

4. Пат. № 55857А Україна, МПК⁷ C21C7/10. Спосіб рафінування металів / М. І. Захаров, Д. О. Дюдкін, А. І. Троцан та інш. - Опубл. 15.04.2003, Бюл. № 4.
5. *Shiro B., Tadahiro S., Hideo T.* Скорость десорбции азота из жидкого железа и его расплавов // Iron and steel Inst. Jap. - 1974. - V. 60, №10. - P. 1443-1453.
6. *Tosisada S., Akira S., Masaesu H.* Исследование механизма выделения азота из жидкого железа // Там же. - 1975. - V. 61, №12. - P. 450-451.
7. *Захаров Н. И.* К теории воздействия электростатического поля на процессы дегазации металла // Металл и литье Украины. - 1998. - № 3-4. - С. 11-12.
8. *Захаров Н.И.* Обобщение закона Сиверта // Металлургическая теплотехника. - 2006. - № 4. - С. 353-355.

Поступила 18.03.2008

УДК 669.02/609:546.26:54-13

В. Н. Фролов, В. И. Курпас, А. В. Фролов

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА С ГАЗООБРАЗНЫМИ
ПРОДУКТАМИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Термодинамическими расчетами определены равновесные составы газовых смесей в зависимости от температуры и давления в газовой фазе при взаимодействии углерода с его оксидами и оксидом водорода в плавильных агрегатах.

Термодинамічними розрахунками визначені рівноважні склади газових сумішей в залежності від температури і тиску в газовій фазі при взаємодії вуглецю з його оксидами та оксидом водню в плавильних агрегатах.

By thermodynamics calculations of equilibrium compositions of the gas mixtures depending on the temperature and pressure in gas phase at interaction of carbon with his oxides and oxide of hydrogen in smelting aggregates are definite.

Ключевые слова: температура, давление, энтальпия, энтропия, теплоемкость, константа равновесия, оксид углерода, диоксид углерода.

Для определения технико-экономических показателей производства черных металлов необходимо знать равновесные составы дымовых газов при различных значениях температуры и давления в них. На технико-экономические показатели процесса выплавки металла влияют отношения находящихся в дымовых газах оксидов углерода (CO_2/CO), а также водорода и его оксида (H_2/H_2O). Содержание этих компонентов может быть определено термодинамическими расчетами равновесия реакций взаимодействия углерода с газообразными продуктами металлургических процессов.

При взаимодействии оксида водорода с углеродом могут протекать процессы с образованием в конечных продуктах как оксида, так и диоксида углерода. Рассмотрим реакцию взаимодействия углерода с оксидом водорода с образованием его оксида при условии, что прореагировало x молей:

$C + H_2O = CO + H_2$			
состояние	объем		
Начальное	1	0	0
Равновесное	1-x	x	x

Воспользовавшись данными работы [1], выполним термодинамические расчеты равновесия этой реакции.

Изменение термодинамических функций энтальпии и энтропии реакции при стандартных условиях будет равно

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{CO}}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{C}}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -110,53 + 0 - 0 + 248,81 = 138,28 \text{ кДж/моль}; \quad (1)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{\text{CO}}^0 + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta S_{\text{C}}^0 - \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 197,55 + 130,57 - 5,74 - 188,72 = 133,66 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (2)$$

Изменение термодинамической функции теплоемкости реакции равняется

$$\Delta C_p = \Delta C_{p\text{CO}} + \Delta C_{p\text{H}_2} - \Delta C_{p\text{C}} - \Delta C_{p\text{H}_2\text{O}} = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} + 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T - 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} - 16,86 - 4,77 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2} - 30,00 - 10,71 \cdot 10^{-3} T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} = 6,83 - 8,12 \cdot 10^{-3} T - 8,252 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Зависимости изменения термодинамических функций энтальпии и энтропии реакции от температуры будут следующими:

$$\Delta H_T^0 = 138280 + 6,83(T - 298) - 0,5 \cdot 8,12 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - 8,252 \cdot 10^5(T^{-1} - 298^{-1}); \quad (4)$$

$$\Delta S_T^0 = 133,66 + 6,83 \ln(T/298) - 0,5 \cdot 8,12 \cdot 10^{-3}(T - 298) - 8,252 \cdot 10^5(T^{-2} - 298^{-2}). \quad (5)$$

Зная зависимости изменения термодинамических функций энтальпии и энтропии реакции от температуры, определим значения изобарно-изотермического потенциала и логарифма константы равновесия реакции из следующих уравнений:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0; \quad (6)$$

$$\ln k_p = \Delta Z_T^0 / (R \cdot T) = -\Delta Z_T^0 / (8,314 T). \quad (7)$$

Общее число молей газа при равновесии равно $1+x$, тогда парциальное давление каждого газа в смеси и константа равновесия реакции равны

$$P_{\text{CO}} = P_0 \cdot x / (1+x); \quad (8)$$

$$P_{\text{H}_2} = P_0 \cdot x / (1+x); \quad (9)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_0 \cdot (1-x) / (1+x); \quad (10)$$

$$k_p = P_0 \cdot x^2 / (1-x^2). \quad (11)$$

Приравняв значения константы равновесия реакции в уравнениях (7) и (11), определим число молей каждого компонента в смеси и процентный ее состав для заданных значений температуры и давления в ней.

В табл. 1 приведены значения рассчитанных равновесных составов газовой смеси при разных температуре и давлении в газовой фазе.

Анализируя полученные значения состава газовой смеси, можно сделать следующие выводы:

- в приведенном диапазоне изменения температур состав дымовых газов изменяется в

Таблица 1. Равновесный состав газовой смеси в зависимости от температуры и давления в газовой фазе при образовании в ней оксида углерода

Температура, К	Содержание CO, H ₂ и H ₂ O (%) в газовой смеси при общем давлении P ₀ , атм								
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0
600	3,21	1,88	1,46	1,24	1,04	0,85	0,74	0,47	0,33
	93,58	96,24	97,08	97,52	97,92	98,30	98,53	99,07	99,34
800	21,675	14,09	11,32	9,76	8,31	6,90	6,04	3,91	2,79
	6,66	71,82	77,35	80,48	83,37	87,20	87,93	92,18	94,41
1000	47,82	44,37	41,70	39,55	36,96	33,72	31,30	23,55	18,24
	4,36	11,27	16,59	20,89	26,07	32,55	37,39	52,90	63,51
1200	49,85	49,55	49,26	48,97	48,55	47,89	47,26	44,04	40,11
	0,31	0,91	1,49	2,06	2,90	4,23	5,49	11,92	19,78
1400	49,98	49,93	49,89	49,85	49,78	49,68	49,57	48,96	47,99
	0,04	0,13	0,22	0,30	0,43	0,65	0,86	2,09	4,01

широких пределах (от начальных до конечных продуктов взаимодействия) и определяется температурой и давлением в газовой фазе;

- за пределами изменения температур состав дымовых газов практически не зависит от давления в газовой фазе;

- при температурах ниже 600 К во всем диапазоне изменения давлений в газовой фазе находятся исходные продукты взаимодействия;

- при температурах выше 1400 К в газовой фазе преобладают конечные продукты взаимодействия.

Рассмотрим реакцию взаимодействия углерода с оксидом водорода с образованием его диоксида при условии, что прореагировало x молей:

$C+2H_2O=CO_2+2H_2$			
состояние	объем		
Начальное	1	0	0
Равновесное	1-x	x/2	x

Изменение термодинамических функций энтальпии и энтропии этой реакции при стандартных условиях будет равно

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{CO_2}^0 + 2\Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_C^0 - 2\Delta H_{H_2O}^0 = -393,51 + 0 - 0 + 2 \cdot 248,81 = 90,11 \text{ кДж/моль}; \quad (12)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{CO_2}^0 + 2\Delta S_{H_2}^0 - \Delta S_C - 2\Delta S_{H_2O}^0 = 213,67 + 2 \cdot 130,57 - 5,74 - 2 \cdot 188,72 = 91,63 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (13)$$

Изменение термодинамической функции теплоемкости реакции равняется

$$\Delta C_p = \Delta C_{pCO_2} + 2\Delta C_{pH_2} - \Delta C_{pC} - 2\Delta C_{pH_2O} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2} + 54,56 + 6,52 \cdot 10^{-3}T + 1,004 \cdot 10^5 T^{-2} - 16,86 - 4,77 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2} - 60,00 - 21,42 \cdot 10^{-3}T - 0,66 \cdot 10^5 T^{-2} = 21,84 - 10,63 \cdot 10^{-3}T + 0,344 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (14)$$

Зависимости изменения термодинамических функций энтальпии и энтропии реакции от температуры будут следующими:

$$\Delta H_T^0 = 90110 + 21,84(T - 298) - 0,5 \cdot 10,63 \cdot 10^{-3}(T - 298^2) - 0,344 \cdot 10^5(T^{-1} - 298^{-1}); \quad (15)$$

$$\Delta S_T^0 = 133,66 + 21,84 \ln(T - 298) - 0,5 \cdot 10,63 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - 0,344 \cdot 10^5(T^{-2} - 298^{-2}). \quad (16)$$

Используя эти зависимости, определим значения изобарно-изотермического потенциала и логарифма константы равновесия реакции из уравнений (6) и (7).

Общее число молей газа при равновесии равно $1+x/2$, тогда парциальное давление каждого газа в смеси и константа равновесия реакции равны

$$P_{CO} = P_0 \cdot (x/2) / [1 + (x/2)]; \quad (17)$$

$$P_{H_2} = P_0 \cdot x / [1 + (x/2)]; \quad (18)$$

$$P_{H_2O} = P_0 \cdot (1 - x) / [1 + (x/2)]; \quad (19)$$

$$k_P = P_0 \cdot x^3 / [(2 + x) \cdot (1 - x^2)]. \quad (20)$$

Приравняв значения константы равновесия реакции в уравнениях (7) и (20), получим уравнение, которое позволяет определить число молей каждого компонента в смеси и процентный состав смеси для определенных значений температур и давлений в газовой фазе,

$$P_0 \cdot x^3 / k_P = (2 + x) \cdot (1 - x^2). \quad (21)$$

В табл. 2 приведены значения рассчитанных равновесных составов газовой смеси при разных температуре и давлении в газовой фазе.

Таблица 2. Равновесный состав газовой смеси в зависимости от температуры и давления в газовой фазе при образовании в ней диоксида углерода

Температура, К	Содержание H ₂ , CO ₂ и H ₂ O (%) в газовой смеси при общем давлении P ₀ , атм								
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0
600	22,66	17,03	14,79	13,45	12,14	10,78	9,90	7,50	6,05
	11,33	8,51	7,35	6,72	6,07	5,39	4,95	3,75	3,02
	66,01	74,46	77,86	79,83	81,79	83,83	85,15	88,75	90,93
800	52,87	46,78	44,83	41,38	39,01	36,28	34,35	28,35	24,13
	26,43	23,39	22,42	20,69	19,51	18,14	17,17	14,18	12,06
	20,70	29,83	32,75	37,93	41,48	45,58	48,48	57,47	63,81
1000	62,64	60,11	58,542	57,34	55,93	54,14	52,76	47,742	43,43
	31,32	30,06	9,27	28,67	27,97	27,07	26,38	3,87	21,71
	6,04	9,83	12,19	13,99	16,10	18,79	20,86	28,39	34,86
1200	65,13	64,06	63,36	62,813	62,13	61,23	60,50	57,602	54,78
	32,56	32,03	31,68	1,40	31,06	30,61	30,25	8,80	27,39
	2,31	3,91	4,96	7,79	6,81	8,16	9,25	13,60	17,83
1400	65,92	65,39	65,04	64,74	64,413	63,90	63,51	61,86	60,15
	32,91	32,69	32,52	32,37	2,20	31,95	31,75	30,93	30,08
	1,17	1,82	2,44	2,89	3,39	4,15	4,74	7,21	9,77

Из приведенных данных можно сделать вывод, что термодинамические параметры (давление и температура) в широком диапазоне влияют на содержание диоксидов углерода. Увеличение температуры в газовой смеси смещает равновесие реакции в сторону образования конечных продуктов взаимодействия, в то время как увеличение давления в смеси смещает равновесие реакции в сторону образования исходных продуктов взаи-

модействия. Для газовой смеси одного и того же состава при разных температурах смеси всегда существуют давления, поддерживающие это состояние.

Рассмотрим реакцию взаимодействия углерода с диоксидом углерода с образованием его оксида при условии, что прореагировало y молей:

$C + CO_2 = 2CO$		
состояние	объем	
Начальное	1	0
Равновесное	$1-2y$	$2y$

Изменение термодинамических функций энтальпии и энтропии этой реакции при стандартных условиях будет равно

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{CO}^0 - \Delta H_C^0 - \Delta H_{CO_2}^0 = -2 \cdot 110,53 - 0 + 393,51 = 172,45 \text{ кДж/моль}; \quad (22)$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2\Delta S_{CO}^0 - \Delta S_C^0 - \Delta S_{CO_2}^0 = 2 \cdot 197,55 - 5,74 - 312,76 = 175,69 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (23)$$

Изменение термодинамической функции теплоемкости реакции равняется

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 2\Delta C_{pCO} - \Delta C_{pC} - \Delta C_{pCO_2} = 56,82 + 8,2 \cdot 10^{-3}T - 0,92 \cdot 10^5 T^{-2} - \\ &- 16,86 - 4,77 \cdot 10^{-3}T + 8,54 \cdot 10^5 T^{-2} - 44,14 - 9,04 \cdot 10^{-3}T + 8,54 \cdot 10^5 T^{-2} = \\ &= -4,18 - 5,61 \cdot 10^{-3}T + 16,26 \cdot 10^5 T^{-2}. \end{aligned} \quad (24)$$

Зависимости изменения термодинамических функций энтальпии и энтропии реакции от температуры будут следующими:

$$\Delta H_T^0 = 172,45 - 4,18(T - 298) - 0,5 \cdot 5,61 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) + 16,26 \cdot 10^5(T^{-1} - 298^{-1}); \quad (25)$$

$$\Delta S_T^0 = 175,69 - 4,18 \ln(T/298) - 0,5 \cdot 5,61 \cdot 10^{-3}(T - 298) - 16,26 \cdot 10^5(T^{-2} - 298^{-2}). \quad (26)$$

Используя уравнения (6), (7), (25) и (26), определим значения изобарно-изотермического потенциала и логарифма константы равновесия реакции.

Общее число молей газа при равновесии равно 1, тогда парциальное давление каждого газа в смеси и константа равновесия реакции равны

$$P_{CO} = P_0 \cdot 2y; \quad (27)$$

$$P_{CO_2} = P_0 \cdot (1 - 2y); \quad (28)$$

$$k_p = P_0 \cdot [4y^2 / (1 - 2y)]. \quad (29)$$

Приравняв значения константы равновесия реакции в уравнениях (7) и (29), определим число молей каждого компонента в смеси и ее процентный состав для определенных значений температур и давлений в газовой смеси.

В табл. 3 приведены значения рассчитанных равновесных составов газовой смеси при разных температуре и давлении в газовой фазе.

Анализируя приведенные в табл. 3 значения состава газовой смеси, можно сделать выводы, аналогичные выводам относительно данных табл. 1.

Рассмотрим равновесные процессы при взаимодействии углерода с оксидом водорода при условии, что между продуктами взаимодействия (оксидами углерода) также устанавливается равновесное состояние. В этом случае реакцию можно представить в следующем виде:

$C^* + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$				
$C^{**} + CO_2 + 2H_2 = 2CO + 2H_2$				
состояние	объем			
Начальное	1	0	0	-
Равновесное	1-x	x/2	x	-
Начальное	x/2	x	0	x
Равновесное	1-2y-x	x	2y	x

Таблица 3. Равновесный состав оксида углерода в зависимости от температуры и давления в газовой фазе

Температура, К	Содержание CO (%) в газовой смеси при общем давлении P ₀ , атм								
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0
600	0,41	0,23	0,18	0,15	0,13	0,11	0,09	0,06	0,04
800	26,49	16,32	12,89	11,01	9,30	7,66	6,67	4,27	3,04
1000	94,61	86,48	80,49	75,79	70,26	63,93	58,61	43,37	33,27
1200	99,80	99,41	99,02	98,64	98,08	97,17	96,30	93,71	85,43
1400	99,98	99,94	99,91	99,87	99,82	99,72	99,63	99,09	98,23

Применяя уравнения (12)-(21), находим равновесный состав газовой смеси при условии, что в ней из оксидов углерода находится только диоксид углерода (y=0). Далее, используя уравнения (12)-(21), методом итераций рассчитываем равновесный состав газовой смеси при условии, что в ней находятся как диоксид, так и оксид углерода.

Таблица 4. Равновесный состав газовой смеси в зависимости от температуры и давления в газовой фазе при взаимодействии углерода с оксидом водорода и образовании в ней диоксида и оксида углерода

Температура, К	Содержание H ₂ , CO ₂ , H ₂ O и CO (%) в газовой смеси при общем давлении P ₀ , атм								
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0
600	22,66	17,03	14,79	13,45	12,14	10,78	9,90	7,50	6,05
	11,28	8,47	7,34	6,71	6,06	5,38	4,94	3,75	3,02
	66,01	74,46	77,86	79,83	81,79	83,83	85,15	88,75	90,93
	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
800	50,90	45,85	44,16	40,89	38,64	36,08	34,15	28,27	24,09
	21,44	20,85	20,54	20,25	18,38	17,32	16,47	13,82	11,85
	19,93	29,23	32,2	37,48	41,09	45,26	48,20	57,30	63,70
	7,73	4,07	6 3,04	2,38	1,89	1,40	1,18	0,61	0,36
1000	51,53	50,77	50,36	49,98	49,47	48,93	48,05	44,96	41,91
	2,35	5,54	7,64	9,16	10,79	12,43	13,64	16,03	16,32
	4,96	8,27	10,49	12,19	14,25	16,99	18,99	26,74	33,63
	41,16	35,42	31,51	28,67	25,49	21,65	19,32	12,27	8,14
1200	52,58	51,90	51,85	51,14	50,74	50,22	49,80	48,072	46,94
	0,09	0,27	0,43	0,60	0,84	1,22	1,58	55	5,50
	1,87	3,17	4,06	4,71	5,56	6,69	7,61	11,34	15,28
	32,49	44,66	43,66	43,55	42,86	41,87	41,01	38,04	32,28
1400	53,11	52,60	52,49	52,29	52,07	51,83	51,50	50,42	49,36
	0,01	0,03	0,04	0,06	0,08	0,13	0,17	0,41	0,76
	0,94	1,46	1,97	2,34	2,74	3,37	3,85	5,87	8,01
	45,94	45,91	45,50	45,31	45,11	44,67	44,48	43,30	41,87

Сущность метода итераций заключается в следующем: после первого шага расчета равновесного состава газовой смеси при условии, что в ней находится только диоксид углерода, производится перерасчет газовой смеси с учетом константы равновесия между диоксидом и оксидом углерода. Следующим шагом расчета является определение H_2O и H_2 в равновесном составе за счет увеличения объема смеси при возрастании в ней доли CO . Далее, в полученной сумме объемов диоксида и оксида углерода, используя константу равновесия между ними, определяются их новые значения. После вычисления разности значений между содержанием CO в шагах расчета осуществляется новый итерационный цикл расчета равновесия, определяя изменение равновесного состава за счет разности CO . При достижении заданной разности значений CO в циклах итераций расчет прекращается.

В табл. 4 приведены значения рассчитанных равновесных составов газов при различных температурах и давлениях в газовой фазе.

Рассмотренные реакции существенно влияют как на тепловую работу плавильных агрегатов, так и на экологию окружающего их пространства. Как видно из представленных в таблицах расчетных данных, выбором определенных значений давления и температуры в газовой среде можно в процессе выплавки стали корректировать состав газовой атмосферы в агрегатах, изменяя тепловой эффект реакций в зависимости от свойств металлургического сырья и материалов, а также условий их работы.

Список литературы

1. Доменное производство: Справочное издание. Подготовка руд и доменный процесс / Под ред. Е. Ф. Вегмана. - М.: Металлургия, 1989. - Т 1. - 496 с.

Поступила 28.03.2008

УДК 621.745.56.08

Ф. М. Котлярский, В. И. Белик

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ПРЕДПОСЫЛКИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ГАЗОНАСЫЩЕННОСТИ ЖИДКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

На основании результатов анализа существующих технологических проб для оценки газосодержания жидких алюминиевых сплавов указаны их недостатки, связанные с неконтролируемым удалением водорода из затвердевающей пробы, а также предложены усовершенствованные варианты, исключающие эти недостатки.

На основі результатів аналізу існуючих технологічних проб для оцінки газомісту рідких алюмінієвих сплавів вказані їхні недоліки, пов'язані з неконтрольованим видаленням водню із тверднучої проби, а також запропоновані удосконалені варіанти, які виключають ці недоліки.

On the base of analysis of the existing technological samples results for the estimation of gas content in liquid aluminum alloys the defects of these alloys are shown that are related with non-controlled removal of hydrogen from solidified sample. As well as the improved variants that exclude such defects are supposed.

Ключевые слова: *алюминиевый расплав, газосодержание, технологические пробы, преимуущества, достоверность, оперативность.*

Технологические пробы для оценки газосодержания жидких алюминиевых сплавов используются давно. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что еще в 1961 г. считали,