в том случае, если конечная газовая смесь из 1 моля CO<sub>2</sub> и (n-1) молей CO будет равновесной, т.е. когда

$$K_{16} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}}} = \frac{1}{n-1}, \text{ откуда } n_{\text{min}}^{\text{MnO}} = 1 + \frac{1}{K_{16}}.$$

Аналогично для реакции восстановления хрома (17'), величина избыточного количества n CO будет минимальной в том случае, если конечная смесь из 3 молей CO<sub>2</sub> и (n-3) молей CO будет равновесной, т.е. когда

$$K_{17} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}}} = \frac{3}{n-3}, \text{ откуда } n_{\text{min}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 3 + \frac{3}{K_{17}}.$$

Величины констант равновесия реакций (16) и (17) можно найти по уравнению изотермы реакции Вант-Гоффа  $\Delta G^0 = -2,3RT \cdot \lg K_p$ . Откуда  $\lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot R \cdot T}$ .

Зависимость  $\Delta G^\circ$  от температуры для реакций (16) и (17) можно определить рассмотрев эти реакции как алгебраическую сумму реакций окисления металла и горения CO до CO<sub>2</sub>. В этом случае, используя термодинамические характеристики реакций из приложения Б, получим:

$$\Delta G_{16}^\circ = 102491 + 13,855 \cdot T, \text{ Дж};$$

$$\Delta G_{17}^\circ = 262799 + 15,275 \cdot T, \text{ Дж}.$$

Тогда при температуре 1000 К значения констант равновесия реакций (16) и (17) равны  $K_{16} = 8,18 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{17} = 2,83 \cdot 10^{-15}$ .

Тогда минимальный расход восстановителя составит

$$n_{\min}^{\text{MnO}} = 1,22 \cdot 10^6; \quad n_{\min}^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1,06 \cdot 10^{15} \text{ моль}.$$

Если исходное количество молей CO будет меньше  $n_{\min}$ , то произойдет частичное восстановление.

Для легковосстановимых оксидов  $K \gg 1$  и  $n_{\min} \approx 1$ , то есть минимальный расход восстановителя близок к стехиометрической величине.

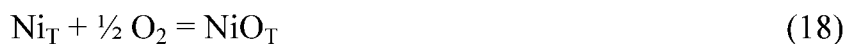
В случае обратимой реакции ( $K \approx 1$ )  $n_{\min} > 1$ . Так, для восстановления 1 моля FeO при 1000 К  $n_{\min} = 2,6$ .

Для трудновосстановимых оксидов (MnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), когда  $K \ll 1$ , потребный расход газа значительно превышает единицу, что видно из полученных данных.

Полученные выводы справедливы и при использовании в качестве восстановителя водорода.

**Задача 3.2.** Для реакции восстановления оксида никеля водородом  $\text{NiO}_T + \text{H}_2 = \text{Ni}_T + \text{H}_2\text{O}$  определить значения константы равновесия для температуры 800 К и равновесное содержание водорода в газовой смеси H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

*Решение.* Реакция восстановления NiO водородом может быть получена комбинацией двух реакций:



Тогда для реакции (19) можно записать  $\Delta G^\circ_{19} = \frac{1}{2} \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_{18}$ .

Из Приложения Б находим:  $\Delta G^\circ_{18} = -237224 + 85,62 \cdot T$ ;  $\Delta G^\circ_2 = -492230 + 108,24 \cdot T$ .

Определяем зависимость  $\Delta G^\circ_{19}$  от температуры:  $\Delta G^\circ_{19} = -8891 - 31,5 \cdot T$ .

При 800 К получим  $\Delta G^\circ_{19} = -34091$  Дж.

Находим значение константы равновесия для реакции восстановления никеля водородом:

$$\lg K_{19} = -\frac{\Delta G^\circ_{19}}{2,3RT} = -\frac{-34091}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 800} = 2,2247 \Rightarrow K_{19} = 167,8.$$

Производим расчет состава равновесной газовой смеси H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. Константу равновесия для рассматриваемой реакции можно записать в виде:

$$K_{19} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})}{(\% \text{H}_2)}.$$

Обозначим  $(\% \text{H}_2) = X$ . Тогда  $(\% \text{H}_2\text{O}) = 100 - X$ . Подставляя эти обозначения в выражение для  $K_{19}$ , получим:

$$K_{19} = \frac{100 - X}{X} = \frac{100}{X} - 1 \Rightarrow X = \frac{100}{K_{19} + 1} = \frac{100}{167,8 + 1} = 0,59.$$

Следовательно, равновесный состав газовой смеси  $H_2 - H_2O$  будет  $H_2=0,59\%$ ;  $H_2O=99,41\%$ . Таким образом, для легковосстановимого оксида  $NiO$  достаточно иметь в газовой смеси менее  $1\%$  водорода, чтобы обеспечить развитие реакции восстановления.

### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 3.3.** Рассчитайте равновесное отношение  $(\%CO)/(\%CO_2)$  при температуре  $1400\text{ K}$  и давлении  $10^5\text{ Па}$  для реакции восстановления марганца  $MnO_T + CO = Mn_T + CO_2$ .

**Задача 3.4.** Рассчитайте равновесное отношение  $(\%H_2)/(\%H_2O)$  при температуре  $1700\text{ K}$  и давлении  $2 \cdot 10^5\text{ Па}$  для реакции восстановления хрома  $SiO_{2(T)} + H_2 = Si_{(T)} + H_2O$ .

**Задача 3.5.** Определите значение температуры, при которой реакция  $Cr_2O_{3(T)} + 3CO = 2Cr_{(T)} + 3CO_2$  будет находиться в равновесии при условии, что в газовой смеси  $H_2-H_2O$ , отношение  $(H_2/H_2O) = 10^{16}$ .

**Задача 3.6.** Для реакции восстановления оксида хрома водородом  $Cr_2O_{3(T)} + H_2 = 2Cr_{(T)} + 3H_2O$  определить значение константы равновесия для температуры  $1600\text{ K}$  и равновесное содержание водорода в газовой смеси  $H_2-H_2O$ .

**Задача 3.7.** Определить минимальный расход восстановителя  $CO$  (моль), необходимый для полного восстановления  $1$  моля оксида ( $NiO$ ), при температуре  $800\text{ K}$ .

**Задача 3.8.** Определить минимальный расход восстановителя  $CO$  (моль), необходимый для полного восстановления  $1$  моля оксида ( $FeO_T$ ), при температуре  $1000\text{ K}$ .

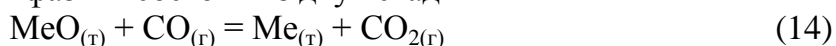
**Задача 3.9.** Для реакции косвенного восстановления оксида  $NiO_{(T)}$  восстановителем  $CO$  определить равновесное содержание восстановителя при температуре  $700\text{ K}$ .

**Задача 3.10.** Для реакции косвенного восстановления оксида  $SiO_{2(T)}$  восстановителем  $CO$  определить равновесное содержание восстановителя при температуре  $1600\text{ K}$ .

**Задача 3.11.** Для реакции косвенного восстановления оксида  $FeO_{(T)}$  восстановителем  $CO$  определить равновесное содержание восстановителя при температуре  $1000\text{ K}$ .

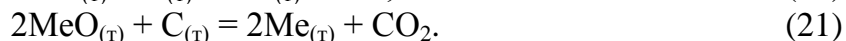
### **3.3 Восстановление оксидов твердым углеродом**

В металлургии восстановление, протекающее за счет расходования твердого углерода, принято называть *прямым восстановлением*. Непосредственное взаимодействие углерода с твердыми оксидами ограничено в связи с ограниченной контактной поверхностью между кусковыми материалами. Поэтому прямое восстановление протекает преимущественно с участием газовой фазы и состоит из двух стадий



т.е. из косвенного восстановления и реакции взаимодействия  $CO_2$  с углеродом. За счет последней из газовой фазы непрерывно отводится  $CO_2$ , образующаяся при восстановлении, и регенерируется  $CO$ , которая снова взаимодействует с твердым оксидом.

Складывая в одном случае превращение (4) и (14), а во втором – с удвоенным (14), получим две суммарные реакции прямого восстановления



В области высоких температур (более  $950-1000\text{ }^\circ\text{C}$ )  $CO_2$  в присутствии углерода практически нацело переходит в  $CO$  ( $K_4 \gg 1$ ), а с уменьшением температуры устойчивость углерода в присутствии  $CO_2$  значительно возрастает и реакция (21) теряет смысл. Поэтому в дальнейшем будем проводить анализ только реакции (20).

Для условий восстановления твердых чистых оксидов твердым углеродом, можно считать, что активности  $\text{MeO}$ ,  $\text{Me}$  и  $\text{C}$  равны 1, тогда константа равновесия реакции (20) равна  $K_{20} = P_{\text{CO}}$ .

Тепловой эффект реакции прямого восстановления по закону Гесса

$$\Delta H_{20}^{\circ} = \Delta H_{14}^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} = \Delta H_{14}^{\circ} + 172 \text{ кДж.}$$

В связи со значительным поглощением тепла по реакции (4) большинство реакций прямого восстановления протекает с поглощением тепла, то есть являются эндотермическими. Поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, повышение температуры смещает равновесие реакций прямого восстановления (20) в прямом направлении. С повышением же давления в системе, равновесие реакции (20) смещается в обратном направлении, что связано с изменением объема взаимодействующих веществ.

Термодинамические условия прямого восстановления удобно анализировать при рассмотрении температурных зависимостей равновесных составов газовых фаз по реакциям (4) и (14) (см. рис. 3.2). Пересечение кривых на рис. 3.2 показывает, что при постоянном давлении одновременное равновесие реакций (14) и (4) возможно при единственной температуре  $T_{(p)}$ . При температурах отличных от  $T_{(p)}$  условия восстановления различны:

- при температуре выше  $T_{(p)}$  равновесное содержание  $\text{CO}$  в газовой фазе по реакции (4) превышает потребности в  $\text{CO}$  по реакции (14), поэтому в этих условиях будет происходить восстановление оксида с участием твердого углерода. При избытке углерода в исходном состоянии произойдет полное восстановление оксида, и часть углерода останется неиспользованной, а газовая фаза будет иметь состав, соответствующий равновесию реакции (4) при данной температуре. При недостатке углерода он полностью израсходуется, и часть оксида останется невосстановленной, а завершение процесса определится условиями равновесия реакции косвенного восстановления (14).

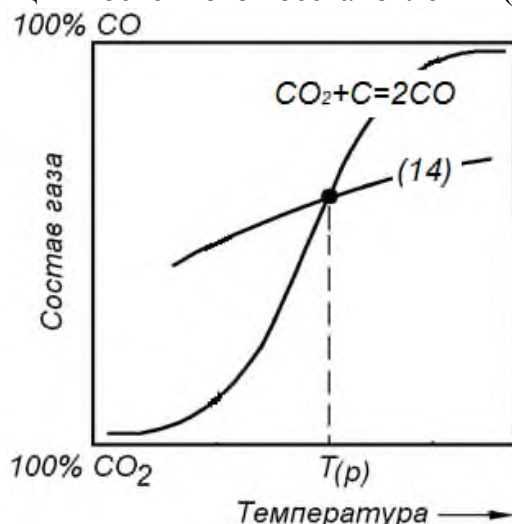


Рисунок 3.2 - Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры для экзотермической реакции восстановления (14) и реакции (4)

- при температуре ниже  $T_{(p)}$  равновесный состав газовой фазы по реакции (4) не обеспечивает протекание реакции (14), поэтому в этих условиях в присутствии твердого углерода оксид не восстанавливается, а конечный состав газовой фазы будет соответствовать равновесию реакции (4). Кроме того, в области температур ниже  $T_{(p)}$  возникают условия для распада  $\text{CO}$  и окисления металла (или низшего оксида).

Температуру, при которой достигается равновесие реакций косвенного восстановления оксида и реакции газификации углерода диоксидом углерода, то есть создаются

условия для прямого восстановления, называют *температурой начала прямого восстановления* данного оксида.

С повышением прочности оксида изменяется состав равновесного газа в направлении уменьшения концентрации окислителя ( $\text{CO}_2$ ) и увеличения концентрации восстановителя ( $\text{CO}$ ), что оказывает влияние на условия прямого восстановления. На рис. 3.3 представлены условия равновесия реакций, обеспечивающих прямое восстановление для оксидов различной группы прочности.

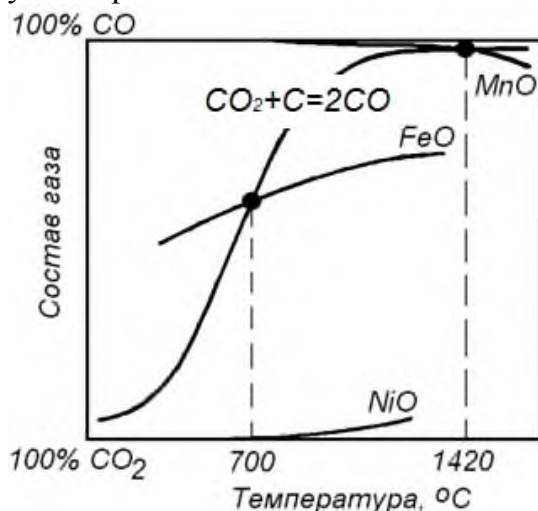


Рисунок 3.3 - Зависимости состава равновесной газовой фазы для реакций (4) при давлении  $10^5$  Па и реакции (14) для оксидов различной прочности

Анализируя положение кривых на рис. 3.3 можно сделать следующие выводы:

1. Для легковосстановимых оксидов ( $\text{NiO}$ ) кривые равновесия реакции (4) и косвенного восстановления (14) либо вовсе не пересекаются, либо пересекаются в области низких температур. Следовательно, для них принципиально возможно прямое восстановление при любых низких (с точки зрения металлургии) температурах.
2. Для оксидов второй группы равновесие наблюдается при умеренных температурах. В частности, при давлении  $10^5$  Па температура начала прямого восстановления железа из  $\text{FeO}$  составляет  $700^\circ\text{C}$ .
3. У трудновосстановимых оксидов кривые косвенного восстановления (например,  $\text{MnO}$ ) пересекаются с равновесным составом газа по реакции (4) в области высоких температур (более  $1000^\circ\text{C}$ ), при которых равновесный состав газа по реакции (4) близок к  $100\% \text{CO}$ .

Прямое восстановление трудновосстановимых оксидов возможно в том случае, если на рис. 3.3 имеется пересечение равновесных кривых по реакциям (4) и (14), из которого находят  $T_{(p)}$ . Такое пересечение неизбежно, поскольку равновесная кривая для реакции (4) восходящая, а равновесные кривые реакций косвенного восстановления прочных оксидов, в связи с эндотермичным характером процесса, - нисходящие. Поэтому, повышая температуру сверх температуры начала прямого восстановления можно добиться прямого восстановления любого прочного оксида, что позволяет считать углерод универсальным восстановителем. В табл. 3.1 приведены температуры начала восстановления некоторых оксидов углеродом.



Таблица 3.1. Примерные значения температур начала прямого восстановления чистых оксидов с получением чистых элементов при давлении  $10^5$  Па

Оксид	Продукт восстановления	Температура начала восстановления, °С
$\text{FeO}_{(т)}$	$\text{Fe}_{(т)}$	700
$\text{Cr}_2\text{O}_3_{(т)}$	$\text{Cr}_{(т)}$	1230
$\text{MnO}_{(т)}$	$\text{Mn}_{(т)}$	1420
$\text{SiO}_2_{(т)}$	$\text{Si}_{(ж)}$	1540
$\text{TiO}_2_{(т)}$	$\text{Ti}_{(т)}$	1700
$\text{Al}_2\text{O}_3_{(ж)}$	$\text{Al}_{(ж)}$	2050
$\text{CaO}_{(т)}$	$\text{Ca}_{(т)}$	2140

Температура начала прямого восстановления является функцией общего давления. Давление влияет на равновесие реакции газификации углерода (4), которая протекает с изменением объема. При уменьшении давления равновесие реакции смещается в правую сторону, а кривая равновесия перемещается влево. При этом температура начала прямого восстановления  $T_{(p)}$  падает.

Кроме давления, на условия прямого восстановления влияет переход восстанавливаемого оксида или металла в раствор, что отражается на величине их активностей. В этом случае, константу равновесия реакции (14) следует записывать в виде:

$$K_{14} = \frac{a_{\text{Me}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MeO}} \cdot P_{\text{CO}}} = \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}}} \cdot \frac{(\% \text{CO}_2)'}{(\% \text{CO})'}$$

где  $(\% \text{CO})'$  и  $(\% \text{CO}_2)'$  – состав равновесной газовой фазы при образовании раствора.

Поскольку константа равновесия зависит только от температуры, то при постоянной переход оксида или металла в раствор, сопровождающийся изменением их активностей, будет влиять на состав равновесной газовой фазы реакции (14), а значит и на температуру начала прямого восстановления:

1. при восстановлении оксида из раствора, в котором  $a_{\text{MeO}} < 1$ , для сохранения постоянства  $K_{14}$ , состав равновесной газовой фазы будет изменяться в сторону повышения содержания  $\text{CO}$ , что приведет к увеличению температуры прямого восстановления (см. рис. 3.2);
2. при переходе восстановленного металла в раствор, в котором  $a_{\text{Me}} < 1$ , состав равновесной газовой фазы будет изменяться в сторону снижения  $(\% \text{CO})'$ , что приведет к уменьшению температуры прямого восстановления (см. рис. 3.2).

Таким образом, понижение концентрации оксида в растворе (шлаке) затрудняет восстановление, а образование раствора восстанавливаемого металла в другом металле облегчает восстановление.

### **Примеры решения задач.**

**Задача 3.12.** Определить температуру начала восстановления оксида  $\text{MnO}$  твердым углеродом для условий, когда активности всех участвующих в реакции веществ равны единице, а давление в системе равно  $10^5$  Па и  $3 \cdot 10^5$  Па. Концентрации  $\text{CO}$  в газовой фазе  $(\% \text{CO})'$  равны 50 и 100 %.

**Решение.** Прямое восстановление  $\text{MnO}$  протекает по суммарной реакции:  $\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$ . Фактически реакция прямого восстановления является результатом совместного протекания реакции косвенного восстановления марганца (16) и газификации углерода диоксидом углерода (4):





Температуру начала прямого восстановления можно определить из термодинамических характеристик реакции (22) и величины константы равновесия.

Константа равновесия реакции (22) для условий, когда активности всех участвующих в реакции веществ равны единице, запишется в виде

$$K_{22} = \frac{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{CO}}}{a_{\text{MnO}} \cdot a_{\text{C}}} = P_{\text{CO}} = \frac{(\% \text{CO})}{100} \cdot \frac{P_{\text{общ}}}{10^5}$$

Используя закон Гесса и справочные данные о температурных зависимостях изменения энергии Гиббса (Приложение Б) находим:

$$\Delta G_{22}^0 = +274621 - 163,6 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Тогда, используя уравнение изотермы Вант-Гоффа  $\Delta G^0 = -2,3RT \cdot \lg K_p$ , получим уравнение для определения температуры начала прямого восстановления:

$$\Delta G_{22}^0 = +274621 - 163,6T = -2,3RT \cdot \lg K_{22}, \text{ откуда}$$

$$T = \frac{274621}{(163,6 - 2,3 \cdot R \cdot \lg K_{22})}$$

При  $P_{\text{общ}} = 10^5$  Па и содержании CO в газовой фазе 50 %, величина  $K_{22} = \frac{50 \cdot 10^5}{100 \cdot 10^5} = 0,5$  ед, а температура начала прямого восстановления составит 1621 К или 1348 °С.

Аналогично находим температуру начала прямого восстановления при  $P_{\text{общ}} = 10^5$  Па и  $(\% \text{CO}) = 100$  %, которая составит 1678 К или 1405 °С, что соответствует принципу подвижного равновесия Ле Шателье.

С повышением давления в системе до 3 атм, соответствующие температуры начала прямого восстановления составят 1440,4 и 1504 °С, то есть увеличение давления смещает равновесие реакции влево.

**Задача 3.13.** Определить температуру начала восстановления оксида MnO твердым углеродом при давлении в системе  $10^5$  Па и следующих значениях активности металла и оксида:  $a_{\text{Mn}} = 0,1$ ;  $a_{\text{MnO}} = 0,1$ . Сравнить полученные данные с результатами задачи 3.12

*Решение.* Температура начала прямого восстановления определяется по температурной зависимости энергии Гиббса и уравнения изотермы Вант-Гоффа, связывающей  $\Delta G^0$  с константой равновесия (см. задачу 3.12):

$$T = \frac{274621}{(163,6 - 2,3 \cdot R \cdot \lg K_{22})}$$

Считая, что газовая фаза состоит из CO, а активность углерода равна единице, можно записать следующее выражение для константы равновесия реакции (22):

$$K_{22} = \frac{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{CO}}}{a_{\text{MnO}} \cdot a_{\text{C}}} = \frac{a_{\text{Mn}}}{a_{\text{MnO}}} \cdot \frac{(\% \text{CO})}{100} \cdot \frac{P_{\text{общ}}}{10^5} = \frac{a_{\text{Mn}}}{a_{\text{MnO}}}$$

Тогда, окончательное выражение для определения температуры начала прямого восстановления марганца по реакции (22) будет иметь вид:

$$T = \frac{274626}{163,6 - 2,3 \cdot R \cdot \lg \left( \frac{a_{\text{Mn}}}{a_{\text{MnO}}} \right)}$$

При  $a_{\text{Mn}} = 0,1$  температура начала прямого восстановления составит 1503 К, то есть понижение активности металла в системе (например, переход восстановленного марганца в чугун) понижает температуру начала восстановления оксида металла твердым углеродом.

При  $a_{\text{MnO}} = 0,1$  температура начала прямого восстановления составит 1900 К. Таким образом, понижение активности оксида в системе (например, за счет его растворения в шлаке) повышает температуру начала восстановления оксида металла твердым углеродом.

**Задача 3.14.** Определить давление, при котором возможно прямое восстановление оксида MnO, при содержании CO в газовой фазе 60 % и температуре 1400 и 1500 °С.

*Решение.* Задача сводится к тому, чтобы определить, при каком давлении CO в системе равновесие реакции (22):  $\text{MnO}_T + \text{C}_T = \text{Mn}_T + \text{CO}$  будет соответствовать температуре 1400 °С.

Для условий, когда активности Mn и MnO равны единице, константу равновесия реакции можно записать в виде

$$K_{22} = \frac{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{CO}}}{a_{\text{MnO}} \cdot a_{\text{C}}} = \frac{(\% \text{CO})}{100} P_{\text{общ}}$$

Используя ранее полученные зависимости (см. задачу 3.12)

$\Delta G_{22}^0 = +274621 - 163,6T = -2,3RT \cdot \lg K_{22}$ , определяем давление в газовой фазе:

$$P_{\text{общ}} = \frac{100}{(\% \text{CO})} \cdot 10^{\left( \frac{274621 - 163,6T}{-2,3 \cdot R \cdot T} \right)} = \frac{100}{60} \cdot 10^{\left( \frac{274621 - 163,6(1400 + 273)}{-2,3 \cdot 8,31 \cdot (1400 + 273)} \right)} = 1,56 \text{ ед.} = 1,56 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Таким образом, прямое восстановление при температуре 1400 °С и концентрации CO в газовой фазе в 60% возможно только при давлении в системе ниже  $1,56 \cdot 10^5$  Па. С повышением температуры до 1500 °С область прямого восстановления расширяется до давления в системе  $4,76 \cdot 10^5$  Па.

### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 3.15.** Определить температуру начала прямого восстановления хрома из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для условий, когда активности всех участвующих в реакции веществ равны единице, общее давление в системе 3,5 атм, а концентрация CO в газовой фазе 70 %.

**Задача 3.16.** Рассчитайте общее давление в системе, обеспечивающее развитие реакции восстановления оксида кремния углеродом при температуре 1650 К, если активности участвующих в реакции веществ равны единице.

**Задача 3.17.** Определить температуру начала прямого восстановления кремния из  $\text{SiO}_2$  для условий, когда активности всех участвующих в реакции веществ равны единице, общее давление в системе 3,0 атм, а концентрация CO в газовой фазе 55 %.

**Задача 3.18.** Рассчитайте, каким должно быть давление в системе, чтобы обеспечить восстановление оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  углеродом при температуре 1600 К, если активности участвующих в реакции веществ равны единице.

**Задача 3.19.** Определить температуру начала прямого восстановления железа из FeO для условий, когда активности всех участвующих в реакции веществ равны единице, общее давление в системе 3,5 атм, а концентрация CO в газовой фазе 50 %.

### 3.4 Восстановление оксидов железа

Последовательность превращений при наличии нескольких оксидов подчиняется принципу последовательности превращений Байкова А.А.: *«химические превращения осуществляются последовательно, скачками через химические соединения, существующие в данной системе»*, т.е. от высшего оксида к низшему через промежуточные соединения.

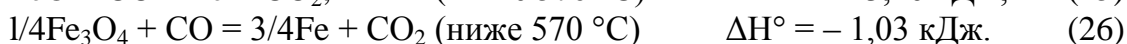
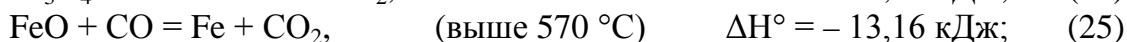
Поскольку железо с кислородом образует несколько оксидов, то процесс его восстановления протекает ступенчато от высших оксидов к низшим в следующей последовательности:

- при температуре  $>570\text{ }^{\circ}\text{C}$        $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ;
- при температуре  $<570\text{ }^{\circ}\text{C}$        $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ .

В доменной печи восстановление железа из его оксидов протекает в основном по первой схеме, так как уже через несколько минут после загрузки материалов на колошник они нагреваются до температуры выше  $570^{\circ}\text{C}$ . Восстановителями являются монооксид углерода, водород и углерод.

#### **Восстановление оксидов железа монооксидом углерода**

Реакции восстановления оксидов железа записываются следующими уравнениями:



Константы равновесия реакций (23)-(26), если считать, что оксиды железа и железо участвуют в виде чистых веществ, имеют вид:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2(\text{p})}}{P_{\text{CO}(\text{p})}} = \frac{\% \text{CO}_2(\text{p})}{\% \text{CO}(\text{p})} \dots$$

Реакции (23), (25), (26) являются экзотермическими, реакция (24) – эндотермической. Расчет величин констант равновесия для рассматриваемых реакций при температурах металлургических процессов (500-2000 К) показывает, что реакция (23) является практически необратимой ( $K \gg 1$ ), а реакции (24) - (26) в широком интервале температур являются обратимыми и могут протекать в прямом и в обратном направлениях.

Изменение равновесного состава газа с температурой для рассматриваемых реакций представлено на рис. 3.4.

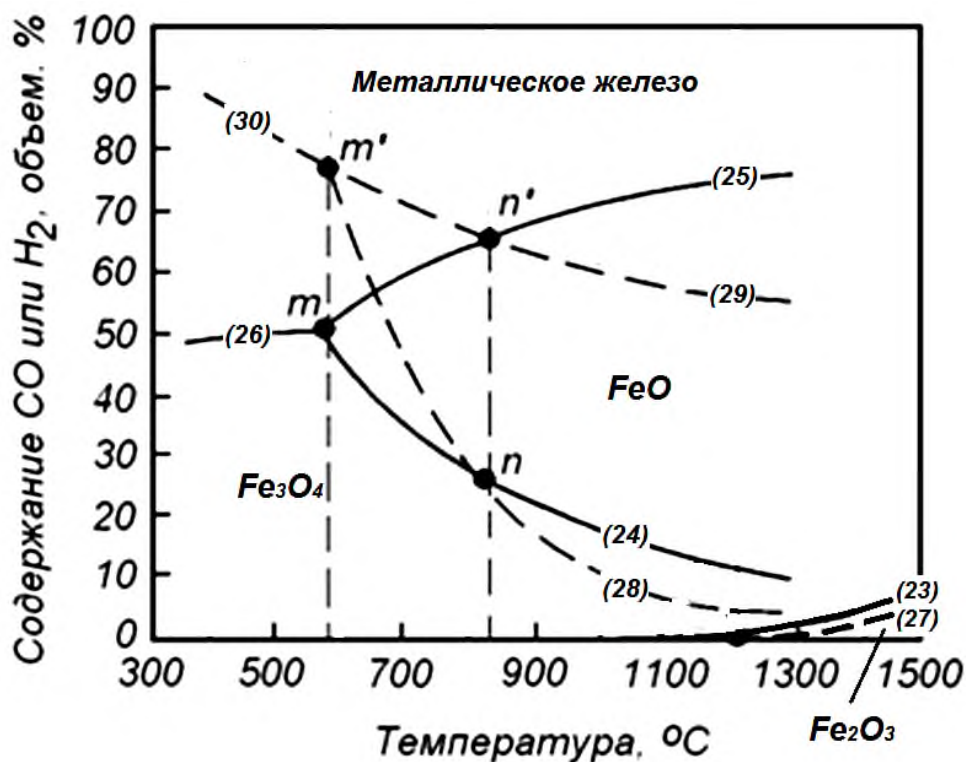


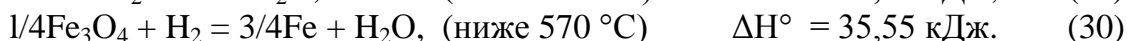
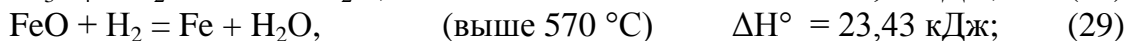
Рисунок 3.4 - Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры для реакций восстановления оксидов железа монооксидом углерода (23)-(26) и водородом (27)-(30)

Для экзотермических превращений (23), (25) и (26) кривые восходящие, а для эндотермического (24) – нисходящая. При 570 °С оксиды FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> равнопрочны (точка *m* на рис. 3.4). В области более низких температур FeO неустойчив, и здесь реакции (24) и (25), протекающие с участием FeO, теряют смысл. При  $t > 570$  °С отпадает превращение (26), в результате на графике получается вилка.

Области, заключенные между равновесными кривыми на рис. 3.4, соответствуют областям устойчивого существования следующих фаз: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; FeO; Fe. Так, поле между кривыми, характеризующими равновесие реакций (24) и (25) принадлежит газовым смесям с недостатком СО по отношению к равновесным содержаниям для реакции (25) и с избытком – для реакции (24). Следовательно, данные смеси окислительны для железа и восстановительны для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Они обуславливают переходы Fe → FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO и обеспечивают стабильность FeO. Подобным путем можно установить, что в областях выше равновесных кривых по реакциям (25) и (26) устойчиво железо, а ниже линий (24) и (26) – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Поле стабильности Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> весьма ограничено и располагается под кривой (23), поскольку реакция (23) необратима и протекает в прямом направлении практически при любом составе газовой фазы.

### Восстановление оксидов железа водородом

Восстановление оксидов железа водородом протекает по реакциям:



Константы равновесия этих реакций запишем следующим образом:

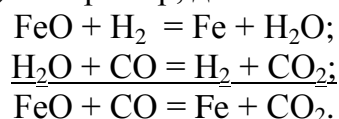
$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(p)}}{P_{\text{H}_2(p)}} = \frac{\% \text{H}_2\text{O}(p)}{\% \text{H}_2(p)}.$$

Так как реакции (28)-(30) – эндотермические, то их константы равновесия возрастают с температурой, а соответствующие равновесные кривые получаются нисходящими (см. рис. 3.4). При  $t = 570^\circ\text{C}$ , так же, как и для восстановления оксидов железа CO, кривые пересекаются в одной точке ( $m'$ ). Реакция (30) теряет смысл при  $t > 570^\circ\text{C}$ , а равновесные кривые в данном случае также образуют вилку.

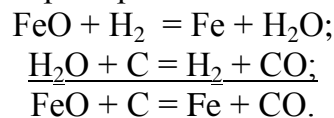
При помощи этого графика (рис. 3.4), так же можно установить области устойчивости фаз системы Fe-O в газовых смесях, состоящих из  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и находить условия, при которых рассматриваемые превращения в состоянии протекать в том или ином направлении.

При  $810^\circ\text{C}$  монооксид углерода и  $\text{H}_2$  обладают одинаковым сродством к кислороду, поэтому кривые соответствующих реакций восстановления пересекаются при  $810^\circ\text{C}$  (точки  $n$  и  $n'$  на рис. 3.4).

При температурах ниже  $810^\circ\text{C}$  и наличии в газовой фазе CO, образующийся при восстановлении  $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$  частично разлагается монооксидом углерода, имеющим большее сродство к кислороду (реакция 3). Например, для восстановления FeO:



При температурах выше  $810^\circ\text{C}$  водород является более сильным восстановителем, чем CO. При этих температурах уже не происходит разложения, образующегося при восстановлении водяного пара по реакции водяного газа. Однако при температуре выше  $950-1000^\circ\text{C}$  и выше  $\text{H}_2\text{O}$  будет разлагаться твердым углеродом, перенося процесс в область прямого восстановления (на примере восстановления FeO):



### ***Восстановление оксидов железа с участием твердого углерода***

Как и при восстановлении других оксидов, восстановление оксидов железа твердым углеродом путем непосредственного контакта кусков оксида и кусков углерода - кокса, угля, графита - имеет весьма ограниченный характер из-за несовершенства контактов между кусковыми материалами. Основной объем восстановления осуществляется с помощью газовой фазы через стадии косвенного восстановления и газификации углерода (4). Поскольку реакция (4) протекает только в области температур выше  $950-1000^\circ\text{C}$ , а косвенное восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  необратимо завершается при умеренных температурах, то прямое восстановление возможно только для двух оксидов железа -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и FeO. Для восстановления железа из FeO процесс прямого восстановления можно описать схемой:



Для магнетита суммарная реакция прямого восстановления будет иметь вид:



Поскольку реакции эндотермические, то повышение температуры благоприятствует их протеканию, равновесие смещается в правую сторону, таким же образом действует и понижение давления.

Условия равновесия реакции прямого восстановления показаны на графике (рис. 3.5), на который нанесены кривые равновесия реакций косвенного восстановления (24) и (25) и кривая равновесия реакции газификации углерода (4) при текущем давлении газовой фазы.

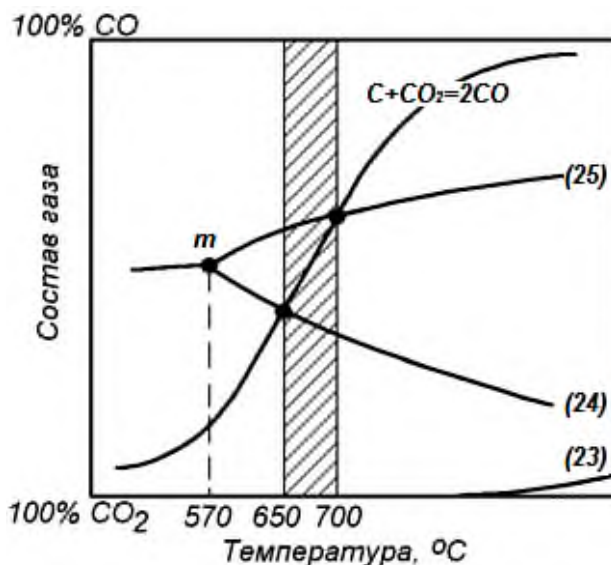


Рисунок 3.5 - Температурные зависимости состава равновесной газовой фазы для реакции (4) при давлении  $10^5$  Па и реакций косвенного восстановления оксидов железа (для чистых веществ)

Из рис. 3.5 следует, что при атмосферном давлении температура начала прямого восстановления оксидов железа по реакциям (31) и (32) составляет, соответственно, 700 и 650 °C. При температуре менее 650 °C обе реакции необратимо протекают в направлении окисления железа и FeO до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При температурах 650-700 °C железо окисляется до FeO, а Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> восстанавливается до FeO. При температурах выше 700 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO восстанавливаются до металлического железа.

Таким образом, при  $t < 650$  °C в присутствии твердого углерода в данной системе должен существовать только Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, от 650 до 700 °C устойчивым является FeO и только при температурах выше 700 °C происходит восстановление до металлического железа.

В реальных условиях доменной плавки прямым путем восстанавливается только часть FeO по реакции (31), а восстановление высших оксидов происходит косвенным путем в зоне умеренных температур.

#### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 3.20.** Рассчитать равновесные составы газовых смесей CO-CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O для реакций восстановления оксидов железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO при давлении  $P=10^5$  Па в интервале температур от 800 до 1600 К (с шагом 200 К). Построить температурные зависимости составов равновесной газовой фазы для данных реакций.

**Задача 3.21.** Определить температуру начала восстановления оксида FeO твердым углеродом для двух значений общего давления в системе  $2 \cdot 10^5$  и  $3 \cdot 10^5$  Па и следующих значений активности металла и оксида: 1)  $a_{Fe} = 1,0$ ;  $a_{FeO} = 1,0$ ; 2)  $a_{Fe} = 0,2$ ;  $a_{FeO} = 1,0$ ; 3)  $a_{Fe} = 1,0$ ;  $a_{FeO} = 0,2$ . Концентрация CO в газовой фазе 50 %, а активность углерода принять равной единице. Сделать вывод о влиянии давления и активности реагирующих веществ на температуру начала прямого восстановления.

### 3.5 Кинетические особенности восстановления оксидов

#### *Механизм восстановления оксидов металлов газами*

В настоящее время общепризнанной теорией восстановления оксидов металла газами считается *адсорбционно-каталитическая теория восстановления*, согласно которой механизм процесса восстановления складывается из следующих стадий:

1. Подвод восстановителя из газового потока через газовый диффузионный слой к внешней поверхности оксида (внешняя диффузия).
2. Диффузия газа-восстановителя через поры и трещины слоя твердых продуктов реакции – металла или низшего оксида к границе раздела твердого продукта восстановления с исходным оксидом (внутренняя диффузия).
3. Химическое взаимодействие восстановителя с оксидом, включая адсорбцию молекул восстановителя ( $\text{MeO}_T + \text{V} = \text{MeO}_T \cdot \text{V}_{\text{адс}}$ ), кристаллохимическое превращение, начинающееся с зарождения кристаллов новой фазы (инкубационный *период* -  $\text{MeO}_T \cdot \text{V}_{\text{адс}} = \text{Me}_T \cdot \text{VO}_{\text{адс}}$ ) и продолжающееся их ростом (в *автокаталитическом* режиме), образование оксидов восстановителя и их десорбция в газовую фазу ( $\text{Me}_T \cdot \text{VO}_{\text{адс}} = \text{Me}_T + \text{VO}_{\text{газ}}$ ).
4. Диффузия ионов металла и кислорода и перенос электронов через кристаллическую решетку продуктов восстановления и первичного оксида.
5. Диффузия газообразных продуктов восстановления через восстановленный слой к наружной поверхности по порам покровного слоя и через тонкий газовый слой в ядро газового потока.

Необходимо отметить, что диффузионный перенос газа в объеме газа, т.е. первая стадия, протекает с большой скоростью и не может являться тормозящим звеном процесса. Замедляющими весь процесс восстановления могут быть стадии внутренней диффузии или химического взаимодействия.

Наблюдаемая скорость суммарного процесса определяется соотношением кинетических параметров перечисленных стадий, которые, в свою очередь, *зависят от природы восстанавливаемых материалов, размера кусков и внешних условий* (температуры, давления, скорости газового потока, состава газа).

*Температура* оказывает большее влияние на скорость кристаллохимического превращения, поэтому при ее повышении реакция восстановления переходит в диффузионный режим.

В реальных условиях доменной печи до температур 900-1000 °С процесс лимитируется кинетическим звеном. Выше этих температур лимитирующим звеном становится диффузия, затрудняемая непрерывно утолщающимся слоем восстановленного железа и начинающимся спеканием, которое уменьшает пористость руды.

*Давление* не оказывает влияния на скорость процесса в диффузионном режиме, так как хотя с повышением давления коэффициент диффузии уменьшается, но одновременно возрастает концентрация частиц в газовой фазе. В кинетическом режиме повышение давления существенно ускоряет восстановление, поскольку равносильно повышению концентрации восстановителя.

С повышением *расхода восстановительного газа*, обтекающего кусок оксида, восстановление ускоряется. Это связано с увеличением расхода газа на единицу объема оксида, при этом возрастает концентрация восстановительного газа вокруг куска оксида.

В начальной стадии процесса скорость восстановления определяется пористостью оксида, размерами и свойствами его внутренней поверхности, то есть пропорциональна

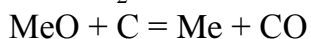
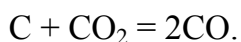
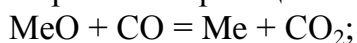


поверхности реакционной зоны. Поэтому время, необходимое для восстановления куска оксида, растет с увеличением его крупности.

Наиболее легковосстановимыми железными рудами являются бурые и шпатовые железняки, при нагреве которых, вследствие термической диссоциации гидратов и карбонатов, повышается их пористость. Наиболее плотными и трудновосстановимыми являются магнетитовые и титаномагнетитовые руды, пористость которых в процессе нагрева и восстановления не увеличивается.

### ***Механизм восстановления оксидов твердым углеродом***

Действительная площадь контакта твердых фаз между собой составляет ничтожную долю общей поверхности, поэтому непосредственное взаимодействие оксида с твердым углеродом имеет второстепенное значение. Поэтому процесс прямого восстановления реализуется, в основном, по *двухступенчатой схеме*, при которой одновременно протекают реакции:



Таким образом, восстановление осуществляется газом – CO, а углерод лишь участвует в качестве восстановителя CO<sub>2</sub>. Лимитирующей стадией является обычно реакция взаимодействия углерода с CO<sub>2</sub>, которая при температурах металлургических процессов является обратимой.

Поэтому в условиях доменной плавки можно выделить три области реагирования:

- $t < 800-850$  °C область косвенного восстановления, в которой углерод устойчив в атмосфере CO<sub>2</sub>;
- $800-1200$  °C область смешанного восстановления;
- $t > 1150 - 1250$  °C область прямого восстановления.

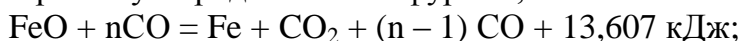
В действительности, в нормально работающей печи прямым путем восстанавливается лишь часть FeO. Восстановление магнетита, гематита и части FeO успевает завершиться непрямым путем за время опускания шихты от колошника до зон с температурами  $950-1000$  °C, где развивается прямое восстановление.

Кроме FeO прямым путем восстанавливаются более прочные оксиды: MnO, SiO<sub>2</sub> и др.

### **3.6 Сравнение прямого и косвенного восстановления**

В 1894 г. акад. М.А. Павлов на основе результатов своих исследований показал, что расход кокса в доменной плавке определяется не только затратами его на покрытие тепловых потребностей процесса, но и на образование восстановительного газа CO, и что он будет минимальным при некотором развитии прямого восстановления.

В соответствии с теорией М.А. Павлова для определения расхода кокса следует рассматривать совместно реакции косвенного и прямого восстановления, а также реакцию горения углерода кокса на фурмах, т. е.



Первая реакция идет с выделением тепла, но требует избыточного количества восстановителя. Для восстановления одного атома Fe требуется *n* молекул CO, для получения которых нужно сжечь *n* атомов углерода. Для протекания второй реакции на один

атом Fe необходим один атом C, но требуется много тепла. Третья реакция обеспечивает потребности в тепле и восстановителе.

Поскольку потребности в восстановителе CO для протекания реакции косвенного восстановления и в тепле для протекания реакций прямого восстановления обеспечиваются за счет сжигания углерода на фурмах, расход кокса будет минимальным при определенном соотношении прямого и косвенного восстановления.

*Условие обеспечения минимального расхода кокса.* Соотношение между развитием обоих видов восстановления должно быть таким, чтобы выделившегося при сжигании углерода у фурм тепла приданном приходе тепла с нагретым дутьем было достаточно, но без избытка, для покрытия всех тепловых потребностей процесса, включая и потребности реакций прямого восстановления. Образовавшейся при этом окиси углерода должно быть достаточно, но без избытка, для протекания косвенного восстановления.

Таким образом, для каждого условия процесса есть такое соотношение между прямым и косвенным восстановлением, при котором углерод полностью используется как теплоноситель и как восстановитель. Этим условиям соответствует *минимальная степень прямого восстановления* и минимальный расход кокса.

Степень прямого восстановления (по Павлову М.А.) определяется по уравнению:

$$r_d = \frac{Fe_d}{Fe_{общ}}$$

где  $Fe_{общ}$  – количество общего железа в любом виде, попадающего в печь;

$Fe_d$  – количество железа, восстановленного из монооксида железа прямым путем.

В современных условиях доменной плавки при работе на комбинированном дутье минимальная степень прямого восстановления составляет 0,15-0,20, при фактическом уровне 0,25-0,35. Поэтому задача доменщиков заключается в том, чтобы понизить фактическую степень прямого восстановления до минимальной. Для этого совершенствуются подготовка руд (глубокое обогащение, полное офлюсование, сортировка агломерата с удалением мелочи), движения и распределения материалов и газов в доменной печи и др.

### 3.7 Контрольные вопросы для самопроверки

1. Какими термодинамическими характеристиками должно обладать вещество В, чтобы служить восстановителем для оксида MeO?
2. При каком соотношении упругостей диссоциации оксида металла и газовой фазы создаются условия для процесса восстановления данного оксида газовой фазой?
3. Проиллюстрируйте применение закона Гесса на примере реакции косвенного восстановления.
4. Какие элементы могут быть восстановителями по отношению к железу при температурах, характерных для металлургических процессов?
5. Дайте определения углетермическому и металлотермическому восстановлению. Приведите примеры указанных восстановительных процессов.
6. Дайте определение прямого и косвенного восстановления
7. При какой концентрации газообразного восстановителя (CO или H<sub>2</sub>) возможно протекание реакций косвенного восстановления?
8. Как влияют температура и давление на равновесие реакций косвенного восстановления?
9. Приведите классификацию оксидов по их восстановимости. Как изменяются условия начала косвенного восстановления для оксидов разной прочности?

10. От чего зависит минимальный расход газообразного восстановителя и методика его определения.
11. Сформулируйте условия начала прямого восстановления
12. Что называется температурой начала прямого восстановления?
13. Как рассчитывается температура начала восстановления оксида металла твердым углеродом для случая, когда оксид металла и металл представляют собой чистые конденсированные фазы?
14. Как влияет прочность восстанавливаемого оксида на температуру начала прямого восстановления и почему?
15. Как влияет переход восстановленного металла в раствор на температуру начала восстановления оксида металла твердым углеродом?
16. При каких температурах создаются условия для прямого восстановления оксидов разной прочности?
17. Как влияет на температуру начала восстановления оксида металла твердым углеродом повышение давления в системе?
18. Как влияет переход оксида металла в раствор на температуру начала восстановления этого оксида твердым углеродом?
19. Сформулируйте принцип последовательности превращений А.А. Байкова и проиллюстрируйте его действие на примере восстановления железа
20. Дайте термодинамическую характеристику реакциям косвенного восстановления оксидов железа.
21. Приведите термодинамические и кинетические условия прямого восстановления оксидов железа.
22. Изложите механизм восстановления оксидов металлов газами и поясните влияние условий восстановления на кинетику процесса.
23. Дайте сравнительную оценку прямому и косвенному восстановлению и сформулируйте условие достижения минимального расхода кокса.

## 4 Термодинамика и кинетика металлургических расплавов

Большинство реакций в процессах производства металлов происходит при участии веществ, растворенных в расплавах – металле и шлаке. Основной характеристикой находящегося в растворе компонента является его концентрация, которая определяет термодинамические свойства растворенного вещества.

Для характеристики эффективной концентрации компонентов в растворах в термодинамике используют *термодинамическую активность* компонентов. Величина активности зависит от выбора стандартного состояния, температуры и концентрации вещества в растворе.

Выбор стандартного состояния для растворенного вещества зависит от области концентраций растворенного вещества, для которой определяется его активность в растворе. Для металлургических расплавов – металла и шлака, наиболее часто принимают следующие стандартные состояния:

- для компонентов шлака – состояние чистого компонента с мольной долей равной единице;
- для компонентов металлического расплава – состояние вещества в растворе, отвечающей 1 %-ной массовой концентрации компонента.

Активность любого компонента в его стандартном состоянии равна единице. А отклонения от идеальности оцениваются соответствующими коэффициентами, учитывающими поведение компонентов в растворе.

### 4.1 Металлургические шлаки

Шлак является побочным продуктом металлургического производства и состоит из трудновосстановимых оксидов, сульфидов, фосфатов, карбидов, нитридов и других соединений. В расплавленном состоянии они находятся в контакте с металлическими сплавами в ходе технологического процесса и играют большую роль в процессах получения металлов (рафинирование, передача окислителя и тепла и др.)

Главными компонентами шлаков являются оксиды металлов, от поведения которых зависит выполнение тех или иных функций шлака. Для компонентов, растворенных в шлаке обычно в качестве сравнительного раствора используют идеальный раствор, подчиняющийся закону Рауля. Активность компонентов шлака определяют по их мольной концентрации с учетом отклонения от закона Рауля, характеризуемого коэффициентом активности  $\gamma$ :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i,$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента в растворе;

$\gamma_i$  – коэффициент активности компонента в растворе, учитывающий отклонение раствора от идеальности (закон Рауля).

Коэффициент активности является сложной функцией природы системы, температуры и концентрации.

Расчет активностей компонентов расплавленного шлака производят на основе двух модельных представлений о строении шлакового расплава, получивших название молекулярной и ионной теории расплавленных шлаков.

Согласно *молекулярной теории* шлак состоит из молекул свободных оксидов и соединений между оксидами с различной химической природой (силикаты, ферриты, фосфаты). Химические соединения частично диссоциированы. В реакциях с металлом принимают участие только свободные оксиды. Поэтому мольная доля свободных окси-

дов принимается равной активности этих оксидов в шлаковом расплаве с учетом образования соединений между оксидами.

Молекулярная теория относительно проста и получила широкое применение в металлургической практике. Ее недостаток заключается в формальном описании строения шлака, не соответствующем реальному.

Более обоснованной является *ионная теория* строения расплавленных шлаков, в соответствии с которой шлак в расплавленном состоянии представляет собой ионный раствор. Для учета взаимодействий между компонентами шлакового расплава применяются различные теории ионного строения шлаков (теория совершенных ионных растворов, теория регулярных ионных растворов, полимерная теория шлаков и др.), учитывающие состав, форму, размеры и заряды отдельных частиц и энергии связи между ними. Учет реальных взаимодействий между частицами, составляющими шлаковый расплав, сводится к определению коэффициента активности того или иного оксида, входящего в состав шлака. *Ионная теория строения шлаков* отражает реальную природу шлаков, однако расчеты по этой теории значительно более сложны по сравнению с молекулярной теорией.

### **Примеры решения задач.**

**Задача 4.1.** Рассчитать на основе молекулярной теории шлаков активность CaO и FeO в шлаке следующего состава, %: 27,6 CaO; 17,5 SiO<sub>2</sub>; 29,3 FeO; 5,2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,8 MgO; 2,7 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7,9 MnO. Принять существование в расплаве следующих соединений: 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Соединения не диссоциированы.

**Решение.** Активности CaO и FeO определяются по уравнениям:

$$a_{\text{CaO}} = \frac{n_{\text{CaO, своб}}}{\Sigma n}; \quad a_{\text{FeO}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\Sigma n}.$$

Результаты расчета количества молей каждого компонента в 100 г шлака, выполненные по уравнению  $n_i = 100 \cdot m_i / M_i$ , приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Определение количества молей компонентов шлака

Состав	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сумма
Масс.%	27,6	9,8	7,9	29,3	5,2	17,5	2,7	100
M, г/моль	56,1	40,6	70,9	71,9	159,7	60,1	141,9	
n, моль	0,492	0,243	0,111	0,408	0,033	0,291	0,019	1,597

При расчете числа свободной CaO суммируются все основные оксиды (CaO, MgO, MnO) и вычитается CaO, расходуемая на образование силикатов, ферритов и фосфатов. На каждый моль кремнезема в 2CaO·SiO<sub>2</sub> расходуется 2 моля CaO; на 1 моль P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в фосфате 4 CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> тратится 4 моля CaO; на 1 моль Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> расходуется 1 моль CaO. Поэтому количество свободной CaO составит:

$$\begin{aligned} n_{\text{CaO, своб}} &= n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MnO}} - 2 \cdot n_{\text{SiO}_2} - 4 \cdot n_{\text{P}_2\text{O}_5} - n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \\ &= 0,492 + 0,243 + 0,111 - 2 \cdot 0,291 - 4 \cdot 0,019 - 0,033 = 0,155. \end{aligned}$$

При расчете общего количества молей всех структурных составляющих шлака считается, что весь кремнезем связан в силикаты кальция, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ферриты кальция, а P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в фосфаты кальция. При этом количество молей этих соединений равно количеству молей отдельных оксидов SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в шлаке (см. табл. 4.1). Тогда

$$\begin{aligned} \Sigma n &= n_{\text{FeO}} + n_{\text{CaO, своб}} + n_{2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2} + n_{4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5} + n_{\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} = \\ &= n_{\text{FeO}} + n_{\text{CaO, своб}} + n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{P}_2\text{O}_5} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \\ &= 0,408 + 0,155 + 0,291 + 0,019 + 0,033 = 0,906. \end{aligned}$$

Тогда активности CaO и FeO составят

$$a_{\text{CaO}} = \frac{n_{\text{CaO, своб}}}{\Sigma n} = \frac{0,155}{0,906} = 0,171; \quad a_{\text{FeO}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\Sigma n} = \frac{0,408}{0,906} = 0,45.$$

Учитывая существование различных соединений в шлаковом расплаве можно как упростить расчет (без учета образования соединений), так и значительно усложнить его.

### Задачи для самостоятельного решения.

**Задача 4.2.** Рассчитать на основе молекулярной теории шлаков активность CaO и FeO в шлаках, составы которых приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Составы шлаков

Вариант	Состав шлака, масс., %						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
1	28	15	28	5	5	2	17
2	30	9	26	9	9	3	14
3	33	14	20	7	7	4	15
4	29	18	22	6	6	4	13
5	35	19	17	4	4	2	16

Принять существование в шлаке следующих соединений: 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Соединения не диссоциированы. Содержание MgO и MnO считать вместе с CaO.

**Задача 4.3.** Для шлаков, приведенных в табл. 4.2 рассчитать активность CaO и FeO по молекулярной теории с учетом трех вариантов образующихся соединений: а) 2CaO·SiO<sub>2</sub>; б) CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в) 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Сравнить полученные данные и сделать выводы о влиянии образования соединений на активность компонентов шлака.

**Задача 4.4.** Для шлаков, приведенных в табл. 4.2 рассчитать на основе молекулярной теории активность CaO и FeO, приняв существование в шлаке следующих соединений: 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Считать, что молекулы ферритов и фосфатов не диссоциируют, а молекулы силикатов частично диссоциируют по реакции (2CaO·SiO<sub>2</sub>) = (CaO·SiO<sub>2</sub>) + (CaO), константа равновесия которой K = 0,01. Содержание MgO и MnO считать вместе с CaO.

## 4.2. Металлические расплавы

Черные металлы являются многокомпонентными расплавами на основе железа. Для описания свойств компонентов металлургических расплавов (компонентов растворов) обычно используются модель *бесконечно разбавленного раствора*, подчиняющуюся закону Генри. За стандартное состояние для растворенных веществ в этом случае принимают 1 %-ный (по массе) раствор. При этом, активности растворенных компонентов в реальных металлургических расплавах (чугун, сталь) определяют по их массовой концентрации с учетом отклонения от закона Генри, характеризуемого коэффициентом активности  $f_i$ :

$$a_i = f_i \cdot [\%i],$$

где [% i] – содержание компонента в растворе, масс. %;

$f_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента, учитывающий отклонение свойств примеси в реальном растворе от свойств бесконечно-разбавленного раствора.

Если расплав содержит несколько элементов-примесей, коэффициент активности любого элемента зависит от содержания всех компонентов-примесей. Оценка взаимного влияния компонентов раствора осуществляется с помощью параметров взаимодействия, характеризующих влияние растворенных примесей на коэффициент активности растворенного вещества. Наиболее простой вариант расчета предполагает учет только параметров взаимодействия первого порядка по уравнению:

$$\lg f_i = \sum_j^n \varepsilon_i^j \cdot [\% j] \quad \text{или}$$

$$\lg f_i = \varepsilon_i^i \cdot [\% i] + \varepsilon_i^k \cdot [\% k] + \varepsilon_i^z \cdot [\% z] + \dots,$$

где  $i$  – элемент в растворе;

$j, k, z$  – условные обозначения легирующих элементов раствора до  $n$ ;

$\varepsilon_i^j$  – параметр взаимодействия первого порядка, характеризующий влияние  $j$ -го компонента на активность  $i$ -го компонента в растворе;

[%j] – содержание  $j$ -го компонента в растворе, масс. %;

Значения параметров взаимодействия наиболее часто встречающихся компонентов железных сплавов приведены в табл. 4.3. Более подробная информация о параметрах взаимодействия в сплавах на основе железа приведена в Приложении Г.

Таблица 4.3 – Параметры взаимодействия первого порядка  $\varepsilon_i^j$  компонентов железных сплавов при 1600 °С

Элемент $i$	Элемент J						
	C	Si	Mn	Cr	S	P	O
C	0,14	0,08	-0,12	-0,024	0,046	0,051	-0,34
Si	0,18	0,11	0,002	-0,0003	0,056	0,11	-0,23
Mn	-0,07	0	0	0	-0,048	-0,0035	-0,083
Cr	-0,12	-0,0043	0	-0,0003	-0,048	-0,0035	-0,083
S	0,11	0,063	-0,026	-0,011	-0,028	0,29	-0,27
P	0,13	0,12	0	-0,03	0,028	0,062	0,13
O	-0,45	-0,131	-0,021	-0,04	-0,133	0,07	-0,20

### Примеры решения задач.

**Задача 4.5.** Определить активность углерода в стали при температуре 1600 °С, содержащей 0,5 %C, 0,35 % Si, 0,46 % Mn, 0,15 % Cr, 0,018 %S, 0,038 %P, 0,045 %O.

**Решение.** Активность углерода стали определим с использованием параметров взаимодействия первого порядка, значения которых приведены в табл. 4.3. Зная химический состав стали и величины параметров взаимодействия, получим значение коэффициента активности углерода при температуре 1600 °С

$$\begin{aligned} \lg f_c = & \varepsilon_C^C \cdot [\%C] + \varepsilon_C^{Si} \cdot [\%Si] + \varepsilon_C^{Mn} \cdot [\%Mn] + \varepsilon_C^{Cr} \cdot [\%Cr] + \varepsilon_C^S \cdot [\%S] + \\ & + \varepsilon_C^P \cdot [\%P] + \varepsilon_C^O \cdot [\%O] = 0,14 \cdot 0,5 + 0,08 \cdot 0,35 - 0,12 \cdot 0,46 - 0,024 \cdot 0,15 + \\ & + 0,046 \cdot 0,018 + 0,051 \cdot 0,038 - 0,34 \cdot 0,045 = 0,0763. \end{aligned}$$

Тогда  $f_C = 1,192$ .  $a_C = 1,192 \cdot 0,50 = 0,596$ .

**Задача 4.6.** В расплавленной малоуглеродистой стали состава (мас. %): 0,10 С; 0,50 Мн и расплавленном чугуна состава (мас. %): 4,0 С; 1,0 Si; 0,6 Мн, находящихся при одинаковой температуре 1600 °С, концентрация растворенной серы одинакова и составляет 0,040 %. Рассчитать активность серы в этих расплавах.

*Решение.* Расчет активности серы в расплаве известного состава проводится по уравнению

$$\lg f_S = \varepsilon_S^C \cdot [\%C] + \varepsilon_S^{Si} \cdot [\%Si] + \varepsilon_S^{Mn} \cdot [\%Mn] + \varepsilon_S^S \cdot [\%S].$$

В Приложении Г находим значения параметров взаимодействия при 1600 °С и определяем значение коэффициента активности серы в малоуглеродистой стали и чугуна:

$$\lg f_{S(\text{сталь})} = 0,11 \cdot 0,1 - 0,026 \cdot 0,5 - 0,028 \cdot 0,04 = -0,003 \Rightarrow f_{S(\text{сталь})} = 0,99;$$

$$\lg f_{S(\text{чугун})} = 0,11 \cdot 4 + 0,063 \cdot 1 - 0,026 \cdot 0,6 - 0,028 \cdot 0,04 = 0,486 \Rightarrow f_{S(\text{чугун})} = 3,06.$$

Таким образом, при одинаковой концентрации в расплаве 0,04 %, активность серы в чугуна в три раза больше, чем в малоуглеродистой стали. Это значит, что при прочих равных условиях десульфурация чугуна будет происходить более эффективно, чем десульфурация стали.

#### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 4.7.** Определить активность углерода в сталях, представленных в табл. 4.4, при 1600 и 1650 °С по данным о параметрах взаимодействия и их температурных зависимостях. Сделать вывод о влиянии температуры на активность углерода.

Таблица 4.4 - Примерный химический состав некоторых марок стали, % (масс)

Сталь	C	Mn	Si	Cr	Ni	W	V	Mo	Al
12X18H10	0,1	1,5	0,5	18	10	-	-	-	-
30X13	0,3	0,5	0,5	13	-	-	-	-	-
P6M5	0,85	0,3	0,3	4	-	6	2	5	-
12X28	0,1	0,7	0,8	28	-	-	-	-	-
12X17	0,1	0,6	0,7	17	-	-	-	-	-
06X23Ю5	0,05	-	0,5	23	-	-	-	-	5,5
06X27Ю5	0,05	-	0,5	27	-	-	-	-	5,5
06X23H28M3Д3Т	0,05	0,6	0,5	23	28	Cu-3	-	3	Ti-0,7
08X19H9Ф2С2	0,05	2	1,5	19	9	-	1,5	-	-
12X18H10Т	0,12	-	-	18	10	-	-	-	Ti-0,5
18X2H4BA	0,18	-	-	2	4	1	-	-	-

**Задача 4.8.** Определить активность кислорода в сталях, представленных в табл. 4.4, при 1600 и 1650 °С по данным о параметрах взаимодействия и их температурных зависимостях, если содержание кислорода составляет 0,005 %. Сделать вывод о влиянии температуры на активность кислорода.

**Задача 4.9.** Рассчитать активность серы, растворенной в расплавленном железе, состав которого приведен в таблице 4.5 при температуре 1600 °С.



Таблица 4.5 – Условия задачи 4.9

Вариант	Содержание, мас. %					
	C	Si	Cr	Ti	Zr	S
1	0,3	0,5	2	0,4	—	0,028
2	0,5	0,7	4	0,3	—	0,026
3	0,7	0,9	3	0,5	—	0,024
4	0,9	1,5	1	0,6	—	0,020
5	3,5	1,1	—	0,2	0,1	0,060
6	4,2	1,7	—	0,5	0,2	0,055
7	3,8	0,8	—	0,7	0,3	0,065
8	4,0	0,7	—	1,0	0,5	0,070

### 4.3 Термодинамика процессов окислительного рафинирования с участием расплавов

Сталеплавильные процессы возникли и развивались как процессы *окислительного рафинирования*, в которых удаление из металла большинства примесей протекает путем их окисления и перевода не растворимых в металле оксидов в шлак или в газовую фазу.

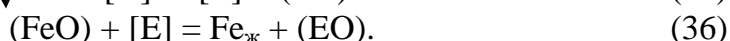
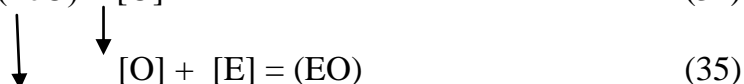
#### *Основы процессов окислительного рафинирования*

Парциальное давление кислорода в газовой фазе сталеплавильных агрегатов  $P_{O_2(г)}$  всегда значительно выше упругости диссоциации оксидов элементов металлической фазы  $P_{O_2(EO)}$ . Поэтому суммарная реакция окисления примесей



должна при таких условиях протекать необратимо вправо. Иными словами, в газовой фазе сталеплавильных агрегатов железо и его примеси термодинамически неустойчивы и должны с течением времени практически нацело окислиться.

При наличии шлака окисление примесей протекает не по реакции (33), а за счет кислорода, растворенного в металле и шлаке. При этом, роль переносчика кислорода из газовой фазы в металл и шлак выполняет железо, оксид которого в сравнении с другими примесями обладает промежуточной прочностью. В итоге реакции окисления можно представить схемой:



При этом, алгебраическая сумма реакций (34)-(36) дает реакцию (33). Таким образом, окисление компонентов металла протекает за счет газообразного кислорода и состоит из двух последовательных этапов: поступления кислорода из газа через шлак в металл в виде оксидов железа и химических реакций в ванне. И только при непосредственной продувке сталеплавильной ванны кислородом, реакция (33) реализуется в чистом виде.

Термодинамическую оценку условий окислительного рафинирования металла с участием шлака удобно проводить на основе реакции (36), константу равновесия которой (при активности железа равной единице) можно записать в виде:

$$K_{36} = \frac{a_{\text{Fe}} \cdot a_{(\text{EO})}}{a_{[\text{E}]} \cdot a_{(\text{FeO})}} = \frac{\gamma_{(\text{EO})} \cdot N_{(\text{EO})}}{f_{[\text{E}]} \cdot [\% \text{E}] \cdot \gamma_{(\text{FeO})} \cdot N_{(\text{FeO})}}.$$

Полнота протекания процесса окисления элемента или его восстановления из шлака определяется коэффициентом распределения:

$$L_E = \frac{(\% \text{EO})}{[\% \text{E}]}.$$

С увеличением сродства элемента к кислороду, то есть способности элемента окисляться, возрастает его доля, переходящая в шлак и уменьшается остаточная концентрация в металле – коэффициент распределения растет. Таким образом, увеличение  $L_E$  означает увеличение возможности окисления элемента и наоборот. Выражение для коэффициента распределения примеси можно записать через константу равновесия реакции (36):

$$L_E = K_{36} \cdot \frac{f_{[\text{E}]}}{\gamma_{(\text{EO})}} \cdot a_{(\text{FeO})} \cdot A,$$

где  $A$  – коэффициент пересчета  $N_{(\text{EO})}$  в  $(\% \text{EO})$ .

Следовательно, возможная полнота перехода элемента из металла в шлак (коэффициент распределения) возрастает в результате:

- а) увеличения окислительной способности шлака  $a_{(\text{FeO})}$ ;
- б) уменьшения  $\gamma_{(\text{EO})}$ , то есть увеличения степени связанности оксида со шлаком;
- в) увеличения  $f_E$ , то есть уменьшения степени связанности элемента с расплавом железа;
- г) увеличения константы равновесия реакции, то есть роста сродства примеси к кислороду.

Коэффициент распределения используют для расчетов ожидаемого содержания того или иного элемента в металле, составляя материальный баланс примеси в виде:

$$\frac{[\% \text{E}] \cdot 1}{100} + \frac{(\% \text{E}) \cdot \text{Ш}}{100} = (1 - \alpha) \cdot M_E,$$

$$\text{откуда } [\% \text{E}] = \frac{(1 - \alpha) M_E}{1 + L_E \cdot \text{Ш}} \cdot 100,$$

где  $M_E$  – поступление элемента в металлургический агрегат с шихтой, кг/кг металла;

$\alpha$  – доля элемента, удаляемая с отходящими газами, доли ед.;

$[\% \text{E}]$  и  $(\% \text{E})$  – содержание элемента, соответственно, в металле и шлаке, %

$\text{Ш}$  – относительное количество шлака, кг на 1 кг металла.

Отсюда следует, что при данных  $a$  и  $M_E$  концентрация примеси  $E$  в металле тем ниже, чем больше коэффициент распределения и относительное количество шлака и наоборот.

### ***Термодинамика процесса окисления углерода в жидком металле***

Окисление углерода в жидком железе является одной из основных реакций сталеплавленного производства. Для получения качественной стали необходимо обезуглероживание металла, поскольку: во-первых, большую часть стали сегодня получают переделом чугуна (чугун содержит ~ 4,5 % С, а максимальное содержание углерода в высокоуглеродистых сталях не превышает 2,2 %, а в остальных сталях значительно меньше). Во-вторых, при выплавке стали из лома без окисления углерода и кипения стальной ванны не удастся решить задачи дегазации металла, удаления неметаллических включений, выравнивания химического состава и температуры, удаления серы и фосфора.

Окисление углерода может происходить: а) с помощью окислительного шлака; б) продувкой металла кислородом; в) за счет кислорода печного пространства.

Вне зависимости от источника кислорода, непосредственное окисление углерода происходит с участием растворенного в металле кислорода, который переходит в расплав из газообразного кислорода дутья, из оксидов железа шлака или из печного пространства.

Непосредственное взаимодействие углерода с кислородом в жидком железе протекает по двум реакциям:



В температурных условиях сталеплавильных процессов только 2-4 % углерода реагируют по реакции (38), поэтому для практического анализа ее можно исключить.

Константа равновесия реакции (37) имеет вид:

$$K_{37} = \frac{P_{CO}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} = \frac{P_{CO}}{f_{[C]} \cdot [\%C] \cdot f_{[O]} \cdot [\%O]},$$

откуда произведение равновесных концентраций углерода и кислорода

$$[C] \cdot [O] = \frac{P_{CO}}{f_{[C]} \cdot f_{[O]} \cdot K_{37}},$$

где  $f$  – коэффициенты активности углерода и кислорода, в случае если в качестве раствора сравнения взят раствор со свойствами бесконечно разбавленного.

Термодинамические функции реакции обезуглероживания  $[C] + [O] = CO$  равны:

$$\Delta G^\circ = -35620 - 30,8 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$\lg K_{37} = 1863/T + 1,61.$$

При концентрациях углерода до 1%, а кислорода до 0,08% коэффициенты их активности примерно равны единице. Если считать, что газовая фаза состоит только из CO, то есть  $P_{CO} \approx P_{общ}$ , то при неизменных  $T$  и  $P_{общ}$  произведение  $[\%C] \cdot [\%O]$  будет постоянным. Так, при давлении  $P_{CO} = 101,3$  кПа и температуре 1600 °С, константа равновесия равна 403, а произведение  $[\%C] \cdot [\%O] = 0,0025$ .

Полученное соотношение показывает, что *равновесная концентрация кислорода в железе обратно пропорциональна содержанию углерода* (рис. 4.1). Эта же тенденция наблюдается и в производственных условиях, где, однако, фактическое содержание кислорода в металле  $[O]_ф$  всегда выше равновесного.

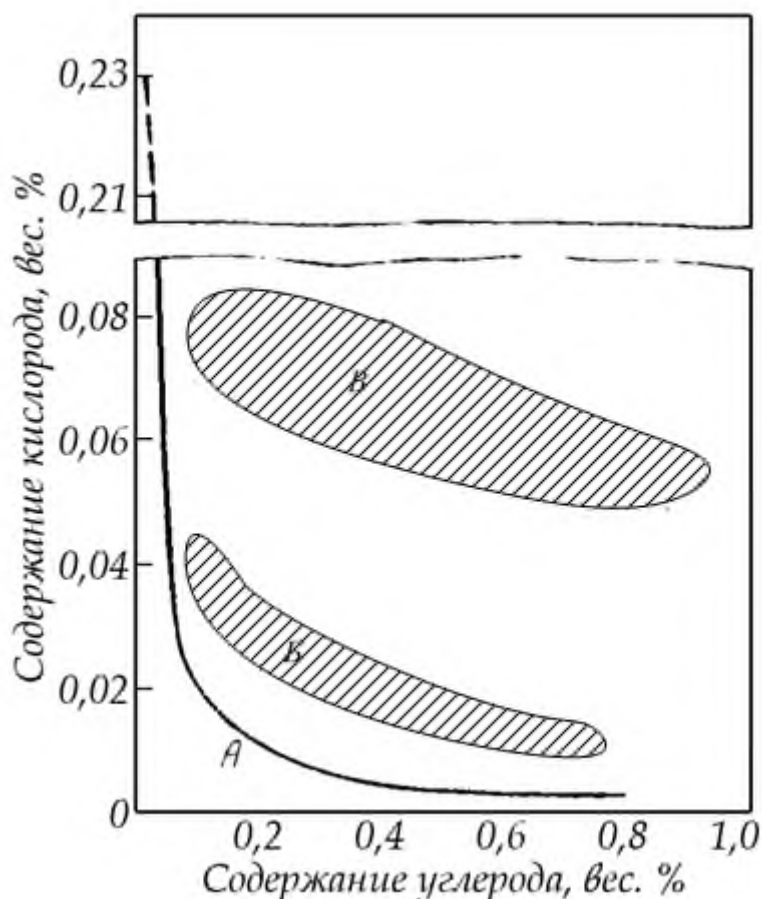


Рисунок 4.1 - Взаимосвязь содержания кислорода и углерода в стали:  
 А – равновесное для реакции обезуглероживания (37) при 1600 °С;  
 Б – фактическое в стали [O]<sub>ф</sub>;  
 В – равновесное, по отношению к сталеплавильным шлакам [O]<sub>ш</sub>.

Реакция (37) экзотермическая, поэтому при понижении температуры равновесие ее смещается вправо – в сторону окисления углерода. Однако на практике процесс обезуглероживания протекает только при хорошо нагретом металле. В холодной ванне кипение не происходит, поскольку при наличии шлака необходимо учитывать процесс поступления кислорода через шлак в металл. Суммарная реакция процесса обезуглероживания под слоем шлака имеет вид:



Реакция протекает с поглощением тепла, т.е. является эндотермической. Кроме того, на процесс окисления углерода решающее влияние оказывают кинетические факторы, а скорость реакции значительно зависит от температуры.

#### 4.4 Кинетика окислительного рафинирования с участием расплавов

Скорость химического взаимодействия между частицами может ограничивать общую скорость химической реакции только при сравнительно низких температурах. При высоких температурах, характерных для большинства металлургических процессов, кинетические ограничения исчезают и реакции, как правило, протекают в диффузионной области. Это означает, что лимитирующими звеньями реакций являются процессы доставки взаимодействующих веществ к месту протекания реакции, отвода продуктов ре-

акции из зоны взаимодействия, переноса взаимодействующих веществ через поверхности раздела фаз и т.д.

Кинетические особенности окислительного рафинирования в сталеплавильных процессах удобно рассматривать на примере реакции обезуглероживания.

### ***Механизм обезуглероживания***

Система Fe–C–O в условиях сталеплавильных агрегатов не достигает равновесия (см. рис. 4.1), поэтому динамика и результаты процесса обезуглероживания определяются его кинетикой. Механизм процесса обезуглероживания определяется источником кислорода на протекание реакции. Наиболее сложная и продолжительная схема окисления углерода реализуется при поступлении кислорода из печного пространства. В этом случае, механизм процесса состоит из следующих этапов и стадий (см. рис. 4.2):

I. Поступление кислорода из окислительной среды (печного пространства) в металл:

- 1) диффузия  $O_2$  (а также  $CO_2$  и  $H_2O$ ) к границе раздела «газ-шлак»;
- 2) химическая адсорбция кислорода на поверхности шлака с одновременным окислением двухвалентного железа до трехвалентного  $2(FeO) + 1/2O_2 = (Fe_2O_3)$ ;
- 3) диффузия трехвалентного железа ( $Fe_2O_3$ ), в объеме шлака к границе раздела «шлак-металл»;
- 4) восстановление  $Fe_2O_3$  железом  $(Fe_2O_3) + Fe_{(ж)} = 3(FeO)$  на границе раздела «металл-шлак»;
- 5) растворение кислорода в металле по реакции  $(FeO) = Fe + [O]$
- 6) диффузия двухвалентного железа ( $FeO$ ) в шлаке к границе «шлак-газ»;
- 7) диффузия кислорода и углерода в объеме металла к месту реагирования (к границе раздела «металл-неметаллическое включение», «металл-газовый пузырь», «металл-футеровка»).

II. Химическое взаимодействие углерода с кислородом по реакции  $[C] + [O] = CO_{(г)}$ :

- 8) адсорбция реагентов (их накопление) на реакционной поверхности;
- 9) химическое взаимодействие в адсорбционном слое;
- 10) десорбция CO с реакционной поверхности в объем газового пузырька или образование газового пузырька.

III. Зарождение и удаление новой фазы:

- 11) зарождение газовых пузырьков в металле и их рост;
- 12) всплывание и переход пузырьков в газовую фазу с последующим догоранием CO в  $CO_2$ .

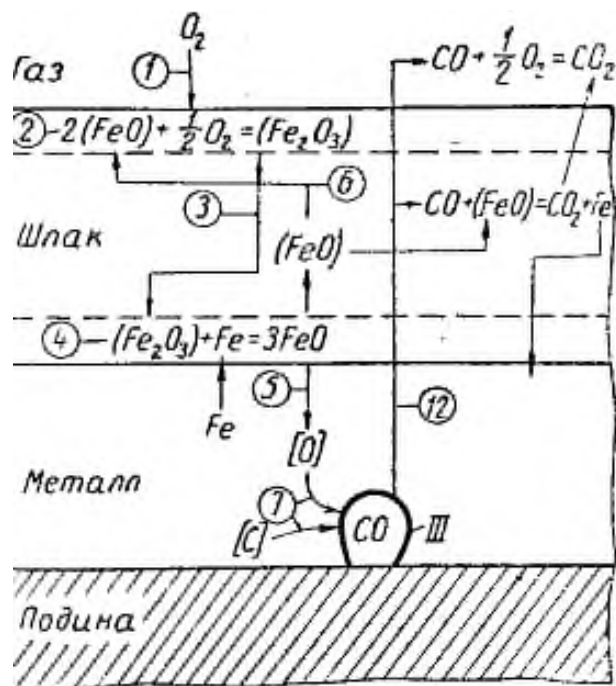


Рисунок 4.2 - Механизм обезуглероживания

При использовании в качестве источника кислорода оксидов железа (твердые окислители в виде железорудных материалов) механизм реакции обезуглероживания ограничивается стадиями 4-12. В случае же продувки металла кислородом, то есть непосредственного внедрения газообразного кислорода в металл, механизм обезуглероживания складывается из стадий:

- а) усвоение кислорода расплавом за счет его растворения в железе  $\{O_2\} = 2[O]$  или образования оксидов железа  $O_2 + 2Fe = 2(FeO)$ ;
- б) окисление углерода за счет  $\{O_2\}$ ,  $[O]$  или  $(FeO)$ , протекающее на границе раздела «газ-металл» или «газ-оксид», с образованием пузырьков  $CO$ ;
- в) всплывание и переход пузырьков в газовую фазу с последующим догоранием  $CO$  до  $CO_2$ .

### ***Кинетические особенности обезуглероживания***

Практика показывает, что скоростные возможности суммарного процесса поступления кислорода к реакционной поверхности «металл-шлак» (стадии 1-7) значительно ниже, чем у самого акта химического взаимодействия (звенья 8-10).

Одним из подтверждением этому может служить тот факт, что скорость обезуглероживания стали при мартеновской плавке под шлаком с непрерывными присадками руды составляет  $\sim 0,5-1,0$  %С в час, а при продувке газообразным кислородом возрастает до  $2-3$  %С в час. В кислородном конвертере с высокой интенсивностью продувки скорость обезуглероживания возрастает до  $0,5\%/мин$ , что связано с облегчением стадии доставки кислорода к месту реакции.

Прямая линейная зависимость скорости окисления углерода от интенсивности поступления кислорода в металл сохраняется до концентрации углерода  $0,2-0,3$  %, выше которой процесс обезуглероживания лимитируется скоростью подвода окислителя. При концентрациях менее  $0,2-0,3$  % начинается снижение скорости окисления углерода при постоянстве скорости подачи кислорода, то есть лимитирующей стадией становится не доставка кислорода к месту реакции, а диффузия углерода.

Кроме интенсивности подвода окислителя, скорость протекания реакции окисления углерода определяется и условиями образования и выделения продукта реакции – СО. Чтобы пузырек СО мог образоваться в металле, он должен преодолеть давление расположенного над ним столба металла, шлака и атмосферы, а также сил сцепления жидкости:

$$P_{CO} > P_{атм} + P_{шл} + P_{мет} + P_{пов},$$

где  $P_{атм}$ ,  $P_{шл}$ ,  $P_{мет}$  – давления на пузырек столба атмосферы, шлака и металла;

$P_{пов}$  – работа, по преодолению сил поверхностного натяжения на границе раздела «металл—пузырек».

Чем глубже ванна, больше слой шлака и выше давление в агрегате, тем затруднительнее условия образования и выделения пузырьков СО. И наоборот, снижение давления (например, при помещении металла в вакуумную камеру) приводит к вскипанию металла.

Наиболее благоприятные условия для протекания реакции обезуглероживания создаются на поверхности огнеупоров, пронизанных порами и трещинами. Выделение пузырьков СО в имеющиеся газовые полости, которые играют роль готовых зародышей новой (газовой) фазы, существенно облегчает процесс, поскольку образующемуся в этом месте пузырьку газа не нужно преодолевать силы поверхностного натяжения.

Трудная стадия зарождения новой фазы выпадает при продувке жидкого металла кислородом (в конвертерах). Вводимый в расплав кислород обеспечивает образование во всем объеме металла газовых пузырьков, на поверхности которых и происходит окисление углерода.

Таким образом, наиболее действенным способом интенсификации обезуглероживания, являющегося основой сталеплавильных процессов, является использование газообразного кислорода для непосредственного окисления металла, что в полной мере реализуется в конвертерном способе производства. При мартеновском способе производства стали, кислородом не только продувают ванну, но и обогащают воздух для сжигания топлива в рабочем пространстве печи. Последнее также обеспечивает ускорение окислительного рафинирования и нагрева ванны за счет повышения температуры факела и увеличения окислительной способности газа и шлака.

### **Примеры решения задач.**

**Задача 4.10.** Определить окисленность металлической ванны при ее кислородном рафинировании при температуре 1600 °С, если в конце плавки шлак содержал 30% (мольн.) FeO, а металл содержал, %: 0,1% С; 0,1% Mn; 0,1% Ni.

**Решение.** При кислородном рафинировании металлической ванны в процессе выплавки стали сначала окисляются элементы, обладающие большим сродством к кислороду: Al, Si, Cr, Mn. Затем начинает окисляться железо, поэтому окисленность металлической ванны определяется равновесием реакции



константа равновесия которой равна:

$$K = \frac{a_{[O]} \cdot a_{[Fe]}}{a_{(FeO)}},$$

где  $\lg K = -6150/T + 2,604$ , и при температуре 1600 °С –  $K = 0,2$ .

Для растворителя (железа) удобнее принять за стандартное состояние – чистое вещество и в качестве раствора сравнения выбрать идеальный раствор, подчиняющийся закону Рауля. В этом случае  $a_{[Fe]} = 1$ . Для примесей металла удобно использовать модель

бесконечно разбавленного раствора, подчиняющегося закону Генри. В этом случае активность кислорода  $a_{[O]} = f_O \cdot [O]$ .

Для описания свойств шлака использованием молекулярную теорию, в соответствии с которой при имеющихся данных о составе шлака считаем, что активность FeO в шлаке равна его мольной концентрации

$$a_{(FeO)} = \gamma_{(FeO)} \cdot N_{(FeO)} \approx N_{(FeO)},$$

где  $N_{(FeO)}$  – мольная доля FeO в шлаке.

Тогда, после преобразований получим

$$[O] = \frac{K \cdot a_{(FeO)}}{f_{[O]}} = \frac{K \cdot N_{(FeO)}}{f_{[O]}}.$$

Влияние растворенных в железе элементов (Ni, Co, Mo и др.) на активность и растворимость кислорода в расплавах выражается через коэффициент активности кислорода, т.е.

$$\lg f_O = \varepsilon_O^O \cdot [\%O] + \sum \varepsilon_O^i \cdot [\%i].$$

Подставляя из приложения Г численные значения параметров взаимодействия кислорода с элементами, растворенными в расплаве железа, получаем

$$\lg f_{[O]} = 0,1 \cdot (-0,45) + 0,1 \cdot (-0,021) + 0,1 \cdot 0,006 = -0,047, \text{ откуда } f_{[O]} = 0,9.$$

Тогда, окисленность металлической ванны составит:

$$[O] = \frac{K \cdot N_{(FeO)}}{f_{[O]}} = \frac{0,2 \cdot 0,3}{0,9} = 0,067 \text{ \%}.$$

**Задача 4.11.** Определить равновесную с углеродом концентрацию кислорода в жидкой стали 18X2H4 при 1600 °С парциальном давлении CO -  $P_{\{CO\}}=1$  атм. Сталь 18X2H4 содержит: 0,18% C; 2% Cr; 4% Ni.

*Решение.* Взаимодействие углерода с кислородом в жидком железе преимущественно протекает по реакции:  $[C] + [O] = \{CO\}$ , константа равновесия которой имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\{CO\}}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} = \frac{P_{\{CO\}}}{f_{[C]} \cdot [\%C] \cdot f_{[O]} \cdot [\%O]},$$

откуда можно выразить уравнение для определения равновесной концентрации кислорода:

$$[O] = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot f_C \cdot f_O \cdot K_p},$$

где  $f$  – коэффициенты активности углерода и кислорода, в случае если в качестве раствора сравнения взят бесконечно-разбавленный раствор.

Величину константы равновесия реакции определим из уравнения изотермы Вант-Гоффа  $\Delta G^0 = -2,3 \cdot RT \cdot \lg K_p$  и температурной зависимости энергии Гиббса реакции:  $\Delta G^0 = -35620 - 30,8 \cdot T$ . При температуре  $T=1873$  К константа равновесия реакции  $K_p = 403$ .

Коэффициенты активности кислорода и углерода в расплаве со свойствами бесконечно-разбавленного определяются по параметрам взаимодействия из уравнения:



$$\lg f_i = \sum_j^n \varepsilon_i^j \cdot [\%j].$$

где  $\varepsilon_i^j$  – параметр взаимодействия первого порядка, характеризующий влияние  $j$ -го компонента раствора на активность  $i$ -го компонента;

Подставляя значения параметров взаимодействия различных элементов раствора из Приложения Г и известный состав стали получаем

$$\lg f_{[C]} = 0,18 \cdot 0,14 + 2 \cdot (-0,024) + 4 \cdot 0,012 = 0,025, \text{ откуда } f_{[C]} = 1,06;$$

$$\lg f_{[O]} = 0,18 \cdot (-0,45) + 2 \cdot (-0,04) + 4 \cdot 0,006 = -0,137, \text{ откуда } f_{[O]} = 0,73.$$

Тогда, равновесное с углеродом концентрация кислорода в жидкой стали 18Х2Н4 при 1600 °С парциальном давлении СО -  $P_{\{CO\}} = 1$  атм составит

$$[O] = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot f_C \cdot f_O \cdot K_p} = \frac{1}{0,18 \cdot 0,8 \cdot 0,73 \cdot 415} = 0,017\%.$$

**Задача 4.12.** Определить концентрации углерода и кислорода в расплаве Fe-C, находящемся в равновесии со шлаком, содержащим 40% (мольн.) FeO, при температуре 1600 °С. Считать металл и шлак идеальными растворами.

*Решение.* Равновесные концентрации углерода и кислорода в расплаве Fe-C, находящемся в равновесии с окислительным шлаком, определяются равновесием реакций:



Равновесную концентрацию углерода удобно определять по равновесию суммарной реакции



константа равновесия которой равна:  $K_b = \frac{P_{\{CO\}} \cdot a_{Fe}}{a_{[C]} \cdot a_{(FeO)}}.$

Для идеальных растворов коэффициенты активности принимаются равными единице, поэтому  $a_{[C]} = [\%C]$ ,  $a_{(FeO)} = N_{(FeO)}$ , а активность железа в идеальном растворе на основе железа (чистое железо) можно принять равной единице.

Тогда расчетная формула для определения равновесной концентрации углерода примет вид:

$$[\%C] = \frac{P_{\{CO\}}}{K_b \cdot N_{(FeO)}}.$$

Величину константы равновесия реакции  $K_b$  определим из уравнения изотермы Вант-Гоффа и температурной зависимости энергии Гиббса реакции:

$$\lg K_b = -\frac{\Delta G_3}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{98745 - 90,58 \cdot 1873}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 1873} = 1,981 \Rightarrow K_3 = 99.$$

Если считать, что единственным газообразным продуктом реакции является СО, то  $P_{\{CO\}} = 1$ . Тогда при мольной доле FeO в шлаке  $N_{(FeO)} = (\%FeO)_{\text{мольн.}} / 100 = 0,4$  равновесная концентрация углерода составит:

$$[\%C] = \frac{P_{\{CO\}}}{K_3 \cdot N_{(FeO)}} = \frac{1}{99 \cdot 0,4} = 0,026 \%.$$

Для определения равновесной со шлаком концентрации кислорода в металле рассмотрим равновесие реакции



Константа равновесия этой реакции с учетом приведенных выше условий равна:

$$K_a = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[O]} \cdot a_{Fe}} \approx \frac{N_{(FeO)}}{[O]} \Rightarrow [O] = \frac{N_{(FeO)}}{K_a}.$$

Величину константы равновесия реакции  $K_a$  определим из уравнения изотермы Вант-Гоффа и температурной зависимости энергии Гиббса реакции:

$$\lg K_a = -\frac{\Delta G_a}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{-122787 + 52,46 \cdot 1873}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 1873} = 0,615 \Rightarrow K_a = 4,12.$$

Тогда равновесная концентрация кислорода в расплаве Fe-C составит:

$$[O] = \frac{N_{(FeO)}}{K_a} = \frac{0,4}{4,12} = 0,097\%.$$

### Задачи для самостоятельного решения.

**Задача 4.13.** Вычислить равновесную с углеродом концентрацию кислорода в расплаве при условиях, указанных в табл. 4.6.

Таблица 4.6 – Условия задач 4.13, 4.14

Вариант	Состав, %				T, °C	p <sub>CO</sub> , МПа
	C	Cr	Ni	Mo		
1	0,2	2	1	2	1600	0,1
2	0,6	4	2	5	1650	0,1
3	0,1	1	3	0	1700	0,01
4	0,2	13	4	2	1800	0,001

**Задача 4.14.** Вычислить активность закиси железа в шлаке, находящемся в равновесии с металлом в соответствии с вариантами условий, приведенных в табл. 4.6.

**Задача 4.15.** Шлак окислительного периода с заданным содержанием FeO (см. табл. 4.7) находится в равновесии с расплавом на основе железа. Вычислить концентрацию углерода в расплаве при указанных в табл. 4.7 температуре и давлении CO. Шлак считать совершенным раствором.

Таблица 4.7 - Условия задачи 4.15

Вариант	FeO, % мол.	Состав расплава, % масс.			T, °C	p <sub>CO</sub> , МПа
		Ni	Mo	W		
1	5	5	1	2	1600	0,01
2	2	0,5	5	6	1580	0,001
3	10	10	2	1	1630	0,1
4	15	3	10	3	1550	0,1
5	20	0,5	1	18	1680	0,01

**Задача 4.16.** Шлак определенного состава (см. табл. 4.8) находится в равновесии с металлом при 1873 К. Металл – практически чистое железо. Определить активность FeO в шлаке в соответствии с молекулярной теорией строения и содержание кислорода в металле.

Таблица 4.8 - Условия задачи 4.16

Вариант	Состав шлака, % масс.						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
1	38,12	22,71	25,00	4,11	8,56	0,50	1,00
2	25,31	24,55	38,39	6,31	3,15	0,76	1,53
3	23,84	22,53	30,96	5,04	15,80	0,61	1,22
4	30,05	20,16	25,91	4,36	8,97	0,52	1,03
5	35,73	16,33	30,60	5,03	10,48	0,61	1,22
6	21,27	22,91	35,63	5,86	12,2	0,71	1,42

*Задача 4.17.* Определить равновесную с углеродом концентрацию кислорода в стали 30 при 1600 °С и  $P_{\text{общ}} = 1$  атм, если сталь содержит, %: 0,3 С; 0,25 Si; 0,65 Mn; 0,015 P; 0,010 S; 0,1 Ni. Считать раствор углерода и кислорода в стали бесконечно разбавленным.

*Задача 4.18.* Определить равновесную с шлаком концентрацию кислорода в стали 10 при температуре 1600 °С, если в конце плавки шлак содержал 30% (мольн.) FeO, а металл содержал, %: 0,15% С и 0,18% Mn; 0,012 P; 0,015 S; 0,1 Ni. Расчет проводить исходя из равновесия реакции  $(\text{FeO}) = [\text{Fe}]_{\text{ж}} + [\text{O}]$ , для которой  $\lg K = -6150/T + 2,6$ . Считать раствор кислорода в стали бесконечно разбавленным.

*Задача 4.19.* Определить концентрацию углерода в расплаве Fe-C, находящемся в равновесии со шлаком, содержащим 25 % (мольн.) FeO при 1600 °С, если коэффициенты активности  $\gamma_{(\text{FeO})} = 1$ ,  $f_{[\text{C}]} = f_{[\text{Fe}]} = 1$ .

#### 4.5 Контрольные вопросы для самопроверки

1. Как пересчитать состав раствора, выраженный в процентах по массе на мольные доли компонентов?
2. Характеристикой каких свойств компонента раствора является его термодинамическая активность?
3. По отношению к каким стандартным состояниям рассчитывают активность компонентов в металлических расплавах?
4. Чем отличаются коэффициенты активности компонента E раствора, обозначаемые  $\gamma$  и  $f$ ?
5. Что характеризует коэффициент активности компонента в растворе?
6. Как производится расчет коэффициента активности компонента в сложном металлическом расплаве?
7. Что такое «параметр взаимодействия первого порядка»? Что он показывает?
8. Какие основные положения молекулярной теории строения расплавленных шлаков?
9. Каков принцип расчета активностей компонентов шлакового расплава по молекулярной теории строения расплавленных шлаков?
10. В чем состоят основные положения ионной теории строения расплавленных шлаков?
11. При каких условиях возможно окисление примеси E, растворенной в металле, расплавленным шлаком?
12. Что такое «коэффициент распределения кислорода между металлом и шлаком» и от чего зависит его величина?
13. Какие термодинамические условия определяют полноту перехода элемента из металла в шлак в результате окислительного рафинирования?

14. Как по материальному балансу примеси можно оценить ее содержание в металле в ходе металлургического процесса?
15. Перечислите источники кислорода в процессе окислительного рафинирования металла и дайте оценку их участия в процессе.
16. Чем определяется предельная степень обезуглероживания металла в процессе окислительного рафинирования?
17. Взаимосвязь между содержанием кислорода и углерода в металле в процессе окислительного рафинирования.
18. Как влияет температура и давление на равновесие реакций окисления углерода?
19. Изложите механизм процесса обезуглероживания при участии в процессе различных источников кислорода.
20. Перечислите основные факторы, влияющие на кинетику процесса окислительного рафинирования (на примере окисления углерода).
21. Чем оценивается окисленность металла и шлака?
22. Как можно рассчитать концентрации кислорода и углерода в металле, находящемся в равновесии со шлаком заданного состава?
23. Как определить равновесную с углеродом концентрацию кислорода в жидком металле?
24. Как определяется окисленность металла, находящегося в равновесии со шлаком заданного состава?
25. Как влияет температура на термодинамический предел окисления углерода шлаком с заданным значением в нем активности  $\text{FeO}$ ?

## 5 Термодинамика и кинетика поведения вредных примесей

Некоторые элементы, преимущественно неметаллы (кислород, сера, фосфор, азот, водород и др.), даже в небольших концентрациях отрицательно влияют на свойства железа и его сплавов. Получение металла надлежащего качества достигается снижением до известных пределов содержания вредных примесей, что осуществляется различными методами в зависимости от особенностей того или иного элемента. В практике металлургического производства основное внимание уделяют удалению из стали кислорода и серы.

### 5.1 Раскисление металла

*Раскислением* называется процесс удаления из стали растворенного кислорода.

При окислительном рафинировании, по мере снижения в металле концентрации углерода, растет содержание растворенного кислорода (см. рис. 4.1), достигая величины 0,02 - 0,10 %.

Вследствие снижения растворимости при охлаждении, в процессе кристаллизации происходит выделение избыточного кислорода с образованием оксидов железа, которые располагаются преимущественно на границах кристаллических зерен металла и ослабляют связь между ними. Поэтому повышенная окисленность стали, характеризуемая концентрацией кислорода, вызывает ухудшение ее механических свойств (ударная вязкость, жаропрочность, пластичность и др.) и является одной из причин *красноломкости*.

Поэтому большинство перед разливкой обязательно раскисляют, т.е. производят удаление из нее растворенного кислорода или связывание его в прочные соединения.

Операции раскисления производятся, главным образом, глубинным способом с помощью элементов-раскислителей. Раскислители – это такие элементы, которые обладают повышенным сродством к кислороду, большим, чем железо или углерод. В качестве раскислителей чаще всего применяют Mn, Si, Al, а в специальных случаях Ti, B, Zr, Ca и др. в виде сплавов (например, ферромарганца, ферросилиция, силикокальция) или технически чистых металлов.

*Термодинамический анализ глубинного раскисления*

Глубинный метод раскисления заключается в принудительном введении раскислителя в металл. При этом растворенный в металле кислород взаимодействует с раскислителем с образованием прочных нерастворимых в металле оксидов, переходящих в шлак



Течение реакции в сторону раскисления возможно в случае, если в данных условиях элемент-раскислитель имеет большее сродство к кислороду, чем железо, то есть образует гораздо более прочные оксид, чем FeO. При введении раскислителя в сталь концентрация растворенного кислорода в ней будет понижаться до тех пор, пока реакция (39) не достигнет равновесия. Наименьшая остаточная концентрация кислорода в железе [O], отвечающая равновесию реакции (39), служит мерой раскислительной способности элементов.

*Раскислительная способность элемента* – это остаточная концентрация кислорода, растворенного в металле, находящегося в равновесии с данным содержанием раскислителя при данной температуре. Ее нетрудно оценить количественно из выражения константы равновесия реакции

$$K_{39} = \frac{a_{(EO)}}{a_{[O]} \cdot a_{[E]}}$$

Если образующийся оксид присутствует в виде чистой конденсированной фазы, то  $a_{(EO)}=1$ . Приняв в качестве раствора сравнения для кислорода и элемента-раскислителя в металле раствор со свойствами бесконечно разбавленного, получим:

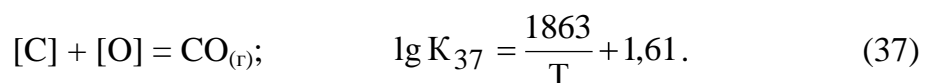
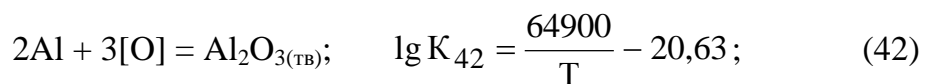
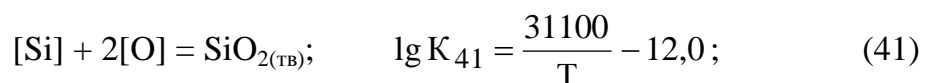
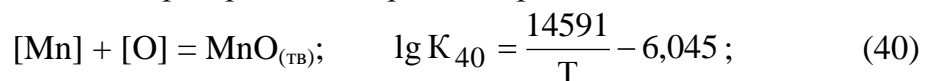
$$[O] = \frac{1}{K_{39} \cdot f_{[O]} \cdot f_{[E]} \cdot [\%E]}$$

Раскислительная способность элемента-раскислителя определяется его концентрацией (расходом), а также химическим сродством его к кислороду. По возрастающей раскислительной способности элементы можно расположить в следующем порядке: Mn, V, C, Si, B, Ti, Al, Ca. В качестве раскислителей чаще всего применяют Mn, Si и Al.

### **Примеры решения задач.**

**Задача 5.1.** Найти место углерода в ряду раскислителей Mn, Si, Al для трех случаев: а)  $P_{CO} = 101$  кПа (1 атм); б)  $P_{CO} = 10,1$  кПа (0,1 атм) и в)  $P_{CO} = 0,1$  кПа (0,001 атм). Остаточные концентрации раскислителей в растворе равны 0,1 %. Температура металла 1600 °С. Принять, что компоненты металла образуют идеальный разбавленный раствор, а продуктом раскисления являются чистые оксиды.

**Решение.** Раскислительная способность элементов определяется равновесным содержанием кислорода, достигаемым при протекании реакций раскисления:



Равновесные концентрации кислорода в металле при раскислении жидкой стали указанными элементами можно найти по уравнениям для констант равновесия рассматриваемых реакций:

$$[O]_{Mn} = \frac{a_{MnO}}{K_{40} \cdot a_{[Mn]}} \cong \frac{1}{K_{40} \cdot [\%Mn]};$$

$$[O]_{Si} = \sqrt{\frac{a_{SiO_2}}{K_{41} \cdot a_{[Si]}}} \cong \sqrt{\frac{1}{K_{41} \cdot [\%Si]}};$$

$$[O]_{Al} = \sqrt[3]{\frac{a_{Al_2O_3}}{K_{42} \cdot a_{[Al]}^2}} \cong \sqrt[3]{\frac{1}{K_{42} \cdot [\%Al]^2}};$$

$$[O]_C = \frac{P_{CO}}{K_{37} \cdot a_{[C]}} \cong \frac{P_{CO}}{K_{37} \cdot [\%C]}.$$

Подставляя известные данные, получим

$$\lg K_{40} = \frac{14591}{1873} - 6,045 = 1,75; \quad K_{40} = 56; \quad [O]_{Mn} = \frac{1}{56 \cdot 0,1} = 0,18\%;$$

$$\lg K_{41} = \frac{31100}{1873} - 12,0 = 4,6; \quad K_{41} = 4 \cdot 10^4; \quad [O]_{Si} = \sqrt{\frac{1}{4 \cdot 10^4 \cdot 0,1}} = 0,016\%;$$

$$\lg K_{42} = \frac{64900}{1873} - 20,63 = 14; \quad K_{42} \approx 10^{14}; \quad [O]_{Al} = \sqrt[3]{\frac{1}{10^{14} \cdot (0,1)^2}} = 0,0001\%;$$

$$\lg K_{37} = \frac{1863}{1873} + 1,61 = 2,6; \quad K_{37} = 402,4;$$

Тогда, для случая а):  $[O]_C = \frac{1}{402,4 \cdot 0,1} = 0,024\%$ . То есть при  $P_{CO} = 1$  атм углерод

можно поставить в ряду раскислителей между марганцем и кремнием: Mn, C, Si, Al.

Случай б):  $[O]_C = \frac{0,1}{402,4 \cdot 0,1} = 0,0024\%$ , то есть при  $P_{CO} = 0,1$  атм углерод стано-

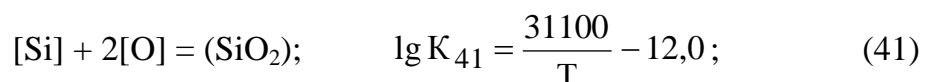
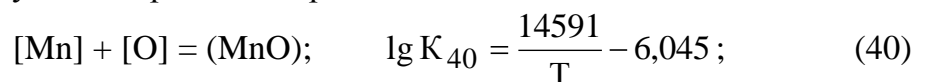
вится между кремнием и алюминием: Mn, Si, C, Al.

Случай в):  $[O]_C = \frac{0,001}{402,4 \cdot 0,1} = 0,000024\%$ , т.е. при  $P_{CO} = 0,001$  атм углерод имеет

уже более высокую раскислительную способность, чем алюминий: Mn, Si, Al, C.

*Задача 5.2.* Определить равновесное содержание кислорода в стали, раскисленной кремнием и марганцем, остаточные концентрации которых равны соответственно 0,2 и 1,0 %. Принять, что продукты раскисления и компоненты стали образуют идеальные растворы. Сравнить полученные результаты с данными по раскислению металла только кремнием с образованием  $SiO_2$  (тв). Температура – 1600 °С. Термодинамическим влиянием концентрации углерода пренебречь.

*Решение.* Равновесное содержание кислорода в стали, раскисленной марганцем и кремнием, установится в результате протекания реакций:



Запишем систему уравнений, решив которую, найдем концентрацию кислорода ( $[O]_{Si-Mn}$ ), равновесную с кремнием, марганцем и раствором их оксидов.

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{40} = \frac{N_{(MnO)}}{[\%Mn] \cdot [\%O]} \\ K_{41} = \frac{N_{(SiO_2)}}{[\%Si] \cdot [\%O]^2}; \\ N_{(MnO)} + N_{(SiO_2)} = 1, \end{array} \right.$$

$$\text{откуда } [O]_{Si-Mn} = -\frac{K_{40} \cdot [\%Mn]}{2 \cdot K_{41} \cdot [\%Si]} + \sqrt{\left(\frac{K_{40} \cdot [\%Mn]}{2 \cdot K_{41} \cdot [\%Si]}\right)^2 + \frac{1}{K_{41} \cdot [\%Si]}}$$

При раскислении стали только кремнием концентрацию кислорода можно вычислить из выражения константы равновесия реакции (41) при  $N_{(SiO_2)} = 1$

$$[\text{O}]_{\text{Si}} = \sqrt{\frac{1}{K_{41} \cdot [\% \text{Si}]}};$$

Подставляя известные данные, получим

$$\lg K_{40} = \frac{14591}{1873} - 6,045 = 1,75; \quad K_{40} = 56;$$

$$\lg K_{41} = \frac{31100}{1873} - 12,0 = 4,6; \quad K_{41} = 4 \cdot 10^4; \quad [\text{O}]_{\text{Si}} = \sqrt{\frac{1}{4 \cdot 10^4 \cdot 0,2}} = 0,011\%;$$

$$[\text{O}]_{\text{Si-Mn}} = -\frac{56 \cdot 1}{2 \cdot 4 \cdot 10^4 \cdot 0,2} + \sqrt{\left(\frac{56 \cdot 1}{2 \cdot 4 \cdot 10^4 \cdot 0,2}\right)^2 + \frac{1}{4 \cdot 10^4 \cdot 0,2}} = 0,0082\%.$$

Расчет показывает, что добавка слабого раскислителя (марганца) к кремнию обеспечивает более глубокое раскисление стали по сравнению с присадкой только кремния. Это связано со снижением активности  $\text{SiO}_2$  при комплексном раскислении. В частности, в данном случае

$$a_{\text{SiO}_2} = N_{\text{SiO}_2} = K_{41} \cdot [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2 = 4 \cdot 10^4 \cdot 0,2 \cdot (0,008)^2 \approx 0,54.$$

#### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 5.3.** Определить раскислительную способность марганца при температуре металла 1600 °С и остаточном содержании марганца в металле 0,5%. При решении задачи считать, что компоненты металла образуют идеальный разбавленный раствор, а продуктом раскисления являются чистые оксиды.

**Задача 5.4.** Определить раскислительную способность кремния при температуре металла 1600 °С и остаточном содержании кремния в металле 0,3%. При решении задачи считать, что компоненты металла образуют идеальный разбавленный раствор, а продуктом раскисления являются чистые оксиды.

**Задача 5.5.** Определить раскислительную способность алюминия при температуре металла 1600 °С и остаточном содержании алюминия в металле 0,1%. При решении задачи считать, что компоненты металла образуют идеальный разбавленный раствор, а продуктом раскисления являются чистые оксиды.

**Задача 5.6.** Определить содержание кислорода в стали после раскисления алюминием для условий, указанных в табл. 5.1. Концентрацию кислорода перед раскислением найти из условия равновесия ее с углеродом при заданной температуре и  $P_{\text{CO}} = 0,1$  МПа. Сделать вывод о влиянии температуры металла на эффективность раскисления.

Таблица 5.1 – Условия задачи 5.6

Вариант	Сталь	$[\text{Al}]_{\text{ост}}$	$T_1, \text{°C}$	$T_2, \text{°C}$
1	Р6М5	0,04	1580	1500
2	ШХ15	0,02	1600	1520
3	18Х2Н4МА	0,03	1650	1580
4	20ХГ	0,03	1630	1570
5	40ХНМА	0,02	1600	1540
6	37ХН3А	0,02	1590	1550

Примечание: данные о составе стали приведены в справочной литературе.



**Задача 5.7.** Определить концентрацию кислорода в стали, равновесную при заданной температуре с кремнием, марганцем и раствором их оксидов для условий, приведенных в табл. 5.2. Принять, что оксиды образуют совершенный раствор. Активность компонентов металла вычислить, используя параметры взаимодействия. Сравнить полученные результаты с данными по раскислению металла кремнием с образованием чистого  $\text{SiO}_{2(\text{тв})}$ .

Таблица 5.2 – Условия задачи 5.7

Вариант	Сталь	Массовая доля, %		Т, °С
		[Si]	[Mn]	
1	ШХ15СГ	0,5	1	1550
2	08Г2С	0,8	2	1600
3	17ГС	0,6	1,2	1600
4	50С2	1,8	0,8	1550
5	50ГС	0,8	0,9	1500
6	70С3А	2,5	0,9	1550

Примечание: данные о составе стали приведены в справочной литературе.

**Задача 5.8.** Рассчитать равновесную с углеродом концентрацию кислорода в жидком железе, содержащем 0,1 и 0,3% углерода при давлении в системе  $P = 10^5 \text{ Па}$ ;  $10^4 \text{ Па}$  и  $10^3 \text{ Па}$ . Сравнить результаты расчета с равновесной концентрацией кислорода в случае раскисления марганцем и кремнием при тех же концентрациях. Температура металла  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Принять, что растворенные в металле компоненты образуют идеальный раствор, а продукты раскисления представляют собой чистые оксиды.

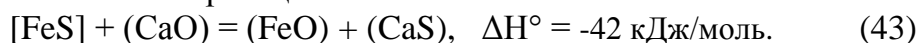
## 5.2 Процессы рафинирования металла от серы

При затвердевании стали в результате избирательной кристаллизации сера, растворенная в расплавленном металле, концентрируется в остающейся жидкости. Обладая низкой растворимостью в твердом железе, она в дальнейшем выделяется на границах зерен металла в виде сульфидов и окисульфидов, имеющих температуру плавления менее  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расположение хрупких легкоплавких соединений серы по границам зерен ухудшает механические свойства стали, поэтому ее содержание в готовом металле не должно превышать 0,020-0,030%, а в ряде случаев 0,010% и ниже.

### *Термодинамический анализ десульфурации расплавленного металла шлаком*

Десульфурация (обессеривание) расплавленного металла производится переводом серы в шлак при помощи реагентов, образующих с серой более прочные и менее растворимые в железе сульфиды, чем  $\text{FeS}$  ( $\text{CaS}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и др.). В качестве реагента для десульфурации повсеместно используется оксид кальция, как относительно дешевый материал, обладающий высокой обессеривающей способностью.

В металлургических агрегатах процесс десульфурации сводится к взаимодействию шлака, содержащего  $\text{CaO}$ , с металлом по реакции



Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K_{43} = \frac{a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{CaS}}}{a_{\text{FeS}} \cdot a_{\text{CaO}}} = \frac{\gamma_{\text{FeO}} \cdot N_{(\text{FeO})} \cdot \gamma_{\text{CaS}} \cdot N_{(\text{CaS})}}{f_{\text{FeS}} \cdot [\% \text{FeS}] \cdot \gamma_{\text{CaO}} \cdot N_{(\text{CaO})}}$$

В этом выражении концентрации  $(CaS)$  и  $[FeS]$  можно заменить общим содержанием серы в шлаке  $(S)$  и в металле  $[S]$  с введением соответствующих коэффициентов активности учитывающих в суммарном виде степень связанности серы в соответствующих фазах, тогда

$$K_{43} = \frac{\gamma_{FeO} \cdot N_{(FeO)} \cdot \gamma_S \cdot (\%S)}{f_S \cdot [\%S] \cdot \gamma_{CaO} \cdot N_{(CaO)}}.$$

Отношение  $(S)/[S] = L_S$  представляет собой коэффициент распределения серы, который служит для оценки обессеривающей способности шлака. Из выражения для константы равновесия реакции (43) можно получить

$$L_S = K_{43} \cdot \frac{f_S \cdot \gamma_{CaO} \cdot (CaO)}{\gamma_{FeO} \cdot (FeO) \cdot \gamma_S}.$$

Отсюда следует, что  $L_S$  возрастает с увеличением активности  $CaO$ , т.е. основности шлака и со снижением активности  $FeO$ , или его окислительной способности. Таким образом, для обессеривания наиболее пригодны основные восстановительные процессы. Это подтверждается фактическим отношением концентраций  $(\% S)/[\% S]$  из практики разных плавков: в восстановительных условиях доменной плавки это отношение достигает 50-80, а в окислительных условиях сталеплавильных процессов. Даже при высокой основности шлака, фактические значения коэффициентов распределения серы составляют 2-7.

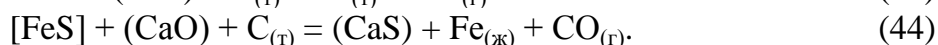
Кроме состава шлака в коэффициент распределения входят сомножители, характеризующие состав металла. Введение в металл элементов, повышающих активность серы в нем, увеличивает  $L_S$ . Такими элементами являются раскислители: марганец, алюминий, кремний, углерод. Этим объясняется высокая степень десульфурации чугуна. Эффективность применения раскислителей при десульфурации объясняется тем, что они уменьшают концентрацию и активность  $FeO$  в шлаке (восстанавливают железо из  $FeO$ ) и понижают содержание кислорода в металле.

Реакция десульфурации (43) протекает с выделением небольшого количества тепла, поэтому с повышением температуры константа десульфурации несколько снижается в соответствии с зависимостью:

$$\lg K_{43} = \frac{2197}{T} - 0,3.$$

Однако на практике наблюдается обратная зависимость, что объясняется кинетическими особенностями процесса, где температура играет первостепенную роль. Поэтому одним из обязательных условий процесса десульфурации является высокая температура металла и шлака.

В восстановительных условиях, наряду с равновесием распределения серы между металлом и шлаком по реакции (43), необходимо учитывать и равновесие оксидов железа с восстановителем и, в частности, с твердым углеродом. Общее взаимодействие можно представить суммой уравнений



Константе равновесия реакции (44) можно записать в виде (для углерода, как самостоятельной фазы,  $a_C = 1$ )

$$K_{44} = \frac{a_{CaS} \cdot P_{CO}}{a_{FeS} \cdot a_{CaO} \cdot a_C} = \frac{P_{CO} \cdot \gamma_S \cdot (\%S)}{f_S \cdot [\%S] \cdot \gamma_{CaO} \cdot N_{(CaO)}}.$$

С учетом эндотермичности реакции прямого восстановления (31), суммарная реакция (44) также протекает с поглощением тепла  $\Delta H^{\circ}_{298} = 95$  кДж, поэтому повышение температуры благоприятствует ее протеканию в прямом направлении. Температурная зависимость для  $K_{44}$  выражается эмпирическим уравнением

$$\lg K_{44} = -\frac{4970}{T} + 5,38.$$

При температурах продуктов плавки в горне доменной печи (1400-1500 °С) значение константы равновесия  $K_{44} \gg 1$  (250-530), что подтверждает ранее сделанный вывод о благоприятных термодинамических предпосылках для обессеривания в восстановительной среде.

Коэффициент распределения серы в восстановительных условиях

$$L_S = K_{44} \cdot \frac{f_S \cdot \gamma_{CaO} \cdot N_{(CaO)}}{P_{CO} \cdot \gamma_S}$$

увеличивается с возрастанием основности и уменьшением  $P_{CO}$ , следовательно, повышение давления газа ухудшает условия обессеривания.

*Кинетические особенности десульфурации металла шлаком*

Распределение серы между металлом и шлаком далеко от равновесия, и практические результаты десульфурации определяются кинетикой взаимодействия. Процесс десульфурации складывается из следующих стадий:

1. Диффузия серы (совместно с железом и марганцем) в объеме металла и основных оксидов в объеме шлака к поверхности раздела «металл-шлак».
2. Химическое взаимодействие на реакционной поверхности по реакции (43).
3. Отвод (диффузия) серы в виде сульфидов кальция от реакционной поверхности в объем шлака.
4. При наличии восстановителей добавляется стадия восстановления железа из образующегося в результате реакции (43) FeO за счет взаимодействия, например, с углеродом (FeO) + [C] = CO.

Лабораторные исследования кинетики процесса показали, что обессеривание лимитируется диффузией серы в шлаке (стадией 3), поэтому повышение температуры и перемешивание металла и шлака обеспечивает ускорение процесса десульфурации.

В восстановительных условиях доменной плавки результаты десульфурации зависят также от скорости четвертой стадии.

### **Примеры решения задач.**

**Задача 5.9.** Пользуясь основными положениями молекулярной теории строения шлаков, рассчитать концентрацию серы в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком, следующего состава, (мас. %): 27,6 CaO; 17,5 SiO<sub>2</sub>; 29,3 FeO; 5,2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,8 MgO; 2,7 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7,9 MnO; 0,14 S. Принять существование в шлаке следующих соединений: 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Соединения не диссоциированы. Температура системы металл-шлак 1600 °С.

**Решение.** Равновесное содержание серы в металле, находящимся в равновесии с окислительным шлаком, можно определить из уравнения для константы равновесия реакции (43)

$$K_{43} = \frac{a_{FeO} \cdot a_{CaS}}{a_{FeS} \cdot a_{CaO}}$$

Считая металл и шлак идеальными растворами, получим выражение для определения содержания серы в стали

$$[\%S] = \frac{a_{(FeO)} \cdot a_{(CaS)}}{K_{43} \cdot a_{(CaO)}}.$$

Таким образом, для определения  $[\%S]$  необходимо установить значения константы равновесия реакции (43) и величины активностей CaO, FeO и CaS в шлаке. Учитывая незначительную концентрацию серы в шлаке, принимаем активность сульфида кальция в шлаке равной концентрации серы в шлаке  $a_{CaS} = (\%S)$ .

Активности CaO, FeO в шлаке находим по молекулярной теории по уравнениям:

$$a_{CaO} = \frac{n_{CaO, \text{своб}}}{\Sigma n}; \quad a_{FeO} = \frac{n_{FeO}}{\Sigma n}.$$

Проведенные при решении задачи 4.1 расчеты молекулярного состава шлака, представленные в табл. 4.1, позволяют получить искомые активности компонентов:

$$a_{CaO} = \frac{n_{CaO, \text{своб}}}{\Sigma n} = \frac{0,155}{0,906} = 0,171; \quad a_{FeO} = \frac{n_{FeO}}{\Sigma n} = \frac{0,408}{0,906} = 0,45.$$

Константа равновесия реакции (43) при температуре 1600 °C равна

$$\lg K_{43} = \frac{2197}{T} - 0,3 = \frac{2197}{1873} - 0,3 = 0,87 \Rightarrow K_{43} = 7,41.$$

Тогда, равновесное содержание серы в металле составит

$$[\%S] = \frac{a_{(FeO)} \cdot (\%S)}{K_{43} \cdot a_{(CaO)}} = \frac{0,45 \cdot 0,14}{7,41 \cdot 0,171} = 0,05\%,$$

а коэффициент распределения  $L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{0,14}{0,05} = 2,8$ .

### **Задачи для самостоятельного решения.**

**Задача 5.10.** Рассчитать значение коэффициента распределения серы между жидким железом и шлаком состава, (мас. %): 44 CaO; 8 MgO; 5 MnO; 17 SiO<sub>2</sub>; 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 14 FeO; 0,11 S. Температура 1600 °C. Расчет произвести на основе молекулярной теории строения расплавленных шлаков.

**Задача 5.11.** Рассчитать концентрацию серы в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком состава, (мас. %): 38,5 CaO; 9,3 MgO; 9,5 MnO; 15,6 SiO<sub>2</sub>; 3,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 14,2 FeO; 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,11 S. Расплавленное железо содержит растворенный кислород в количестве 0,054 % и незначительное количество других примесей. Температура металла и шлака 1600 °C. Расчет произвести на основе молекулярной теории строения расплавленных шлаков.

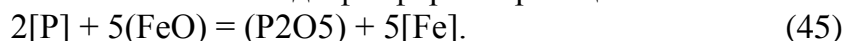
**Задача 5.12.** Рассчитать концентрацию серы в жидком железе, находящемся в равновесии с углеродом и шлаком состава, (мас. %): 41,1 CaO; 9,3 MgO; 2,5 MnO; 36,6 SiO<sub>2</sub>; 8,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,65 FeO; 0,75 S. Температура металла и шлака 1450 °C. Расчет произвести на основе молекулярной теории строения расплавленных шлаков.

## **5.3 Дефосфорация металла**

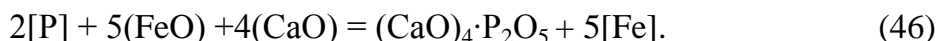
### *Термодинамика процесса дефосфорации металла*

Фосфор в большинстве случаев является вредной примесью в металле, поскольку является причиной понижения механических свойств, особенно при пониженных температурах, вызывая явления хладноломкости.

Фосфор характеризуется повышенным сродством к кислороду, поэтому его удаление эффективно протекает в окислительных условиях, которые характерны для сталеплавильных процессов. Одной из основных реакций дефосфорации металла в сталеплавильных процессах является образование пентаоксида фосфора по реакции:



Однако при температурах сталеплавильных ванн  $\text{P}_2\text{O}_5$  термически неустойчив в свободном состоянии существовать не может. Кроме того, вследствие экзотермичности процесса, с повышением температуры возможно обратное течение процесса. Поэтому, для успешной дефосфорации металла *необходимо образование прочных фосфатов кальция в шлаке*. При участии  $\text{CaO}$  реакция дефосфорации металла основным окислительным шлаком имеет вид:



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_{46} = \frac{a_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{a_{[\text{P}]^2} \cdot a_{(\text{FeO})^5} \cdot a_{(\text{CaO})^4}}.$$

Отсюда коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком имеет вид:

$$L_p = \frac{N_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{[\% \text{P}]^2} = K_{46} \cdot a_{(\text{FeO})^5} \cdot a_{(\text{CaO})^4} \cdot \frac{f_{[\text{P}]^2}}{\gamma_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}.$$

Из этого выражения видно, что для успешного удаления фосфора необходимы следующие условия:

- 1) повышенная основность шлака или высокая активность  $\text{CaO}$  в шлаке;
- 2) повышенная активность закиси железа в шлаке, высокая окисленность шлака;
- 3) пониженная температура в связи с тем, что окисление фосфора относится к экзотермическим реакциям и зависимость константы равновесия от температуры имеет вид:

$$\lg K_{46} = \frac{40067}{T} - 15,06.$$

Таким образом, наилучшие условия для дефосфорации складываются в сталеплавильных процессах под основным шлаком, при реализации которых обеспечивается высокая концентрация в шлаке  $\text{CaO}$  и  $\text{FeO}$ .

Реакция дефосфорации протекает со значительным выделением тепла, и с ростом температуры константа равновесия, а с ней и коэффициент распределения уменьшаются, т. е. условия дефосфорации ухудшаются. Это подтверждается практикой сталеплавильного производства.

#### *Механизм реакции дефосфорации*

Реакция дефосфорации металла составляющими шлака состоит из последовательно протекающих стадий, которые можно разделить на стадии массопереноса в металле, шлаке и химического взаимодействия. Исследования показывают, что реакция дефосфорации лимитируется кинетическим звеном, поэтому скорость и глубина удаления фосфора повышается при увеличении окисленности и основности шлака, а также реакционной поверхности между металлом и шлаком.

#### **Примеры решения задач.**

**Задача 5.13.** Пользуясь основными положениями молекулярной теории строения шлаков, рассчитать концентрацию фосфора в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком, следующего состава, (мас. %): 27,6  $\text{CaO}$ ; 17,5  $\text{SiO}_2$ ; 29,3  $\text{FeO}$ ; 5,2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 9,8

MgO; 2,7 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7,9 MnO. Принять существование в расплаве следующих соединений: 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Соединения не диссоциированы. Температура системы 1580°C.

*Решение.* Равновесное содержание фосфора в металле можно определить из уравнения для константы равновесия реакции (46)

$$K_{46} = \frac{a_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{a_{[\text{P}]^2} \cdot a_{(\text{FeO})^5} \cdot a_{(\text{CaO})^4}}$$

Считая металл и шлак идеальными растворами получим выражение для определения содержания фосфора в стали

$$[\%P] = \sqrt{\frac{a_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{K_{46} \cdot a_{(\text{FeO})^5} \cdot a_{(\text{CaO})^4}}}$$

Таким образом, для определения [%P] необходимо установить значения константы равновесия реакции (46) и величины активностей тетрафосфата кальция, CaO и FeO в шлаке в соответствии с молекулярной теорией.

Активности тетрафосфата кальция, CaO и FeO определяются по уравнениям:

$$a_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = \frac{n_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{\Sigma n}; \quad a_{\text{CaO}} = \frac{n_{\text{CaO, своб}}}{\Sigma n}; \quad a_{\text{FeO}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\Sigma n}$$

Проведенные при решении задачи 4.1 расчеты молекулярного состава шлака, представленные в табл. 4.1, позволяют получить искомые активности компонентов:

$$a_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = \frac{n_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{\Sigma n} = \frac{n_{\text{P}_2\text{O}_5}}{\Sigma n} = \frac{0,019}{0,906} = 0,021;$$

$$a_{\text{CaO}} = \frac{n_{\text{CaO, своб}}}{\Sigma n} = \frac{0,155}{0,906} = 0,171; \quad a_{\text{FeO}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\Sigma n} = \frac{0,408}{0,906} = 0,45.$$

Константа равновесия реакции (46) при температуре 1580°C равна

$$\lg K_{46} = \frac{40067}{T} - 15,06 = \frac{40067}{1853} - 15,06 = 6,563 \Rightarrow K_{46} = 3,654 \cdot 10^6.$$

Равновесное содержание фосфора в металле составит

$$[\%P] = \sqrt{\frac{a_{(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{K_{46} \cdot a_{(\text{FeO})^5} \cdot a_{(\text{CaO})^4}}} = \sqrt{\frac{0,021}{3,654 \cdot 10^6 \cdot 0,45^5 \cdot 0,171^4}} = 0,019 \%$$

#### **Задачи для самостоятельного решения.**

*Задача 5.14.* Для условий задачи 4.2 рассчитать концентрацию фосфора в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком.

### **5.4 Контрольные вопросы для самопроверки**

1. Влияние кислорода на структуру слитка и свойства стали. Сущность раскисления.
2. Какие элементы используются в качестве раскислителей для жидкого железа и его сплавов?
3. Термодинамический анализ глубинного раскисления. Раскислительная способность.

4. Методика определения раскислительной способности и ее зависимость от температуры и давления для различных элементов-раскислителей.
5. Как изменяется раскислительная способность элемента-раскислителя в случае, когда продукт раскисления (оксид) присутствует в системе не в чистом виде, а образует раствор или химическое соединение с другим оксидом?
6. Как влияют различные элементы, растворенные в жидком железе, на коэффициент активности растворенного кислорода?
7. Как рассчитывается равновесная концентрация кислорода в сложном металлическом расплаве, содержащем несколько легирующих элементов?
8. Как влияет температура на равновесную концентрацию кислорода в расплаве после раскисления?
9. Какие факторы определяют равновесную с углеродом концентрацию кислорода в жидком железе?
10. Влияние серы на свойства стали и сущность десульфурации металла.
11. Что называется коэффициентом распределения серы между металлом и шлаком?
12. По каким реакциям происходит удаление серы из металла в шлак в соответствии с молекулярной теорией строения расплавленных шлаков?
13. Какие факторы и как влияют на коэффициент распределения серы между металлом и шлаком?
14. Особенности десульфурации металла в восстановительных условиях.
15. Механизм и кинетические особенности десульфурации металла шлаком.
16. Влияние фосфора на свойства стали и сущность дефосфорации металла.
17. Какие факторы и как влияют на распределение фосфора между металлом и шлаком? Какие условия способствуют более полному переходу фосфора из металла в шлак?
18. По какой реакции происходит окисление фосфора, растворенного в жидком железе, в соответствии с молекулярной теорией строения расплавленного шлака?
19. Механизм и кинетические особенности дефосфорации металла шлаком.

### Библиографический список

1. Тарасова Н.П. Химия окружающей среды. Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Академкнига, 2007. – 386 с.
2. Падерин С.Н., Филлипов В.В. Теория расчетов металлургических систем и процессов. – М.: МИСиС, 2002. – 334 с.
3. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник. 5–е изд. – М.: Металлургия, 2001. – 687 с.
4. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов / Рыжонков Д.М., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. – М.: Металлургия, 1995. – 346с.
5. Линчевский Б.Б. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
6. Казачков В.К. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 126 с.
7. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1989. – 287 с.
8. Начала металлургии: Учебник. / В.И. Коротич, С.С. Набойченко, А.В. Сотников и др. – Екатеринбург: УГТУ, 2000. – 391 с.
9. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Учеб. пособие для вузов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко и др. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
10. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, 1974, vol.8, p. 298-310.



## Приложение А

### Контрольные вопросы для подготовки к экзамену

1. Термодинамическая характеристика реакции горения монооксида углерода.
2. Термодинамическая характеристика реакции горения водорода.
3. Термодинамическая характеристика реакции водяного газа.
4. Термодинамическая характеристика реакции Белла-Будуара.
5. Термодинамическая характеристика реакций горения углерода.
6. Кинетика и механизм горения газообразного топлива.
7. Кинетика и механизм горения твердого углерода.
8. Кинетика и механизм реакции Белла-Будуара.
9. Термодинамика образования и диссоциация карбонатов; температуры начала диссоциации и «химического кипения»; упругость диссоциации.
10. Термодинамическая характеристика реакций образования и диссоциации оксидов.
11. Кинетика и механизм реакций образования и диссоциации карбонатов и оксидов.
12. Общая термодинамическая характеристика восстановительных процессов. Классификация восстановительных процессов.
13. Термодинамическая характеристика реакций восстановления оксидов газами. Сравнительная характеристика восстановимости оксидов никеля, железа и марганца.
14. Термодинамическая характеристика восстановления оксидов твердым углеродом. Условия прямого восстановления и температура начала прямого восстановления.
15. Термодинамика восстановления оксидов железа монооксидом углерода. Диаграмма равновесного состава газовой фазы для реакций косвенного восстановления оксидов железа СО.
16. Термодинамика восстановления оксидов железа водородом. Диаграмма равновесного состава газовой фазы для реакций косвенного восстановления оксидов железа Н<sub>2</sub>.
17. Термодинамика восстановления оксидов железа с участием твердого углерода. Условия начала прямого восстановления оксидов железа.
18. Кинетика и механизм восстановления оксидов. Адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления.
19. Сравнительная характеристика процессов прямого и косвенного восстановления. Степень прямого восстановления.
20. Металлургические расплавы: состав и активность компонентов, строение и роль в металлургических процессах.
21. Термодинамическая характеристика процессов окислительного рафинирования жидкого металла с участием шлака. Распределение компонентов между металлом и шлаком; константа и коэффициент распределения.
22. Термодинамика процесса окисления углерода в жидком металле. Минимальное остаточное содержание углерода.
23. Механизм и кинетика обезуглероживания металла. Факторы, определяющие скорость обезуглероживания в сталеплавильных процессах.
24. Термодинамическая характеристика процесса раскисления металла глубинным способом. Раскислительная способность.
25. Термодинамическая характеристика процесса десульфурации жидкого металла шлаком.
26. Кинетика и механизм процесса десульфурации жидкого металла шлаком.
27. Термодинамическая характеристика процесса дефосфорации жидкого металла шлаком.
28. Кинетика и механизм процесса дефосфорации жидкого металла шлаком.

## Приложение Б

### Изменение энергии Гиббса для реакций образования соединений из компонентов в стандартных состояниях

Реакция	$\Delta G_T^0 = \Delta H + T \cdot \Delta S$		Пределы температуры, К
	$\Delta H$ , Дж	$\Delta S$ , Дж/К	
Окислительные процессы			
$2C_T + O_2 = 2CO$	- 221120	- 179,75	773-2273
$C_T + O_2 = CO_2$	- 393260	- 2,29	773-2273
$2CO + O_2 = 2CO_2$	- 565390	175,17	773-2273
$C_T + CO_2 = 2CO$	172130	- 177,46	773-2273
$[C] + [O] = CO$	- 35620	- 30,8	773-2273
$[C] + 1/2 O_2 = CO$	- 152820	- 33,69	773-2273
$[C] + FeO = CO + Fe$	87167	- 83,26	1650-1812
$[C] + 1/3 Fe_2O_3 = CO + 2/3Fe$	118638	- 116,63	298-1812
$2Cr_T + 3/2 O_2 = Cr_2O_{3T}$	- 1110884	247,48	1173-1923
$3Cr_T + 2O_2 = Cr_3O_{4T}$	- 1356104	264,82	1923-1938
$Cr_T + 1/2 O_2 = CrO_{ж}$	- 334442	63,85	1938-2023
$Fe_a + 1/2 O_2 = FeO_T$	- 262387	63,56	843-1184
$Fe_\gamma + 1/2 O_2 = FeO_T$	- 263182	64,22	1184-1650
$Fe_{\gamma,\delta} + 1/2 O_2 = FeO_{ж}$	- 228934	43,46	1650-1812
$Fe_{ж} + 1/2 O_2 = FeO_{ж}$	- 239987	49,57	1809-3000
$3Fe_T + 2 O_2 = Fe_3O_{4T}$	- 1105608	307,31	843-1812
$3FeO_T + 1/2 O_2 = Fe_3O_{4T}$	- 318065	127,84	298-1184
$2Fe_T + 3/2 O_2 = Fe_2O_{3T}$	- 814374	248,82	298-1812
$2/3 Fe_3O_{4T} + 1/6 O_2 = Fe_2O_{3T}$	- 97795	56,7	298-1812
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	- 492230	108,24	400-3000
$Mn_T + 1/2 O_2 = MnO_T$	- 385186	73,73	298-1517
$3Mn_T + 2 O_2 = Mn_3O_{4T}$	- 1385412	350,60	298-1516
$3MnO_T + 1/2 O_2 = Mn_3O_{4T}$	- 232267	117,06	1198-1813
$2Mn_T + 3/2 O_2 = Mn_2O_{3T}$	- 959070	259,54	298-1516
$2/3 Mn_3O_{4T} + 1/6 O_2 = Mn_2O_{3T}$	- 35085	28,09	1073-1273
$Mn_T + O_2 = MnO_{2T}$	- 518954	177,19	298-1516
$Ni_T + 1/2 O_2 = NiO_T$	- 234503	85,28	298-1725
$Ni_{ж} + 1/2 O_2 = NiO_T$	- 262303	108,77	1725-2200
$Si_T + O_2 = SiO_{2(T)}$	-906442	175,64	298-1685
Образование карбонатов			
$CaO(T) + CO_2 = CaCO_{3(T)}$	- 170577	144,19	973-1473
$MgO(T) + CO_2 = MgCO_{3(T)}$	- 110825	120,16	298-1000
$FeO(T) + CO_2 = FeCO_{3(T)}$	- 103784	192,28	298-1123
Восстановление оксидов железа			
$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$	- 52130	- 41,0	298-1184
$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$	35380	- 40,16	843-1650
$FeO + CO = Fe + CO_2$	- 13160	17,21	843-1812
$1/4 Fe_3O_4 + CO = 3/4 Fe + CO_2$	- 1030	2,96	298-843
$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$	- 15547	- 74,46	298-1184
$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$	71940	- 73,62	843-1650
$FeO + H_2 = Fe + H_2O$	23430	- 16,16	843-1812
$1/4 Fe_3O_4 + H_2 = 3/4 Fe + H_2O$	35550	- 30,4	298-843

## Приложение В

### Варианты индивидуальных заданий для контрольной/домашней работы

**Задача 1.** Какое должно быть отношение  $\text{CO}_2/\text{CO}$  в газовой смеси из монооксида и диоксида углерода, чтобы при температуре  $t_1$  и  $t_2$  равновесное давление кислорода в ней составляло  $P_{\text{O}_2(1)}$ ? Сделать вывод о влиянии температуры на равновесие рассматриваемой реакции. Исходные данные сведены в табл. В1.

Таблица В1 – Варианты условий задач №№ 1-5

№ вар.	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{O}_2(1)}, \text{Па}$	$P_{\text{O}_2(2)}, \text{Па}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$
1	1600	900	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,25	0,35
2	1250	700	$3 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,35	0,15
3	900	720	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,45	0,20
4	1000	740	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,55	0,25
5	1100	760	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,25	0,3
6	1200	780	$5 \cdot 10^{-5}$	$0,75 \cdot 10^{-5}$	0,35	0,35	0,35
7	1300	800	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,45	0,45	0,4
8	1400	820	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,27	0,45
9	1500	840	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,28	0,5
10	1600	860	$1 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	0,33	0,33	0,55
11	1600	880	$5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,25	0,6
12	800	1350	$3 \cdot 10^{-5}$	$0,75 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,35	0,25
13	900	1120	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,45	0,3
14	1000	740	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,55	0,35
15	1100	960	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,25	0,4
16	1150	980	$5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,35	0,35	0,45
17	1300	1000	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,45	0,45	0,5
18	1400	1020	$3 \cdot 10^{-5}$	$0,75 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,27	0,55
19	1500	1040	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,28	0,6
20	1600	1060	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,33	0,33	0,33

**Задача 2.** Какое должно быть отношение  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  в газовой смеси из водорода и водяного пара, чтобы при температуре  $t_1$  и  $t_2$  равновесное давление кислорода в ней составляло  $P_{\text{O}_2(1)}$ ? Сделать вывод о влиянии температуры на равновесие рассматриваемой реакции. Исходные данные сведены в табл. В1.

**Задача 3.** Определить температуру, при которой равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  при отношении  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  составит  $P_{\text{O}_2(1)}$  и  $P_{\text{O}_2(2)}$ . Сделать вывод о влиянии давления кислорода на равновесную температуру рассматриваемой реакции. Исходные данные сведены в таблицу В1.

**Задача 4.** Определить температуру, при которой равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси  $\text{CO}_2\text{-CO}$  при отношении  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  составит  $P_{\text{O}_2(1)}$  и  $P_{\text{O}_2(2)}$ . Сделать вывод о влиянии давления кислорода на равновесную температуру рассматриваемой реакции. Исходные данные сведены в табл. В1.

**Задача 5.** Определить равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях  $\text{CO-CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  при температурах  $t_1$  и  $t_2$  и отношении  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ . Сделать вывод о соотношении химического сродства монооксида углерода и водорода при рассматриваемых температурах. Исходные данные сведены в табл. В1.

**Задача 6.** В печь, нагретую до температуры  $t_3$ , подается газовая смесь следующего состава, % (объемн): 32  $\text{CO}$ , 11  $\text{CO}_2$ , 9  $\text{H}_2$ , 48  $\text{N}_2$ . Определить направление реакции водяного газа и равновесный состав газовой смеси при этой температуре. Исходные данные сведены в табл. В2.

Таблица В2 – Варианты условий задач №№ 6-11

№ вар.	$t_3, ^\circ\text{C}$	Карбонат (1)	$P_{\text{CO}_2}, \text{Па}$	Карбонат (2)	X, %	P, Па	$t_4, ^\circ\text{C}$	Y	$t_5, ^\circ\text{C}$
1	900	CaCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	10	$2,5 \cdot 10^5$	800	Mn	1000
2	700	CaCO <sub>3</sub>	$1,25 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	11	$2,25 \cdot 10^5$	1150	Mn	1350
3	720	CaCO <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	12	$2 \cdot 10^5$	1200	Mn	800
4	740	CaCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	13	$3 \cdot 10^5$	1300	Mn	1050
5	760	CaCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	14	$2,5 \cdot 10^5$	1450	Mn	1300
6	780	CaCO <sub>3</sub>	$1,75 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	15	$1,75 \cdot 10^5$	1100	Mn	700
7	800	CaCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	16	$2,1 \cdot 10^5$	1050	Mn	1150
8	820	CaCO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	17	$2,3 \cdot 10^5$	1000	Mn	1200
9	840	CaCO <sub>3</sub>	$1,22 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	18	$2,22 \cdot 10^5$	1450	Mn	900
10	860	CaCO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^5$	MgCO <sub>3</sub>	19	$2,6 \cdot 10^5$	1050	Mn	1100
11	880	MgCO <sub>3</sub>	$1,29 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	10	$2,29 \cdot 10^5$	900	Ni	1000
12	900	MgCO <sub>3</sub>	$1,35 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	11	$2,35 \cdot 10^5$	1150	Ni	700
13	920	MgCO <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	12	$2,2 \cdot 10^5$	950	Ni	1250
14	940	MgCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	13	$2,1 \cdot 10^5$	1100	Ni	950
15	1080	MgCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	14	$2,5 \cdot 10^5$	1200	Ni	1200
16	980	MgCO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	15	$2,3 \cdot 10^5$	1250	Ni	850
17	1000	MgCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	16	$2,4 \cdot 10^5$	1150	Ni	1150
18	1020	MgCO <sub>3</sub>	$1,38 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	17	$2,38 \cdot 10^5$	1200	Ni	900
19	1040	MgCO <sub>3</sub>	$1,28 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	18	$2,28 \cdot 10^5$	1350	Ni	750
20	1060	MgCO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^5$	CaCO <sub>3</sub>	19	$3,1 \cdot 10^5$	1100	Ni	1100

**Задача 7.** Определить равновесный состав газовой смеси из CO и CO<sub>2</sub>, находящихся в равновесии с твердым углеродом при температуре  $t_3$  и давлении в системе:  $P_1=10^4$  Па;  $P_2=0,5 \cdot 10^5$  Па;  $P_3=10^5$  Па;  $P_4=5 \cdot 10^5$  Па. Сделать вывод о влиянии давления на равновесие реакции газификации углерода диоксидом углерода. Исходные данные сведены в табл. В2.

**Задача 8.** Определить температуру, при которой упругость диссоциации карбоната (1) будет равна  $P_{\text{CO}_2}$ . Исходные данные сведены в табл. В2.

**Задача 9.** Определить температуру начала разложения карбоната (2) в атмосфере, содержащей X% CO<sub>2</sub>. Общее давление в газовой фазе P. Исходные данные сведены в табл. В2.

**Задача 10.** Карбонат (1) нагревают до температуры  $t_4$  в газовой фазе, содержащей X% CO<sub>2</sub>. Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?  $P_{\text{общ}}=10^5$  Па. Исходные данные сведены в табл. В2.

**Задача 11.** Какое значение должно иметь равновесное отношение  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  для безокислительного нагрева чистого Y в газовой фазе CO-CO<sub>2</sub> при температуре  $t_5$ . Исходные данные сведены в табл. В2.

**Задача 12.** Определить минимальный расход восстановителя B (n, моль), необходимый для полного восстановления 1 моля оксида (MeO), при температуре  $t_6$ . Исходные данные сведены в табл. В3.

**Задача 13.** Для реакции косвенного восстановления оксида MeO восстановителем B определить равновесное содержание восстановителя B при температуре  $t_6$ . Исходные данные сведены в табл. В3.

**Задача 14.** Определить температуру при которой реакция косвенного восстановления оксида MeO восстановителем B будет находиться в равновесии при условии, что отношение содержания восстановителя (%B) и его оксида (%BO) равно B/BO. Исходные данные сведены в табл. В4.

Таблица В3 – Варианты условий задач № 12 и 13

№ вар.	В	MeO	t <sub>6</sub> , K	№ вар.	В	MeO	t <sub>6</sub> , K
1	CO	NiO	1000	11	CO	MnO	1100
2	H <sub>2</sub>	NiO	1000	12	H <sub>2</sub>	MnO	1100
3	CO	MnO	1000	13	CO	FeO	1100
4	H <sub>2</sub>	MnO	1000	14	H <sub>2</sub>	FeO	1100
5	CO	FeO	1000	15	CO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100
6	H <sub>2</sub>	FeO	1000	16	H <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100
7	CO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	17	CO	NiO	1200
8	H <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	18	H <sub>2</sub>	NiO	1200
9	CO	NiO	1100	19	CO	MnO	1200
10	H <sub>2</sub>	NiO	1100	20	H <sub>2</sub>	MnO	1200

Таблица В4 – Варианты условий задач № 14 и 15

№ вар.	В	MeO	В/ВО	№ вар.	В	MeO	В/ВО
1	CO	NiO	10 <sup>-3</sup>	11	CO	MnO	10 <sup>-2</sup>
2	H <sub>2</sub>	NiO	10 <sup>-3</sup>	12	H <sub>2</sub>	MnO	10 <sup>-2</sup>
3	CO	MnO	10 <sup>-1</sup>	13	CO	FeO	10 <sup>-3</sup>
4	H <sub>2</sub>	MnO	10 <sup>-1</sup>	14	H <sub>2</sub>	FeO	10 <sup>-3</sup>
5	CO	FeO	10 <sup>-2</sup>	15	CO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup>
6	H <sub>2</sub>	FeO	10 <sup>-2</sup>	16	H <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup>
7	CO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-1</sup>	17	CO	NiO	10 <sup>-5</sup>
8	H <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-1</sup>	18	H <sub>2</sub>	NiO	10 <sup>-5</sup>
9	CO	NiO	10 <sup>-4</sup>	19	CO	MnO	1
10	H <sub>2</sub>	NiO	10 <sup>-4</sup>	20	H <sub>2</sub>	MnO	1

**Задача 15.** Определить равновесные составы газовых смесей восстановитель (В) – оксид восстановителя (ВО) для реакции косвенного восстановления оксида MeO в интервале температур 600-1600 К. Построить графики зависимостей в координатах: (%В)=f(T), (%ВО)=f(T). Шаг температур – 200 К. Исходные данные сведены в табл. В4.

**Задача 16.** Определить температуру начала прямого восстановления оксида MeO при общем давлении в системе 1 атм и Р (Па) и концентрации СО в газовой фазе (%СО). Сделать вывод о влиянии давления на температуру начала прямого восстановления. Исходные данные сведены в табл. В5.

Таблица В5 – Варианты условий задачи № 16

№ вар.	(%СО)	MeO	Р, Па	№ вар.	(%СО)	MeO	Р, Па
1	10	MnO	1,5·10 <sup>5</sup>	11	60	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2·10 <sup>5</sup>
2	15	MnO	0,25·10 <sup>5</sup>	12	65	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3·10 <sup>5</sup>
3	20	FeO	2·10 <sup>5</sup>	13	70	MnO	2·10 <sup>5</sup>
4	25	FeO	2,5·10 <sup>5</sup>	14	75	MnO	1,5·10 <sup>5</sup>
5	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5·10 <sup>5</sup>	15	80	FeO	0,5·10 <sup>5</sup>
6	35	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75·10 <sup>5</sup>	16	10	FeO	3·10 <sup>5</sup>
7	40	FeO	4·10 <sup>5</sup>	17	15	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4·10 <sup>5</sup>
8	45	FeO	3·10 <sup>5</sup>	18	20	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3·10 <sup>5</sup>
9	50	MnO	2·10 <sup>5</sup>	19	25	MnO	2·10 <sup>5</sup>
10	55	MnO	0,5·10 <sup>5</sup>	20	30	MnO	2,5·10 <sup>5</sup>

**Задача 17.** Определить коэффициент активности кислорода и углерода в стали, содержащей: Х % углерода, Y % кремния и Z % марганца. Расчет провести при температурах 1600 и 1650 °С. Исходные данные сведены в табл. В6.

Таблица В6 – Варианты условий задач №№ 17-19

№ варианта	FeO <sub>1</sub> , % (мольн.)	FeO <sub>2</sub> , % (мольн.)	X	Y	Z
1	5	15	0,1	0,1	0,15
2	6	16	0,09	0,2	0,27
3	7	17	0,08	0,35	0,45
4	8	18	0,07	0,5	0,15
5	9	19	0,06	0,15	0,55
6	10	20	0,05	0,25	0,25
7	11	21	0,04	0,55	0,5
8	12	22	0,03	0,55	0,55
9	13	23	0,02	0,45	0,45
10	14	24	0,01	0,5	0,5
11	15	25	0,2	0,25	0,45
12	16	26	0,19	0,5	0,5
13	17	27	0,18	0,25	0,55
14	18	28	0,17	0,35	0,45
15	19	29	0,16	0,15	0,5
16	20	30	0,15	0,25	0,35
17	21	31	0,14	0,45	0,45
18	22	32	0,13	0,15	0,65
19	23	33	0,12	0,15	0,55
20	24	34	0,11	0,05	0,45

*Задача 18.* Определить окисленность металлической ванны при ее кислородном рафинировании при температуре 1600 °С, если в конце плавки шлак содержал FeO<sub>1</sub> и FeO<sub>2</sub>, % (мольн.), а металл содержал: X % углерода, Y % кремния и Z % марганца. Сделать вывод о влиянии окислительной способности шлака на окисленность металлической ванны. Исходные данные сведены в табл. В6.

*Задача 19.* Определить равновесную с углеродом концентрацию кислорода в жидкой стали при 1600 °С и парциальном давлении CO -  $P_{\text{CO}}=1$  атм. Сталь содержит: X % углерода, Y % кремния и Z % марганца. Исходные данные сведены в табл. В6.

*Задача 20.* Определить концентрации углерода и кислорода в расплаве Fe-C, находящемся в равновесии со шлаком, содержащим X, Y и Z% (мольн.) FeO, при температуре 1600 °С. Считать металл и шлак идеальными растворами. Исходные данные сведены в табл. В7.

Таблица В7 – Варианты условий задачи № 20

№ вар.	X	Y	Z	№ вар.	X	Y	Z
1	5	10	15	11	15	20	25
2	6	11	16	12	16	21	26
3	7	12	17	13	17	22	27
4	8	13	18	14	18	23	28
5	9	14	19	15	19	24	29
6	10	15	20	16	20	25	30
7	11	16	21	17	21	26	31
8	12	17	22	18	22	27	32
9	13	18	23	19	23	28	33
10	14	19	24	20	24	29	34

*Задача 20.* Определить раскислительную способность элемента E при температуре металла 1600 °С и остаточном содержании элемента-раскислителя в металле X и Y, %. При решении за-

дачи считать, что компоненты металла образуют идеальный разбавленный раствор, а продуктом раскисления являются чистые оксиды. Исходные данные сведены в табл. В8.

Таблица В8 – Варианты условий задачи №21

№ вар.	Е	X	Y	№ вар.	Е	X	Y
1	Mn	0,1	0,5	11	Si	0,15	0,55
2	Mn	0,15	0,55	12	Si	0,20	0,6
3	Mn	0,20	0,6	13	Si	0,25	0,65
4	Mn	0,25	0,65	14	Si	0,3	0,7
5	Mn	0,3	0,7	15	Si	0,35	0,75
6	Mn	0,35	0,75	16	Si	0,4	0,8
7	Mn	0,4	0,8	17	Si	0,5	0,9
8	Mn	0,5	0,9	18	Si	0,6	1,0
9	Mn	0,6	1,0	19	Al	0,1	0,2
10	Si	0,1	0,5	20	Al	0,05	0,15

**Приложение Г**  
**Параметры взаимодействия компонентов в сплавах на основе железа**

Таблица Г1 - Параметры взаимодействия первого порядка  $\epsilon_1^j \cdot 100$  в железе при 1873 К по данным [10]

Элемент i	Элемент j											
	Al	B	C	Ca	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N	Nb
Al	4,5 <sup>*1</sup>	-	9,1	-4,7	-	-	-	24	-	-	-5,8 <sup>*1</sup>	-
B	-	3,8	2,2	-	-	-	-	49	-	-	7,4 <sup>*1</sup>	-
C	4,3	24	14 <sup>*1</sup>	-9,7	0,76	-2,4	1,6	67	-1,2	-0,83	11	-6
Ca	-7,2	-	-34	(-0,2)	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	2,1	-	0,22	-	-	-14	-	-	3,2	-
Cr	-	-	-12	-	-1,9	-0,03	1,6	-33	-	0,18	-19	-
Cu	-	-	6,6	-	-	1,8	2,3	-24	-	-	2,6	-
H	1,3	5	6	-	0,18	-0,22	0,05	0	-0,14	0,22	-	-0,23
Mn	-	-	-7	-	-	-	-	-31	0	-	9,1	-
Mo	-	-	-9,7	-	-	-0,03	-	-20	-	-	-10	-
N	-2,8 <sup>*1</sup>	9,4 <sup>*1</sup>	13	-	1,1	-4,7	0,9	-	-2	-1,1	0	-6 <sup>*1</sup>
Nb	-	-	-49	-	-	-	-	-61	-	-	-42 <sup>*1</sup>	(0)
Ni	-	-	4,2	-6,7	-	-0,03	-	-25	-	-	2,8	-
O	-390 <sup>*1</sup>	-260	-45	-	0,8	-4	-1,3	-310	-2,1	0,35	5,7	-14
P	-	-	13	-	-	-3	2,4	21	0	-	9,4	-
Pb	2,1	-	6,6	-	0	2	-2,8	-	-2,3	0	-	-
S	3,5	13	11	-	0,26	-1,1 <sup>*1</sup>	-0,84	12	-2,6	0,27	1	-1,3
Si	5,8	20	18 <sup>*1</sup>	-6,7	-	-0,03	1,4	64	0,2	-	9	-
Sn	-	-	37	-	-	1,5	-	12	-	-	2,7	-
Ta	-	-	-37	-	-	-	-	-440	-	-	-47 <sup>*1</sup>	-
Ti	-	-	-	-	-	5,5 <sup>*2</sup>	-	-110	-	-	-180 <sup>*1</sup>	-
V	-	-	-34	-	-	-	-	-59	-	-	-35 <sup>*1</sup>	-
W	-	-	15	-	-	-	-	8,8	-	-	-7,2	-
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-410	-
Al	-	660 <sup>*1</sup>	-	0,65	3	0,56	-	-	-	-	-	-
B	-	-180	-	-	4,8	7,8	-	-	-	-	-	-
C	1,2	-34	5,1	0,79	4,6	8,1	4,1	-2,1	-	-7,7	-0,56	-
Ca	-4,4	-	-	-	-	-9,7	-	-	-	-	-	-
Co	-	1,8	-	0,3	0,11	-	-	-	-	-	-	-
Cr	0,02	-14	-5,3	0,83	-2	0,43	0,9	-	5,9	-	-	-
Cu	-	-6,5	4,4	-0,56	-2,1	2,7	-	-	-	-	-	-
H	0	-19	1,1	-	0,8	2,7	0,53	-2	1,9	-0,74	0,48	-
Mn	-	-8,3	-0,35	-0,29	-4,8	0	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-0,07	-	0,23	-0,05	-	-	-	-	-	-	-
N	1	5	4,5	-	0,7	4,7	0,7	-3,2 <sup>*1</sup>	-53 <sup>*1</sup>	-9,3 <sup>*1</sup>	-0,15	-63
Nb	-	-83	-	-	-4,7	-	-	-	-	-	-	-



Продолжение таблицы Г1

Элемент i	Элемент j											
	Al	B	C	Ca	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N	Nb
Ni	0,09	1	-0,35	-0,23	-0,37	0,57	-	-	-	-	-	-
O	0,6	-20*'	7	-	-13,3	-13,1	-1,11	-	-60	-30	0,85	(-300)
P	0,02	13	6,2	1,1	2,8	12	1,3	-	-	-	-	-
Pb	-1,9	-	4,8	-	-32	4,8	5,7	-	-	-	-	-
S	0	-27	29	-4,6	-2,8*'	6,3	-0,44	-0,02	-7,2	-1,6	0,97	-5,2
Si	0,5	-23	11	1	5,6	11*'	1,7	-	-	2,5	-	-
Sn	-	-11	3,6	3,5	-2,8	5,7	0,16	-	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	-2,1	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-180	-	-	-11	-	-	-	1,3	-	-	-
V	-	-97	-	-	-2,8	4,2	-	-	-	1,5	-	-
W	-	5,2	-	0,05	3,5	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-16	-	-	-	-	-	-	-

\*1 данные о температурной зависимости  $\varepsilon_1^j$  (см. табл. Г2).

Таблица Г2 - Температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка в железе от температуры (по данным [9])

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Al}^{Al} &= (63/T) + 0,011; \\ \varepsilon_{Al}^N &= (1650/ T) - 0,94; \\ \varepsilon_B^N &= (714/ T) - 0,307; \\ \varepsilon_C^C &= (158/ T) + 0,0581; \\ \varepsilon_{Cr}^S &= - (153/ T) + 0,062; \\ \varepsilon_N^{Al} &= (859/ T) - 0,487; \\ \varepsilon_N^{Nb} &= - (260/ T) + 0,0796; \\ \varepsilon_N^{Ta} &= - (152/ T) + 0,049; \\ \varepsilon_N^V &= (350/ T) + 0,094; \\ \varepsilon_{Nb}^N &= - (1720/ T) + 0,503; \\ \varepsilon_O^O &= - (1750/ T) + 0,734; \\ \varepsilon_S^{Cr} &= - (94,2/ T) + 0,0394; \\ \varepsilon_{Si}^C &= (380/ T) - 0,023; \\ \varepsilon_{Si}^{Si} &= - (34,5/ T) + 0,089; \\ \varepsilon_{Ti}^W &= -(13900/ T) + 5,71; \\ \varepsilon_V^N &= -(1270/ T) + 0,33; \\ \varepsilon_{Al}^O &= (34740/ T) + 11,95; \\ \varepsilon_O^{Al} &= - (20600/ T) + 7,15; \\ \varepsilon_C^{Si} &= (162/ T) + 0,008; \\ \varepsilon_S^S &= (233/ T) - 0,153; \\ \varepsilon_N^B &= (975/ T) - 0,4; \\ \varepsilon_{Na}^N &= - (1960/ T) + 0,581; \\ \varepsilon_N^{Ti} &= -(4070/ T) + 1,643. \end{aligned}$$

ШАПОВАЛОВ АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

## ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебно-методическое пособие по дисциплинам  
«Термодинамика и кинетика металлургических процессов»,  
«Теория металлургических процессов»  
для студентов, обучающихся по направлению  
подготовки бакалавров 22.03.02 Металлургия,  
профиль «Металлургия черных металлов»,  
всех форм обучения

Подписано в печать 21.10.2020 г.		
Формат 60x90 $\frac{1}{16}$ Рег. № 159	Печать цифровая Тираж 10 экз.	Уч.-изд.л. 5,69

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Новотроицкий филиал  
462359, Оренбургская обл., г. Новотроицк, ул. Фрунзе, 8.  
E-mail: [nf@misis.ru](mailto:nf@misis.ru)  
Контактный тел. 8 (3537) 679729.