

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г. М. Курунина

**Лабораторный практикум
по дисциплине «Физико-химия
металлургических процессов»**

Электронное учебное пособие



Волжский

2022

УДК 669(07)
ББК 34.3
К 938

Р е ц е н з е н т ы:

заведующий лабораториями Регионального Научно-технического центра
Schlumberger Company, к.х.н., доцент
Паршин Г. Ю.;

филиал Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский
университет «МЭИ» в г. Волжском, доцент кафедры «Электроэнергетика и
электротехника», к.т.н.
Байдакова Н.В.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Курунина, Г. М.

Лабораторный практикум по дисциплине «Физико-химия
металлургических процессов» [Электронный ресурс] : учебное пособие /
Г.М. Курунина ; Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. –
Электрон. текстовые дан. (1 файл: 876 КБ). – Волжский, 2022. – Режим
доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4416-8

В пособие в сжатой форме представлен теоретический материал по темам:
«Химическое равновесие», «Диссоциация карбонатов и оксидов»,
«Термодинамика и кинетика металлургических расплавов», «Определение
активностей компонентов шлаковых расплавов». После краткого рассмотрения
темы приведена лабораторная работа. Это позволит студенту самостоятельно
изучить материал, сформулировать выводы и ответить на контрольные вопросы.
Учебное пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Физико-
химия металлургических процессов», обучающихся на очной и очно-заочной
формах обучения по направлению подготовки 22.03.02 «Металлургия».

Илл. 4, табл. 9, библиограф.: 10 назв.

ISBN 978-5-9948-4416-8

© Волгоградский государственный
технический университет, 2022

© Волжский политехнический
институт, 2022

	Содержание	Стр.
	Введение	4
1	Химическое равновесие. Равновесие в гомогенных и гетерогенных системах	5
1.1	Химическое сродство. Уравнение изотермы Вант-Гоффа	13
1.2	Зависимость константы химического равновесия от температуры	16
	Лабораторная работа 1. Изучение равновесия гомогенной реакции в растворе	20
2	Образование и термическая диссоциация карбонатов и оксидов	25
2.1	Образование и термическая диссоциация карбонатов	25
2.2	Диссоциация карбоната кальция	27
2.3	Образование и термическая диссоциация оксидов	30
	Лабораторная работа 2. Изучение упругости диссоциации карбоната кальция	32
3	Термодинамика и кинетика металлургических расплавов	35
3.1	Теории расплавленных шлаков	38
3.2	Распределение элементов между металлом и шлаком	41
3.3	Основные свойства жидких шлаков	43
	Лабораторная работа 3. Определение активностей компонентов шлаковых расплавов	46
4	Природа электрической проводимости шлаков	52
4.1	Термодинамика и кинетика поведения вредных примесей	57
4.2	Кинетические особенности десульфурации металла шлаком	58
	Лабораторная работа 4. Изучение температурной зависимости удельной электропроводности оксидных расплавов	59
	Список использованной литературы	62
	Приложение	63

Введение

Металлургические процессы – это совокупность физических явлений и физико-химических превращений (движение газов, жидких и твердых материалов, тепло- и массообмен, фазовые переходы, окисление и восстановление материалов и т. п.), происходящих в металлургических агрегатах (доменная печь, агломерационная машина, сталеплавильная и нагревательная печи, конвертер) при высоких температурах. Для комплексного изучения металлургических процессов применяют физико-химические методы исследования. Использование таких методов позволяет углубленно изучать состав, структуру и свойства металлургических процессов.

Пособие содержит лабораторные работы дисциплины «Физико-химия металлургических процессов». Лабораторные работы затрагивают различные темы курса, некоторые лабораторные работы носят вычислительный характер, что дает возможность получить не только практические, но и вычислительные навыки. Это способствует навыкам экспериментальной работы, умению обращаться с приборами, самостоятельно делать выводы, что дает качественному изучению теоретического материала. Для оценки качества усвоения материала после каждой лабораторной работы приведены контрольные вопросы, дан перечень рекомендуемой литературы.

1. Химическое равновесие. Равновесие в гомогенных и гетерогенных системах

Химическая система находится в равновесии, если её состояние при заданных внешних условиях (например, температуре и давлении) во времени не изменяется. Различают три вида равновесия:

- стабильное (устойчивое или истинное);
- лабильное (неустойчивое);
- метастабильное (относительно устойчивое).

Стабильное равновесие характеризуется абсолютным минимумом энергетических характеристических функций. При таком равновесии система, выведенная из равновесия достаточно малым воздействием, самопроизвольно возвращается в исходное состояние после прекращения воздействия на неё.

Лабильное равновесие характеризуется тем, что при любом бесконечно малом воздействии система претерпевает такие изменения, в результате которых она переходит в стабильное состояние.

Метастабильное равновесие характеризуется относительным минимумом характеристических функций. В этом случае воздействие на систему может привести к конечному изменению в направлении стабильного равновесия, однако некоторые бесконечно малые изменения вызывают настолько малые изменения в системе, что после прекращения этих воздействий система возвращается в исходное состояние.

Равновесие не означает полного покоя в системе. Напротив, при равновесии в системе идут процессы очень энергично, но в противоположных направлениях. С этой точки зрения химическое равновесие является динамичным (подвижным) равновесием.

Таким образом, истинное химическое равновесное состояние характеризуется неизменностью состава, подвижностью (динамичностью) и абсолютным минимумом значений характеристических термодинамических

функций: ΔG , ΔF .

Пределом самопроизвольного протекания реакции при определённых условиях является достижение химического равновесия.

Теоретически все химические реакции в большей или меньшей степени обратимы, т.к. в одних и тех же условиях могут протекать в противоположных направлениях. Реакции, сопровождающиеся образованием вещества, выбывающего из участников реакции (образование осадков, газов, малодиссоциируемых веществ, комплексных соединений), называются практически необратимыми, так как скорость обратной реакции столь мала, что не поддаётся измерению.

Обратимые реакции никогда не доходят до конца, т.е. до полного исчезновения исходных веществ и превращения их в продукты.

Истинное химическое равновесие характеризуется следующими признаками:

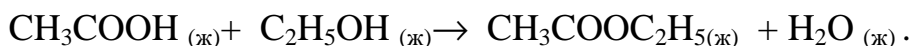
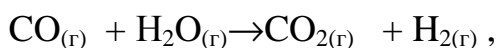
- 1) В момент равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, а концентрации всех участников реакции остаются неизменными как угодно долго при постоянных внешних условиях.
- 2) Химическое равновесие подвижно, даже незначительное изменение внешних условий приводит к нарушению равновесного состояния и его сдвигу в ту или иную сторону.
- 3) К одному и тому же состоянию равновесия можно подойти с двух сторон.
- 4) В момент достижения равновесия запас свободной энергии системы (ΔG , ΔF) является минимальным, а энтропия – максимальной.

Равновесие в гомогенных реакциях

Химические реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные.

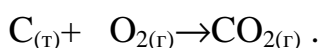
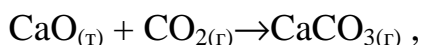
Гомогенными называются реакции, протекающие в одной фазе: в смеси газов, в жидком или иногда в твёрдом растворе.

Например:



Гетерогенными называются реакции, протекающие на границе раздела двух фаз: твёрдое тело – жидкость, твёрдое тело – газ, твёрдое тело – твёрдое тело, жидкость – жидкость.

Например:

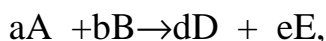


Многие химические реакции, в зависимости от условий, могут термодинамически протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении.

Состав равновесной реакционной смеси характеризуется тем, что концентрации исходных веществ и конечных продуктов находятся по отношению друг к другу в определённом динамическом равновесии.

Основным законом кинетики является **закон действующих масс**, открытый в 1867 г. К.Гульбергом и П.Вааге: *Скорость односторонней химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.* Частная формулировка закона была дана Н. Н. Бекетовым в 1865 г. при изучении давления водорода на скорость вытеснения им металлов из их солей.

Рассмотрим обратимую гомогенную реакцию:



протекающую между веществами в изобарно-изотермических условиях ($P = \text{const}$ и $T = \text{const}$).

Согласно закону действия масс – скорости прямой (V_1) и обратной (V_2) реакции определяются уравнениями:

$$V_1 = k_1 C_A^a C_B^b, \quad (1)$$

$$V_2 = k_2 C_D^d C_E^e, \quad (2)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций;

C_A, C_B, C_D, C_E – равновесные концентрации участников реакции;

a, b, e, d – стехиометрические коэффициенты;

A, B, E, D – участники реакции.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций одинаковы:

$$V_1 = V_2. \quad (3)$$

Имея равенство левых частей уравнения, приравниваем их правые части:

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_D^d C_E^e.$$

Разносим в разные стороны константы скорости реакций и равновесные концентрации и получаем:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}.$$

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия. **Константа химического равновесия** показывает во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции:

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4)$$

Константа химического равновесия может быть выражена различными способами. Если $K_{\text{равн}}$ выражается через равновесные концентрации, то она обозначается K_c и рассчитывается по уравнению:

$$K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}. \quad (5)$$

Таким образом **константа равновесия** – это постоянная величина, равная отношению произведений равновесных концентраций конечных и исходных участников реакции, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

Уравнение константы равновесия (5) показывает, что в условиях равновесия концентрации всех участников реакции связаны между собой. Изменение концентрации любого из них вызывает изменение концентраций всех остальных; в результате устанавливаются другие концентрации, но

константа равновесия данной химической реакции остаётся величиной неизменной.

Если реакция протекает в газовой фазе, то константу равновесия можно выразить через равновесные парциальные давления участников реакции:

$$K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} . \quad (6)$$

Кроме выше указанных способов константу равновесия можно выразить через числа молей (n) участников реакции:

$$K_n = \frac{n_D^d n_E^e}{n_A^a n_B^b} , \quad (7)$$

и их мольную долю (N):

$$K_N = \frac{N_D^d N_E^e}{N_A^a N_B^b} . \quad (8)$$

Учитывая соотношение между парциальными давлением (P_i , н/м), концентрацией (C_i , моль/м³), числом молей (n_i) и мольной долей (N_i) i – компонента

$$P_i = C_i RT = N_i P_{\text{общ}} = \frac{n_i P_{\text{общ}}}{\sum n_i} n_i = \frac{RT}{V} , \quad (9)$$

можно вывести формулы связи констант равновесия, выраженных различным способом:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} , \quad (10)$$

$$K_p = K_N P_{\text{общ}}^{\Delta n} , \quad (11)$$

$$K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n} . \quad (12)$$

Δn равна разности между стехиометрическими коэффициентами конечных и начальных **газообразных веществ** в соответствии с уравнениями реакции и определяется по уравнению: $\Delta n = e + d - a - b$.

Таким образом, если $\Delta n \neq 0$ и реакция сопровождается изменением числа молей, то имеет место соотношение:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_N P_{\text{общ}}^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_i} \right)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n}. \quad (13)$$

Константы равновесия K_n и K_N зависят от общего давления. Если $\Delta n = 0$, то все константы равновесия численно равны друг другу при любом способе их вычисления:

$$K_p = K_c = K_N = K_n. \quad (14)$$

Как уже указывалось, о состоянии химического равновесия можно судить по величине характеристических термодинамических функций: энергии Гиббса (ΔG) и энергии Гельмгольца (ΔF). Энергию Гиббса определяют в изобарно-изотермических условиях, поэтому её называют *изобарно-изотермическим потенциалом*; энергию Гельмгольца определяют в изохорно-изотермических условиях и называют *изохорно-изотермическим потенциалом*.

При постоянных значениях давления и температуры реакция будет самопроизвольно протекать в направлении уменьшения изобарно-изотермического потенциала, а при постоянстве объёма и температуры – в направлении уменьшения изохорно-изотермического потенциала.

Свободной энергией Гельмгольца (F) называется максимально-полезная работа, которая представляет собой ту часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу при постоянной температуре: $W_V = -\Delta F$.

Та часть внутренней энергии, которая при постоянной температуре не превращается в работу (TS), называется **связанной или бесполезной энергией**.

Энтропия (S) – это мера неупорядоченности движения материи или мера деградации (рассеянности) энергии.

Свободной энергией Гиббса (G) называется максимально полная работа, совершённая при постоянных давлении и температуре:

$$W_p = -\Delta G.$$

Она состоит из максимально полезной работы и работы сжатия:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V, \quad (15)$$

$$W_p = W_v + pV.$$

Равновесие в гетерогенных реакциях

При выводе закона действующих масс для гомогенных химических реакций предполагается, что все участники реакции находятся в газообразном состоянии. Если система гетерогенная, то есть в реакции участвуют жидкие и твёрдые вещества (так называемые *конденсированные фазы*), не образующие растворов друг с другом, то при данной температуре парциальные давления указанных компонентов являются величинами малыми и постоянными, так как давление насыщенного пара данных веществ при заданной температуре является постоянным.

Эти постоянные величины давлений пара можно внести в константу равновесия, и она, таким образом, будет определяться только равновесными парциальными давлениями газообразных участников реакций. Для реакции $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$

константа равновесия запишется так:

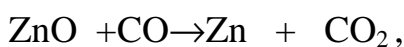
$$K_p = \frac{P_{\text{Fe}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{FeO}} P_{\text{CO}}}. \quad (16)$$

Перенесём парциальные давления твёрдых компонентов в левую часть уравнения и обозначая постоянную её через K_p' , получим

$$K_p' = K_p \frac{P_{\text{FeO}}}{P_{\text{Fe}}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}, \text{ откуда:}$$

$$K_p' = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}. \quad (17)$$

Аналогичным уравнением можно описать реакцию:



а также другие реакции восстановления оксида двухвалентного металла оксидом углерода (II).

Рассмотрим другой пример: термическую диссоциацию (разложения)

карбоната кальция:



Напишем формулу для расчёта константы равновесия данной гетерогенной реакции как для гомогенной:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}.$$

Внеся P_{CaO} и P_{CaCO_3} в константу равновесия, получим $K_p \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}}} = K_p'$, тогда

$$K_p' = P_{\text{CO}_2}$$

Если $P_{\text{CO}_2} < K_p'$, т.е. не достигнуто равновесное давление CO_2 , то карбонат кальция будет диссоциировать на CaO и CO_2 .

Если $P_{\text{CO}_2} > K_p'$, то реакция пойдет в обратном направлении и будет происходить образование карбоната кальция. В обоих случаях через определённое время система приходит в равновесное состояние при условии, когда $P_{\text{CO}_2} = K_p'$.

Таким образом, константа равновесия гетерогенной системы определяется парциальным давлением только лишь газообразных компонентов.

Давление газообразного продукта рассмотренной реакции называют **упругостью диссоциации**. Следовательно, упругость диссоциации при определённой температуре в каждом конкретном случае (термической диссоциации карбонатов, бикарбонатов, кристаллогидратов) является совершенно определённой величиной. Так как при изменении температуры происходит смещение равновесия и изменяется константа равновесия, то, следовательно, меняется и упругость диссоциации.

Характер температурной зависимости константы равновесия позволяет судить об устойчивости химического соединения при определённой температуре.

Температура, при которой давление диссоциации равно

атмосферному, и следовательно, равновесие становится невозможным, называется **температурой разложения**.

Для известняка (CaCO_3) она равна 1171 К. При нагревании известняка до этой температуры в открытом сосуде (печи обжига) происходит быстрое и практически полное разложение его на оксид кальция и углекислый газ.

1.1. Химическое сродство. Уравнение изотермы Вант-Гоффа

Способность различных веществ взаимодействовать между собой с образованием новых веществ была замечена давно и сначала называлась **реакционной способностью веществ**, а позже получила название **химического сродства**.

Химическим сродством называется способность различных веществ вступать в химическое взаимодействие между собой.

Долгие годы оставался открытым вопрос, что может служить мерой химического сродства. Решение вопроса осложнялось незнанием причин, вызывающих химическое взаимодействие, в то время как опыты упорно свидетельствовали о существовании каких-то сил, приводящих к нему. Решение проблемы было осуществлено с помощью термодинамики, хотя были попытки объяснить химическое сродство сначала скоростью химической реакции, затем величиной теплового эффекта.

Вант-Гофф в качестве меры химического сродства предложил использовать максимальную работу, т.е. изменение свободной энергии Гельмгольца, если реакция протекает при постоянном объеме:

$$W_v = -\Delta F, \quad (18)$$

или изменение свободной энергии Гиббса, если реакция протекает при постоянном давлении:

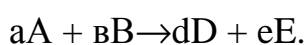
$$W_p = -\Delta G. \quad (19)$$

Оба термодинамических потенциала удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым величине, характеризующей химическое сродство по

следующим причинам:

- 1) Оба потенциала не зависят от пути реакции, а зависят только от исходного и конечного состояний.
- 2) Знак ΔG и ΔF определяет направление реакции.
- 3) W_v и W_p представляют собой величину энергии, которую нужно приложить к системе, чтобы остановить реакцию, т.е. преодолеть силы химического сродства.
- 4) По величине ΔG и ΔF можно определить константу равновесия.

Предположим протекает реакция по схеме:



Если все участники реакции находятся в газообразном состоянии и подчиняются законам идеальных газов, то уменьшение изобарного потенциала, которое будет наблюдаться при обратном протекании реакции до состояния равновесия при P и $T = \text{const}$, может быть представлено уравнением, которое называется изотермой Вант-Гоффа:

$$W_p = -\Delta G = RT(\ln K_p - \ln \frac{P'_D{}^d P'_E{}^e}{P'_A{}^a P'_B{}^b}), \quad (20)$$

где P'_A , P'_B , P'_E , P'_D – неравновесные парциальные давления участников реакции;

a , b , d , e – стехиометрический коэффициент; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (20) показывает, какую работу совершает система при переходе из начального неравновесного состояния в конечное равновесное.

Если реакция осуществляется в идеальном растворе при V и $T = \text{const}$, то изотерма Вант-Гоффа имеет вид:

$$W_v = -\Delta F = RT(\ln K_c - \ln \frac{C'_D{}^d C'_E{}^e}{C'_A{}^a C'_B{}^b}). \quad (21)$$

где C'_A , C'_B , C'_D , C'_E – неравновесные концентрации участников реакции.

Изменение термодинамических потенциалов (ΔG , ΔF) системы в процессе реакции является количественной мерой химического сродства, которая

определяется убылью свободной энергии Гиббса при $P = \text{const}$ (19) и убылью свободной энергии Гельмгольца при $V = \text{const}$ (18).

Анализируя уравнения (20 и 21) нетрудно заметить, что химическое сродство не является неизменным свойством вещества: оно зависит от концентраций, парциальных давлений и температуры. Эти уравнения указывают на возможность изменения направления процесса путём варьирования исходного неравновесного состава реакционной смеси, поэтому расчёт величин ΔG и ΔF позволяет оценить термодинамическую возможность протекания реакции в прямом направлении:

Если $W_p > 0$ (ΔG (ΔF) < 0) – реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.

Если $W_p < 0$ (ΔG (ΔF) > 0) – реакция самопроизвольно идти не может (для её прохождения необходим подвод энергии).

Если $W_p = 0$ (ΔG (ΔF) $= 0$) – система находится в состоянии равновесия.

Для того чтобы можно было сравнивать сродство различных веществ, было введено понятие *нормального химического сродства*. К уравнению нормального химического сродства легко перейти из уравнения изотермы Вант-Гоффа, если предположить, что исходные концентрации или исходные парциальные давления всех участников реакции равными единице, тогда уравнения изотермы Вант-Гоффа упростятся и убыль нормальной свободной энергии примет вид:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -W_p = -RT \ln K_p, \\ \Delta F^0 &= -W_v = -RT \ln K_c.\end{aligned}\quad (22)$$

где ΔG^0 и ΔF^0 – **нормальное химическое сродство или мера химического сродства**. Сравнивая W_v и W_p различных веществ, можно получить характеристику степени их удалённости от состояния равновесия при концентрации каждого из них $C_i = 1$ моль/л или парциальном давлении $P_i = 1$ атм.

1.2. Зависимость константы химического равновесия от температуры

Зависимость константы химического равновесия от температуры выводится, во-первых, из уравнения нормального химического сродства:

$$-\Delta G^0 = W_p = RT \ln K_p,$$

и, во-вторых, из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T\Delta S^0, \\ \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \frac{d\Delta G}{dT}, \end{aligned} \quad (23)$$

удобно сочетающих первый и второй законы термодинамики применительно к обратимым изотермическим процессам,

где ΔH_T^0 – тепловой эффект реакции, Дж/моль,

ΔS^0 – изменение энтропии, Дж/моль·К.

Для нахождения зависимости константы химического равновесия от температуры возьмём производную по температуре из уравнения изотермы и, подставив значение ΔG и её производной по температуре в уравнение (22), получим уравнение:

$$-RT \ln K_p = \Delta H_T^0 - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Сократив одинаковые члены уравнения и сделав соответствующие преобразования, получим:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (24)$$

где $\frac{d \ln K_p}{dT}$ – температурный коэффициент константы химического равновесия.

Выражение (24) называется **уравнением изобары Вант-Гоффа в дифференциальной форме**.

Если процесс протекает при постоянном объёме, то зависимость константы равновесия от температуры определяется **уравнением изохоры Вант-Гоффа**, которое выводится аналогичным образом:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (25)$$

где ΔU – стандартное изменение внутренней энергии системы.

Для реакций, протекающих в неидеальных растворах, в уравнении (25) изохоры K_c заменяется на K_a (концентрация (с) заменяется на активность (а)), при этом получается:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (26)$$

Анализ уравнений (24), (25) и (26) показывает, если реакция протекает с выделением теплоты ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$), то температурный коэффициент константы равновесия меньше нуля:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0; \quad \frac{d \ln K_c}{dT} < 0; \quad \frac{d \ln K_a}{dT} < 0.$$

Следовательно, с повышением температуры константа равновесия экзотермических реакций уменьшается, и равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Если $\Delta H > 0$ и $\Delta U > 0$, реакция протекает с поглощением тепла, т.е. является эндотермической, то:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0; \quad \frac{d \ln K_c}{dT} > 0; \quad \frac{d \ln K_a}{dT} > 0.$$

Это означает, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается, и равновесие смещается в сторону прямой реакции (вправо). Отсюда вывод: экзотермические реакции необходимо проводить при пониженной, а эндотермические – при повышенной температуре, так как наибольшая полнота эндотермических реакций достигается при возможно более высоких температурах, а наибольшая полнота экзотермических реакций – при более низких температурах. И наконец, если $\Delta H = 0$, то константа равновесия K_p не зависит от температуры. Эти же выводы получаются из **принципа смещения равновесия Ле-Шателье-Брауна** (1885-1886 гг.):

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведённого воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Так в реакции



при понижении температуры и повышении давления усиливается экзотермическая реакция синтеза аммиака, сопровождающаяся уменьшением объёма, так как только таким путём может быть ослаблен эффект внешнего воздействия.

Для использования уравнений Вант-Гоффа для практических расчётов следует проинтегрировать дифференциальные уравнения изобары и изохоры в пределах двух температур с учётом того, что тепловой эффект реакции в небольшом температурном интервале изменяется незначительно и его можно считать условно постоянным. При таком допуске интегрирование уравнения (4.24) приводит к выражению

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta\text{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (27)$$

Это уравнение называется интегральной формой изобары Вант-Гоффа, оно позволяет: во-первых, вычислить стандартный тепловой эффект реакции ΔH^0 по экспериментально найденным при двух температурах константам равновесия; во-вторых, вычислить константу равновесия при заданной температуре, если известен стандартный тепловой эффект реакции и константа равновесия при стандартной температуре.

Более точное значение теплового эффекта реакции, учитывающее его зависимость теплоёмкости от температуры T , рассчитывается по закону Кирхгофа:

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

где ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия, Дж/моль;

ΔC_p – изменение теплоёмкости веществ в процессе реакции.

Неопределённое интегрирование уравнения изобары Вант-Гоффа (27) даёт линейное уравнение:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + const . \quad (28)$$

При переходе к десятичному логарифму получим:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H}{2,3RT} + \frac{const}{2,3} . \quad (29)$$

Обозначим постоянные слагаемые буквами А и В, тогда уравнение примет вид:

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + B. \quad (30)$$

Выражения (28) – (30) удобны для графического анализа процессов, так как зависимость в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ представляет собой прямую линию, где $A = -\frac{\Delta H}{R}$ – угловой коэффициент прямой, а $B = const$ – отрезок ординаты, отсекаемой этой прямой и равный $\ln K_p$ при $1/T = 0$.

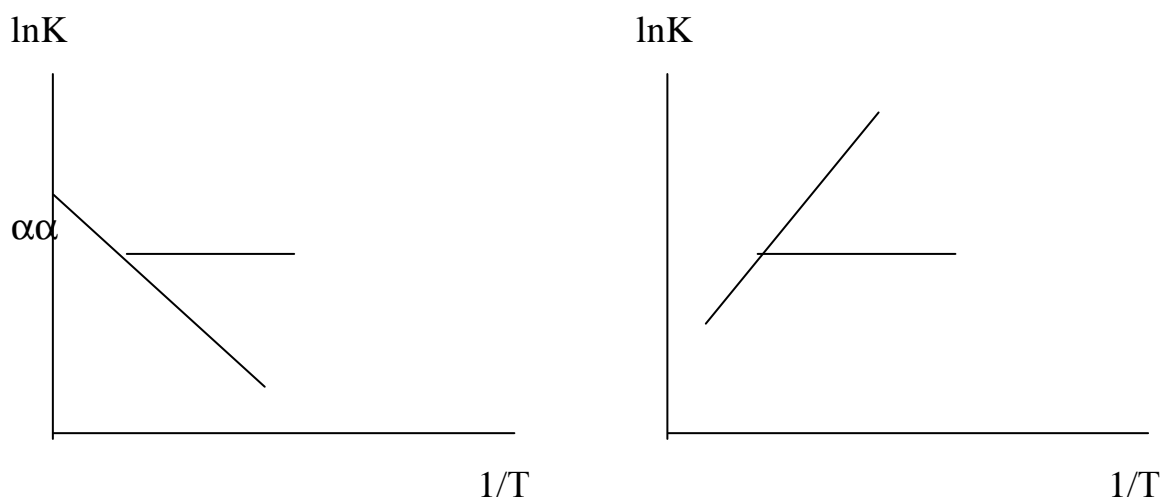


Рисунок 1 – Зависимость логарифма константы равновесия от величины обратной температуры

Из уравнения (30) и рисунка 1 видно, что логарифм константы равновесия линейно зависит от обратного значения температуры, при этом,

если $\Delta H < 0$, реакция является экзотермической, прямая на графике $\ln K = f(1/T)$ образует тупой угол и константа равновесия с ростом температуры увеличивается. И, наоборот, если $\Delta H > 0$, реакция является эндотермической, угол оказывается острым, константа равновесия увеличивается с понижением температуры.

Лабораторная работа 1

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

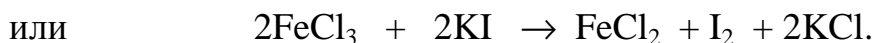
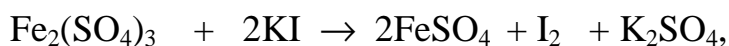
Цель работы: 1. Экспериментальное определение равновесного состояния в гомогенной реакции.

2. Расчёт равновесных концентраций, константы равновесия и величины нормального химического сродства изучаемой реакции.

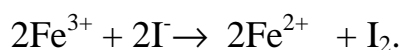
Необходимые приборы, посуда, реактивы:

1. Конические колбы НШ – 2 шт.;
2. Конические колбы для титрования, 50 см³ – 2 шт.;
3. Цилиндры мерные, 100, 50 см³ – 2 шт.;
4. Пипетки Мора, 10 см³ – 4 шт.;
5. Микробюретка, 5 см³ – 1 шт.;
6. Раствор хлорида железа (III) FeCl₃, 0,03Н;
7. Раствор иодида калия KI, 0,03Н;
8. Раствор тиосульфата натрия Na₂S₂O₃, 0,01Н.

Изучение равновесия гомогенной реакции в растворе проводится на примере реакции восстановления железа (III) в железо (II) йодидом калия. В качестве исходного вещества можно использовать сульфат или хлорид железа (III):



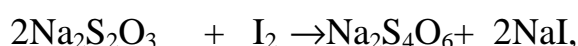
Ионный вид обеих реакций одинаков:



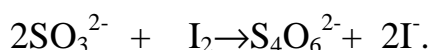
Константа равновесия этой реакции согласно закону действующих масс выражается уравнением:

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}^2}. \quad (31)$$

В результате реакции образуется свободный йод, который оттитровывается раствором тиосульфата натрия. При титровании иода протекает следующая реакция:



или в ионном виде:



По объёму пошедшего на титрование йода раствора тиосульфата натрия определяют равновесные концентрации всех участников реакции.

Порядок выполнения работы

1. Заполнить микробюретку для титрования раствором тиосульфата натрия.
2. Для проведения лабораторной работы необходимо приготовить две пробы, для чего нужно взять 2 конические колбы с притертыми пробками.
3. В первую колбу (I проба) внесите 50 см³ раствора FeCl₃ и 50 см³ раствора KI, отметьте время сливания растворов и сразу же отберите пипеткой Мора 10 см³ пробы, перенесите её в колбу для титрования и оттитруйте выделившийся йод раствором тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃), до бледно-желтой окраски. Затем в раствор добавьте 1-2 капли крахмала (индикатора) и продолжайте титрование до полного исчезновения синего окрашивания раствора.
4. Во вторую колбу (II проба) внесите 55 см³ раствора FeCl₃ и 45 см³ раствора KI. Также отметьте время сливания и проведите титрование, как I пробы. Химическая реакция в I и II колбах осуществляется при комнатной температуре. Отбор проб для титрования производится через

каждые 20 минут до постоянства объёма тиосульфата натрия, пошедшего на титрование трёх последних проб.

5. Данные опытов занесите в таблицу 1.

Таблица 1

№ п/п	Время, мин	Объём Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	
		Колба 1	Колба 2
1			
2			

Обработка экспериментальных данных

1. Концентрации всех участников окислительно-восстановительной реакции вычисляются по данным равновесного состояния.

1.1 Концентрация йода определяется по уравнению:

$$C_{I_2} = 0,5C_T \frac{V_T}{V_{ал}}, \quad (32)$$

где C_T – молярная концентрация титранта, моль/л;

V_T – объём титранта, израсходованный на титрование йода в момент равновесия, мл;

$V_{ал}$ – объём пробы, мл.

1.2. Равновесная концентрация ионов железа (II) $C_{Fe^{2+}}$ согласно уравнению реакции равна удвоенной концентрации йода:

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{I_2}. \quad (33)$$

1.3. Равновесная концентрация ионов железа (III) $C_{Fe^{3+}}$ равна разности начальной концентрации ионов Fe^{3+} и равновесной концентрации ионов Fe^{2+} , и будет определяться по уравнению:

$$C_{Fe^{3+}} = C^0_{Fe^{3+}} - C_{Fe^{2+}} = C^0_{Fe^{3+}} - 2C_{I_2}. \quad (34)$$

1.4. Начальная концентрация ионов Fe^{3+} вычисляется из молярной концентрации исходного раствора и степени его разбавления при смешении

с раствором KI:

$$C_{Fe^{3+}}^0 = C_{FeCl_3}^0 \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}}, \quad (35)$$

1.5. Начальная концентрация ионов иода определяется аналогично:

$$C_{I^-}^0 = C_{KI} \frac{V_{KI}}{V_{KI} + V_{FeCl_3}}, \quad (36)$$

где C_{KI} , C_{FeCl_3} – молярная концентрация растворов, моль/л.

V_{FeCl_3} и V_{KI} – объёмы соответствующих растворов,

взятые для проведения реакции, мл.

1.6. Равновесная концентрация ионов I₂ вычисляется аналогично уравнению (34), т. е. :

$$C_{I_2} = C_{I^-}^0 - C'_{I^-},$$

где C'_{I^-} – израсходованная концентрация ионов йода, моль/л.

$$C'_{I^-} = 2C_{I_2}.$$

Тогда: $C_{I_2} = C_{I^-}^0 - 2C_{I_2}.$ (37)

2. Рассчитайте константу равновесия K_c соответствующей реакции по уравнению (31).
3. По уравнению (22) рассчитайте величину нормального химического сродства.
4. Все полученные данные занесите в таблицу 2.

Таблица 2

Номер колбы	Равновесный объём раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Равновесная концентрация, моль/л				K _c	ΔG Дж/моль
		C _{I₂}	C _{Fe²⁺}	C _{Fe³⁺}	C _{I⁻}		
1							
2							

Контрольные вопросы

1. Дайте определения следующим понятиям: обратимые и необратимые реакции, гомогенные и гетерогенные реакции, равновесное состояние, энтальпия, энергия, внутренняя энергия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, работа, константа равновесия, энтропия, «стандартные» и «нормальные» условия.
2. Виды и признаки равновесного состояния.
3. Сформулируйте закон действующих масс и выведите константу равновесия для конкретной реакции.
4. В каких формах можно выразить константу равновесия и какова связь между отдельными способами её выражения?
5. Какая величина и почему была выбрана для количественной характеристики химического сродства ?
6. Напишите уравнения изотермы Вант-Гоффа. Какие величины можно определить из данного уравнения ?
7. Дайте определения понятиям: «химическое сродство» и «нормальное химическое сродство»? Напишите соответствующие уравнения для их расчёта.
8. Как по величинам изменения термодинамических потенциалов можно судить о направлении химической реакции?
9. По каким формулам рассчитывались концентрации участников реакции?
10. Какие формулы использовались для расчёта константы равновесия проведённой реакции? Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде.

2. Образование и термическая диссоциация карбонатов и оксидов

2.1 Образование и термическая диссоциация карбонатов

В металлургии часто встречаются карбонаты кальция, магния и железа. Наиболее распространенными из них являются:

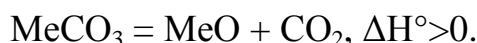
1. CaCO_3 – карбонат кальция, составляющий основу известняка, который является основным флюсом в металлургии, а также применяется в качестве сырья для производства извести;
2. MgCO_3 – карбонат магния в виде магнезита или доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) в обожженном виде применяется в качестве сырья для производства основных огнеупоров, а также для в качестве флюса для формирования шлака в сталепла-вильных процессах;
3. FeCO_3 – карбонат железа является основным компонентом сидеритовых железных руд.

Карбонаты образуются по экзотермической реакции типа



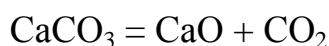
где MeO – оксид двухвалентного металла.

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



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

Основными реакциями диссоциации карбонатов являются:



Константа равновесия реакции диссоциации карбоната равна

$$K = \frac{a_{MeO} * P(CO_2)}{a(MeCO_3)} \quad (38)$$

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 равны 1. Тогда константа равновесия равна $K_p = P(CO_2)$.

Равновесное парциальное давление диоксида углерода в реакции диссоциации карбоната называется упругостью диссоциации карбоната, которая является мерой сравнительной прочности карбоната. Чем меньше величина P_{CO_2} , тем более прочен карбонат, и наоборот. Поскольку реакции диссоциации карбонатов эндотермичны, то с ростом температуры константа равновесия и P_{CO_2} растет, т.е. прочность карбонатов с нагревом уменьшается.

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

$$\Delta G = R * T * (\ln P_{ф} - \ln K_p) = R * T * (\ln P(CO_{2ф}) - \ln P(CO_{2p})) \quad (39)$$

где $P_{CO_2(ф)}$ – фактическое парциальное давление диоксида углерода в атмосфере системы,

$P_{CO_2(p)}$ – упругость диссоциации карбоната.

Таким образом, численное значение изменения энергии Гиббса реакции диссоциации карбоната при заданной температуре определяется соотношением между упругостью диссоциации карбоната и фактической величиной парциального давления в газовой фазе. Первая из этих величин отражает свойства карбоната и зависит только от температуры, вторая не зависит от температуры и является характеристикой среды, в которой

находится карбонат. Направление процесса будет зависеть от соотношения между этими величинами.

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

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

Температуру, при которой выполняется равенство $P_{CO_2}(ф) = P_{CO_2}(р)0$, называют *температурой разложения карбоната*. При всех температурах выше этой температуры происходит разложение карбонатов, а при более низких при текущем фактическом давлении CO_2 – образование карбоната. Температуру, при которой упругость диссоциации карбоната становится равной общему давлению газа, называют *температурой химического кипения*. При достижении этой температуры наступает интенсивное разложение карбоната. Для $CaCO_3$ температура химического кипения на воздухе при общем давлении 101,3 кПа равна 1183 К или 910 °С. Температура химического кипения $MgCO_3$ при атмосферном давлении составит – 650 °С, а для $FeCO_3$ – 490 °С.

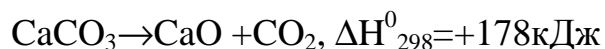
Таким образом, прочность наиболее важных карбонатов падает в следующей последовательности: $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$.

2.2. Диссоциация карбоната кальция

Диссоциация химических соединений при повышении температуры объясняется тем, что кинетическая энергия тепловых колебаний атомов превышает энергию химической связи между ними. Значит, в результате исследования процессов диссоциации можно сделать вывод о термодинамической прочности химических соединений, выяснить условия их образования и разложения.

В результате обжига известняка и доломита – природных соединений кальция и магния – выделяется газообразный диоксид углерода.

Углекислые соли диссоциируют по обратимой реакции с поглощением тепла. В данном случае



Растворимость твёрдого карбоната (CaCO_3) и оксида (CaO) друг в друге очень мала, поэтому эта равновесная двухкомпонентная система состоит из двух конденсированных фаз (CaCO_3 и CaO) и газообразной (CO_2), то есть

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

Степень свободы равняется единице. Это означает, что всякой заданной температуре соответствует определённая упругость диссоциации карбоната. Так как реакция диссоциации карбоната обратима, то по закону действующих масс условие равновесия этой системы можно записать следующим образом

$$K_p = \frac{f_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} \quad (40)$$

где K_p – константа равновесия данной реакции,

$f(\text{CO}_2)$ – фугитивность (летучесть) углекислого газа,

$a(\text{CaO})$ и $a(\text{CaCO}_3)$ – активности оксида и карбоната соответственно.

Так как взаимная растворимость CaO и CaCO_3 мала, то во время диссоциации имеет место переход одного насыщенного раствора в другой, таким образом, в качестве стандартного состояния для определения активности этих веществ могут быть выбраны чистые CaO и CaCO_3 , а активности в этом случае можно принять равными 1 ($a_{\text{CaO}}=1$ и $a_{\text{CaCO}_3}=1$).

Для не очень больших давлений и достаточно высоких температур летучесть газа (CO_2) практически равна его давлению, следовательно, константа равновесия имеет вид $K_p = P_{\text{CO}_2} = f(T)$. То есть существование

карбоната зависит только от величины парциального давления углекислого газа и не зависит от количественного соотношения конденсированных веществ, составляющих систему. Парциальное давление CO_2 соответствующее равновесию системы, называется упругостью диссоциации углекислой соли. Чем меньше упругость диссоциации, тем более термодинамически устойчив (прочнее) карбонат. С изменением температуры меняется и упругость диссоциации.

При повышении температуры P_{CO_2} равновесное увеличивается и достигает парциального давления фактического. Температура, при которой эти давления равны, соответствует началу процесса разложения и называется температурой начала разложения. Температуру, при которой давление диссоциации карбоната становится равным общему давлению в системе, называют температурой **химического кипения**.

На рисунке 2 представлена диаграмма зависимости давления CO_2 от температуры в реакции диссоциации карбонатов. Кривая зависимости $P_{\text{CO}_2}=f(T)$ делит поле диаграммы на две области.

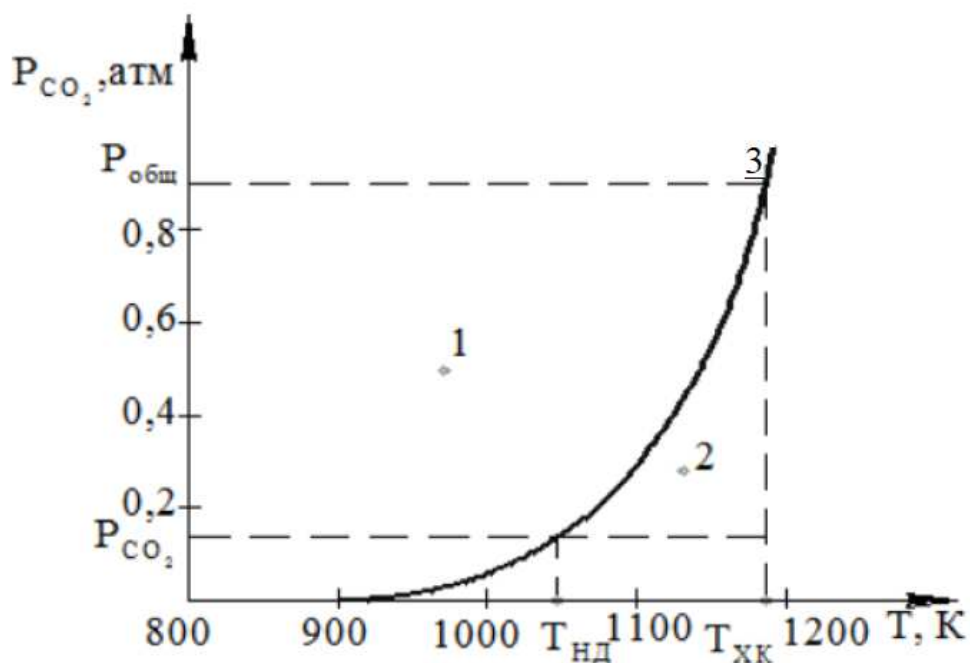


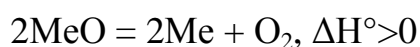
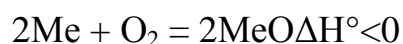
Рисунок 2 - Диаграмма зависимости давления CO_2 от температуры в реакции диссоциации карбонатов

Область выше кривой, соответствует условиям, при которых карбонат устойчив, и процесс должен идти в сторону его образования до полного исчезновения оксида кальция. Ниже кривой область имеет парциальное давление меньше давления диссоциации, карбонат неустойчив и будет диссоциировать.

2.3. Образование и термическая диссоциация оксидов

Важные процессы в металлургии обусловлены реакциями восстановления оксидов или окисления металлов с образованием оксидов. Возможность их осуществления и степень полноты протекания этих процессов определяют термодинамические характеристики.

Реакции образования и диссоциации оксида для двухвалентного металла можно представить в виде схемы:



Константа равновесия реакции диссоциации

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Me}}^2}{a_{\text{MeO}}^2} \quad (41)$$

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

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

Осуществление реакции соотношения равновесного фактического парциального давления кислорода в газовой фазе. В соответствии с уравнением изотермы Вант-Гоффа для реакции диссоциации

$$\Delta G = R * T * (\ln P_{\text{ф}} - \ln K_p) = R * T * (\ln P(O_{2\text{ф}}) - \ln P(O_{2\text{р}})) \quad (42)$$

где $P_{\text{ф}}$ – фактическое парциальное давление кислорода в атмосфере системы,

$P_{\text{р}}$ – упругость диссоциации оксида.

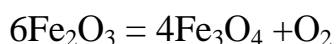
Если $P_{\text{ф}} > P_{\text{р}}$, то $\Delta G > 0$ и реакция диссоциации протекает в обратном направлении, то есть происходит образование оксида.

Если $P_{\text{ф}} < P_{\text{р}}$, $\Delta G < 0$ – происходит диссоциация оксида. Температуру, при которой выполняется равенство $P_{\text{ф}} = P_{\text{р}}$, называют температурой начала разложения оксида.

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

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

Например, в реакции диссоциации гематита



Упругость диссоциации становится равной парциальному давлению кислорода в земной атмосфере (21,3 кПа) при температуре 1424 °С.

Для реакции



температура начала диссоциации равна 940 °С,

Для реакции



температура начала диссоциации равна 460 °С.

Термическая диссоциация указанных оксидов протекает путем термического окислования пылеватых мелких руд, концентратов и металлосодержащих отходов путём их спекания (агломерационный процесс).

Лабораторная работа № 2

ИЗУЧЕНИЕ УПРУГОСТИ ДИССОЦИАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Цель работы: Изучение температурной зависимости упругости диссоциации карбоната кальция и определение теплового эффекта реакции диссоциации CaCO_3 .

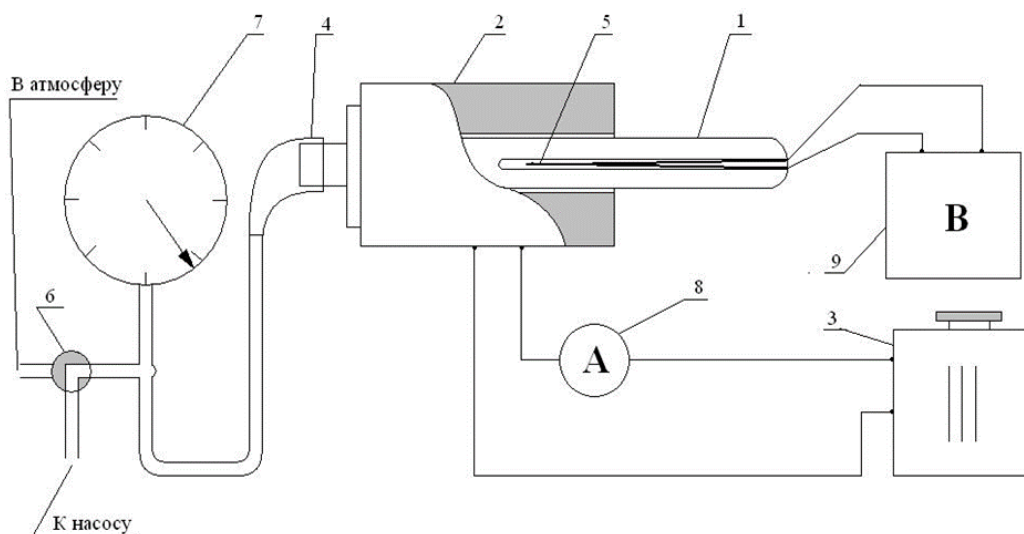


Рисунок 3 – Установка для измерения равновесных давлений углекислого газа:
1 – реакционная трубка, 2 – трубчатая печь, 3 – автотрансформатор, 4 – колпачок, 5 – термопара, 6 – кран, 7 – форвакуумный насос, 8 – амперметр, 9 – вольтметр

Порядок выполнения работы

Выполнение работы основано на непосредственном измерении равновесных давлений углекислого газа.

1. Включите установку.
2. Лодочку с порошком CaCO_3 поместите в реакционную трубку. Включите печь и задайте указанный ток нагрева.
3. При температуре 550К, поддерживайте её постоянной, закройте реакционную трубку колпачком.
4. Установите кран 6 в положение «насос», включили насос и откачайте воздух из системы.
5. Проверьте установку на герметичность: для этого поверните кран в положение «нейтраль», затем во избежание засасывания из насоса в систему масла поворотом крана в положение «атмосфера» соединили входную часть насоса с атмосферой.
6. По достижению атмосферного давления выключите печь.
7. Поворотом крана соедините реакционную трубку с атмосферой.
8. Результаты занесите в таблицу 3.

Таблица 3

Теоретические и экспериментальные данные зависимости давление $P(\text{CO}_2)$ от температуры

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление $P_{(\text{CO}_2)}$ теорет, атм	Давление P_{CO_2} , опытное, атм	Напряжение, мВ
550	0		
600	0,005		
650	0,006		
700	0,020		
750	0,060		
800	0,158		
850	0,383		
900	0,861		

910	1		
920	1		

9. Постройте графики зависимости давления диссоциации от температуры для теоретического и экспериментального значений: $P(\text{CO}_2)_{\text{теор}} = f(T)$, $P(\text{CO}_2)_{\text{опыт}} = f(T)$. Сделайте выводы.
10. Для указанных преподавателем температур рассчитайте значение теплового эффекта реакции.

Используя уравнение изобары, получаем:

$$\frac{d \ln P(\text{CO}_2)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}; \quad (43)$$

$$\ln P_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \cdot dT; \quad (44)$$

$$\Delta H_{\text{cp}}^0 = \Delta H_2^0 = \Delta H_1^0; \quad (45)$$

$$\ln P^2(\text{CO}_2) - \ln P^1(\text{CO}_2) = \frac{\Delta H_2^0}{RT_2} - \frac{\Delta H_1^0}{RT_1}; \quad (46)$$

$$\ln \frac{P^{(2)}_{\text{CO}_2}}{P^{(1)}_{\text{CO}_2}} = \frac{\Delta H_{\text{cp}}^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (47)$$

Вопросы для отчета

1. Что называется упругостью диссоциации карбоната?
2. Докажите, используя правило фаз Гиббса, что упругость диссоциации CaCO_3 есть однозначная функция температуры?
3. Что произойдет с термодинамической системой, если произвольно изменять большее число параметров, чем позволяет правило фаз Гиббса?
4. Как температура влияет на упругость диссоциации?
5. Как определить направление процесса диссоциации карбоната, зная температуру и фактическое давление CO_2 в системе?
6. Как дисперсность твердых фаз влияет на упругость диссоциации?
7. В чем состоит суть статического метода определения упругости диссоциации?

3. Термодинамика и кинетика металлургических расплавов

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, 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.

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 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. 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.

Вещества, растворенные в расплавах – металле и шлаке, участвуют в процессах производства металлов. Концентрация определяет термодинамические свойства растворенного вещества. В термодинамике для характеристики эффективной концентрации компонентов в растворах используют *термодинамическую активность* компонентов. Величина активности зависит от выбора стандартного состояния, температуры и концентрации вещества в растворе.

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

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

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

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

Состав шлаков существенно влияет на их главные свойства, среди которых следует выделить основность – отношение концентрации оксидов с ярко выраженными основными свойствами к оксидов, обладающих кислотными свойствами.

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** (В), т.е. отношение суммы концентраций основных оксидов к кислотным. Часто эту характеристику выражают как

$$B = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (48)$$

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 $B < 1$.

Состав шлака и его структура влияет на физико-химические свойства: плотность, поверхностные свойства, вязкость, диффузия.

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.

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

$$a = N_i * \gamma_i \quad (49)$$

N_i – мольная доля компонента в растворе;

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

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

3.1. Теории расплавленных шлаков

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

Вариант молекулярной теории строения жидких шлаков, разработанный Г. Шенком, отличается простотой и основывается на

утверждении, что в качестве единичных структур шлака считаются молекулы свободных оксидов (CaO , SiO_2 , $\text{FeO}\dots$) и их соединений.

Согласно **молекулярной теории**, шлак состоит из молекул свободных оксидов и соединений между оксидами с различной химической природой (силикаты, ферриты, фосфаты). Из многообразия соединений оксидов выбраны 5: $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. Эти соединения удовлетворительно описывают широкий диапазон свойств шлаков, в том числе распределение элементов между металлом и шлаком на основе констант равновесия реакций диссоциаций приведенных соединений.

Однако главная особенность и недостаток молекулярной теории шлаковых расплавов заключается в отсутствии учета реального строения шлаковых расплавов. Оценивать возможно термодинамическую характеристику – например, активность a_i компонентов.

Химические соединения частично диссоциированы. В реакциях с металлом принимают участие только свободные оксиды. Поэтому мольная доля свободных оксидов принимается равной активности этих оксидов в шлаковом расплаве с учетом образования соединений между оксидами.

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

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, не соответствующем реальному строению шлака.

Более обоснованной является **ионная теория** строения расплавленных шлаков, в соответствии с которой шлак в расплавленном состоянии представляет собой ионный раствор. Для учета взаимодействий между компонентами шлакового расплава применяются различные теории ионного строения шлаков (теория совершенных ионных растворов, теория

регулярных ионных растворов, полимерная теория шлаков и др.), учитывающие состав, форму, размеры и заряды отдельных частиц и энергии связи между ними. Учет реальных взаимодействий между частицами, составляющими шлаковый расплав, сводится к определению коэффициента активности того или иного оксида, входящего в состав шлака. Ионная теория строения шлаков отражает реальную природу шлаков, однако расчеты по этой теории значительно более сложны по сравнению с молекулярной теорией. Активность компонентов такого расплава рассчитывается как произведение ионных долей катионов и анионов.

Например, активность сульфида кальция CaS будет определена по соотношению

$$a(\text{CaS}) = X(\text{Ca}^{2+}) * X(\text{S}^{2-}),$$

где x_{Ca} , x_{S} – ионные доли катиона кальция и анионы серы соответственно.

Теория совершенных ионных растворов может использоваться для определения активностей компонентов в сильно основных шлаках, однако увеличение доли SiO_2 и Al_2O_3 до 20% дает сильное расхождение между теорией и опытом, поэтому в практических расчетах равновесий данная теория не используется.

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} , более сложных образований. Энергетически ионы многокомпонентного шлакового расплава неравноценны. Все катионы можно поделить на две группы. К первой относятся катионы-модификаторы, с ионным характером связи катионов с кислородом, – это катионы щелочных и щелочноземельных металлов, катионы железа, цинка. 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.

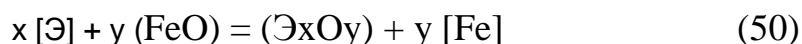
3.2. Распределение элементов между металлом и шлаком

Распределение элементов-примесей жидкого металла или какого-либо металла (элемента) между металлической и шлаковой фазами зависит от химического сродства элементов к кислороду, состава шлака, взаимодействие элементов между собой в металле и шлаке, температуры.

Влияние химического состава шлака связано с химическими свойствами оксида, образующегося при окислении элемента-примеси.

Влияние температуры проявляется в зависимости от знака теплового эффекта реакции окисления примеси и перехода оксида в шлак, который, как правило, положителен ($\Delta H < 0$).

Охарактеризовать распределение элементов, происходящее вследствие химической реакции между металлом и шлаком, можно при помощи коэффициента распределения вещества L_i . Этот показатель при определенных условиях может быть количественной характеристикой распределения примеси вследствие окислительной реакции с изменением электронного состояния этой примеси при переходе из одной фазы в другую. Выразить равновесный показатель распределения можно из константы равновесия реакции окисления элемента, происходящее, например, при взаимодействии контактирующих фаз металлического и шлакового расплавов:



$$K_p = \frac{a_{\text{ЭxOy}} \cdot a_{\text{Fe}}}{a_{\text{Fe}}^y \cdot a_{\text{Э}}^x} = \frac{(\% \text{ЭxOy}) \cdot \gamma_{\text{ЭxOy}}}{(\% \text{FeO}) \cdot \gamma_{\text{FeO}}^y \cdot [\% \text{Э}]^x \cdot f_{\text{Э}}^x} \quad (51)$$

С учетом уравнения (50), коэффициент распределения элемента [Э] выразится в виде:

$$L_{\text{Э}} = \frac{(\% \text{Э}_x \text{O}_y)^{\frac{1}{4}}}{\% \text{Э}} = K_{\text{Э}} * \frac{(FeO)^y * f_{\text{Э}} * \gamma_{FeO}^{1/4}}{\gamma_{(\text{Э}_x \text{O}_y)}^{\frac{1}{4}}} \quad (52)$$

Анализ уравнения (52) позволяет выявить условия перевода элементов из одной фазы в другую: из металла в шлак или наоборот. Ниже рассмотрены примеры распределения некоторых элементов между металлом и шлаком. Для кремния равновесие реакции межфазного распределения выразится как



$$L_{\text{Si}} = \frac{(\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{SiO}_2)} = K_{\text{Si}} * \frac{a_{FeO}^2 * f_{\text{Si}}}{\gamma_{\text{SiO}_2}}. \quad (54)$$

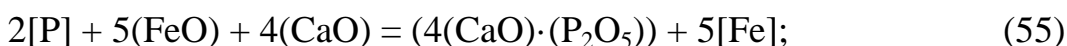
Условия максимального перехода кремния из металлического в шлаковый расплав будут следующие:

- 1) понижение температуры, позволяющее увеличить величину K_{Si} , так как для данной химической реакции $\Delta H < 0$;
- 2) увеличение активности (FeO) в шлаке и окисленности металла [%O];
- 3) уменьшение коэффициента активности частиц, содержащих Si, в шлаке;
- 4) увеличение активности Si в металлическом расплаве.

Условия 2 и 3 выполняются при определенной основности шлака: повышение % CaO снижает коэффициент активности частиц, содержащих Si за счет их группировок с ионами Ca^{2+} .

Кремний обладает высоким сродством к кислороду, для него $L(\text{Si})$ выше, чем у марганца и фосфора при прочих равных условиях.

При образовании оксидов фосфора проявляется, прежде всего, их кислотный характер; равновесие реакций в различных формах может быть представлено в виде:



$$L_{\text{P}} = \frac{(\% \text{P}_2 \text{O}_5)^{1/2}}{(\% \text{P})} = K_{\text{P}}^{1/2} * \frac{a_{FeO}^{5/2} * f_{\text{P}}}{\gamma_{\text{P}_2 \text{O}_5}^{1/2}}. \quad (56)$$

Активность частиц, содержащих фосфор в шлаке, уменьшается при повышении содержания CaO, что связано с образованием группировок типа $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. Из анализа (55) и (56) следует, что для более полного перевода фосфора из металла в шлак необходимо повысить (FeO) и концентрацию FeO, а также CaO. При этом наибольшее влияние одной из этих величин проявляется при повышенных значениях другой.

Условиями максимального перевода фосфора из металла в шлак являются:

- 1) увеличение активности FeO (ионов Fe^{2+} и O^{2-}) в шлаке, что позволяет получить окисленную форму фосфора (P_2O_5);
- 2) повышение содержания CaO и основности шлака, что позволяет снизить активность частиц в оксидном расплаве, содержащих фосфор;
- 3) понижение температуры: данный фактор следует учитывать при прочих равных условиях, так как повышение температуры в современных окислительных процессах не снижает возможности удаления фосфора при получении более основных дофосфорирующих шлаков;
- 4) присутствие в металлическом расплаве элементов, имеющих положительные параметры взаимодействия с фосфором (углерод, кремний, кислород).

3.3. Основные свойства жидких шлаков

3.3.1. 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. Зависимость между вязкостью и температурой выражается уравнением, коэффициент динамической вязкости равен:

$$\eta = A * e^{\frac{E\eta}{RT}} \quad (57)$$

η (эта) – коэффициент 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.

Из уравнения 54 следует, что вязкость экспоненциально уменьшается с ростом температуры. С повышением температуры происходит разукрупнение частиц, энергия активации падает, и вязкость слабее зависит от температуры. 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.

3.2.2. 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:

$$\chi = A * e^{\frac{-E_{\chi}}{RT}} \quad (58)$$

где χ – удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$);

A – коэффициент пропорциональности;

E_{χ} – энергия активации электропроводимости, Дж/моль.

При электрошлаковом переплаве сталей и плавке концентратов, содержащих цветные металлы, в руднотермических печах электропроводность является важным параметром шлакового технологического процесса. 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.

3.2.3. Поверхностные свойства

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, Дж/м².

$$\sigma = \frac{\Delta G}{S} \quad (59)$$

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).

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

Капиллярное давление обратно пропорционально радиусу капилляра:

$$P_{max} = \frac{2\sigma}{r} \quad (60)$$

Величина поверхностного натяжения σ зависит от наличия в жидком шлаке простых и сложных ионов. 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.

Лабораторная работа №3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ

Цель работы: По данным состава шлака рассчитать активности оксидов по теориям М.И.Темкина, В.А. Кожеурова, А.Г. Пономаренко.

Шлак представляет собой многокомпонентный оксидный расплав, непосредственно контактирующий с металлом и выполняющий ряд технологических функций. Управление процессами окисления и восстановления различных элементов металлического расплава, а также удаление вредных примесей из расплавленного металла в значительной степени основано на изменении состава и физико-химических свойств

расплавленного шлака. Именно поэтому знание термодинамических характеристик компонентов шлаковых расплавов важно для расчетов равновесия различных процессов с участием металлического и шлакового расплавов.

Согласно молекулярной теории, шлак состоит из молекул свободных оксидов и соединений; в реакциях с металлом принимают участие только свободные оксиды, поэтому мольная доля свободных оксидов принимается равной активности этих оксидов в шлаковом расплаве.

Согласно ионной теории строения жидких шлаков, шлак в расплавленном состоянии представляет собой ионный раствор. Здесь следует выделить две модели строения шлаков: модель совершенного ионного раствора и модель регулярного ионного раствора. Проанализируем эти две модели и выясним их отличия.

Теории совершенного ионного раствора была разработана М.И. Темкиным. Согласно этой модели, жидкий шлак состоит только из швов, причем ближайшими соседями какого-либо иона являются ионы противоположного знака. Для совершенного ионного раствора активность компонента равна произведению ионных долей тех ионов, из которых состоит данный компонент. Например:

$$a_{FeO} = x_{Fe^{2+}} * x_{O^{2-}} \quad (61)$$

$$a_{CaF_2} = x_{Ca^{2+}} * x_{F^-}^2 \quad (62)$$

Ионные доли рассчитываются отдельно для катионов и анионов раствора, т.е. число грамм-ионов данного иона делят на сумму грамм-ионов того же знака:

$$x_i^+ = \frac{n_i^+}{\sum n_i^+} \quad (63)$$

$$x_j^- = \frac{n_j^-}{\sum n_j^-} \quad (64)$$

Результаты испытания

Таблица 4

Состав оксидов в шлаке

T, °C	Оксиды					
	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅

Рассчитайте:

1. Активность FeO по теории М.И. Темкина.
2. Активность FeO, MnO, P₂O₅ в шлаках заданного состава при указанной температуре, используя положения теории регулярных ионных растворов (по В.А. Кожеурову) и по теории А.Г. Пономаренко.

1) Расчет по теории Темкина М.И.

Определим число молей компонентов в 100 г шлака, используя соотношение

$$n_i = \frac{\%i}{M_i}, \quad (65)$$

где %i – содержание данного компонента, в % по массе;

M_i – молекулярная масса оксида.

Таблица 5

Результаты расчета

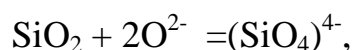
Компоненты шлака	M _i , г/моль	% по массе	n _i
CaO			
MgO			
MnO			
FeO			
SiO ₂			
P ₂ O ₅			

Определяем общее число грамм-ионов катионов и анионов в шлаке:

$$\sum n^+ = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} + n_{FeO} + n_{P_2O_5}$$

$$\sum n_i^- = \sum n_i^- - n_{SiO_2}$$

При расчете количества анионов необходимо учесть реакцию вида



из которой следует, что на образование сложного аниона из одной молекулы SiO_2 расходуется два аниона кислорода.

Число грамм-ионов анионов кислорода:

$$n(O_2) = \sum n_i^+ - 2n(SiO_2)$$

Находим ионные доли катионов и аниона кислорода:

$$X(Mn^{2+}) =$$

$$X(P^{5+}) =$$

$$X(Fe^{2+}) =$$

$$X(O^{2+}) =$$

Активности компонентов шлакового расплава:

$$a_{FeO} = x_{Fe^{2+}} * x_{O^{2-}}$$

$$a_{MnO} = x_{Mn^{2+}} * x_{O^{2-}}$$

$$a_{P_2O_5} = x_{P^{5+}} * x_{O^{2-}}$$

2) Расчет по теории Кожеурова В.А.

Кожеуровым были получены уравнения для расчета коэффициентов активностей оксидов, из которых образован данный шлак:

$$lg\gamma_{Fe} = \frac{1000}{T} * (2,18 * x_{Mn} * x_{Si} + 5,90 * (x_{Ca} + x_{Mg}) * x_{Si} + 10,5 * x_{Ca} * x_P)$$

$$lg\gamma_{Mn} = lg\gamma_{Fe} - \frac{2180}{T * x_{Si}}$$

$$\lg \gamma_P = \lg \gamma_{Fe} - \frac{10500}{T * x_{Ca}}$$

Ионная доля анионов кислорода X (O²⁻) будет равна единице, так как сделано допущение о существовании в шлаковом расплаве анионов только одного сорта O²⁻.

Таблица 6

Ионные доли катионов в шлаковом расплаве

Ионные доли катионов	Значения ионные доли катионов
X _{Fe²⁺}	
X _{Mn}	
X _{Ca}	
X _{Mg}	
X _P	
X _{Si}	

Вычисляем коэффициенты активностей катионов:

$$\lg(\gamma_{Fe}) =$$

$$\gamma_{Fe} =$$

$$\lg(\gamma_{Mn}) =$$

$$\gamma_{Mn} =$$

$$\lg(\gamma_P) =$$

$$\gamma_P =$$

Вычисляем активности компонентов:

$$a(FeO)$$

$$a(MnO)$$

$$a(P_2O_5)$$

3) Расчет по теории Пономаренко А.Г.

Определяем число моль оксидов в 100 г шлака (табл.5)

Число грамм-атомов элементов в 100 г шлака будет:

$$n_o = m(\text{CaO}) + 2m(\text{SiO}_2) + m(\text{FeO}) + m(\text{MgO}) + m(\text{MnO}) + m(\text{P}_2\text{O}_5)$$

Сумма грамм-атомов всех элементов шлака

$$\sum ni$$

Вычисляем атомные доли всех элементов по формуле и заносим в таблицу:

$$C_{Ca} = \frac{n_{Ca}}{\sum ni} \cdot 100$$

Таблица 7

Атомные доли (C_i)	Значения атомных долей
C_{Ca}	
C_{Fe}	
C_{Mg}	
C_{Mn}	
C_O	

Атомный коэффициент активности для железа

$$\psi_{Fe}^{-1} = \sum_{j=1}^k C_{(j)} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{Fe-j}}{RT}\right) = C_{Ca} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{Fe-Ca}}{RT}\right) + C_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{Fe-Fe}}{RT}\right) + C_{Mg} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{Fe-Mg}}{RT}\right) + C_{Mn} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{Fe-Mn}}{RT}\right) + C_O \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{Fe-O}}{RT}\right).$$

Значение энергий обмена атомов железа и других компонентов шлака находим по уравнению:

$$\varepsilon_{Fe-Ca} = 1/2 * (x_{Fe}^{\frac{1}{2}} - x_{Ca}^{\frac{1}{2}})$$

Отдельно просчитаем значения экспонент для расчета атомных коэффициентов активности по уравнению

$$A_{ij} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{RT}\right)$$

При $T=1853$ К и $R=0,008314$ кДж*К

Таблица 8

A_{i-j}	значения экспонент
$A_{(Fe-Ca)}$	
$A_{(Fe-Si)}$	
$A_{(Fe-Fe)}$	
$A_{(Fe-Mg)}$	
$A_{(Fe-Mn)}$	
$A_{(Fe-O)}$	

$$\Psi_{Fe}^{-1} =$$

$$\Psi_{Fe} =$$

Активность железа в шлаке

$$a(Fe) = C_{Fe} * \Psi_{Fe}$$

Это значение активности железа соответствует значению активности FeO в шлаке

$$a(Fe) = a(FeO)$$

4. Природа электрической проводимости шлаков

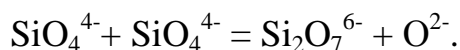
Исследование зависимости удельной электропроводности шлаков от их состава и температуры имеет для металлургии большое значение как в теоретическом, так и в прикладном отношении. Величина удельной

электропроводности может оказывать существенное влияние на скорость важнейших реакций между металлом и шлаком в процессах производства стали, на производительность металлургических агрегатов, особенно в электрошлаковых технологиях или дуговых печах для выплавки синтетического шлака, где интенсивность выделения тепла зависит от величины пропускаемого через расплав электрического тока. Кроме того, удельная электропроводность, являясь структурно чувствительным свойством, дает косвенную информацию о строении расплавов, концентрации и виде заряженных частиц.

В растворе электролита сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении на раствор электрического поля возникает упорядоченное движение противоположного знака, называемое миграцией или переносом. В электрическом поле ионы мигрируют под действием силы, сообщающей им ускорение, однако одновременно с увеличением скорости движения ионов возрастает сопротивление среды. Поэтому через определенный промежуток времени скорость ионов становится постоянной.

По определению профессора О.А. Есина, в оксидных сплавах не могут присутствовать незаряженные частицы. В то же время находящиеся в расплаве ионы сильно различаются по размерам и строению. Элементы основных оксидов присутствуют в виде простых ионов, например, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , O^{2-} . Напротив, элементы с высокой валентностью, которые образуют кислые (кислотные) оксиды, такие как SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , в виде иона обладают столь высоким электростатическим полем, что не могут находиться в расплаве как простые ионы Si^{4+} , Ti^{4+} , B^{3+} . Они так сильно приближают к себе анионы кислорода, что образуют с ними ковалентные связи и присутствуют в расплаве в виде комплексных анионов, простейшими из которых являются, например, SiO_4^{4-} , TiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , BO_4^{5-} . Комплексные анионы обладают способностью усложнять свое строение, объединяясь в двух- и трехмерные структуры.

Комплексные анионы обладают способностью усложнять свое строение, объединяясь в двух- и трехмерные структуры. Например, два кремнекислородных тетраэдра (SiO_4^{4-}) могут соединиться вершинами, образовав простейшую линейную цепочку ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$). При этом высвобождается один ион кислорода:



Электрическое сопротивление R линейных проводников можно определить из соотношения

$$R = \rho * \frac{L}{S}, \quad (67)$$

где ρ – удельное сопротивление, L – длина, S – площадь поперечного сечения проводника.

Величина χ называется удельной электропроводностью вещества.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (68)$$

Размерность удельной электропроводности выражается в $\text{Ом}^{-1} * \text{м}^{-1} = \text{См/м}$ (См – сименс).

Удельная электропроводность характеризует электропроводность объема расплава, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенным на расстоянии 1 м друг от друга.

В более общем случае (неоднородное электрическое поле) удельную электропроводность определяют как коэффициент пропорциональности между плотностью тока i в проводнике и градиентом электрического потенциала:

$$i = \chi * \frac{d\psi}{dx} \quad (69)$$

Появление электропроводности связано с переносом зарядов в веществе под действием электрического поля. В металлах в переносе электричества участвуют электроны зоны проводимости, концентрация

которых практически не зависит от температуры. С ростом температуры происходит уменьшение удельной электропроводности металлов, т.к. концентрация «свободных» электронов остается постоянной, а тормозящее действие на них теплового движения ионов кристаллической решетки возрастает.

В электролитах, к которым относятся и оксидные расплавы, в переносе электричества участвуют, как правило, ионы: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-} , BO_3^{2-} и другие. Каждый из ионов j -го сорта может давать свой вклад в общую величину плотности электрического тока в соответствии с известным соотношением

$$i_j = -\chi_j * \frac{d\psi}{dx} \quad (70)$$

$$\chi_j = \frac{D_j}{RT} * C_j * z_j^2 * F^2 \quad (71)$$

χ – парциальная удельная электрическая проводимость;

D_j , C_j , z_j – коэффициент диффузии, концентрация и зарядность иона j -го сорта;

F – постоянная Фарадея;

T – температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Очевидно, что сумма величин i_j равна общей плотности тока i , связанного с движением всех ионов, а удельная электропроводность всего расплава сумме парциальных проводимостей.

$$\chi = \sum_{j=1}^k \chi_j \quad (72)$$

Движение ионов в электролитах является активационным процессом. Это означает, что под действием электрического поля перемещаются не все ионы, а только наиболее активные из них, обладающие определенным избытком энергии по сравнению со средним уровнем. Этот избыток энергии, называемый энергией активации электропроводности необходим для преодоления сил взаимодействия данного иона с окружением, а также для образования вакансии (полости), в которую он переходит. Количество

активных частиц, в соответствии с законом Больцмана, растет с увеличением температуры по экспоненциальному закону. Поэтому .

$$\chi_1 \sim e^{\frac{-E\chi}{RT}}$$

Следовательно, в соответствии с (72) температурная зависимость удельной электропроводности должна описываться суммой экспонент. Известно, однако, что с увеличением размеров частиц существенно растет и их энергия активации. Поэтому в соотношении (65), как правило, пренебрегают вкладом крупных малоподвижных ионов, а для остальных усредняют парциальные значения. В результате температурная зависимость удельной электропроводности оксидных расплавов принимает следующий вид:

$$\chi = \chi_0 * e^{\frac{-E\chi}{RT}} \quad (73)$$

Типичные значения для металлургических шлаков, содержащих оксиды CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, находятся в интервале 0,1 – 1,0 См·см⁻¹ вблизи температуры ликвидуса, что значительно меньше электрической проводимости жидких металлов (10⁵–10⁷См·см⁻¹). Энергия активации электропроводности почти не зависит от температуры в основных шлаках, но может несколько снижаться с ростом температуры в кислых расплавах, за счет их деполимеризации. Обычно значение лежит в интервале 40–200 кДж/моль в зависимости от состава расплава.

При повышенных содержаниях (свыше 10 %) оксидов железа (FeO, Fe₂O₃) или других оксидов переходных металлов (например, MnO, V₂O₃, Cr₂O₃) характер электропроводности шлаков изменяется, т.к. кроме ионной в них появляется существенная доля электронной проводимости. Электронная составляющая проводимости в таких расплавах обусловлена движением электронов или электронных «дырок» по эстафетному механизму от катиона переходного металла с меньшей валентностью к катиону с большей

валентностью через р-орбитали иона кислорода, находящегося между этими частицами.

Очень большая подвижность электронов в сочетаниях $Me^{2+} - O^{2-} - Me^{3+}$, несмотря на сравнительно малую их концентрацию, резко увеличивает удельную электропроводность шлаков. Так максимальное значение χ для чисто железных расплавов $FeO - Fe_2O_3$ может составлять $10^2 \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, оставаясь, тем не менее, значительно меньше металлов.

4.1. Термодинамика и кинетика поведения вредных примесей

Раскислением называется процесс удаления из стали растворенного кислорода.

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

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

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

4.2. Кинетические особенности десульфурации металла шлаком

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

Десульфурация (обессеривание) расплавленного металла производится переводом серы в шлак при помощи реагентов, образующих с серой более прочные и менее растворимые в железе сульфиды, чем FeS (CaS, MgS, MnS, Na₂S и др.). В качестве реагента для десульфурации повсеместно используется оксид кальция, как относительно дешевый материал, обладающий высокой обессеривающей способностью.

Распределение серы между металлом и шлаком далеко от равновесия, и практические результаты десульфурации определяются кинетикой взаимодействия. Процесс десульфурации складывается из следующих стадий:

1. Диффузия серы (совместно с железом и марганцем) в объеме металла и основных оксидов в объеме шлака к поверхности раздела «металл-шлак».
2. Химическое взаимодействие на реакционной поверхности по реакции:
$$[\text{FeS}] + (\text{CaO}) = (\text{FeO}) + (\text{CaS})$$
3. Отвод (диффузия) серы в виде сульфидов кальция от реакционной поверхности в объем шлака.
4. При наличии восстановителей добавляется стадия восстановления железа из образующегося в результате реакции FeO за счет взаимодействия, например, с углеродом $(\text{FeO}) + [\text{C}] = \text{CO}$.

Лабораторные исследования кинетики процесса показали, что обессеривание лимитируется диффузией серы в шлаке (стадией 3), поэтому повышение температуры и перемешивание металла и шлака обеспечивает ускорение процесса десульфурации. В восстановительных условиях доменной плавки результаты десульфурации зависят также от скорости четвертой стадии.

Лабораторная работа №4

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Цель работы: Изучить температурную зависимость удельной электропроводности на примере расплавленного тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Порядок выполнения

1. Определить удельную электропроводность расплавленного тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 700 – 800 °С. Схема электрических цепей установки приведена на рисунке 4.



Рисунок 4 – Схема электрических цепей установки для измерения электропроводности шлаков

ЗГ – генератор звуковой частоты; ПК – персональный компьютер со звуковой платой; Ячкалиб и Ячизмер – электрохимические ячейки, содержащие водный раствор KCl или шлак соответственно

2. Перед началом измерений печь должна быть разогрета до температуры 850 °С.
3. Включить тумблер в положение расплав и начать измерения. Записывать каждые 5 с значение сопротивлений.
4. После охлаждения расплава до температуры менее 650 °С, следует начать новые измерения на этой установке. Каждые 5 секунд записывать значения температуры и отношения сопротивлений.
5. При достижении температуры 500 °С, измерения следует прекратить.
6. Переключить тумблер в положение раствор и снять 10 показаний.

Обработка результатов измерений

1. По результатам измерений следует заполнить таблицу 9.

Таблица 9

t °С	T, К	r	χ (Ом*см) ⁻¹	ln χ	1/T

2. Вычислить сопротивления измерительной ячейки, электропроводность оксидного расплава при разных температурах, логарифм электропроводности и обратную абсолютную температуру.
3. Построить график зависимости $r - t$, визуально выявить и удалить выскакивающие значения. При большом их количестве применить сортировку.
4. Построить график зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры и привести аппроксимирующую зависимость.

Контрольные вопросы

1. Что называют удельной электропроводностью?
2. Какие частицы обуславливают электропроводность шлаков?
3. Каков характер температурной зависимости электропроводности металлов и оксидных расплавов?
4. От чего зависит постоянная ячейки и как ее определить?

5. Почему для определения нужно использовать переменный ток?
6. Как зависит от температуры энергия активации электропроводности?
7. Какие датчики и приборы используются в лабораторной установке. Какие физические величины они позволяют регистрировать?
8. Какие графики (в каких координатах) должны быть представлены по результатам работы?
9. Какие физико-химические величины должны быть получены после обработки первичных данных?
10. Определитесь, какие измерения проводятся перед опытом, какие величины регистрируются входе опыта, какие данные относятся к первичной информации, какой обработке она подвергается и какая при этом получается информация.

Список использованной литературы

1. А.М. Панфилов Теория металлургических процессов ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008 Екатеринбург
2. Артеменко А. И., Тикунова И. В. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа, М.: Высшая школа, 2009 г., 413 с.
3. Краткий справочник физико–химических величин под редакцией К.П Мищенко: М.: Химия, 2000. - 298 с.
4. Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М. :Интермет Инжиниринг, 2003. –464 с.
5. Дильдин, А.Н. Теория металлургических процессов: учебное пособие к практическим занятиям / А.Н. Дильдин, Е.В. Соколова. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 33 с.
6. Попель, С.И. Теория металлургических процессов : учеб. пособие / С.И. Попель, А.И Сотников, В.Н. Бороненков. – М. : Металлургия, 1986. 463 с.
7. Теория металлургических процессов: учебное пособие для вузов /Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
8. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: учебное пособие для вузов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288с.
9. Добрынина, Н.Ю. Д57 Электрохимия расплавов : учебное пособие / Н.Ю. Добрынина, Т.М. Барбина, А.Н. Ватолин.— Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018.— 104 с.
10. Шаповалов А.Н. Теория металлургических процессов: Учебно-методическое пособие.–Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2015 – 91с.

Приложение

Изменение энергии Гиббса для реакций образования соединений из
компонентов в стандартных состояниях

Реакция	$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S$		Пределы температуры, К
	ΔH , Дж	ΔS Дж/К	
$2C_T + O_2 = 2CO$	- 221120	- 179,75	773-2273
$C_T + O_2 = CO_2$	- 393260	- 2,29	773-2273
$2CO + O_2 = 2CO_2$	- 565390	175,17	773-2273
$C_T + CO_2 = 2CO$	172130	- 177,46	773-2273
$[C] + [O] = CO$	- 35620	- 30,8	773-2273
$[C] + 1/2 O_2 = CO$	- 152820	- 33,69	773-2273
$[C] + FeO = CO + Fe$	87167	- 83,26	1650-1812
$[C] + 1/3 Fe_2O_3 = CO + 2/3Fe$	118638	- 116,63	298-1812
$2Cr_T + 3/2 O_2 = Cr_2O_3T$	- 1110884	247,48	1173-1923
$3Cr_T + 2O_2 = Cr_3O_4T$	- 1356104	264,82	1923-1938
$Cr_T + 1/2 O_2 = CrOж$	- 334442	63,85	1938-2023
$Fe_{\alpha} + 1/2 O_2 = FeOT$	- 262387	63,56	843-1184
$Fe_{\gamma} + 1/2 O_2 = FeOT$	- 263182	64,22	1184-1650
$Fe_{\gamma,\delta} + 1/2 O_2 = FeOж$	- 228934	43,46	1650-1812
$Fe_{\beta} + 1/2 O_2 = FeOж$	- 239987	49,57	1809-3000
$3Fe_T + 2 O_2 = Fe_3O_{4T}$	- 1105608	307,31	843-1812
$3FeOT + 1/2 O_2 = Fe_3O_{4T}$	- 318065	127,84	298-1184
$2Fe_T + 3/2 O_2 = Fe_2O_{3T}$	- 814374	248,82	298-1812
$2/3 Fe_3O_{4T} + 1/6 O_2 = Fe_2O_{3T}$	- 97795	56,7	298-1812
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	- 492230	108,24	400-3000
$Mn_T + 1/2O_2 = MnOT$	- 385186	73,73	298-1517
$3Mn_T + 2O_2 = Mn_3O_{4T}$	- 1385412	350,60	298-1516
$3MnO_T + 1/2O_2 = Mn_3O_{4T}$	- 232267	117,06	1198-1813
$2Mn_T + 3/2O_2 = Mn_2O_{3T}$	- 959070	259,54	298-1516
$2/3Mn_3O_{4T} + 1/6O_2 = Mn_2O_{3T}$	- 35085	28,09	1073-1273
$Mn_T + O_2 = MnO_{2T}$	- 518954	177,19	298-1516
$Ni_T + 1/2O_2 = NiO_T$	- 234503	85,28	298-1725
$Ni_{ж} + 1/2O_2 = NiO_T$	- 262303	108,77	1725-2200
$Si_T + O_2 = SiO_{2(T)}$	-906442	175,64	298-1685
$CaO_{(T)} + CO_2 = CaCO_{3(T)}$	- 170577	144,19	973-1473
$MgO_{(T)} + CO_2 = MgCO_{3(T)}$	- 110825	120,16	298-1000
$FeO_{(T)} + CO_2 = FeCO_{3(T)}$	- 103784	192,28	298-1123
$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$	- 52130	- 41,0	298-1184
$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$	35380	- 40,16	843-1650
$FeO + CO = Fe + CO_2$	- 13160	17,21	843-1812
$1/4Fe_3O_4 + CO = 3/4Fe + CO_2$	- 1030	2,96	298-843
$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$	- 15547	- 74,46	298-1184
$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$	71940	- 73,62	843-1650
$FeO + H_2 = Fe + H_2O$	23430	- 16,16	843-1812
$1/4Fe_3O_4 + H_2 = 3/4Fe + H_2O$	35550	- 30,4	298-843

Электронное учебное издание

Галина Михайловна **Курунина**

**Лабораторный практикум по дисциплине «Физико-химия
металлургических процессов»**

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2022 г. Поз. № 38.

Подписано к использованию 25.07.2022. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,1.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.