

В.А. Липин

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

Часть I

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Рекомендуется в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 150100 – Metallургия

С. Петербург

2012

ЛЕКЦИЯ 1

Введение в теорию металлургических процессов

Понятие о металлургии. Историческое развитие металлургии. Понятие ТМП. Переработка руд. Физические методы. Химические методы. Гидрометаллургия и пирометаллургия.

Понятие о металлургии

Земля представляет собой шар диаметром 12740 км. Вокруг центрального ядра располагается магма и только **внешняя оболочка** толщиной 16 км, называемая **земной корой**. Главными составляющими земной коры являются кислород – 48% и кремний – 27%.

Полезные компоненты земной коры, которые используются человеком, как правило, не рассеяны равномерно в земной коре, а в той или иной степени **сконцентрированы в рудных месторождениях**.

Металлургией называется та часть промышленности, которая занимается **получением металлов** из рудных месторождений, найденных в земной коре.

К **металлам** относятся определенные элементы периодической системы, а именно 92 из 106 известных химических элементов, обладающие рядом отличительных особенностей, которые характеризуют металлическое состояние системы, в том числе внешние признаки - металлический блеск, электро- и теплопроводность, ковкость и др. Промышленное значение имеют около 75 металлов. Наибольшее содержание в земной коре имеют, помимо кремния (27%), алюминий – 7,5%, кальций – 3,3%, железо – 4,2%, натрий 2,9%, калий и магний – по 2,4%.

По промышленной классификации металлы делятся на две основные группы – **черные и цветные**.

К **черным металлам** относится железо и его сплавы – чугуны, стали и ферросплавы. Также это металлы, используемые в виде добавок к железу – марганец, хром.

Все остальные металлы – **цветные**, которые подразделяются на:

тяжелые: медь, свинец, никель, цинк, олово, кобальт, кадмий, мышьяк, сурьма, висмут, ртуть и др. - всего 18 элементов;

легкие: алюминий, магний, титан; щелочные и щелочноземельные металлы, кремний и др. - всего 12 элементов;

благородные: золото, серебро, платина, палладий, осмий, иридий, родий и рутений - всего 8 элементов;

редкие: *тугоплавкие* (вольфрам, молибден, тантал, ниобий, цирконий - 5 элементов), *редкоземельные* (лантан, иттрий и лантаниды – 6 элементов), *радиоактивные* (радий, уран, плутоний, полоний, торий, актиний и трансураниевые элементы-16 элементов).

Только очень небольшая часть металлов представлена в природе в так называемом **самородном** (свободном) виде. Это, например, золото (Au), серебро (Ag), медь, ртуть (Hg), платина (Pt), метеоритное железо.

Большинство металлов находится в природе в виде **минералов**, т.е. химически **связанных друг с другом элементов**, чаще всего с **серой и кислородом**.

Минералы, в свою очередь образуют между собой **минеральные (механические) смеси**. Минеральные смеси, в которых металлы представлены в промышленных количествах, называются рудами цветных или черных металлов. Чаще всего руды являются **комплексными**, т.е. промышленно значимыми для получения из них нескольких металлов или металла и попутной полезной (товарной) продукции.

Понятие «руда» изменяется как во времени, так и по географическому положению. Если в 19 веке рентабельными считались руды, содержащие не менее 10% Cu, то сейчас это руды с содержанием 1% и менее.

Историческое развитие металлургии

Одними из первых металлов вошедших в обиход человека, являются **железо, золото и медь**, которые он находил в самородном состоянии.

Применение **железа** относится к глубокой древности; Египет, Ассирия и Китай применяли железо еще за 4000 лет до нашей эры. Применяемое впервые человеком железо было метеоритного происхождения.

Добыча золота, организованная на применения рабского труда, осуществлялась в Ассирии и Вавилонии, в Египте, Греции и Риме. Добыча меди из руд началась за 1600 лет до нашей эры. Основным источником **добычи меди** в Европе была **Испания**, в Азии — **Китай и Япония**.

Олово, которое не попадалось в самородном состоянии, могло быть легко и случайно выплавлено при разведении костров на касситерите (оловянной руде SnO_2). **Выплавка олова**, по-видимому, зародилась в **Китае**.

Свинец является историческим, аналогом олова, он также не встречается в самородном состоянии и легко восстанавливается из окисленных руд, он почти также легкоплавок, как олово, достаточно мягок и легко обрабатывается. Поэтому свинец применялся с древних, доисторических времен для различных целей.

Ртуть была известна со времен Аристотеля; амальгамация— добыча золота при помощи ртути — применялась 2000 лет назад.

Бронза — **сплав меди с оловом** - стала применяться вслед за добычей меди.

Металлы получали не только плавлением руды, но и растворением полезного компонента химическим агентом, например кислотой, с последующим осаждением этого компонента или так называемым **выщелачиванием** руды. Так, **медный купорос** ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в виде раствора добывали греческие рабы из шахт острова Кипр во II веке до нашей эры.

Техника металлургического производства могла зародиться от **костра** и переходить к **земляным ямам** или к обкладываемым камнями **горнам**, в которых руда засыпалась на раскаленный жар **древесного угля**. Применение **кожаных мехов для дутья** отмечается в Египте и Индии.

Методы добычи металлов в продолжение истории культуры зарождались, развивались и совершенствовались, а иногда и терялись бесследно. Так в Рио-Тинто, древнейшем медном районе Испании, находятся залежи 30 миллионов тонн шлака медной плавки, относящиеся к эпохе владычества Рима — VII столетию до нашей эры. Этот шлак поражает современных металлургов своим составом, указывающим на тщательную очистку. Такому искусству может позавидовать наша современная металлургическая техника.

Прогресс металлургии начинается с XVII века в связи с:

- переходом **от древесного топлива к минеральному — каменному углю и коксу;**
- **использованием** для добычи металлов из руд совокупности приемов с использованием **специальных технологий и аппаратов для повышения эффективности и упрощения извлечения.**

Методы добычи металлов развиваются и совершенствуются с каждым годом в направлении:

- получения высококачественных металлов и сплавов,**
- высокого извлечения металлов из руд,**
- вовлечение в переработку все более бедных руд,**
- получение материалов со специальными свойствами.**

Для достижения этих целей на всех стадиях производства и обработки металла и металлических изделий необходимо глубокое знание законов, управляющих этими процессами, знание механизма происходящих явлений.

ТМП – область науки, которая изучает физико-химические закономерности явлений, лежащих в основе процессов получения и обработки металлов.

Основателем самостоятельной научной дисциплины «Теория металлургических процессов» принято считать академика А.А. Байкова, который в 1908 г. впервые ввел такой курс в С. Петербургском политехническом институте.

Теория металлургических процессов, как область науки, опирается на знание ряда основных положений физической химии, в т.ч. на такие ее разделы, как термодинамика, учение о фазовых равновесиях, теория растворов, теория строения вещества, поверхностные явления, кинетика химических превращений.

Теория металлургических процессов определяет общие принципы выбора условий:

-протекания химических реакций в металлургическом агрегате в заданном направлении,

-ускорения осуществления процессов,

-разделения веществ,

-получения материалов с заданными свойствами.

Переработка руд

В металлургии используются как физические, так и химические методы концентрирования и извлечения металлов. Они включают:

Физические

- дробление;
- измельчение;
- классификация с получением концентратов на основе:
 - а). *ручной рудоразборки* (цвет, блеск);
 - б). *магнитного обогащения*;
 - в). *гравитационное разделение* (различие в удельных весах);
 - г). *флотационное обогащение* (с помощью специальных флотореагентов достигается пенообразование. В пену, как правило, переходят сульфидные минералы. Получают селективные концентраты, обогащенные тем или иным минералом руды);
- сушка (температура больше 100°C).

Химические

1. Гидрометаллургические

Выщелачивание – перевод в раствор извлекаемого металла путем воздействия на руду (концентрат) специальными растворителями (кислотами, щелочами, цианидами и др.) с последующим выделением металлов или их соединений из растворов.

Выделение металлов или их соединений из растворов может осуществляться методами кристаллизации, электролиза, цементации, экстракции, ионного обмена и др.

2. Пирометаллургические

а). *обжиг* (удаление связанной воды и диоксида углерода, окисление и удаление серы в виде сернистого газа, спекание, агломерация);

б). *плавка* (получение и разделение ликвиацией шлака и металла, рафинирование, электролиз расплавов)

Получение металлов путем их восстановления из химических соединений, а также нагрев металлов для последующей их обработки давлением протекают **при наличии в печных агрегатах газовой фазы. Свойства газовой фазы могут определять направление реакции** (восстановление металла из его оксида или окисление металла при его нагреве).

В результате осуществления в печном агрегате окислительно-восстановительных процессов происходит восстановление ионов металла из его природного либо искусственного соединения до металлического состояния:



Это значит, что для получения металла нужна организация подвода к окисленной форме металла необходимого числа электронов, способных восстановить металл до элементарного состояния.

Восстановителем (источником электронов) могут быть:

а). *при пирометаллургическом восстановлении* – газообразные продукты взаимодействия органического топлива (угля, природного газа) с атмосферой печного агрегата;

б). *при металлотермическом восстановлении* – активные электроотрицательные металлы (щелочные металлы, ЩЗМ, Mg, Al и др.);

в). *при электрометаллургическом восстановлении* – источник постоянного тока.

Как правило, для получения чернового металла из руд используются комбинации гидрометаллургических и пирометаллургических методов, при выборе используемых в этих комбинациях методов руководствуются необходимостью одновременного достижения:

- высокой эффективности концентрирования ценного (ценных) компонентов сырья;
- комплексностью переработки сырья;
- низкой энергоемкости переработки сырья;
- безопасностью технологии для жизнедеятельности человека и окружающей среды;
- спецификой региона и др. соображениями.

В качестве примера можно привести технологию переработки апатито-нефелиновой руды Кольского полуострова. Полезная составляющая этой руды - апатит: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и нефелин: $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Содержание Al_2O_3 в руде составляет 10-12%.

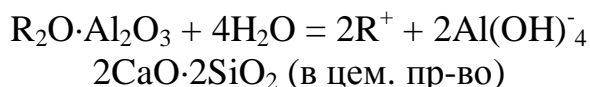
Технология переработки включает:

- дробление;

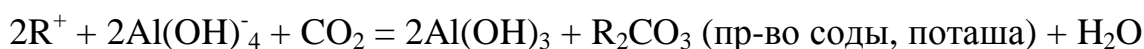
- флотацию с получением апатитового концентрата и нефелинового концентрата (Al_2O_3 - 28-30%);
- спекание нефелинового концентрата с известняком по суммарной реакции (1300°C):



- выщелачивание:



- выделение нерастворимого соединения:



- обжиг (кальцинация):



- электролитическое получение чернового алюминия в расплаве (950°C) по схеме:



Процесс производства металлических изделий включает последующие стадии переработки чернового металла, а именно:

- **металлургическая переработка чернового металла в металл с требуемыми свойствами**, годный для получения различных промышленных изделий (получение стали и сплавов на железной, никелевой и кобальтовой основе, сплавов меди – бронза, латунь, алюминия, магния и др.);
- холодная и горячая пластическая обработка полученного металла (ковка, прокатка, прессование, литье) для производства уже готовых изделий;
- термическая, химическая обработка металлических изделий.

Современные задачи материаловедения и металлургии в частности:

- снижение энергопотребления (ограниченные запасы органического топлива);
- переработка техногенных отходов (западный опыт)

ЛЕКЦИЯ 2

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Основные характеристики топлива, используемого в металлургии. Горение водорода. Горение оксида углерода (II). Реакция водяного газа. Равновесное парциальное давление кислорода. Горение и конверсия метана.

Большинство металлургических операций, в том числе получение металлов и сплавов, обработка металлов для придания им необходимых свойств, соединение металлов сваркой или спайкой, происходят при высоких температурах.

Создание высоких температур достигается путем подвода к металлургическому агрегату энергии:

- полученной путем сжигания *органического топлива*;
- полученной от источника *электрической энергии*;
- полученной из других источников (*атомные реакторы, природные термальные источники и т.п.*).

При сжигании *органического топлива*:

- выделяется большое количество *тепла*, применяемого для осуществления процесса;
- образуются *продукты горения*, которые могут окислять вещества, участвующие в процессе, восстанавливать оксиды и др., причем *состав и свойства газовой фазы могут определять направление реакций*.

В качестве *восстановителя при пирометаллургическом восстановлении* выступают газообразные продукты взаимодействия органического топлива с атмосферой печного агрегата.

Основные характеристики топлива, используемого в металлургии

В состав любого органического топлива входят **органическая масса** (С, Н, О, N), **горючая масса** (то же + S), **сухая масса** (то же + зола).

Наиболее распространенные виды топлива, используемые в металлургии, характеризуются следующими величинами:

Вид топлива	Углерод, %	Водород, %	Кислород +азот, %	Сера, %	Теплотворная способность, кДж/кг
Бурый уголь	21-47	2-3	10-13	0,5-2,0	10450-18200
Каменный уголь	50-70	3,0-4,5	2-7	-	21000-28000
Антрацит	70-85	2,0	2,0	-	34000
Кокс каменноугольный	75-85	зола – 9-15;	влаги – 1,5-9	0,5-2,0	29000
Мазут	86-88	10-11	1,0	0,7-1,5	40500
Природный газ	Метан -	Этан –	Пропан –	Азот –	35000-42500

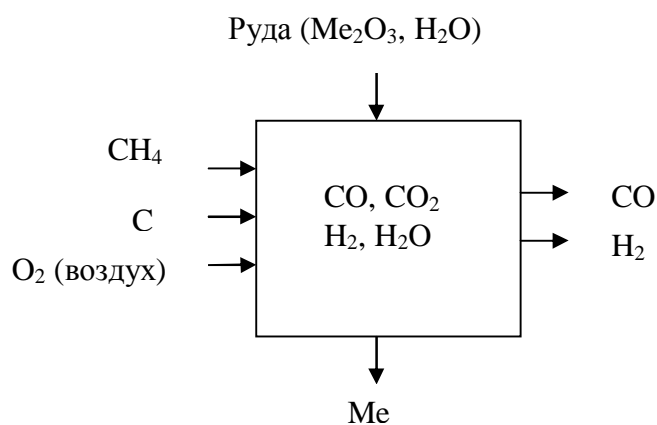
	85-97	0,2-4,0	0,2-1,7	0,5-14,0	
--	-------	---------	---------	----------	--

Условное топливо – 1 кг.у.т. - 7000 ккал (29288 кДж)

Современное пирометаллургическое восстановление металлов из химических соединений осуществляется **в печных агрегатах характеризующихся тем или иным составом газовой фазы в них, который может регулироваться в определенных пределах.**

Свойства газовой фазы могут определять направление реакции (восстановление металла из его оксида или окисление металла при его нагреве).

В пирометаллургических агрегатах, куда подается газообразное и/или твердое топливо и кислород, в состав атмосферы входят различные газообразные составляющие, такие как CO , CO_2 , H_2 , H_2O . Между всеми составляющими могут протекать различные реакции взаимодействия. Общее равновесное состояние достигается при одновременном достижении возможных частных равновесий. В зависимости от этого газовая смесь может быть как *восстановительной, так и окислительной по отношению к конкретным соединениям, присутствующим в перерабатываемых материалах.*



Пример.

В качестве топлива для получения чугуна используют каменноугольный кокс и природный газ, основным компонентом которого является метан. В результате сгорания топлива в фурменной зоне доменной печи температура газа достигает 2300 К, при этом содержание CH_4 и H_2O в отходящих газах уменьшается до нулевых значений, а в составе покидающих печь газов преобладают оксид углерода (II) и водород.

Реакционное пространство печи условно можно разделить на две зоны – **окислительную**, где протекают реакции (2-9) и **восстановительную**, где протекают реакции (10-13).

В окислительной зоне наиболее отрицательными значениями изменений энергии Гиббса при высоких температурах характеризуются реакции (2) и (3).

В восстановительной зоне при температурах выше 1000 К реакции характеризуются отрицательными значениями ΔG^0 .

№	Уравнение реакции	ΔG^0_{298} Дж	ΔG^0_{2000} Дж
	При температурах выше 800 К реакция распада CH_4 идет в прямом направлении:		
1	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	10,2	-26,1
	В окислительной зоне печи:		
2	$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	-68,6	-143,1
3	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	-131,5	-132,1
4	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	-85,8	-36,7
5	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-68,2	-86,2
6	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-89,2	-88,8
7	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$	-14,4	-69,5
8	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-49,1	-75,3
9	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	-76,5	-45,4
	В восстановительной зоне печи:		
10	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ – р. газификации	30,0	-44,1
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	21,	-38,3
12	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	23,0	-37,5
13	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	17,9	-35,1
	Конверсия:		
14	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ – р. вод. газа	-5,6	5,3

Для определения **окислительно-восстановительных свойств атмосферы печного агрегата** наибольший интерес представляют реакции (4) и (9), а также (14), получающаяся их суммированием. Соотношения парциальных давлений продуктов, получающихся именно по этим реакциям, и исходных компонентов реакций, наряду с температурой, определяют окислительно-восстановительные свойства системы.

Для объяснения этого рассмотрим указанные реакции подробнее.

Термодинамика реакций горения газов

Горение водорода и оксида углерода (II) CO





Обе реакции экзотермические (протекают с выделением тепла).

$$\Delta G^0 = -494490 + 111,6 \cdot T, \text{ Дж} \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -561380 + 170,294 \cdot T, \text{ Дж}, \quad (2)$$

Обе реакции являются **термодинамически обратимыми**, о чем свидетельствуют уравнения температурной зависимости изменения их стандартных энергий Гиббса. Равновесия реакций (1) и (2) вплоть до очень высоких температур смещены вправо.

Сохранение отрицательной величине ΔG^0 в широком интервале температур свидетельствует о высокой прочности соединений, являющихся продуктами реакций (1) и (2).

С повышением температуры до 4431 и 3296 К, соответственно прочность H_2O и CO_2 понижается и в газовой фазе появляются продукты **диссоциации** – молекулярный, а затем атомарный кислород и водород.

Согласно **правилу фаз Гиббса**, двухкомпонентные системы (1) и (2) имеют три степени свободы:

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3.$$

Это означает, что равновесие в системах определяется тремя независимыми переменными.

Т.е. для однозначного определения равновесного состава газа (например, % O_2 равновесного) необходимо задаться температурой, давлением и какой-то постоянной величиной, связанной с концентрациями.

Пользуясь принципом Ле-Шателье, можно определить влияние **температуры и давления на смещение равновесия**.

Реакция экзотермическая, следовательно, **с повышением температуры при постоянном давлении** равновесие смещается **влево** (равновесные концентрации продуктов реакции уменьшаются, а равновесные концентрации исходных веществ увеличиваются).

Образование конечных продуктов сопровождается уменьшением объема, и **повышение давления при постоянной температуре** приводит к смещению равновесия **вправо**.

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \text{ или } K_p = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})^2 \cdot 100}{(\% \text{H}_2)^2 \cdot \% \text{O}_2 \cdot P_{\text{общ}}}, \text{ т.к. } P = \frac{(\% \text{ioo.}) \cdot P_{\text{общ}}}{100} \quad (1)$$

$$K_p = \frac{P^2_{CO_2}}{P^2_{CO} \cdot P_{O_2}} \text{ или } K_p = \frac{(\%CO_2)^2 \cdot 100}{(\%CO)^2 \cdot \%O_2 \cdot P_{общ.}} \quad (2)$$

Зависимость численного значения констант равновесия от температуры:

$$\lg K_1 = 25470/T - 5,64 \quad (1)$$

$$\lg K_2 = 29566/T - 9,16 \quad (2)$$

Численные значения констант равновесия **с повышением температуры** хотя и **уменьшаются** в соответствии с принципом Ле-Шателье (реакции экзотермические), но в широком интервале температур остаются большой величиной.

Парциальное давление кислорода и равновесное содержание кислорода в газовой фазе для реакций (1) и (2) можно определить, используя уравнение константы равновесия:

$$P_{O_2} = \frac{P^2_{H_2O}}{K \cdot P^2_{H_2}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{(\%H_2O)^2}{(\%H_2)^2} \Rightarrow \%O_2 = \frac{1}{K} \cdot \frac{(\%H_2O)^2 \cdot 100}{(\%H_2)^2 \cdot P_{общ.}} \quad (1)$$

$$P_{O_2} = \frac{P^2_{CO_2}}{K \cdot P^2_{CO}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{(\%CO_2)^2}{(\%CO)^2} \Rightarrow \%O_2 = \frac{1}{K} \cdot \frac{(\%CO_2)^2 \cdot 100}{(\%CO)^2 \cdot P_{общ.}} \quad (2)$$

В этих выражениях $\% O_2$ зависит от четырех переменных: температуры, так как $K_p = \varphi(T)$, давления и двух концентраций. Однако только одна из них независима, так как они связаны соотношением: $\% CO_2 + \% CO + \% O_2 = 100$. Таким образом, $\% O_2$ в соответствии с правилом фаз является функцией трех переменных.

Равновесное парциальное давление кислорода

Чем выше **парциальное давление кислорода** в газовой смеси, тем выше ее **окислительная способность**.

Равновесное **парциальное давление кислорода** в газовых смесях печных агрегатов **является функцией температуры и отношения парциальных давлений компонентов газовых смесей**.

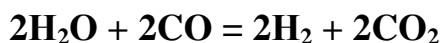
Из соотношения

$$P_{O_2} = \frac{P^2_{CO_2}}{K \cdot P^2_{CO}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{(\%CO_2)^2}{(\%CO)^2} \quad (2)$$

следует:

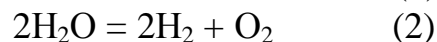
1. Для газовой смеси с постоянным соотношением между концентрациями (CO и CO₂) величина равновесного парциального давления P_{O2} является функцией только температуры т.к. $K_p = \varphi(T)$ и определяется только величиной константы равновесия K или ΔG , т.к. $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ (уравнение Вант-Гоффа), т.е. может служить мерой сравнительной прочности продукта реакции (CO₂) С увеличением температуры величина константы равновесия K уменьшается, а величина равновесного парциального давления P_{O2} растет. При этом уменьшается также (-ΔG°). В результате увеличение P_{O2} означает уменьшение прочности продукта реакции (CO₂);
2. При постоянной температуре (т.е. постоянной K) равновесное парциальное давление P_{O2} определяется отношением между концентрациями (CO₂/CO). Чем оно больше, тем больше P_{O2} и меньше прочность продукта реакции. Т.е. с увеличением концентрации продукта реакции (%CO₂) растет его стремление к диссоциации и, следовательно, возрастает окислительная способность газовой смеси.

Реакция водяного газа



Реакция экзотермическая (протекает с выделением тепла). Тепловой эффект реакции $\Delta H_{298}^0 = -40,84$ кДж.

По закону Гесса термодинамические функции **реакции водяного газа** могут быть получены суммированием (вычитанием) предыдущих двух реакций (горения водорода и монооксида углерода):



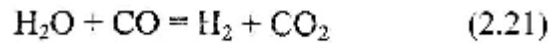
Следует иметь ввиду, что приведенная последовательность реакций отнюдь не означает, что процесс в действительности протекает по такому пути. На самом деле его механизм иной. Предложенное сочетание химических уравнений является схемой, удобной для термодинамического анализа, допускающего комбинации любых реакций, алгебраическая сумма которых давала бы интересующее взаимодействие.

Тогда

$$\Delta H_3^0 = \frac{1}{2}(\Delta H_2^0 - \Delta H_1^0)$$

$$\Delta G_3^0 = \frac{1}{2}(\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0)$$

$$K_3 = \sqrt{K_2 / K_1}$$



$$\Delta G^0 = -33\,445 + 29,347 \cdot T, \text{ Дж}, \quad (2.22)$$

$$K = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}} \quad (2.23)$$

Согласно правилу фаз Гиббса, трехкомпонентная система (2.21) имеет четыре степени свободы:

$$C = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 1 = 4.$$

Это означает, что равновесие в системе определяется четырьмя независимыми переменными: температурой и концентрациями трех компонентов.

Реакция протекает *без изменения объема*:

$$K_p = K_c = \frac{\% \text{H}_2 \cdot \% \text{CO}_2}{\% \text{H}_2\text{O} \cdot \% \text{CO}}$$

Из выражения (2.22) следует, что *реакция водяного газа термодинамически обратима*. При температурах *ниже 1093 К* ($\Delta G^0 < 0$) реакция протекает *слева направо*. При температурах *выше 1093 К* реакция протекает *справа налево*.

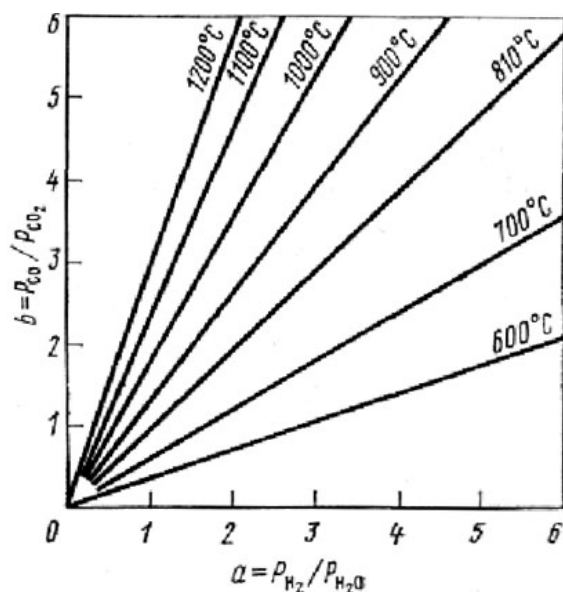
При 1093 К ($\Delta G^0_{1093} = 0$; $\lg K = 0$; $K = 1$) система находится в равновесии.

$$\lg K_3 = 1913/T - 1,75$$

T, К	773	1273	1773	2273
$\lg K_3$	0,72	-0,25	-0,58	-0,77
ΔG^0_3 Дж	-10,73	6,02	18,76	32,26

Для реакции водяного газа постоянство константы равновесия не связано с постоянством состава газовой смеси. При каждой температуре возможно бесчисленное множество равновесных составов, но эти составы не являются произвольными. Все они должны удовлетворять условию, определяемому значением константы равновесия.

Равновесия реакций водяного газа даны в виде пучка прямых, где каждая прямая отвечает определенной температуре, на следующей графической зависимости, где каждому значению (CO/CO_2) отвечает одно значение ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$):

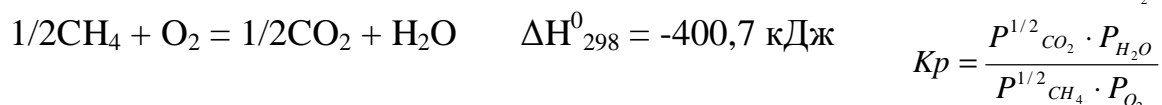
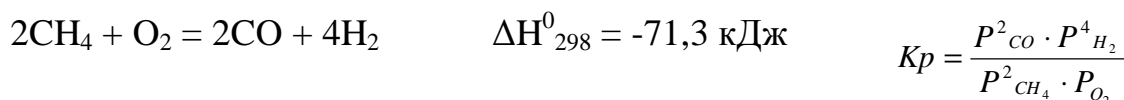


Угол наклона прямых задается величиной константы равновесия (температуры). При 1083 К (810°C) (при равновесии $K = 1$) угол равен 45 градусам, в этом случае:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$$

Горение и конверсия метана

Метан (CH_4) является основной составляющей природного газа. Протекают следующие экзотермические реакции:



В широком диапазоне температур константы реакций значительно выше единицы.

По правилу фаз Гиббса число степеней свободы для обеих реакций:

$$C = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 1 = 4.$$

Это означает, что равновесие реакций определяется четырьмя независимыми переменными: температурой и концентрациями трех компонентов.

При температуре свыше 1000°C метан полностью разлагается по реакции:



Реакция эндотермическая (с поглощением тепла), с повышением температуры равновесие реакции смещается вправо.

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$$

$$\lg K = -\frac{3348}{T} + 5,957 \lg T - 0,00186T - 11,79$$

По правилу фаз Гиббса число степеней свободы для реакции:

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Это означает, что равновесие реакций определяется двумя независимыми переменными: температурой и концентрацией одного из компонентов.

Из последней реакции следует, что **введение метана в горячую зону** печного металлургического агрегата ведет к разложению метана с **выделением сажи**.

Поэтому на практике используют не метан в чистом виде, а продукты его конверсии, полученные при взаимодействии со **специально подаваемыми газами** (например, колошниковыми газами, содержащими CO_2) по реакциям:



Реакции эндотермические и требуют для протекания больших затрат тепла.

При высоких (более 1000 К) температурах константы равновесия этих реакций из отрицательных становятся положительными и направление реакций смещается вправо. При низких – влево. Для ускорения процесса конверсии используют катализаторы (например, NiO).

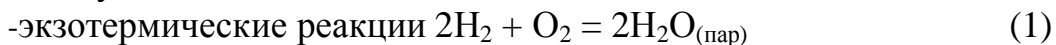
В результате конверсии метана может быть получен восстановительный газ, содержащий около 30% CO и 70% H_2O .

Высокотемпературная ионизация и диссоциация газов

Возникает вопрос: как будут изменяться свойства вещества, если нагревание продолжится дальше и температура выйдет за пределы нескольких тысяч градусов?

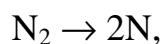
До высоких температур (до температур свыше 3000 К) газы могут быть нагреты при помощи электрической дуги.

В этих условиях:



могут протекать в обратном направлении;

-происходит диссоциация молекул двухатомных газов на атомы, например:



и ионизация атомов газа, например:



Газ, в котором значительная доля частиц (более 1%) ионизирована, называется плазмой.

Плазма - это наиболее распространенное состояние вещества в природе. Солнце и звезды можно рассматривать как гигантские сгустки горячей плазмы. Внешняя поверхность земной атмосферы прикрыта плазменной оболочкой - ионосферой. Плазма заполняет всю Вселенную в виде очень разреженного межпланетного газа.

Плазма обладает рядом особых свойств, что позволяет рассматривать её как особое четвертое состояние вещества.

Одной из характерных особенностей плазмы является ее квазинейтральность, т.е. содержание в ней практически одинакового количества разделенных пространственно положительно и отрицательно заряженных частиц. Наличие зарядов на этих частицах приводит к тому, что плазма характеризуется повышенной электропроводностью, и тем что она активно взаимодействует с внешними электрическим и магнитным полями.

Для существования плазмы необходимо поддерживать непрерывно протекающие процессы ионизации. Это является специфической особенностью плазмохимических реакций.

Т.е., в отличие от традиционных химических процессов, плазмохимические реакции проводятся в открытых в термодинамическом смысле системах: для получения плазмы необходимы внешние источники

энергии, причем часть энергии расходуется на осуществление (иницирование) химических процессов. Это же объясняет и неравновесность, наблюдаемую и используемую во многих плазмохимических процессах.

Плазму считают высокотемпературной, если температура ее ионной компоненты составляет 10^6 - 10^7 К, и низкотемпературной, если температура ее ионной компоненты составляет 10^3 - 10^5 К.

Наряду с нагреванием ионизация газа и образование плазмы могут быть вызваны разного рода излучениями или бомбардировкой атомов газа быстрыми заряженными частицами. Так, в частности, получается *низкотемпературная плазма*.

Объектом изучения плазмохимии как научной дисциплины является исследование взаимосвязи физических и химических явлений, протекания химических реакций в плазме, а также возможности использования плазмы для решения различных задач прикладной химии и металлургии в частности.

В металлургии применяется электродуговая и плазменно-дуговая плавки металла.

ЛЕКЦИЯ 3

Горение твердого углерода. Равновесный состав газовых атмосфер пирометаллургических агрегатов. Кинетика горения органического топлива. Цепные реакции.

Гетерогенные реакции в печном агрегате

Термодинамика реакций углеродсодержащего твердого топлива

Горение любого твердого топлива включает взаимодействие входящего в его состав углерода с кислородом и окислительными газами.

Взаимодействие углерода с кислородом

Горение углерода протекает по двум реакциям:



$$\Delta G^\circ = -228\,560 - 171,38 \cdot T, \text{ Дж}, \quad (2.9)$$

$$K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{O}_2}}; \quad (2.10)$$



$$\Delta G^\circ = -394\,970 - 0,543 \cdot T, \text{ Дж}, \quad (2.12)$$

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}}. \quad (2.13)$$

Из уравнений температурной зависимости изменений величины стандартных энергий Гиббса реакций (2.8), (2.11) следует, что **обе реакции являются термодинамически необратимыми**. При любой температуре равновесие реакций смещено вправо.

Обе реакции экзотермические:

	ΔH_{298}°	$\lg K$
(2.8)	-221,2 кДж	$11565/T + 9,34$
(2.11)	-393,77 кДж	$20565/T + 0,12$

Константы равновесия данных реакций значительно выше единицы. Диссоциация CO и CO₂ на углерод и кислород даже при высоких температурах невозможна.

Для получения максимального количества тепла углерод целесообразно сжигать по реакции (2.11), т.к. при этом выделяется 32900 кДж/кг углерода, в то время как в реакции (2.8) - всего 9520 кДж/кг углерода. Однако для реализации восстановления металлов из соединений в процессе нагрева (плавки) в металлургических печах необходимо, чтобы углерод сгорал по реакции (2.8), которая протекает с образованием газа-восстановителя CO.

На практике обе реакции протекают одновременно.

Газификация углерода диоксидом углерода CO₂

Сумма (разность) реакций (2.8) и (2.11) дает реакцию (2.14), которая получила название *реакции газификации твердого углерода*, или реакции Будуара-Белла:



$$\Delta G^0 = 166\,410 - 170,837 \cdot T, \text{ Дж}, \quad (2.15)$$

Реакция (2.14) определяет состав газовой фазы металлургических печей, где перерабатывается сырье в присутствии избытка углерода.

Реакция эндотермическая ($\Delta H_{298}^0 = 172,58$ кДж).

По правилу фаз Гиббса число степеней свободы равно:

$$C = 2 + 2 - 2 = 2,$$

т.е. равновесие в системе определяется двумя переменными – температурой и давлением.

Данная реакция термодинамически обратима (см. уравнение (2.15)). При температурах ниже 974,1 К равновесие реакции (2.14) смещено влево, т.к. $\Delta G^0_{\text{реакции}} > 0$. При температурах выше 974,1 К равновесие реакции (2.14) смещено вправо, т.к. $\Delta G^0_{\text{реакции}} < 0$ (табл. 2.1).

В выражение константы равновесия входят только газообразные компоненты:

$$K = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{(\%CO)^2 \cdot P_{\text{общ.}}}{(\%CO_2) \cdot 100}$$

Зависимость константы равновесия реакции от температуры описывается уравнением:

$$\lg K = (-9001/T + 9,28) \cdot 0,1$$

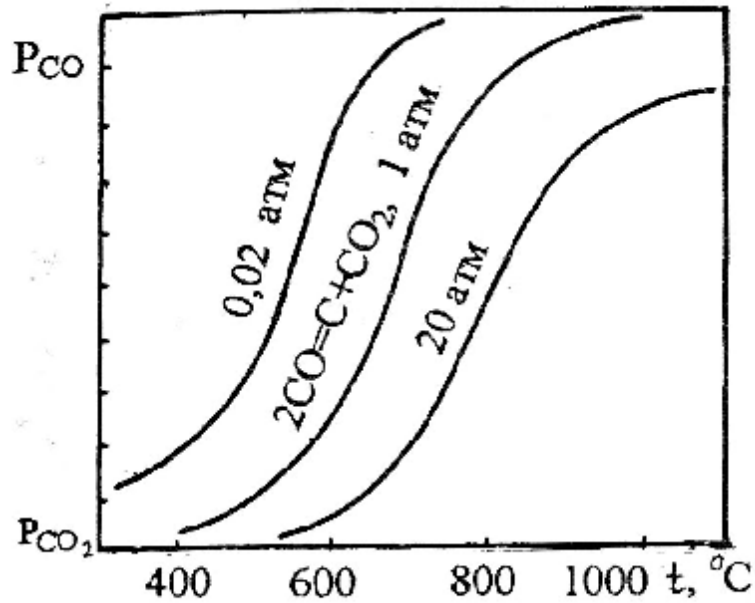
С повышением температуры численное значение константы равновесия возрастает:

T, K	500	1000	1500	2000
lgK	-0,872	0,028	0,328	0,478

Зависимость парциальных давлений P_{CO} и P_{CO_2} от температуры при наличии в системе только газов CO и CO₂ можно представить в виде серии изобар (рис. 2.2).

Повышение температуры увеличивает парциальное давление CO и уменьшает парциальное давление газа CO₂ в равновесной газовой фазе реакции (2.14).

Увеличение давления, согласно (принципу Ле-Шателье, смещает равновесие реакции (2.14) в направлении образования меньшего числа молей газообразного продукта, т.е. приводит к увеличению парциального давления газа CO₂ в реакции.



Изобары равновесного состава газа в зависимости от температуры для реакции взаимодействия CO_2 с С

Из рис. следует, что при понижении общего давления равновесие реакции смещается в сторону образования оксида углерода (II) CO , т.е. вправо.

Разбавление газовой смеси CO - CO_2 инертными газами (например, азота) оказывает такое же действие на равновесные давления CO и CO_2 , как и уменьшение давления в системе.

При всех составах выше кривых равновесия реакция протекает справа налево. Ниже – прямая реакция.

Аналитически направление протекания реакции (2.14) в конкретных условиях необходимо определять по знаку изменения энергии Гиббса, рассчитанной по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \left[\ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} - \ln \frac{P_{\text{CO(исх)}}^2}{P_{\text{CO}_2(\text{исх})}} \right]. \quad (2.17)$$

Из уравнения (2.17) следует, что если исходные отношения давлений газов в системе выше их отношений давлений в состоянии равновесия: $P_{\text{CO(исх.)}}^2 / P_{\text{CO}_2(\text{исх.})} > P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$, то $\Delta G^0 > 0$ и реакция (2.14) будет протекать справа налево, т.е. будет происходить распад CO на CO_2 и углерод. И наоборот, при условии $P_{\text{CO(исх.)}}^2 / P_{\text{CO}_2(\text{исх.})} < P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$, ($\Delta G^0 < 0$) протекает процесс взаимодействия углерода с CO_2 .

Взаимодействие углерода с водяным паром

Из-за наличия влаги в воздухе и в сырьевых материалах, в печах протекает не только **реакция водяного газа** - $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, о которой говорилось ранее, но и протекают реакции газификации углерода водяным паром по реакциям:



По закону Гесса термодинамические функции **реакций взаимодействия углерода с водяным паром** могут быть получены суммированием (вычитанием) реакций **газификации углерода и водяного газа**.

Обе реакции эндотермические, при нагреве равновесие смещается вправо. Число степеней свободы:

$$C = 3 + 2 - 2 = 3$$

Состояние равновесия зависит от температуры, давления, концентрации одного из компонентов.

Т.к. реакции идут с увеличением объема газовой фазы, то их протекание зависит от общего давления: при повышении давления по принципу Ле-Шателье равновесие должно смещаться в левую сторону.

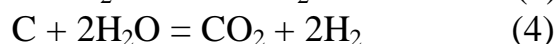
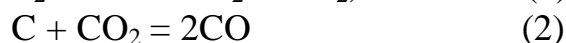
$K = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$K = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$
$\Delta G^0 = 135,77 - 0,144T \text{ кДж}$	$\Delta G^0 = 99,12 - 0,11T \text{ кДж}$
$\lg K = -7088/T + 7,53$	$\lg K = -5175/T + 5,78$

В системе, состоящей из углерода и водяного пара, обе реакции протекают параллельно.

В интервале температур 400-700°C **обе реакции обратимы**. При температурах ниже 300°C водяной пар почти не взаимодействует с углеродом. При температуре выше 1100°C в результате двух совместно протекающих гетерогенных процессов в газовой атмосфере присутствуют H_2O , H_2 , CO , CO_2 .

Равновесный состав газовых атмосфер пирометаллургических агрегатов

Особенностью пирометаллургических процессов является одновременное протекание в агрегатах для их осуществления нескольких сопряженных реакций, включая как гомогенные, так и гетерогенные взаимодействия. В основном состав газовой фазы агрегата формируют реакции водяного газа, газификации твердого углерода (Белла-Будуара) и реакции газификации твердого углерода водяным паром:



В системе С-О-Н, компоненты которой связаны двумя независимыми уравнениями реакции – (1) и (2) или (3) и (4), участвуют 5 веществ. Тогда число компонентов в уравнении Гиббса:

$$K = 5 - 2 = 3.$$

Число степеней свободы:

$$C = 3 + 2 - 2 = 3.$$

Т.е. для однозначного определения равновесного состава газа в печном агрегате (в отсутствии азота) необходимо знать три параметра – **температуру, давление и одну из концентраций.**

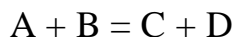
На практике определение равновесного состава газовых атмосфер пирометаллургических агрегатов производится на основании термодинамических расчетов по специальным программам с помощью ЭВМ.

Кинетика горения органического топлива

При помощи термодинамики устанавливается лишь принципиальная возможность или невозможность протекания процессов в заданном направлении. В общем случае термодинамика не дает ответа на то, с какой скоростью реализуются эти возможности. Такие вопросы выясняют методами химической кинетики, задачами которой являются определение скорости протекания реакций в процессе и выявление его механизма.

Скорости химических реакций обычно определяются эмпирически (экспериментально) и зависят от многих факторов, в том числе механизма процесса (любой процесс протекает в одну или несколько стадий, для каждой из которых имеется своя скорость реакции), **наличия катализаторов** (катализаторы снижают энергетический барьер преодоления так называемого «переходного состояния») **и др.**

Скорость обратимых химических реакций характеризуется количеством исчезающих в реакции реагентов и количеством появляющихся продуктов. Так, для реакции



$$v_1 = k_1[A][B]$$

$$v_2 = k_2[C][D]$$

скорость обратимой реакции (производительность реакции):

$$v = k_1[A][B] - k_2[C][D] = \frac{dx}{V \cdot dt} \text{ моль/(л·с)}$$

где ξ – (кси) степень полноты реакции;

V – объем системы;

$\frac{dx}{dt}$ - производная от степени полноты реакции по времени – суммарная

скорость изменения в системе, обусловленного прямой и обратной реакцией;

k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакции.

Что же является «движущей силой» химических реакций, почему они происходят и почему они прекращаются, достигнув определенного результата?

Химики назвали силу, вызывающую химические реакции, средством реакции. Все химические реакции вынуждают систему двигаться к состоянию равновесия, в котором суммарное средство реакции обращается в нуль. Если химическое средство отлично от нуля, то система не находится в термодинамическом равновесии и химические реакции продолжают, вынуждая систему переходить в равновесное состояние.

Средство реакции (A) – функция состояния, полностью определяемая химическими потенциалами. Для реакции:



$$G = f(P, T, n_x, n_y, n_z)$$

где n_i – число молей компонентов системы.

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_x}\right)_{P,T} = m_x$ - химический потенциал компонента x системы.

$$A = \mu_x + \mu_y - 2\mu_z$$

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T}$$

Сродство реакции: - частная производная от энергии Гиббса

$$A = -\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{V,T}$$

(Гельмгольца) по степени полноты реакции.

При термодинамических расчетах сродство реакции принимают численно равным взятому со знаком минус изменению энергии Гиббса $A = -\Delta G$ (при $P = \text{const}$; $T = \text{const}$) или энергии Гельмгольца $A = -\Delta F$ (при $V = \text{const}$; $T = \text{const}$)/

Химическое сродство можно связать со скоростями реакции, исходя из понятия равновесия в системе, т.е. равновесие обратимой реакции наблюдается, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Тогда отношение констант скоростей – это константа равновесия:

$$K(T) = \frac{k_1}{k_2}.$$

Упустив ряд преобразований, можно прийти к выводу, что суммарная (наблюдаемая) скорость реакции связана с химическим сродством следующим соотношением

$$v = k_1[A][B] \cdot \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}}\right)$$

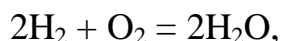
Зависимость константы скорости процесса, а, следовательно, и самой скорости от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

где E – энергия активации;
 k_0 – предэкспоненциальный множитель.

Горение водорода

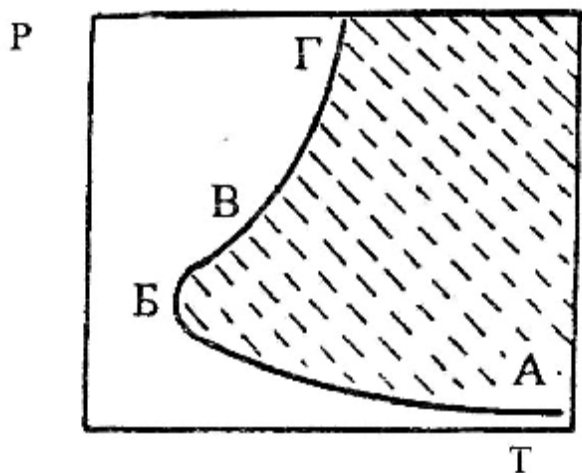
Известно, что газовая смесь водород-кислород называется «гремучей». Несмотря на большое термодинамическое сродство реакции



определяемое при постоянном давлении как отрицательное изменение энергии Гиббса реакции, при нагревании до некоторой критической температуры, называемой **температурой воспламенения**, компоненты смеси друг с другом не реагируют. Однако при определенных условиях происходит быстрый процесс горения водорода в кислороде; взаимодействие H_2 и O_2 протекает со взрывом.

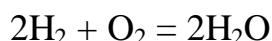
Значения температур и парциальных давлений, которые обеспечивают быстрое горение водорода в кислороде, называются **параметрами воспламенения**.

За пределами области воспламенения (рис. 2.3) водородно-кислородная смесь не воспламеняется; некоторое окисление водорода возможно только в условиях медленного стационарного процесса. Область активного реагирования смеси ограничивается кривыми: АБ - нижний предел воспламенения и БВГ - верхний предел воспламенения.



Область воспламенения водородно-кислородной смеси (заштрихована)

Если исходить из понятий формальной кинетики, то для реакции



$$v = k[\% \text{H}_2]^2[\% \text{O}_2] = kP_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} = k(\% \text{H}_2)^2(\% \text{O}_2) \cdot 10^{-6} \cdot P_{\text{общ.}}^3, \text{ т.к. } P_i = \frac{(\%i) \cdot P_{\text{общ.}}}{100}$$

Отсюда скорость реакции пропорциональна общему давлению в третьей степени, следовательно, следует ожидать третий порядок реакции. Однако на практике наблюдается нулевой или первый порядок.

Т.е. такой своеобразный характер взаимодействия водорода с кислородом нельзя объяснить закономерностями формальной кинетики.

Сложный процесс горения водорода и его особенности получили объяснение на основе представлений о **цепных химических реакциях**, развитых лауреатом Нобелевской премии Н.Н. Семеновым.

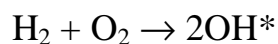
По Н.Н. Семенову **процесс горения водорода представляет собой совокупность элементарных стадий, которые совершаются при участии**

активных атомов (H^*) и радикалов (OH^* - молекул с ненасыщенными валентными связями).

В основе цепной теории лежат два общих положения:

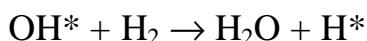
1. **свободный радикал (атом), в отличие от молекулы, обладает весьма высокой активностью в реакции с валентно-насыщенной молекулой;**
2. **при реагировании свободного радикала с валентно-насыщенной молекулой свободная валентность не теряется, т.к. в продуктах реакции появляется новый свободный радикал вместо израсходованного.**

Зарождение цепей происходит в результате реакции между молекулами H_2 и O_2 :

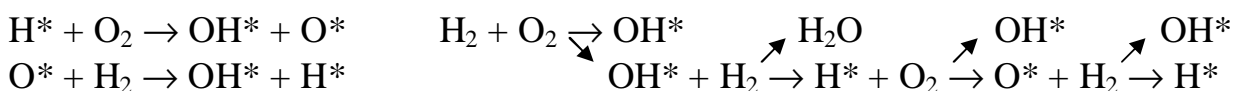


Требуется некоторое время для появления первичных активных частиц.

Реакция продолжения цепи сопровождается затратой активной частицы OH^* и выделением конечного продукта процесса - H_2O :



При этом образуется активная частица H^* , которая обеспечивает продолжение цепных превращений:

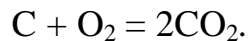
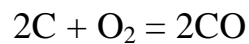


Наряду с разветвлением цепей существуют противоположные процессы – гибель активных частиц. Иначе при любых условиях по истечении определенного времени реакции приобретали бы взрывной характер. Гибель активных частиц происходит за счет их воссоединения в нормальные молекулы ($2H^* \rightarrow H_2$). Вероятность этого процесса высока на стенках реакционной аппаратуры.

Таким образом, лавинообразное нарастание скорости горения водорода возможно лишь тогда, когда имеются условия для прогрессивного накопления активных частиц. Для этого необходимо, чтобы скорость образования активных частиц превышала скорость их гибели.

Цепной механизм наблюдается **также** и при взаимодействии CO с O_2 .

Горение углерода



Реакции горения углерода относятся к типичным гетерогенным реакциям.

Основы кинетики гетерогенных процессов

В гетерогенных реакциях химическое взаимодействие развивается на границах раздела фаз и суммарный процесс состоит не только из химических превращений, но еще из стадий переноса вещества - диффузии; поступления реагентов к этой границе и отвод от нее продуктов реакции.

В гетерогенных реакциях взаимодействия развиваются на границе раздела фаз и включают следующие стадии:

1. *Внешняя диффузия* - поступление реагентов (в данном случае кислорода) к этой поверхности (в данном случае наружной поверхности углерода).

2. *Внутренняя диффузия* – проникновение реагента по порам и трещинам твердой фазы.

3. *Адсорбция* молекул реагентов (в данном случае кислорода) на поверхности. Адсорбция включает физическую адсорбцию, вызванную Вандер-Ваальсовыми силами (слабая связь). Физическая адсорбция переходит в химическую (связь на порядок сильнее).

4. *Кристаллохимическое превращение* - химическое взаимодействие и перестройка структуры.

5. *Десорбция* продуктов реакции.

6. *Удаление продуктов реакции* (в данном случае моно- и диоксида углерода) в объем газовой фазы.

Закономерности диффузии

Скорость диффузии вещества в какой-то момент времени (диффузионный поток) v_d равен количеству вещества, которое переносится в единицу времени через единицу площади сечения диффузионного потока:

$$v_d = \frac{dM}{F \cdot dt}$$

где dM – масса диффундирующего вещества, кг;

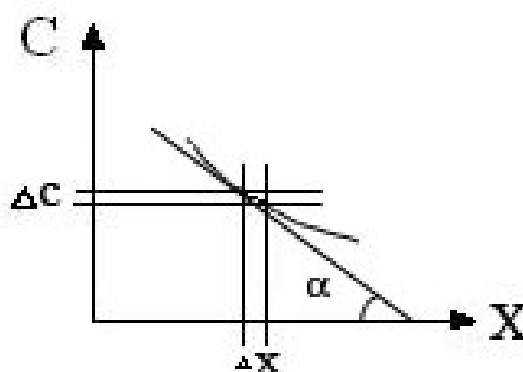
F – сечение (или поверхность), через которую осуществляется диффузия, м²;

t – время, с.

В общем случае диффузия вещества (газов) обусловлена различной его концентрацией в различных частях системы, и вещество переносится в направлении от большей концентрации к меньшей.

Рассмотрим одномерную диффузию, когда концентрация C убывает и соответственно вещество переносится в одном направлении, по координате X (рис.1).

$$\lim_{\substack{\Delta C \rightarrow 0 \\ \Delta x \rightarrow 0}} \left\| \frac{\Delta C}{\Delta x} \right\| = \frac{\partial C}{\partial x}$$



Производная $\frac{\partial C}{\partial x} = \operatorname{tg} \alpha$ (скалярная величина, измеряемая тангенсом угла наклона касательной к соответствующей кривой), называется градиентом концентрации диффундирующего вещества, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-4}$.

Эмпирические исследования диффузии привели к открытию соотношения между скоростью диффузии и концентрацией диффундирующего вещества, который называется первым законом Фика и описывает стационарную диффузию.

Первый закон Фика описывает стационарный процесс диффузии, т.е. отношения между переменными при стационарных (установившихся) условиях, постоянном во времени градиенте концентраций.

Согласно **1-му закону Фика** количество вещества, проходящее через воображаемое сечение, перпендикулярное направлению диффузии, пропорционально величине градиента концентрации в этом сечении, площади сечения и времени диффузии. Знак минус указывает на то, что поток вещества направлен в сторону уменьшения концентрации.

Дифференциальное уравнение диффузии (1-й закон Фика) обычно записывается в виде:

$$\frac{dG}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

где $\frac{\partial C}{\partial x}$ градиент концентрации - уменьшение концентрации на единицу длины, $1/м^4$ или $кг/м^4$

По первому закону Фика, скорость диффузии (внешней, внутренней) пропорциональна градиенту концентрации

$$v_D = \frac{dG}{F \cdot dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

где dG – масса диффундирующего вещества, кг;
 D – коэффициент диффузии, зависящий от природы переносимого вещества, состояния и свойств диффузионной среды, $м^2 \cdot с^{-1}$.

Первый закон диффузии описывает отношения между переменными неизменными во времени, второй закон диффузии - отношения между переменными, меняющимися во времени.

Допустим в начале пути диффузии (при $x = 0$) концентрация диффундирующего вещества C_1 постоянна (рис.2).

В разные моменты времени $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ концентрация распределяется по координате x по-разному, т.е. в каждом элементарном объеме концентрация меняется во времени. Тогда уже по второму закону Фика скорость изменения концентрации в сечении диффузионного потока $a-a$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_a = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_a$$

2-м законом Фика связывается пространственное распределение концентрации с изменением ее во времени:

$$\left| \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \right|$$

Если первый закон Фика описывает стационарный процесс диффузии, то есть отношения между переменными при стационарных условиях, постоянном во времени градиенте концентраций, то второй закон Фика описывает нестационарный процесс диффузии, отношения между переменными при изменяющемся во времени градиенте концентраций.

Если частная производная $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$, процесс называется неустановившимся и имеет место криволинейное распределение концентрации по оси x . Ее градиент и соответственно скорость диффузии являются функциями координаты и времени (угол наклона касательных к кривым на рис.2 изменяется и во времени и по координате).

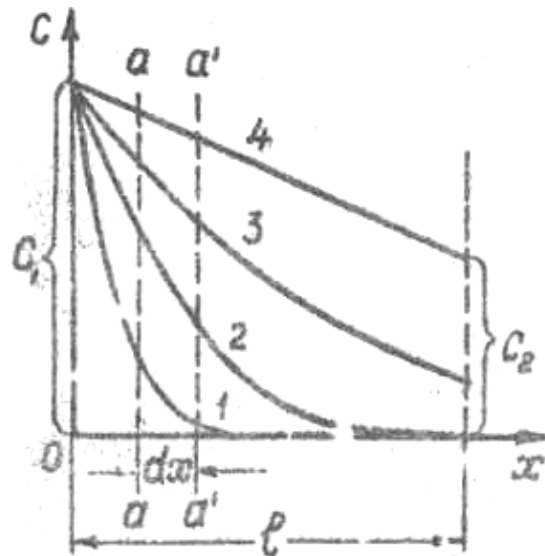


Рис.2 Распределение концентраций (C) диффундирующего вещества по координате x : 1;2;3 - в различные моменты неустановившегося режима; 4 - при установившемся режиме и отсутствии химического взаимодействия.

Если же в каждом элементарном объеме концентрация во времени не меняется $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, то режим процесса называется установившимся или стационарным. Такой режим возможен тогда, когда концентрации на границах диффузионного потока C_1 и C_2 (см. рис.2) поддерживаются постоянными, причем концентрация распределяется по координате x по определенной кривой, положение которой не изменяется во времени.

По характеру переноса вещества различают два вида диффузии - молекулярную (микродиффузию) и конвективную (макродиффузию).

Молекулярная диффузия вызывается разностью концентраций какого-либо вещества в различных частях системы и его перенос обусловлен тепловым движением молекул.

Несравненно более быстрая **конвективная диффузия** (макродиффузия) вызывается разной плотностью в отдельных участках системы и наблюдается только в подвижной среде, в газах и жидкостях.

Скорость диффузии существенно зависит от характера движения жидкостей (газов), которое может быть ламинарным и турбулентным.

При **ламинарном режиме** отдельные струи газа (жидкости) перемещаются параллельно твердой поверхности, и перенос диффундирующего вещества из среды к поверхности и обратно (перпендикулярно потоку газа или жидкости) осуществляется молекулярной диффузией.

Турбулентный режим характеризуется беспорядочным движением макрообъектов газа (жидкости), скорость которых непрерывно изменяется по величине и направлению.

Концентрация вещества в объеме вследствие перемешивания сравнительно быстро выравнивается, но у твердой поверхности всегда имеется неподвижный тонкий слой газа, где сохраняется ламинарный режим и градиент концентрации. Этот так называемый диффузионный слой (пленка) создает наибольшее сопротивление переносу вещества, так как в нем протекает медленная молекулярная диффузия. Перенос, следовательно, определяется переходом через эту пленку, а наблюдаемая скорость диффузии определяется уравнением

$$v_D = D \frac{C_1 - C_2}{l} = k_D (C_{\text{объем}} - C_{\text{пов.}})$$

В данном случае C_1 и C_2 означают концентрации диффундирующего вещества в объеме газа (жидкости) $C_{об}$ и на поверхности твердого тела $C_{пов.}$, а путь диффузии, где существует градиент концентрации, равен толщине пленки $l(\delta)$ (рис.2).

k_D – константа скорости диффузии (коэффициент массопереноса).

При наличии в системе смеси газов необходимо также учитывать взаимную диффузию одного газа в другой.

Твердые тела обычно пористые. Их взаимодействие с газом развивается не только на внешней поверхности, но и внутри кусков, на поверхности пор. Величина внутренней поверхности, как правило, гораздо больше внешней и степень ее участия в реакции, а, следовательно, и наблюдаемая скорость процесса существенно зависит от скорости внутренней диффузии (диффузии в порах). Последняя также подчиняется законам Фика, причем на коэффициент диффузии (D) существенно влияет радиус пор. В этом случае коэффициент диффузии так же, как и при внешней диффузии, относится к единице площади сечения диффузионного потока.

Скорость химической реакции

В соответствии с законом действующих масс химическая реакция протекает со скоростью

$$v_k = k_k C^n$$

где k_k – константа скорости химической реакции;
 n – порядок реакции.

Константа скорости химической реакции возрастает с температурой по экспоненциальной зависимости:

$$k_k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Наблюдаемая скорость реакции

Любая реальная система, (живая, природная, технологическая) имеет тенденцию к самоорганизации. При этом достигаются наиболее оптимальные соотношения параметров системы.

Наблюдаемая на практике константа скорости (k_H) гетерогенного процесса зависит от значения констант скорости химических и диффузионных звеньев.

1. При неустановившемся режиме если скоростные характеристики последовательных стадий не соизмеримы по величине, то стадия с меньшим значением константы называется лимитирующей.

2. При установившемся режиме скорости последовательных звеньев и наблюдаемая скорость суммарного превращения одинаковы:

$$v_H = v_D = v_K$$

Если упустить ряд математических преобразований, то в этом случае:

$$\frac{1}{k_H} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_K}$$

Это уравнение показывает, что обратная величина наблюдаемой константы скорости превращения равна сумме обратных значений констант скоростей последовательных звеньев процесса. Такой вывод, полученный для реакций, состоящей из двух стадий, применим в простейшем случае (если все звенья имеют первый порядок) к системам с любым числом последовательных стадий.

Для математического описания совместного протекания химической реакции на поверхности и диффузии применяют различные приближенные методы.

Кинетика гетерогенных процессов на примере горения углерода

В упрощенном виде можно считать, что горение углерода определяется только двумя стадиями – доставкой кислорода к месту реакции и химическим взаимодействием на поверхности.

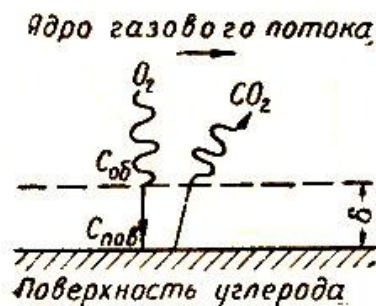


Рис. 11. Схема гетерогенного процесса горения углерода:

$C_{об}$ – концентрация кислорода в ядре газового потока; $C_{пов}$ – то же, на поверхности углерода; δ – толщина ламинарной пленки.

Величина диффузионного потока кислорода из объема газа к единице поверхности углерода может быть определена по уравнению:

$$v_D = \frac{D}{d}(C_1 - C_2) = k_D (C_{O_2(\text{объем})} - C_{O_2(\text{поверх.})})$$

где D – коэффициент диффузии;

C – концентрации в различных участках системы, удаленных друг от друга на расстоянии δ .

k_D – константа скорости диффузии.

Скорость химической реакции горения

$$v_k = k_k [\%O_{2(\text{поверх.})}]^n$$

n – порядок реакции.

k_k – константа скорости химической реакции.

В зависимости от того какая величина больше v_k или v_D процесс протекает в **кинетической** или **диффузионной области**.

Кинетический тип процесса, когда лимитирующей стадией является **скорость химической реакции**, реализуется только в условиях относительно **низких температур**. При **низких температурах** (ниже 500°C) скорость химической реакции взаимодействия углерода с кислородом

меньше скорости диффузионного переноса кислорода к поверхности углерода и удаления от поверхности продуктов реакции.

Как известно (по Вант-Гоффу), повышение температуры на 10 град увеличивает скорость химической реакции в 2-4 раза, а скорость диффузии – лишь в 1,2-1,4 раза. Т.е. при прочих равных условиях изменение температуры в разной степени скажется на скорости химической реакции и скорости диффузионного переноса кислорода к поверхности. Поэтому:

При **высоких температурах** горение углерода переходит в **диффузионную область**, т.е. скорость процесса лимитируется транспортом кислорода в зону реакции, удалением продуктов реакции из зоны реакции.

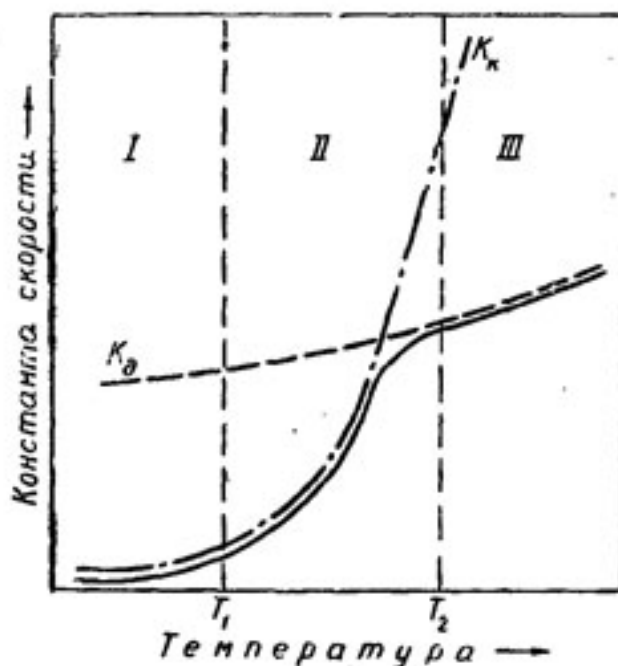


Рис. 12. Соотношение констант скоростей химической реакции (k_x) и диффузии (k_d) при разных температурах: I — кинетическая область; II — переходная область; III — диффузионная область.

Для **интенсификации** процесса горения в промышленных условиях необходимо **выявлять лимитирующее звено**, увеличение скорости процессов которого и увеличит скорость горения углерода.

Если процесс находится в кинетической области, то необходимо поднять температуру, применить катализаторы (например, щелочные металлы).

Если процесс лимитируется внешней диффузией, то следует увеличить скорость потока кислорода.

Если процесс лимитируется внутренней диффузией, то следует увеличить реакционную поверхность углеродистого материала (измельчить его, использовать специально подготовленный кокс, как высокопористый материал).

ЛЕКЦИЯ 4

Термодинамика реакций диссоциации карбонатов. Термодинамика реакций диссоциации оксидов металлов.

Большинство металлов в рудах находятся в **форме химических соединений** (оксидов, сульфидов, карбонатов и т.д.), которые **при высоких температурах могут диссоциировать** на более простые химические соединения. **Полнота** этого процесса зависит от **природы** химических соединений и **внешних факторов** (температуры, давления).

Изучение **термодинамики** реакций диссоциации позволяет выработать **критерии прочности химических соединений** и на основании этих критериев судить об их **поведении** как в металлургических процессах, так и под воздействием внешних факторов.

Здесь имеется ввиду, что **металлы и изделия из металлов** под воздействием атмосферных факторов, в том числе и кислорода, в определенных условиях могут **подвергаться окислению**, и нужно принимать меры, препятствующие этому.

Термодинамика реакций диссоциации карбонатов

Карбонатами называются соли угольной кислоты, общая формула карбоната: $MeCO_3$. Наиболее часто в металлургической промышленности применяют известняк (карбонат кальция, $CaCO_3$). Также применяются карбонаты магния, железа, марганца. Доломит $(Ca,Mg)(CO_3)_2$ используется для изготовления футеровки, наведения шлака. Карбонаты являются рудами некоторых металлов. Как пример можно привести сидериты - железные руды, состоящие из $FeCO_3$, или руды марганца-родохрозит, содержащие $MnCO_3$.

Условия разложения и выбор оптимальных режимов обжига имеют существенное значение для анализа процессов в различных агрегатах.

При нагревании карбонаты разлагаются на оксид металла и на диоксид углерода:



реакция эндотермическая, с повышением температуры равновесие реакции смещается вправо, а численные значения констант равновесия реакций ($\lg K$) должно увеличиваться.

Для карбоната кальция:



Константа равновесия реакции равна

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

где a_{MeCO_3} , a_{MeO} - активности карбоната и оксида металла; P_{CO_2} - парциальное давление диоксида углерода. Если оксид металла и карбонат находятся в виде твердых или жидких чистых веществ, то активности их можно принять равными 1. Тогда константа равновесия равна

$$Kp = P_{CO_2}$$

Т.е. равновесное парциальное давление диоксида углерода в реакции диссоциации углекислого соединения равно величине константы равновесия.

Величину P_{CO_2} принято называть *давлением диссоциации*.

По правилу фаз Гиббса система будет иметь только одну степень свободы, так как

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Так как константа равновесия зависит только от температуры, то и величина P_{CO_2} является функцией температуры.

Поскольку реакции *диссоциации* карбонатов эндотермические, то с ростом температуры P_{CO_2} растет, константы равновесия увеличиваются, т.е. прочность карбонатов с нагревом уменьшается.

Для оценки сравнительной прочности различных карбонатов, или сродства оксидов к CO_2 используется величина термодинамического изобарного потенциала - ΔG^0 , зависимость которой от температуры при диссоциации карбоната кальция может быть выражено уравнением

$$\Delta G^0 = 170,58 - 0,144T, \text{ кДж}$$

Из уравнения следует, что направление протекания реакции зависит от температуры.

Таким образом, при определенной температуре знак численной величины энергии Гиббса меняется на противоположный и происходит диссоциация карбоната.

Зависимость давления диссоциации карбоната кальция от температуры выражается уравнением

$$\lg P_{CO_2} = -8905/T + 7,53 \quad (\text{кПа})$$

Давления диссоциации $CaCO_3$ при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}, \dots\dots$	300	500	600	700	800	900	1000	1100	1300
$P_{\text{CO}_2} \text{ Па.} \dots$	$9,75 \cdot 10^{-4}$	10	213	2000	$1,7 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^5$	$11 \cdot 10^5$	$74 \cdot 10^5$

Для анализа реакции диссоциации карбоната $\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2$ и определения возможного ее направления в зависимости от внешних условий используют преобразованное уравнение изотермы Вант-Гоффа:

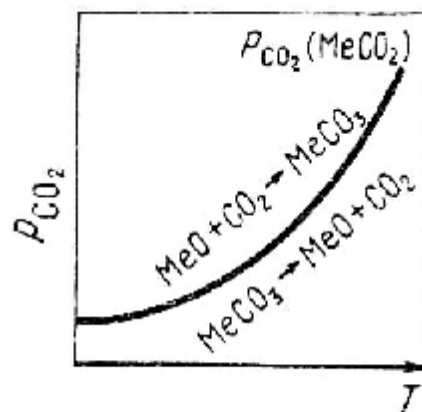
$$\Delta G^0_T = RT(\lg P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}} - \lg P_{\text{CO}_2})$$

где $P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}}$ - фактическое парциальное давление диоксида углерода в атмосфере системы, а P_{CO_2} - давление диссоциации. Направление процесса будет зависеть от соотношения между этими величинами.

Если $P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}} > P_{\text{CO}_2}$, т.е. давление CO_2 в системе выше равновесного то $\Delta G^0 > 0$ и реакция может идти только *в обратную сторону, в сторону образования карбоната*.

Если $P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}} < P_{\text{CO}_2}$, т.е. давление CO_2 в системе меньше равновесного, то $\Delta G^0 < 0$ и *реакция должна идти в сторону разложения карбоната*.

В случае $P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}} = P_{\text{CO}_2}$ система будет находиться в состоянии равновесия. Эти соотношения показаны на рис.16.



Диссоциация карбонатов в зависимости от температуры

Рис. 16. Диссоциация карбонатов в зависимости от температуры

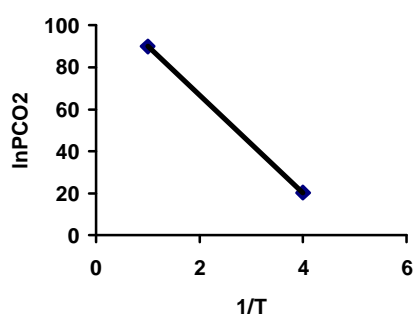
Точки, лежащие на этой кривой, соответствуют состоянию равновесия реакции разложения карбоната.

Область на диаграмме выше кривой равновесия соответствует условиям, где $P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}} > P_{\text{CO}_2}$ и в которой возможно только образование карбоната. В области ниже кривой $P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}} < P_{\text{CO}_2}$, и здесь происходит разложение карбоната.

С помощью данной диаграммы можно определять направление процесса при любых температурах и парциальных давлениях CO_2 .

Для определения направления процесса при различных температурах и постоянном давлении CO_2 необходимо провести на диаграмме прямую, параллельную оси абсцисс, соответствующую данному значению P_{CO_2} .

Точка пересечения прямой с равновесной кривой определит температуру начала разложения карбоната при данном давлении CO_2 . Эта температура называется «температурой начала разложения карбоната». При всех температурах выше данной происходит разложение карбонатов, а при более низких при этом давлении CO_2 - образование карбоната.



$$\ln P_{\text{CO}_2} = B + \frac{A}{T}$$

Аналитически «температура разложения карбоната» может быть вычислена из соотношения:

$$T_{\text{н.р.}} = \frac{A}{\ln P_{\text{CO}_2}^{\text{факт.}} - B}$$

Пример.

Найти «температурой разложения» карбоната кальция в естественной атмосфере окружающей среды.

Известно, что в воздухе обычно содержится 0,03% CO_2 т.е. парциальное давление P_{CO_2} равно 30,4 Па или 0,0003 атм. Известно следующее эмпирическое уравнение:

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{8920}{T} + 7,54, \text{ где } P \text{ дано в атм.}$$

Тогда для CaCO_3 температура начала разложения на воздухе равна

$$T_{н.р.} = \frac{-8920}{\lg 0,0003 - 7,54} = 806K$$

или 533°C, таким образом на воздухе разложение карбоната кальция, известняка может происходить только при нагреве > 533°C.

Для характеристики диссоциации используется понятие **«температуры химического кипения»**. Это температура, при которой давление (упругость) диссоциации, например, карбоната, становится равным общему давлению над твердыми фазами.

При этой температуре давление диссоциации, например, карбоната, становится равной общему давлению газа, при котором наступает интенсивное разложение карбоната.

Аналитически «температура химического кипения» может быть вычислена из соотношения:

$$T_{х.к.} = \frac{A}{\ln P_{общ.} - B}$$

Для CaCO₃ «температура химического кипения» на воздухе при общем давлении 101,3 кПа равна

$$T_{х.к.} = \frac{-8920}{-7,54} = 1183K$$

или 910°C.

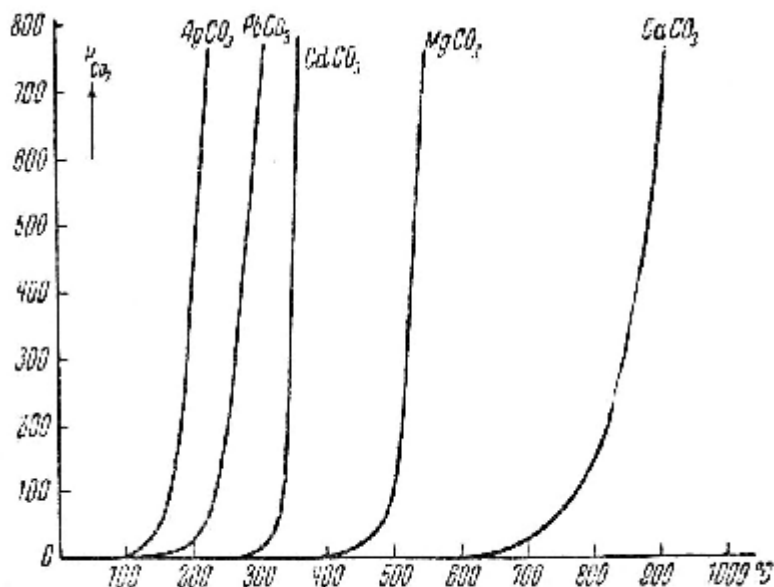
В данном интервале температур Тепловой эффект реакции может быть определен как:

$$\Delta H^0 = -(B \cdot R)$$

Для CaCO₃ тепловой эффект диссоциации: $\Delta H^0 = +42,52$ ккал/моль или +177,9 кДж/моль

Зависимости давления (упругости) диссоциации некоторых других карбонатов от температуры представлены на рис ниже.

P_{CO_2} , мм. рт. ст.



Упругость диссоциации карбонатов

Из представленного выше рис. следует, что сравнительная прочность растет от карбоната серебра к карбонату кальция.

Для всех рассмотренных карбонатов давление диссоциации экспоненциально возрастает с повышением температуры, что вполне закономерно, исходя из уравнения изобары Вант-Гоффа, связывающего давление диссоциации и температуру

$$\frac{\partial \ln P_{CO_2}}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Если принять ΔH^0 в данном интервале температур за постоянную величину, то в результате интегрирования

$$P_{CO_2} = e^{(const - \Delta H^0 / RT)}$$

Таким образом, при одной и той же температуре давление (упругость) диссоциации больше у того карбоната, тепловой эффект разложения меньше.

Карбонат	ΔH_{298}^0 кДж/моль
$CaCO_3$	-177,9
$MgCO_3$	-103,8
$FeCO_3$	-104,3

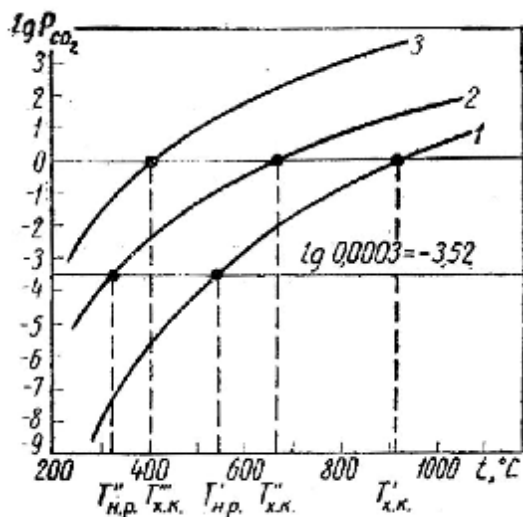


Рис. 23. Зависимость логарифма упругости диссоциации карбонатов от температуры:

1 — CaCO_3 ; 2 — MgCO_3 ; 3 — FeCO_3 ; $T_{\text{н.р}}$ — температуры начала разложения в атмосфере воздуха при $P_{\text{CO}_2} = 0,0003 \text{ ат}$; $T_{\text{х.к}}$ — температура химического кипения при $P_{\text{общ}} = 1 \text{ ат}$.

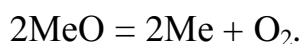
Из приведенного рис. следует, что чем прочнее карбонат, тем, при прочих равных условиях, у него выше «Т.н.р.» и «Т.х.к.».

Термодинамика реакций образования и диссоциации оксидов металлов

Наиболее важные процессы в металлургии железа, хрома, меди и других металлов связаны с реакциями восстановления оксидов или окисления металлов или их низших оксидов. Термодинамические характеристики этих процессов определяют **возможность их осуществления и степень полноты протекания**.

Для материаловедения прежде всего важно знать условия протекания процесса окисления металлов и их сплавов поскольку, как уже говорилось ранее **металлы и изделия из металлов** под воздействием атмосферных факторов, в том числе и кислорода, в определенных условиях могут **подвергаться окислению**, и нужно принимать меры, препятствующие этому.

В общем виде реакция диссоциации оксида для двухвалентного металла имеет вид:



Первый продукт диссоциации - кислород устанавливает в реакционном пространстве равновесное давление - P_{O_2} .

Второй продукт диссоциации – металл может быть в газообразном или конденсированном виде. В зависимости от этого определяют два вида диссоциации - **конденсатную и газообразную**.

Константа равновесия реакции диссоциации имеет вид

$$K_p = P_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

Вид диссоциации может быть определен расчетным путем. Если **давление пара металла**, полученного в результате диссоциации и определенное из величины константы равновесия по уравнению изотермы Вант-Гоффа: $\Delta G^0 = -RT \ln K$, будет **выше** давления **насыщенного пара металла** при данной температуре (из справочника), то имеет место **конденсатная диссоциация**.

При **конденсатной диссоциации** образуется новая фаза в виде твердой или жидкой и кислород. Активности оксидов и металлов равны единице, а константа равновесия реакции **диссоциации** $K_p = P_{O_2}$, также как и при диссоциации карбонатов.

Если **давление пара металла**, полученного в результате диссоциации и определенное из величины константы равновесия, будет **ниже** давления **насыщенного пара металла** при данной температуре (из справочника), то имеет место **газообразная диссоциация**.

При **газообразной диссоциации** будут образовываться только газообразные соединения или пары элементов.

На практике диссоциация с образованием **конденсированных фаз** имеет большее значение, чем при образовании **газообразных фаз**.

$$K_p = P_{O_2}$$

Величина P_{O_2} - равновесное парциальное давление кислорода при данной температуре для данного оксида называется *давлением (упругостью) диссоциации* данного оксида.

Величина P_{O_2} (и, соответственно, **константы равновесия**) является **функцией только температуры** и, как правило, определяется по эмпирическим соотношениям типа

$$\ln P_{O_2} = \frac{A}{T} + B$$

Величина P_{O_2} (и, соответственно, **константы равновесия**) определяет прочность оксида так же, как и стандартное изменение энергии Гиббса для реакции образования оксида.

Чем меньше величина давления диссоциации и больше отрицательная величина ΔG^0 , тем прочнее данный оксид. Таким образом, давление диссоциации оксида, также как и величина стандартной энергии Гиббса образования оксида ΔG^0 , **служит мерой прочности оксидов.**

В табл.2 приведены термодинамические характеристики реакций образования оксидов. В табл.2 элементы расположены в порядке возрастания сродства их реакций с кислородом и соответственно увеличения прочности их оксидов, что подтверждается уменьшением величины ΔG^0 .

Из таблицы следует, что наибольшую прочность связи с кислородом (наибольшее сродство реакции) из рассматриваемых реакций имеет кальций, а наименьшую – медь.

Таблица Термодинамические характеристики реакций образования оксидов (в пересчете на 1 моль кислорода O₂)

Реакция	Термодинамические величины				
	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль·град	ΔG^0 , кДж/моль	$\lg P_{O_2(MeO)}$	P_{O_2} , Па
$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$	-340	-0,14	-31,5	-3,4	$3,8 \cdot 10^{-4}$
$2Ni + O_2 = 2NiO$	-467	-0,17	-166	-5,77	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$2Fe + O_2 = 2FeO$	-524	-0,12	-311	-10,82	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$2Mn + O_2 = 2MnO$	-815	-0,18	-495	-17,22	$5,9 \cdot 10^{-18}$
$Si + O_2 = SiO_2$	-947	-0,20	-592	-20,6	$2,5 \cdot 10^{-21}$
$4/3Al + O_2 = 2/3Al_2O_3$	-1119	-0,21	-747	-26,0	$1 \cdot 10^{-26}$
$2Mg + O_2 = 2MgO$	-1460	-0,42	-715	-25,0	$1 \cdot 10^{-25}$
$2Ca + O_2 = 2CaO$	-1278	-0,21	-905	-31,5	$3 \cdot 10^{-32}$

Направление процесса, т.е. осуществление реакции диссоциации или образования оксида, зависит от соотношения равновесного значения P_{O_2} и фактического парциального давления кислорода в газовой фазе. В соответствии с уравнением Вант-Гоффа для реакции **диссоциации** оксида

$$\Delta G^0 = RT(\ln P_{O_2}^{\text{факт.}} - \ln P_{O_2}^{\text{равновесное}})$$

если $P_{O_2}^{\text{факт.}} > P_{O_2}^{\text{равновесное}}$, то ΔG^0 диссоциации > 0 и происходит образование оксида, если $\Delta G^0 < 0$ - его диссоциация.

Естественно, что $\Delta G^0_{\text{дисс. CaO}} = -\Delta G^0_{\text{образов. CaO}}$.

По правилу фаз Гиббса $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$. Таким образом, **каждой температуре соответствует определенное давление кислорода**, так как система имеет только одну степень свободы.

На диаграмме рис. 18 приведена зависимость давления диссоциации от температуры $P_{O_2} = f(T)$. В области I над кривой всегда $P_{O_2}^{\text{факт.}} > P_{O_2}^{\text{равновесное}}$ в этой области будет происходить образование оксида. В области II ниже кривой $P_{O_2}^{\text{факт.}} < P_{O_2}^{\text{равновесное}}$ и будет происходить диссоциация оксида.

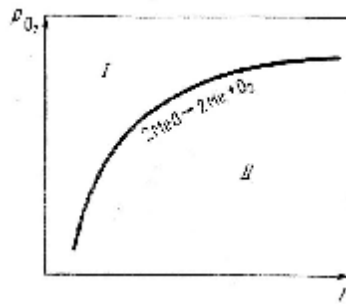


Рис. 18. Зависимость давления диссоциации оксидов от температуры

С повышением температуры давление диссоциации оксидов увеличивается, а их прочность соответственно уменьшается.

Парциальное давление кислорода в воздухе равно 0, 21 атм (21,3 кПа). В таких условиях при стандартной температуре могут находиться в свободном состоянии только платина и золото. По этой причине их принято называть благородными металлами.

Все остальные металлы при стандартной температуре и давлении кислорода в воздухе равном 0, 21 атм. переходят в оксиды. Даже при высоких температурах давление диссоциации для многих оксидов остается очень малой величиной, что свидетельствует о том, что **в атмосферных условиях большинство металлов превращаются в оксиды или находятся только в окисленном состоянии.**

Последовательность диссоциации при наличии нескольких оксидов или образования оксидов

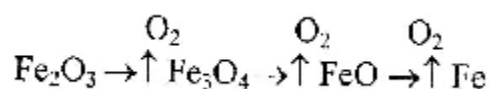
Некоторые металлы (Fe, Mn, Cu, Sn (олово), Pb и т.д.), взаимодействуя с кислородом, образуют несколько оксидов с различной степенью окисления. Например, окисление железа может протекать с образованием $Fe_{1-x}O$ (вюстита), Fe_3O_4 (магнетита), Fe_2O_3 (гематита). В таких системах при рассмотрении реакций окисления металлов и диссоциации оксидов следует пользоваться **принципом последовательности превращений**, сформулированным академиком А.А. Байковым: *«Химические превращения совершаются последовательно, скачками, проходя через все химические соединения, которые могут стабильно существовать в данной системе».*

Следствия:

1. **Новая** конденсированная фаза возникает при диссоциации соединения тогда, когда в газовой фазе будет достигнуто **давление насыщенного пара новой** конденсированной фазы.

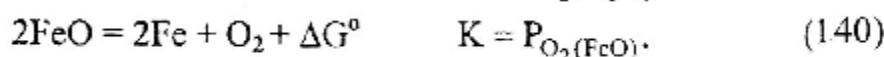
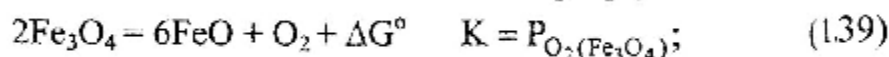
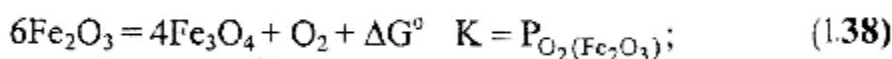
2. Из процессов, сопутствующих диссоциации (плавление, конденсация, испарение) наибольшей **вероятностью** обладает тот процесс, который сопровождается **минимальным изменением свободной энергии.**

Согласно принципу А.А. Байкова, диссоциация высшего оксида железа (Fe_2O_3) при температуре выше 843 К будет протекать по схеме



Диссоциация Fe_2O_3 будет протекать с образованием следующего по степени окисления оксида - Fe_3O_4 ; диссоциация Fe_2O_3 , минуя образование Fe_3O_4 , невозможна. В свою очередь, Fe_3O_4 будет диссоциировать с образованием Fe_{1-x}O , вюстит Fe_{1-x}O при температурах выше 843 К может диссоциировать на свободное железо и кислород.

Диссоциация оксидов железа при температурах выше 843 К протекает по реакциям:



Величины изменения энергии Гиббса и давлений диссоциации для приведенных реакций могут быть рассчитаны по уравнению

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_{f(\text{кон.})}^0 - \sum \Delta G_{f(\text{исх.})}^0$$

Например, для реакции (1.38)

$$\Delta G_{(1.38)}^0 = 4\Delta G_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}^0 - 6\Delta G_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^0 = 4(-1\ 101\ 140 + 307,065T) - \\ - 6(-813\ 340 + 250,434T) = 475\ 480 - 274,352T, \text{ Дж.} \quad (1.41)$$

Давление диссоциации гематита можно определить по уравнению стандартного химического сродства:

$$\ln P_{\text{O}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = -\frac{\Delta G_{(1.38)}^0}{RT} = -\frac{475\ 480 - 274,352T}{8,31T}. \quad (1.42)$$

Из соотношения (1.42) следует, что при 1460°C (1773 К) давление диссоциации гематита равно одной атмосфере $P_{\text{O}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 1\text{атм}$.

Аналогичным образом можно рассчитать давления диссоциации магнетита и вюстита при любой температуре.

Наглядное представление об устойчивости оксидов железа в зависимости от температуры и исходного давления кислорода в системе $P_{O_2(исх.)}$ дает график в координатах $\lg P_{O_2} - T$ (рис. 1.8). На графике поля соответствуют областям устойчивости оксидов железа, а линии – равновесным давлениям кислорода в реакциях их диссоциации.



Рис. 1.8. Давление диссоциации оксидов железа и поля их устойчивости

Любая точка на поле отвечает параметрам системы $P_{O_2(исх.)}$ и T , при которых устойчив тот или иной оксид. Например, точка 1 лежит на поле Fe_3O_4 и характеризует состояние, при котором в системе $Fe-O$ устойчив Fe_3O_4 (Двухфазное равновесие Fe_3O_4 и O_2).

Изменение параметров системы, например $P_{O_2(исх.)}$, может привести либо к окислению Fe_3O_4 до Fe_2O_3 (точка 2), либо к диссоциации Fe_3O_4 на FeO и кислород (точка 3).

Точки, лежащие на кривых, отвечают состоянию **трехфазного равновесия**; в равновесии находятся две конденсированные фазы и O_2 . Например, точка 5 отвечает равновесию Fe_3O_4 , Fe и O_2 .

Точка К отвечает равновесию четырех фаз: Fe_3O_4 , FeO , Fe и O_2 , т.е. при $T = 843\text{ K}$ и $P_{O_2(исх.)} = 10^{-26,09}$ атм. железо находится в равновесии с двумя своими оксидами и кислородом. Согласно правилу фаз Гиббса такое равновесие является безвариантным: $C = K - \Phi + 2 = 2 - 4 + 2 = 0$.

Для металлов, которые имеют несколько окисных форм, можно рассчитать температуры начала диссоциации на воздухе с превращением в низшие оксиды.

Так, для реакции



температура начала разложения на воздухе равна 1424°C, при этой температуре достигается парциальное давление кислорода, т.е. давление диссоциации Fe_2O_3 до Fe_3O_4 достигает 21,3 кПа, т.е. величины парциального давления кислорода в земной атмосфере.

Для марганца последовательной диссоциации выглядит так: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$. Для реакции



температура начала диссоциации равна 940°C, а для реакции



температура равна 460°C.

ЛЕКЦИЯ 5

Влияние фазовых превращений и образования растворов на величину давления диссоциации химического соединения. Диаграмма состояния железо-кислород. Кинетические особенности окисления твердых металлов.

На прошлой лекции было показано, что **величину давления (упругости) диссоциации (оксида)**, как и изменение энергии Гиббса можно использовать, для **оценки сравнительной прочности оксидов**.

Чем больше убыль потенциала при образовании соединений и меньше давление (упругость) диссоциации, тем **выше прочность оксида или сродство реакции взаимодействия металла с кислородом**.

С **ростом температуры сродство реакции и, соответственно прочность оксидов, уменьшаются**.

Величина давления (упругости) диссоциации, как и константа равновесия, может быть найдена из термодинамического соотношения – уравнения изотермы Вант-Гоффа (для **реакции образования оксида**):

$$\ln P_{O_2} = -\ln K = \frac{\Delta G^0_T}{RT} = \frac{\Delta H^0_T}{RT} - \frac{\Delta S^0_T}{R}$$

поскольку

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \cdot \Delta S^0_T$$

или по эмпирическим зависимостям типа

$$\ln P_{O_2} = \frac{A}{T} + B$$

При рассмотрении диссоциации, например оксидов металлов, ранее предполагалось, что конденсированные фазы чистые, т.е. оксиды не растворяют металлы, а металлы не растворяют оксиды. Кроме того, не учитывались фазовые превращения. Реальные системы Me-MeO в подавляющем большинстве случаев включают как фазовые превращения, так и образование растворов.

Влияние фазовых превращений и образования растворов на величину парциального давления кислорода (давление диссоциации оксидов) в реакциях диссоциации (образования) оксидов

Влияние образования растворов

Необходимо помнить, что константа равновесия при заданной температуре имеет вполне определенное значение, независимо от того, присутствуют ли реагенты в чистом виде или находятся в растворах.

Если оксид и металл образуют неидеальный ненасыщенный раствор или оксиды находятся в растворе, то их активность уже не равна 1, а будет зависеть от концентрации. Тогда константа равновесия реакции диссоциации $2\text{MeO} = 2\text{Me} + \text{O}_2$ будет равна:

$$K = \frac{a_{\text{Me}}^2 \cdot P'_{\text{O}_2}}{a_{\text{MeO}}^2}$$

а давление диссоциации оксидов при образовании ненасыщенных растворов

$$P'_{\text{O}_2} = K \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2} = P_{\text{O}_2} \cdot \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2}$$

где P_{O_2} - давление диссоциации оксида в отсутствие раствора. Т.е. давление диссоциации оксида при наличии раствора P'_{O_2} зависит не только температуры, но и от активностей.

Так как активности равны $a_{\text{Me}} = \gamma_{\text{Me}} N_{\text{Me}}$ и $a_{\text{MeO}} = \gamma_{\text{MeO}} N_{\text{MeO}}$, где γ_{Me} и γ_{MeO} - коэффициенты активности, то

$$P'_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} \cdot \frac{g_{\text{MeO}}^2 \cdot N_{\text{MeO}}^2}{g_{\text{Me}}^2 \cdot N_{\text{Me}}^2} \quad (1).$$

где N – концентрация, мольные доли;

γ – коэффициент активности (при данной температуре это сложная функция состава, учитывающая отклонение свойств данного реального раствора от свойств от так называемых растворов сравнения). **Растворы сравнения это такие растворы, для которых известны коэффициенты активности или численные значения самой активности.**

Учитывая, что активности веществ возрастают одновременно с их концентрациями, можно констатировать следующее.

При понижении концентрации оксида в растворе его давление диссоциации уменьшается, т.е. прочность оксида возрастает. При уменьшении концентрации металла, находящегося в растворе, давление диссоциации возрастает, прочность оксида уменьшается (Это вытекает из уравнения (1).

Влияние фазовых превращений

Конденсированные фазы при различных температурах претерпевают фазовые превращения: переход из одной кристаллической модификации в другую, плавление, испарение. Эти превращения сопровождаются соответствующими тепловыми эффектами.

Рассмотрим как пример систему, состоящую из FeO и Fe.

Фазовые превращения при температурах до 1540°C сопровождаются следующими тепловыми эффектами (табл. 3).

Таблица 3. Температура и тепловые эффекты фазовых превращений железа и FeO

Фазовые превращения	t, °C	Тепловой эффект, кДж/моль	Фазовые превращения	t, °C	Тепловой эффект, кДж/моль
$\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe}$	760	5,10	$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$	1391	0,84
$\beta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	914	0,67	$\delta\text{-Fe} \rightarrow \text{Fe}_{\text{ж}}$	1540	15,20
$\text{FeO}_{\text{T}} \rightarrow \text{FeO}_{\text{ж}}$	1370	34,25			

Таким образом в различных интервалах температур в системе при равновесии присутствуют разные конденсированные фазы:

- менее 760°C - FeO_T и $\alpha\text{-Fe}$;

1370-1391°C - FeO_ж и $\gamma\text{-Fe}$;

более 1540°C - FeO_ж и Fe_ж.

При фазовых превращениях тепловой эффект изменяется скачком на величину теплоты превращения. Для полиморфных превращений железа $\Delta H_{\text{превр.}}$ невелик и, поэтому, учитывается только $\Delta H_{\text{плавл.}}$ железа и оксида железа.

Поскольку из уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln p_{O_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

то чем больше абсолютная величина теплового эффекта реакции диссоциации (образования) оксида, тем больше скорость нарастания давления (упругости) диссоциации с температурой.

Поскольку при фазовых превращениях тепловой эффект изменяется скачком и производная в уравнении изобары Вант-Гоффа $\frac{d \ln p_{O_2}}{dT}$ имеет различные значения для разных агрегатных состояний реагентов, то это ведет к возникновению **изломов** на кривой зависимости К или P_{O_2} (и их логарифмов) от температуры **в точках, отвечающих фазовым переходам**.

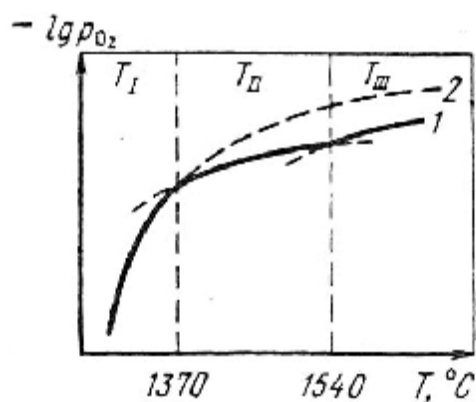


Рис. 20. Зависимость давления (упругости) диссоциации FeO от температуры с учетом теплот фазовых превращений (кривая 1) и без него (кривая 2)

Пунктирная кривая построена экстраполяцией кривой зависимости $P_{O_2(FeO)}$ от температуры для низкотемпературного участка, а сплошная линия - зависимость $P_{O_2(FeO)}$ от температуры, определенная с учетом фазовых превращений.

Для температур ниже 1370°C для определения $\ln P_{O_2}$ возможно использования термодинамических данных, приводимых в справочных изданиях при стандартных условиях. Так, для реакции $2FeO_T = 2Fe_\alpha + O_2$ по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\ln P_{O_2(FeO)} = \frac{-\Delta G^0_T}{RT} = -\frac{\Delta H^0_T}{RT} + \frac{\Delta S^0_T}{R} = \frac{-530000}{19,155T} + \frac{140}{19,155} = -\frac{27660}{T} + 7,31$$

Поскольку данное выражение не учитывает фазовые превращения, то для точных расчетов необходимо использование уточненных уравнений с учетом поправок для каждого температурного интервала, в пределах диапазона температур, при которых происходят фазовые переходы.

Поправки в это уравнение из-за перехода к более высоким температурам вносятся с помощью уравнения Кирхгоффа:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \text{и} \quad \Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Реальные системы Me-MeO

Реальные системы Me-MeO, в отличие от идеальных, в подавляющем большинстве случаев включают как фазовые превращения, так и образование растворов, т.е. оксиды растворяют металлы, а металлы растворяют оксиды.

Из диаграмм состояния систем Me-O наиболее важное практическое значение как для цветной, так и для черной металлургии имеет диаграмма **системы Fe-O.**

Диаграмма состояния железо - кислород

Фазовый состав системы железо - кислород (рис. 1.9) определяют с помощью диаграмм состояния: состав-температура и состав-давление.

Диаграмма состояния состав-температура представлена на рис. 22. Левая часть диаграммы до разрыва имеет концентрации кислорода от 0 до 0,2 %, правая - от 22 до 31%.

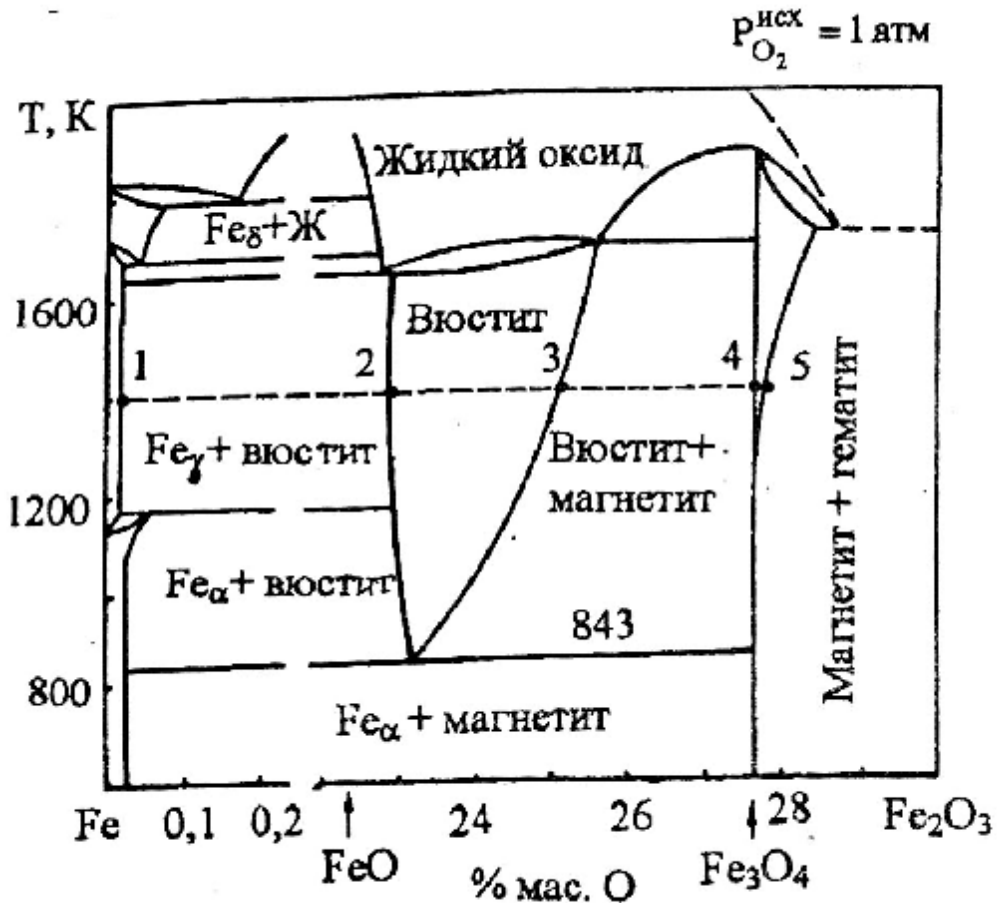


Диаграмма состояния системы Fe-O

Железо и его модификации

Принимается, что железо существует в трех кристаллических модификациях: α -Fe (ниже 1183 К), γ -Fe (в интервале температур 1183-1663 К) и δ -Fe *дельта* (выше 1663 К). Модификация β -Fe имеет такую же кристаллическую решетку, как и α -Fe, поэтому за α -Fe принимается сумма модификаций.

Растворимость кислорода в твердом железе не превышает 0,03%. Дальнейшее окисление жидкого железа приводит к образованию шлаковой фазы $(\text{Fe}_{1-x}\text{O})_{\text{ж}}$.

Жидкое железо способно растворять до 0,3% кислорода.

Оксиды железа

Железо с кислородом образует три химических соединения: $(\text{Fe}_{1-x}\text{O})$ (вюстит), Fe_3O_4 (магнетит) и Fe_2O_3 (гематит).

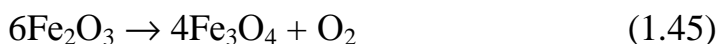
Вюстит (Fe_{1-x}O) - это твердый раствор кислорода в химическом соединении FeO . В природе отсутствует химическое соединение, отвечающее стехиометрическому составу FeO . Состав вюстита определяется температурой и парциальным давлением кислорода. Левый край вюстита, называемый железным краем, отвечает формуле $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ или $\text{FeO}_{1,05}$. Правый край вюстита более богат по кислороду и получил название кислородного края.

При температурах ниже 843 К вюстит неустойчив и распадается на [твердый раствор кислорода в $\alpha\text{-Fe}$] и магнетит:



Магнетит (Fe_3O_4) - устойчивое химическое соединение, плавящееся при температуре 1870 К. Выше 1373 К магнетит способен растворять в себе значительное количество кислорода, образуя область *твердых растворов кислорода в магнетите*.

Гематит (Fe_2O_3) - высший оксид железа, неустойчивый при высоких температурах. При температуре 1733 К он распадается по реакции перитектического типа на кислород и [твердый раствор O_2 в Fe_3O_4]:



Приведенная диаграмма в координатах температура – содержание кислорода в системе в достаточной степени **носит условный характер, дающий общее представление о системе.**

Полная диаграмма состояния Fe - O представляет собой построение в трех координатах: температура - состав конденсированной фазы - равновесное давление кислорода.

Рассмотрим превращения в системе при постоянной температуре - процесс изотермического окисления. Произведем изотермический **разрез системы Fe - O при 1473 К** (рис.23). Этот разрез показывает **зависимость логарифма давления диссоциации ($\lg P_{\text{O}_2}$) от содержания кислорода в конденсированных фазах.**

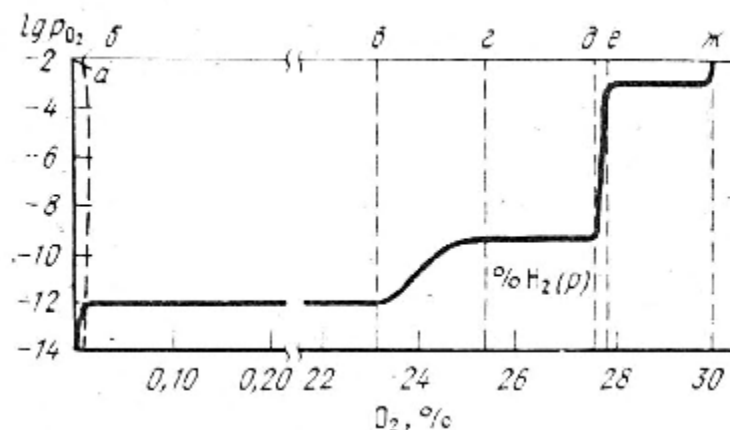


Рис.23 Изотермический разрез диаграммы соединения Fe-O при 1200°C (1473 K)

Давление (упругость) диссоциации *при постоянной температуре* зависит от содержания кислорода в конденсированной фазе.

Число степеней свободы – это возможность варьировать независимо друг от друга температуру и давление, не вызывая изменения количества фаз.

$F = 2 + 2 - 4 = 0$, т.е. не более 4 фаз. Если $T = \text{const}$, то $F = 2 + 1 - 3 = 0$, т.е. не более 3 фаз.

Горизонтальные участки соответствуют трехфазным гетерогенным областям с фазами постоянного состава, наклонные участки соответствуют двухфазным областям с переменным составом фаз по содержанию кислорода.

Окислению γ -Fe на диаграмме отвечает перемещение от точки $a(0)$ к $b(1)$; концентрация кислорода в твердом γ -Fe возрастает, растет и $\lg P_{O_2}$. От точки $b(1)$ до $c(2)$ (см. рис.23) происходит количественное изменение соотношения двух фаз $Fe_\gamma[O]$ и FeO , состав твердых фаз не изменяется. Суммарное содержание кислорода в смеси возрастает. Равновесное же давление P_{O_2} остается неизменным - это давление диссоциации FeO состава точки $c(2)$ (см.рис.23). Между точками $c(2)$ и $d(3)$ происходит **изменение состава вюстита; содержание кислорода в нем увеличивается и соответственно растет $\lg P_{O_2}$** . Между точками $d(3)$ и $e(4)$ снова имеем постоянные составы фаз и постоянную величину $\lg P_{O_2}$ - давление (упругость) диссоциации Fe_3O_4 . На участке между точками $d(4)$ - $e(5)$ растет содержание кислорода в магнетите и растет $\lg P_{O_2}$. На участке между точками $e(5)$ и $ж(6)$ равновесное давление – это давление диссоциации Fe_2O_3 .(см. рис.23).

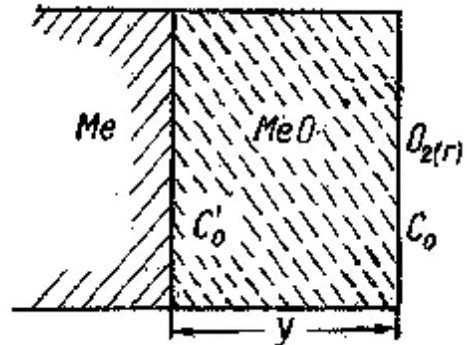
Кинетические особенности реакций окисления металлов

Если поместить металл в атмосферу, содержащую окислительные газы (кислород, CO_2 , H_2O и т.п.), то его поверхность покроется слоем оксидов –

окалиной, толщина которого увеличивается со временем. В области высоких температур указанный процесс развивается с заметной скоростью.

Окалина находится между металлом и газом (рис.).

Рис. 33. Схема процесса окисления твердого металла ($C_0 > C_0^*$).



Процесс окисления состоит из последовательных стадий:

- а). внешней диффузии окислительного газа к поверхности оксида;
- б). внутренней диффузии в слое окалины;
- в). кристаллохимического превращения на границах раздела фаз.

Металлы окисляются с уменьшением объема кристаллической фазы. Коэффициент диффузии в твердой окалине зависит от ее макростроения, определяемого соотношением **мольных объемов** кристаллической фазы оксида (V_{MeO}) и металла (V_{Me}).

По макростроению окалины металлы можно условно разделить на две группы.

1. Если $V_{Me} > V_{MeO}$, то образуется *пористый* слой оксида и через него окислительный газ сравнительно легко проникает к металлу. Такими свойствами обладают системы MeO-Me где Me – **K, Na, Ca, Mg**.

2. Если $V_{Me} < V_{MeO}$, то окалина покрывает металл *сплошным плотным покровом*, создающим значительное диффузионное сопротивление и затрудняющим окисление. К данной группе относятся системы MeO-Me где Me – **Al, Ni, Cu, Cr, Fe**.

Предполагая, что внешняя диффузия протекает сравнительно быстро и процесс определяется внутренней диффузией и кинетическими процессами, зависимость толщины слоя окалины (y) от времени окисления (τ) может быть выражена уравнением

$$\frac{1}{2}y^2 + \frac{D}{k}y = DC_0t$$

где: D – коэффициент диффузии в оксидном слое;

C_0 – концентрация кислорода в газе на границе раздела твердой и газообразной фаз;

k – константа скорости.

Для металлов *первой группы* с пористым строением окалины:

$$y \approx kC_0t$$

Отсюда следует:

1. Толщина слоя окалины прямопропорциональна *времени*, т.е. окисление идет с *постоянной скоростью*;
2. скорость окисления определяется особенностями кристаллохимического звена (k), т.е. реакция *идет в кинетической области*.

Для металлов *второй группы*, имеющих сплошной слой окалины:

$$y \approx \sqrt{2DC_0t}$$

Отсюда следует:

1. Толщина слоя окалины пропорциональна *корню времени*, т.е. скорость окисления *со временем уменьшается*;
2. процесс идет в *диффузионной области*.

Между этими крайними случаями лежит переходная область, где толщины слоя окалины (y) и время окисления (τ) связаны общим уравнением.

Механизм окисления железа

Ведущими стадиями процесса окисления железа являются кристаллохимическое превращение и внутренняя диффузия, которая в данном случае ($V_{ок} > V_{мет}$) протекает в основном через кристаллическую решетку.

Экспериментальные наблюдения свидетельствуют, что **диффундирует преимущественно железо и, в меньшей степени, кислород (атомы или ионы, а не молекулы)**. Атомы железа выходят через окалину на внешнюю поверхность, где взаимодействуют с газообразным кислородом. Получающиеся слои оксида покрывают ранее образовавшиеся слои. Т.о. окалина растет *наружу*.

Величина коэффициента диффузии в твердом теле определяется при данной температуре значением *энергии активации*, которая в свою очередь, зависит от размеров перемещающихся частиц и строения кристаллической

решетки. Наиболее благоприятные условия для диффузии железа имеются в фазе вюстита и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Механизм окисления железа в общем виде следующий.

В атмосфере, содержащей кислород, например в воздухе, на поверхности металла даже при комнатной температуре образуется оксидная пленка, состоящая из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При нагревании она утолщается и переходит в устойчивую фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Дальнейшее повышение температуры приводит к заметной диффузии ионов Fe^{2+} из металла в соприкасающийся с ним слой с постепенной перестройкой решетки в Fe_3O_4 . При температурах выше 570°C между Fe_3O_4 и Fe появляется слой вюстита. При температурах ниже 570°C , когда вюстит неустойчив, окалина состоит из магнетита и гематита.

Последующее окисление сводится к непрерывному росту всех слоев.

В результате окалина состоит из слоев, причем их состав и порядок расположения такие же, как у гомогенных областей на диаграмме состояния системы Fe-O.

Образование первичной окалины и дальнейшее увеличение ее толщины происходит за счет так называемой *реакционной диффузии*. Она складывается из собственно диффузии атомов (ионов) в пределах гомогенных областей и перехода этих частиц через границы раздела соседних фаз, сопровождающегося кристаллохимическими превращениями.

Скорость окисления

Скорость окисления железа увеличивается с температурой неравномерно: до 600°C наблюдается сравнительно медленное течение реакции, после чего происходит быстрое нарастание скорости (рис). Скачек скорости окисления совпадает с появлением в окалине вюститного слоя.

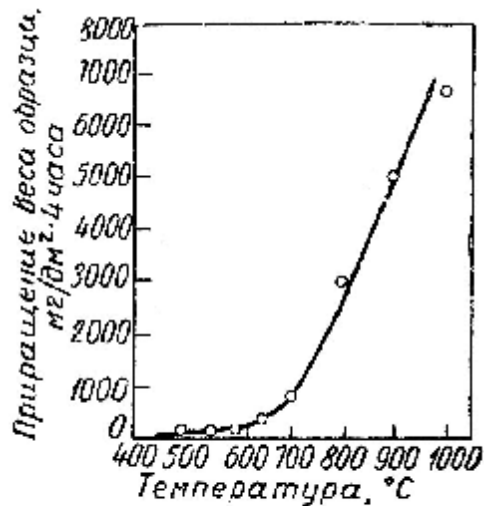


Рис. 37. Зависимость скорости окисления образца стали от температуры

Практический вывод:

Т.к. при отсутствии в окалине вюститного слоя *реакционная диффузия* или *окисление* протекает значительно медленнее, то одним из условий получения жаростойких сталей является предотвращение образования в окалине этого слоя. Это достигается введением некоторых легирующих добавок (Ni, Cr и др.) в таких количествах, при которых затрудняется возникновение вюстита.

Вопросы механизма и кинетики восстановления металлов из оксидов, также как и диссоциации карбонатов, а также кинетические особенности взаимодействия твердого углерода с окислительными газами должны быть подробно рассмотрены на 5 практическом занятии.

ЛЕКЦИЯ 6

Основы теории окислительно-восстановительных пирометаллургических процессов

Термодинамические особенности реакций восстановления оксидов металлов. Восстановление оксидов газами. Восстановление оксидов твердым углеродом. Восстановление оксидов железа. Металлотермическое восстановление.

Металлы в рудах и концентратах находятся в виде химических соединений (оксидов, сульфидов и т.д.).

Получение металлов *путем термической диссоциации неосуществимо* для большинства металлов из-за высокой прочности их соединений.

Для извлечения металлов из первичного и вторичного сырья в пирометаллургических процессах широко используются различные виды *плавов, в процессе которых металлы восстанавливаются из химических соединений.*

Применительно к оксидам металлов метод восстановления включает *химическое взаимодействие оксида металла с восстановителем, способным соединиться с кислородом.*

Наряду с восстановлением металла происходит **окисление восстановителя**, т.е. процесс является частным случаем *окислительно-восстановительных реакций*, для которых характерно изменение *валентного состояния* участвующих в них элементов.

Реакции восстановления в общем виде имеют вид:



В качестве восстановителей применимы лишь такие вещества, которые при данных условиях (температуре, составе растворов или газовых смесей, степени дисперсности фаз и т.д.) образуют более прочные соединения с кислородом, чем восстанавливаемые вещества.

Как правило для восстановления металлов из их оксидов используются наиболее дешевые восстановители - СО или Н₂, а также углерод.

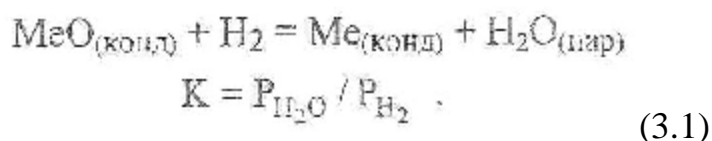
Восстановление оксидов газами

В качестве газообразных восстановителей используют СО или Н₂. Эти восстановительные газы получают окислением углерода при повышенных температурах (СО), путем конверсии природного газа (СО и Н₂) или высокотемпературной диссоциации Н₂О (Н₂).

Восстановление металлов из оксидов водородом и монооксидом углерода

Восстановление водородом

Водород образует относительно прочное соединение с кислородом (реакция взаимодействия водорода с кислородом имеет относительно высокое сродство) и применяется для восстановления вольфрама, германия и безуглеродистого железа из их оксидов. Термодинамические закономерности восстановления металлов из оксидов водородом рассмотрим на примере двухвалентного металла:

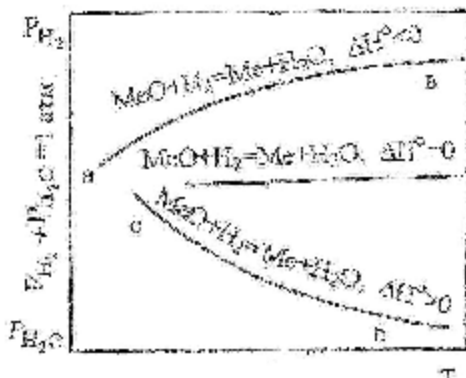


О вероятности протекания реакции (3.1) необходимо судить по изменению энергии Гиббса реакции, рассчитанной по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = - \left(\ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} - \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{исх})}}{P_{\text{H}_2(\text{исх})}} \right) \quad (3.3)$$

В свою очередь $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{H}_2}$.

Зависимость равновесных парциальных давлений водорода и водяного пара от температуры в реакциях восстановления металлов из оксидов приведена ниже на рис. 3.1.



Для любой точки, лежащей выше кривой а-в, будет соблюдаться неравенство:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} > P_{\text{H}_2\text{O}(\text{исх})} / P_{\text{H}_2(\text{исх})}$$

Это означает, что все точки, лежащие на поле выше кривой *a-в*, отвечают условиям протекания реакции (3.1) в прямом направлении, т.е. вероятно восстановление металла из его оксида водородом. В этом случае, согласно уравнению (3.3), изменение энергии Гиббса реакции (3.1) будет величиной отрицательной ($\Delta G < 0$).

Рассуждая аналогичным образом, можно убедиться, что газовые смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$, состав которых отвечает любой точке на поле ниже линии *a-в*, термодинамически не обеспечивают восстановление металла ($\Delta G > 0$).

Реакции типа (3.1) могут быть эндотермическими ($\Delta H^0 > 0$) или экзотермическими ($\Delta H^0 < 0$).

При **повышении температуры равновесие экзотермических** реакций восстановления металлов водородом *сдвигается влево*, что приводит к **увеличению давления водорода в равновесной газовой смеси** (рис. 3.1, кривая *a-в*).

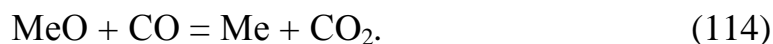
Если же реакция (3.1) **эндотермическая** ($\Delta H^0 > 0$), то с **ростом температуры давление водорода в равновесной газовой смеси будет уменьшаться** (рис.3.1, кривая *c-б*), т.е. равновесие реакции (3.1) *сдвигается вправо* что способствует процессу восстановления металла.

Восстановление монооксидом углерода

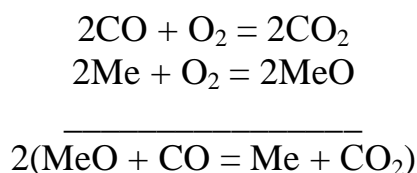
В металлургических печах создаются условия для газификации углерода, в результате чего образуется газ-восстановитель CO по реакции:



Восстановление металла из оксида протекает с участием газовой фазы, состоящей из CO и CO₂ по реакции



Эта реакция может быть получена суммированием следующих реакций:



Константа равновесия равна $K_{114} = P_{\text{CO}_2}^2/P_{\text{CO}} = (\% \text{CO}_2)^2/(\% \text{CO})^2$ при активностях Me и MeO, равных единице.

По правилу фаз если металл и оксид не образуют между собой растворов, система имеет две степени свободы $C = 3 - 3 + 2 = 2$. Однако, т.к. реакция протекает без изменения объема участвующих в ней веществ, то соотношение равновесных концентраций CO и CO₂ **зависит только от температуры.**

Реакция восстановления оксидов CO может быть как экзотермической $DH_{114}^0 < 0$, так и эндотермической $DH_{114}^0 > 0$. Это зависит от теплового эффекта образования оксида металла. Если реакция экзотермическая, то с повышением температуры K_{114} убывает, если реакция эндотермическая, то с повышением температуры K_{114} растет, Направление процесса в заданных условиях определяется по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{114}^0 = RT \left(\ln \frac{\% \text{CO}_2^\Phi}{\% \text{CO}^\Phi} - \ln K_{114} \right).$$

Если $\% \text{CO}_2^\Phi / \% \text{CO}^\Phi < K_{114}$, то $DG_{114} < 0$ и реакция должна идти в прямом направлении. Если $\% \text{CO}_2^\Phi / \% \text{CO}^\Phi > K_{114}$, то $DG_{114} > 0$ и реакция протекает в обратном направлении. Это отчетливо показано на рис. 36.

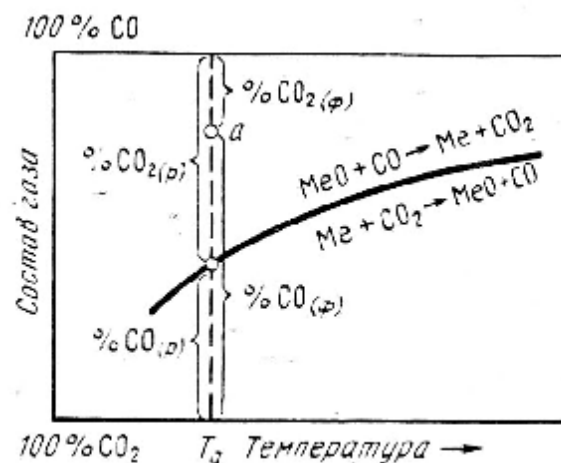
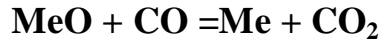


Рис. 36. Зависимость равновесного состава газовой смеси от температуры для реакции восстановления оксидом углерода (II)

Кривая соответствует равновесному состоянию системы MeO - CO - CO₂ - Me; газовые смеси в этом случае нейтральны по отношению к оксиду металла. Область выше кривой соответствует избытку CO по отношению к равновесному составу газа и в этом случае $\% \text{CO}_2^\Phi / \% \text{CO}^\Phi < K_{114}$, газовые смеси будут восстановительными по отношению к оксиду и $DG_{114} < 0$. Область ниже кривой соответствует составам газовых смесей, обогащенных

CO. относительно равновесных составов, в этом случае $\% \text{CO}^{\phi}_2 / \% \text{CO}^{\phi} > K_{114}$ и $DG_{114} > 0$ это окислительная область, восстановления оксида при этих условиях происходить не будет, это область устойчивого существования оксида, в области газовых атмосфер над кривой устойчив металл.

С повышением прочности оксида константа равновесия реакции



при данной температуре уменьшается, равновесная кривая на графике «состав газа – температура» смещается выше, в область более высокой доли CO в газе на восстановление оксида. И наоборот, при уменьшении прочности оксида равновесная кривая смещается в нижнюю часть диаграммы в область более низкой доли CO в газе на восстановление оксида. Так, для восстановления FeO при тех же температурах требуется газовая фаза, содержащая более высокий процент восстановителя - CO, а для CoO - меньший процент CO.

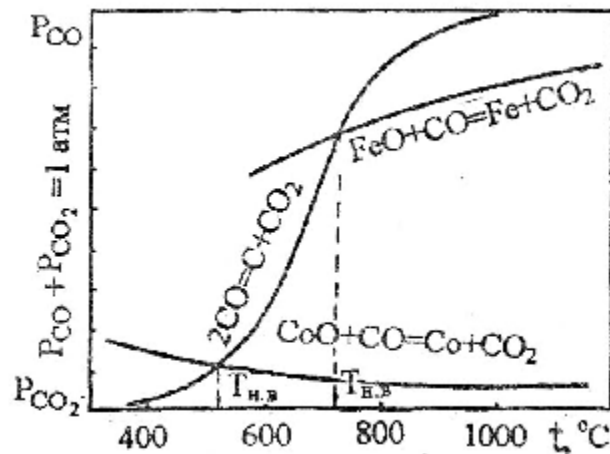


Рис. 3.3. Совмещенная диаграмма равновесных парциальных давлений CO и CO₂ для реакций газификации углерода и реакций восстановления ряда металлов из оксидов

Точка К (точка пересечения кривых 1 и 2) отвечает равенству равновесных парциальных давлений P_{CO} в реакциях газификации углерода и восстановления оксида металла монооксидом углерода.

При этих условиях в системе MeO – Me – CO – CO₂ устанавливается термодинамическое равновесие, т.е. процессы восстановления металла и его окисления становятся равновероятными. Температура, при которой устанавливается такое равновесие, называется **температурой начала восстановления** $T_{\text{н.в.}}$. Значения температур начала восстановления для различных оксидов зависят от прочности связи между кислородом и металлом в оксиде.

Чем оксид прочнее, тем более высокое давление газа CO требуется для восстановления металла из его оксида и тем выше температура начала восстановления (рис. 3.3, $T_{\text{н.в.}}$)

В табл. 8 приведены константы равновесия реакций восстановления указанных оксидов и равновесный состав газа для них.

Таблица 8. Константы равновесия (K) и равновесные концентрации CO и CO₂ в реакциях восстановления оксидов при 1000 К

Оксид	K, при 1000 К	Равновесные концентрации, %		ΔH_{1000}^0 , кДж
		CO	CO ₂	
NiO	390,0	0,60	99,40	-48,0
FeO	0,61	61,50	38,50	-19,9
MnO	$8,1 \cdot 10^{-7}$	99,99	$7 \cdot 10^{-5}$	+103,5
TiO ₂	$2,1 \cdot 10^{-10}$	99,999	—	

Как видно из таблицы, для легковосстановимых оксидов равновесный состав газа близок к 100 % CO₂ и восстановление протекает даже при небольшой концентрации CO (см. табл. 8).

Восстановление оксида никеля (NiO) протекает с выделением тепла, восстановление FeO - с небольшим выделением тепла, а восстановление MnO - с поглощением тепла.

Восстановление оксидов железа оксидом углерода (II)

Реакции восстановления оксидов железа записываются следующими уравнениями:

Уравнение реакции	кДж	
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	-52,13	(122)
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	+35,38	(123)
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	-13,16	(124)
Ниже 570°C: $1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4\text{Fe} + \text{CO}_2$	-21,03	(125)

Реакции (122), (124), (125) являются экзотермическими, реакция (123) - эндотермической. Реакция (122) является практически необратимой, ее равновесие сильно смещено в сторону восстановления Fe₂O₃ оксидом углерода, а реакции (123) - (125) являются обратимыми и могут протекать в прямом и в обратном направлениях.

Применение правил фаз показывает, что для всех реакций число степеней свободы равно единице:

$$C = 3 + 1 - 3 = 1.$$

Так как процессы протекают без изменения объема, то можно пренебречь влиянием давления. Только температура определяет равновесный состав газовой фазы. Из трех оксидов железа при $t > 570^\circ\text{C}$ наиболее устойчивым является FeO, наименее прочным - Fe₂O₃.

На рис. 40 приведена диаграмма восстановления оксидов железа CO. Линии диаграммы показывают зависимость равновесного состава газа от температуры для реакции восстановления оксидов железа.

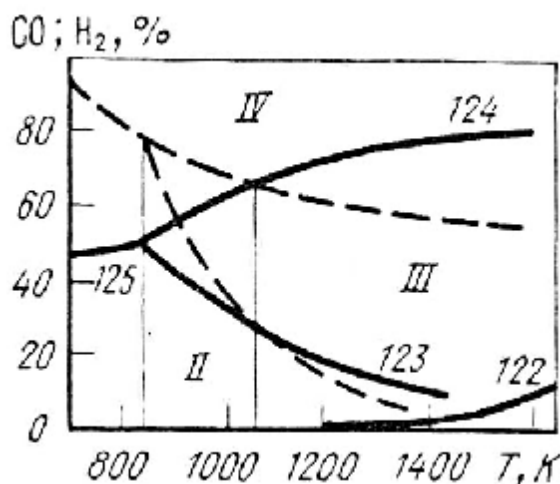


Рис. 40. Диаграмма восстановления оксидов железа; CO и H₂; пунктирные линии - восстановление водородом

Нумерация линий соответствует реакциям, приведенным в табл.

Температурные зависимости ΔG° и $\lg K$ реакций восстановления оксидов железа CO		
Реакция	ΔG° , Дж	$\lg K$
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$-52130 - 41,0T$	$2722/T + 2,136$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	$35380 - 20,17T$	$-1847/T + 1,05$
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$-13160 + 17,21T$	$687/T - 0,90$
$1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4\text{Fe} + \text{CO}_2$	$21030 + 2,96T$	$1098/T - 0,155$

Линии, соответствующие реакциям (122), (124), (125), - восходящие для экзотермических реакций восстановления, а линия, соответствующая реакции (123), - нисходящая, так как эта реакция эндотермическая. При 570°C оксиды FeO и Fe₃O₄ равнопрочны, поэтому равновесные газовые смеси имеют при этой температуре одинаковой состав. Кривые пересекаются в одной точке. Области, заключенные между кривыми на рис. 40, соответствуют областям устойчивого существования следующих фаз: I - Fe₂O₃; II - Fe₃O₄; III - FeO; IV - металлического железа.

Рассмотрим с помощью диаграммы процессы, происходящим системе при изменении состава газа при постоянной температуре или при изменении температуры при постоянном составе газовой фазы.

Температура 1000°C . При содержании в газовой фазе смеси до 20% CO из всех оксидов железа устойчивым при этих условиях является Fe_3O_4 .

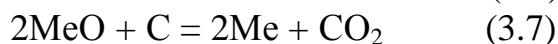
При повышении выше 20% количество CO в газе Fe_3O_4 превращается в FeO, который существует устойчиво вплоть примерно до 70% CO; при более высокой концентрации CO устойчивым будет металлическое железо. Таким образом, чтобы при этой температуре обеспечить восстановление оксидов до металлического железа, иметь в газовой фазе $\geq 70\%$ CO.

Рассмотрим газ, в котором имеется 30 % CO. До 800°C (1073 K) устойчивым является магнетит, а при $t > 800^{\circ}\text{C}$ (1073 K) – FeO.

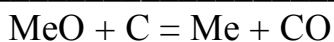
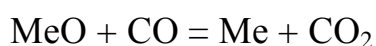
Восстановление металлов из оксидов углеродом

Углерод и углеродсодержащие материалы широко используются в пирометаллургии для восстановления металлов в том числе из трудновосстановимых оксидов. Углерод, находящийся в природе в виде каменных углей и графита, применяется для восстановления кремния, марганца, а также цинка, железа, кобальта, никеля, олова, кадмия, висмута, сурьмы и ряда других металлов.

Восстановление металлов углеродом из оксидов, существующих в виде самостоятельных конденсированных фаз, может протекать по двум реакциям:



Нетрудно заметить, что к реакции восстановления оксида металла твердым углеродом приводит алгебраическая сумма реакций газификации углерода и восстановления оксида металла монооксидом углерода:



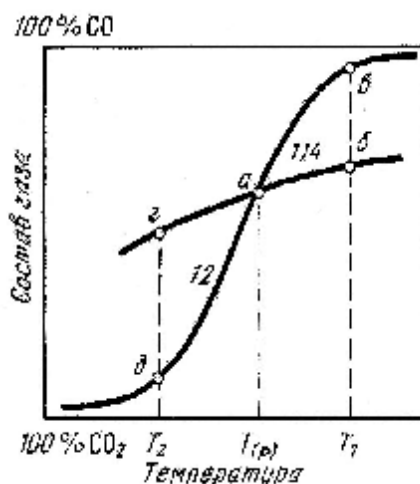
Константы равновесия равны соответственно $K_p = P_{\text{CO}}$ и $K_p = P_{\text{CO}_2}$.

Каждая из двух систем состоит из трех компонентов (пять реагентов и два уравнения, связывающих их между собой) и четырех фаз: оксид, металл, углерод и газовая фаза. По правилу фаз:

$$C = 3 + 2 - 4 = 1.$$

Равновесие определяется температурой или общим давлением ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$). Т. к. система одновариантна и температура равновесия является функцией давления. $K = f(T)$ или $K = f(P)$.

При постоянном давлении число степеней свободы становится равным нулю. Т.е. система, состоящая из MeO , Me и C в присутствии CO и CO_2 при определенном составе газовой фазы может быть в равновесии лишь при фиксированной температуре (**температуре начала восстановления**).



Восстановление оксидов протекает лишь в области температур более высоких, чем **температура начала восстановления**.

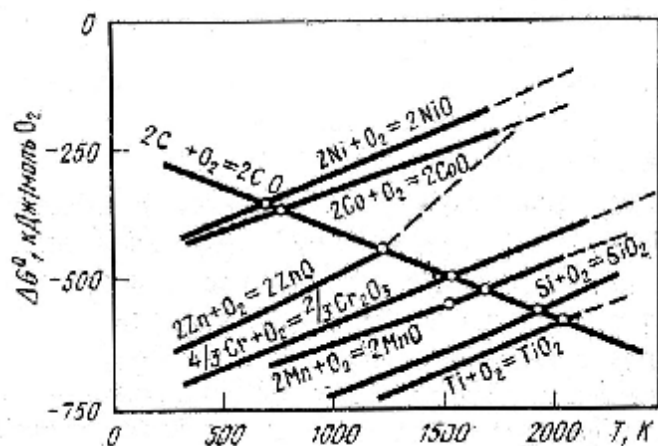
В области температур ниже **температуры начала восстановления** возникают условия для распада оксида углерода и для окисления металла (или его низшего оксида).

Углерод можно рассматривать как универсальный восстановитель, который способен восстанавливать даже самые прочные оксиды.

Термодинамическим условием протекания реакций (3.6) и (3.7) является отрицательное значение величины изменения их энергий Гиббса.

Температура начала восстановления может быть определена также как точка пересечения прямой газификации углерода с прямой образования оксида в координатах «изменение энергии Гиббса – температура».

Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций образования оксидов и окисления углерода



Ниже приведены температуры начала восстановления некоторых оксидов углеродом в стандартных условиях:

	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
Т К	973	1503	1693	1813	1973	2153	2223	2413

Для реализации реакций восстановления оксидов углеродом необходимо обеспечить контакт между частицами MeO и C. На практике это достигается совместным помолом оксида (концентрата) и углерода с последующим изготовлением из этой массы брикетов или окатышей, внутри которых и происходит восстановление металла по реакциям (3.6) и (3.7).

Примером процесса восстановления с участием твердых фаз MeO, C и Me является получение окатышей (концентрата) из оксидных железосодержащих руд.

Металлотермическое восстановление (восстановление оксидов металлами)

Как уже говорилось, в качестве восстановителей применимы лишь такие вещества, которые при данных условиях (температуре, составе растворов или газовых смесей, степени дисперсности фаз и т.д.) обладают большим сродством реакций с кислородом, чем восстанавливаемые вещества.

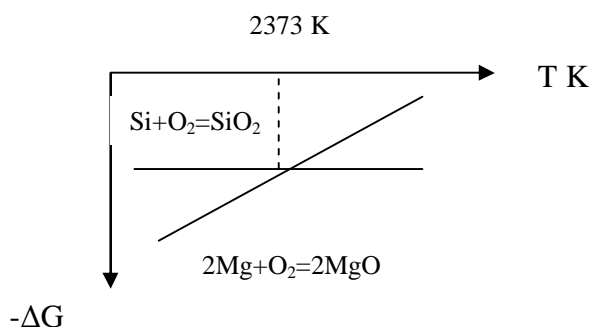
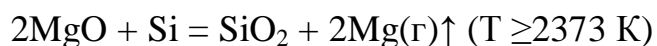
Руководствуясь этим и используя расположение элементов по возрастанию степени прочности связи химического элемента с кислородом (или сродства реакции взаимодействия элемента с кислородом) (см. табл. из прошлых лекций), можно подобрать восстановитель для интересующего металла.

Так, железо легко восстанавливается марганцем, кремнием, алюминием. Напротив, медь и никель не пригодны для этой цели.

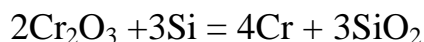
Применение указанных сравнительно *дорогих* восстановителей оправдано при *раскислении стали* и в так называемых **металлотермических процессах**. В последних восстановителями служат *кремний (силикотермия)* и *алюминий (алюминотермия)*.

Силикотермия

С помощью силикотермии получают магний, кальций, металлический марганец, безуглеродистый феррохром, ферромолибден. Например:



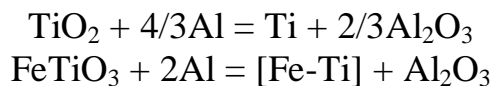
Т.е. в стандартных условиях при $T \leq 2373 \text{ K}$ средство реакции взаимодействия кремния с кислородом меньше, чем средство реакции взаимодействия магния с кислородом.



Алюминотермия

Алюминотермический способ применяют для производства феррованадия, ферротитана и других элементов.

Например, восстановление титана происходит по реакции:



ЛЕКЦИЯ 7

Металлургические шлаки и их свойства

Строение и свойства металлургических шлаков. Физико-химический анализ шлаков. Расплавленные шлаки. Вязкость, электропроводность и поверхностные свойства шлаков.

Одним из *важнейших* пирометаллургических процессов является *плавка* — операция перевода руды или концентрата (совместно с добавками — флюсами) в *расплавленное состояние путем нагрева* до достаточно высокой температуры.

При плавлении руд или концентратов представляющих собой механическую смесь отдельных минералов, последние претерпевают *глубокие химические и физические изменения* (разложение, дистилляцию, взаимодействие с газами, окисление, восстановление, сплавление и т.д.).

В расплавленном состоянии облегчается отделение пустой породы от металла. Плавки ведутся в специальных металлургических печах различного типа, *нагреваемых обычно углеродсодержащим топливом или электроэнергией*.

В результате плавки после протекания определенных химических реакций образуются обычно **два жидких продукта** (иногда больше), расслаивающихся по удельным весам. Одна жидкость концентрирует *извлекаемый из сырья металл* (или его соединения); другая жидкость, обычно более легкая, состоит из *соединений (оксидов) пустой породы* и называется **шлаком**. *Шлак и металл* (или соединение металла), подвергающиеся *расслоению в печи*, выпускаются из печного агрегата отдельно через выпускные отверстия.

Таким образом, **металл и шлак** являются равноправными участниками любого пирометаллургического процесса.

Ввиду того, что *шлаки в большинстве случаев более тугоплавки, чем металлы, температура металлургических процессов определяется задачей полного расплавления шлаков для придания им определенной жидкотекучести* с тем, чтобы *полнее отделить их от металлической фазы* и возможно быстро выпускать их из печей, т.к. от этого зависит производительность металлургического агрегата.

Строение и свойства металлургических шлаков

Шлак, являясь отходом той или иной металлургической плавки, вместе с тем играет в каждой из них важную роль. Он существенно влияет на ход

различных процессов и качество получаемого металла. Так, взаимодействие между шлаком и металлом определяет степень рафинирования металла от примесей серы, фосфора, газов.

Раньше шлак рассматривали как *отход* металлургического производства. Теперь большая часть шлаков находят себе применение в качестве *сырья для выработки строительных материалов, удобрений и т.п.*

Все это предъявляет к шлаку ряд требований в части *химического состава и физических свойств*: температуры плавления, вязкости, поверхностного натяжения.

Поэтому знание природы шлака в твердом и в особенности в жидком состоянии, его свойств и поведения элементов шлака является важнейшей составной частью теории металлургических процессов.

Компоненты твердого шлака

Классификация шлаков.

Исследования твердых фаз шлаков дают представление о химическом и фазовом строении шлака.

Основными составляющими твердых шлаков являются главным образом оксиды, а также сульфиды, фосфаты, в меньшей степени карбиды, нитриды и другие соединения. Обычно принимают, что компонентами шлака являются оксиды.

Шлакообразующие компоненты по своим химическим свойствам подразделяются на:

- *основные* (CaO, MgO, FeO, MnO, CrO);
- *кислотные* (SiO₂, TiO₂, P₂O₅)
- *амфотерные или нейтральные*: Al₂O₃.

Высшие оксиды Fe₂O₃ и Cr₂O₃ в условиях пирометаллургических процессов ведут себя как кислотные.

Важнейшей характеристикой любого шлака является его **основность** (*B*), т.е. отношение суммы концентраций основных оксидов к кислотным. Часто эту характеристику выражают как $B = \%CaO/\%SiO_2$. Т.е. предполагается, что концентрации оксидов кремния и кальция преобладают над концентрациями других компонентов. По этому показателю шлаки делятся на *высокоосновные* $B \geq 2,5$, *основные* $B = 1,0 \div 2,5$, *кислые* $B < 1$.

По содержанию FeO в шлаке подразделяют шлаки на *окисленные* с содержанием FeO > 1,5 % и *раскисленные* с содержанием FeO < 1 %. В зависимости от присутствия оксидов легирующих компонентов или различных химических компонентов шлаки бывают **хромистыми**, содержащими повышенную концентрацию Cr₂O₃, **марганцовистыми**, содержащими MnO, **титанистыми**, содержащими Ti₂O₃, **ванадиевыми**, содержащими V₂O₅, и т.п.

Классифицируют шлаки и по способу производства. Составы приведены в табл. 13.

Таблица 13. Составы, %, металлургических шлаков

Типы шлаков	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	S
Доменные	35–50	35–40	3–17	6–17	0,3–0,7	0,1–5,0	–	0,3–2,5
Кислородно-конвертерные	20–40	25–30	2–5	1–2	22–30	8–10	3–5	–
Мартеновские	40–45	18–25	8–12	4–7	8–10	6–8	1–2	0,05–0,12
Электросталеплавильные	50–60	12–18	3–15	2–4	0,2–1,5	0,2–0,5	0,1–2,0	0,1–0,4

Структура твердых шлаков

В твердых шлаках как присутствуют кристаллы *простых* оксидов, сульфидов, *двух-, трехкомпонентные* соединения.

К *простейшим* соединениям относятся: CaO, SiO₂, MgO, FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaS, MnS и другие.

К *двухкомпонентным* соединениям относятся:

- *силикаты* типа 2CaO•SiO₂; 2FeO•SiO₂; MgO•SiO₂ и др.;
- *фосфаты*: 4CaO•P₂O₅;
- *алюминаты*: 5CaO•3Al₂O₃;
- *ферриты*: 2CaO•Fe₂O₃ и др.

К *трехкомпонентным* соединениям относятся: 2CaO•MgO•2SiO₂; CaO•Al₂O₃•2SiO₂ и др.

Физико-химический анализ шлакообразующих систем

Сущность физико-химического анализа заключается в *измерении* какого либо *физического свойства системы* (температуры плавления, вязкости, плотности, давления пара, электропроводности и др.) *при последовательном изменении ее состава*. По результатам опытных наблюдений строят диаграммы *состав-свойство*, при помощи которых можно устанавливать число, химическую природу и границы существования фаз, а также количественные соотношения между ними в равновесных системах.

В металлургии чаще всего используют *диаграммы состояния*, изображающие *функциональную связь между температурами фазовых переходов и составом*.

Наиболее важными шлакообразующими системами являются:

а). двухкомпонентные:

CaO-SiO₂;

CaO-Al₂O₃;

Al₂O₃-SiO₂;

FeO-SiO₂.

б). трехкомпонентная:

CaO-Al₂O₃-SiO₂;

Все эти системы рассматривались в той или иной степени на практических занятиях (1 и 2).

Именно эти системы позволяют определить фазовый состав шлака в зависимости от соотношения его химический компонентов, а также определить температуру, необходимую для его поддержания в жидком состоянии.

Вместе с тем для решения технологических задач, в которых должен быть определен ответ на вопрос, является ли шлак при данной температуре жидким или твердым, недостаточно знание диаграмм состояния. Они могут являться лишь основным ориентиром. Их нужно обязательно дополнять диаграммами вязкости шлаков.

Расплавленные шлаки

Для изучения процессов с участием расплавов важно знать их строение, т.е. *природу частиц*, образующих жидкость и *энергию межчастичного взаимодействия*.

Строение шлаковых растворов, термодинамические теории

В металлургии имеют место ***молекулярная и ионная*** теории расплавленных шлаков.

Молекулярная теория строения шлаков

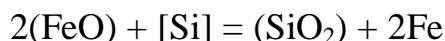
Молекулярная теория является широко распространенной, объясняет многие свойства шлаков, находит широкое применение в расчетах реальных шлаковых систем.

В соответствии с этой теорией жидкий шлак состоит из свободных, недиссоциированных оксидов: CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO, FeO и других, которые, вступая во взаимодействие друг с другом, с серой и т.п., образуют силикаты, сульфиды, ферриты, алюминаты, сульфаты, флюориты.

Между молекулами свободных и сложных оксидов и других компонентов имеется подвижное химическое равновесие.

При расчетах равновесий в растворах шлаков определяют активности свободных оксидов, сульфидов, получают закономерности влияния состава шлаков на коэффициенты активностей тех или иных соединений в шлаках. Это позволяет довольно точно предсказывать результаты окисления металла и его отдельных составляющих и другие металлургические процессы.

Например, для реакции взаимодействия оксида двухвалентного железа, растворенного в шлаке, с кремнием, находящимся в металле:



где () – шлак; [] – металл.

константа равновесия, как функция температуры выражается непосредственно через массовые или мольные концентрации свободных оксидов:

$$K = \frac{(\% \text{SiO}_2)_{\text{своб.}}}{(\% \text{FeO})^2_{\text{своб.}} \cdot [\% \text{Si}]} = j(T)$$

Таким образом, молекулярная теория основана на представлении о свободных оксидах. Для нахождения их концентраций необходимо знать:

- а). какие соединения образуются между компонентами в расплаве;
- б). каковы количественные соотношения между концентрациями свободных и связанных оксидов.

Достоинствами этой теории являются ее *простота в употреблении для расчета термодинамики взаимодействия шлака с металлом, с газами, объяснения кинетических закономерностей*.

Недостаток заключается в ее *формальном описании шлака, несоответствии реальному строению шлака*.

Ионная теория строения шлаков

Ионная теория отражает реальную природу шлаков, позволяет во многом объяснить механизм процессов, протекающих в шлаке. Однако расчеты по этой теории значительно более сложны, а уравнения, определяющие взаимодействие веществ, теряют наглядность по сравнению с молекулярной теорией.

В соответствии с ионной теорией шлак представляет собой *расплавленный электролит, полностью или частично диссоциированный на ионы*. Процессы между шлаком и металлом идут электрохимическим путем.

Доказательством электролитической природы шлаков в жидком состоянии являются результаты опытов по определению электропроводности шлаков, чисел переноса, электролизу и других электрических измерений.

Расплавленные шлаки состоят из простых металлических катионов: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+3} , Na^{+} и др. и анионов: O^{-2} , S^{-2} , SiO_4^{-4} , PO_4^{-3} , AlO_2^{-1} и других более сложных образований. Энергетически ионы многокомпонентного шлакового расплава неравноценны.

Все катионы можно поделить на две группы. К первой относятся катионы-модификаторы, отличающиеся преимущественно ионным характером связи с кислородом. Это катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Сильные многозарядные катионы типа кремния, алюминия, бора, циркония, связь в которых с кислородом в значительной мере ковалентная, относятся ко второй группе катионов-сеткообразователей.

Катионы металлов обладают в шлаках *высокой подвижностью*. Отрицательные ионы, имеющие крупные размеры, обладают значительно меньшей подвижностью.

Основные свойства жидких шлаков

Вязкость. Для производства металлов и сплавов необходимо иметь в плавильных и рафинировочных агрегатах жидкоподвижные, текучие шлаки. Такие шлаки обеспечивают высокие скорости переноса вещества, поглощение неметаллических включений и т.д. Наоборот вязкие шлаки замедляют диффузию веществ и теплопередачу. Шлаки высокой вязкости трудно удалять из металлургических агрегатов.

Вязкость шлаков значительно выше, чем у расплавленных металлов. Для нормальной работы металлургических агрегатов ее величина не должна превышать 2-5 пуаз. В отдельных случаях для кислых шлаков допускается вязкость до 15 пуаз.

Вязкость или внутреннее трение - свойство жидкости сопротивляться внешним воздействиям для перемещения одного слоя относительно другого.

Вязкость количественно зависит от состава и температуры расплава. Соотношение между вязкостью и температурой выражается уравнением:

$$h = A \cdot e^{\frac{Eh}{RT}}, \text{ Па}\cdot\text{с}$$

где Величина η (эта) называется коэффициентом динамической вязкости, (1 Па•с. = равен 10 пуазам).

A – константа для расплава данного состава;

$E\eta$ – энергия активации вязкого течения, характеризующая энергию, которую необходимо иметь частице для перехода из одного положения равновесия в другое преодолением сил межчастичного взаимодействия. Чем меньше движущиеся частицы, чем меньше силы взаимодействия между ними, тем меньше энергия активации и больше текучесть жидкости. Ниже приведены некоторые значения энергии активации E вязкого течения жидкостей:

Материал	Fe	Pb	50 % SiO ₂ + 50 % CaO	SiO ₂ (чистый)
E , кДж/моль	35,6–54,4	7,5–7,8	142,0	562,0

Из уравнения следует, что вязкость экспоненциально уменьшается с ростом температуры.

С повышением температуры происходит разукрупнение частиц, энергия активации падает, и вязкость слабее зависит от температуры. На рис. 62 представлены политермы вязкости кислых и основных шлаков постоянного состава. При высоких температурах, значительно превышающих температуру ликвидуса, основные шлаки более текучи, имеют меньшую вязкость, чем кислые, поскольку в основных шлаках меньше крупных анионов, чем в кислых.

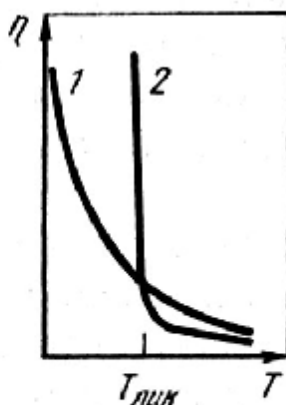


Рис. 62. Зависимость вязкости от температуры кислых (1) и основных (2) шлаков

Рис. 62. Зависимость вязкости от температуры кислых (1) и основных (2) шлаков

Такие компоненты, как FeO, MnO, MgO, снижают вязкость шлака, состоящего из SiO₂, CaO и Al₂O₃. Для эффективного разжижения густых шлаков применяют плавиковый шпат (CaF₂) и другие добавки.

Электропроводность. Поскольку шлаки являются жидкими электролитами, то они пропускают ток. Электропроводность жидких шлаков является важной характеристикой. Она зависит от подвижности ионов, в первую очередь катионов.

Электропроводность, как и вязкость, зависит от температуры экспоненциально:

$$c = A \cdot e^{\frac{-E_x}{RT}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

где χ – удельная электропроводность;

A - коэффициент пропорциональности;

E_x - энергия активации электропроводимости, Дж/моль.

При электрошлаковом переплаве сталей и плавке концентратов, содержащих цветные металлы в руднотермических печах, электропроводность шлакового расплава является важнейшим технологическим параметром.

Так как рабочая температура изменяется незначительно, то электропроводность шлакового расплава регулируют изменением состава шлакового расплава. Причем *катионы-модификаторы* (Na^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) увеличивают электропроводность шлакового расплава, а *катионы сеткообразователи* (Ti^{4+} , Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+}) - уменьшают.

Для большинства изученных оксидных систем, содержащих оксиды кальция, кремния, магния и алюминия, удельная электропроводность вблизи линии ликвидуса находится в пределах $0,1-1,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и возрастает с повышением температуры.

Особенно сильно увеличивают электропроводность шлаков добавки оксидов щелочных металлов и галогенидов, в частности, плавикового шпата.

Поверхностные свойства. Поверхностные свойства расплавленных шлаков играют большую роль в металлургических процессах. *Поверхностная энергия шлака или межфазное натяжение* определяет возможность разделения или прилипания шлака к металлу, поглощение неметаллических включений и другие процессы. Чем меньше *поверхностное натяжение*, тем лучше смачиваемость металла шлаком, тем интенсивнее протекают процессы массопередачи между фазами.

Поверхностное натяжение - σ (сигма) это **работа образования единицы поверхности новой фазы**. Она равна приращению энергии Гиббса на единицу поверхности:

$$\sigma = \Delta G/S, \quad \text{Дж/м}^2 \text{ (или н/м)}.$$

Одним из методов определения *поверхностного натяжения* расплавов при высоких температурах является метод, включающий определение максимального давления в пузырьке газа при погружении капилляра в расплав (**метод Ребиндера**).

(рис.)

Через вертикально установленную капиллярную трубку, погруженную на известную глубину в расплав, медленно выдавливают пузырек нейтрального газа. При помощи манометра измеряют давление газа в пузырьке, фиксируя максимальное значение (обычно при отрыве пузырька).

Измеренное давление является **капиллярным давлением**. Капиллярное давление это давление, уравнивающее поверхностное натяжение жидкости внутри пузырька.

Капиллярное давление обратно пропорционально радиусу капилляра:

$$P_{\max} = \frac{2s}{r}$$

или с учетом дополнительных факторов (**давление столба жидкости от погружения капилляра**)

$$P_{\max} = gh(D-d) + \frac{2s}{r}$$

где: g - ускорение силы тяжести;

h - глубина погружения конца трубки капилляра под плоской поверхностью жидкости (шлака);

$(D-d)$ - разность плотностей жидкости и газа;

r - радиус капилляра.

Поверхностное натяжение является **структурно-чувствительным свойством**, и его величина значительно зависит от наличия в жидком шлаке простых и сложных ионов. Так, **введение кремнезема** в расплав CaO-FeO **снижает поверхностное натяжение из-за появления сложных ионов**. Добавки в шлаковый расплав **по возрастанию** поверхностной активности располагаются следующим образом: SiO₂, Na₂O, CaF₂, P₂O₅.