

**Г.Г. МИХАЙЛОВ, Б.И. ЛЕОНОВИЧ, Ю.С. КУЗНЕЦОВ**

**ТЕРМОДИНАМИКА  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ**

Москва  
Издательский Дом МИСиС  
2009

УДК [669.021.09:536.7](075.80+536.7(075.8))  
ББК 34.3  
М69

Рецензенты:

заслуженный деятель науки РФ, зав. кафедрой УГТУ-УПИ,  
проф., д-р техн. наук *Г.В. Тягунов*;  
заместитель генерального директора по науке и новым технологиям  
ОАО «НИИМ» г. Челябинска, канд. техн. наук,  
ст. науч. сотр. *Ю.А. Агеев*

**Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С.**

М69 Термодинамика металлургических процессов и систем. –  
М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.  
ISBN 978-5-87623-224-3

В монографии изложены теоретические основы количественной оценки параметров равновесных состояний металлургических процессов и систем. Приведены общие сведения по статистическим теориям растворов, по возможным полиномиальным методам оценки избыточной энергии Гиббса при образовании реальных растворов, по методу диаграмм состояния и построению поверхностей растворимости компонентов в жидком и твердом железе. Кроме хорошо известного и широко используемого в практике расчетов полинома Вагнера, в монографии подробно излагается полином Редлиха – Кистера, подрешеточная модель Хиллберта – новый вариант обобщенной модели растворов замещения и внедрения.

Монография будет полезна студентам старших курсов, аспирантам, инженерно-техническим и научным работникам, специализирующимся в области физики металлов, термодинамики сплавов и металловедения.

In theoretical aspects quantitative evaluation of equilibrium states in metallurgical systems are presented. General review statistical theories of solutions, potential polynomial methods of approximation excess Gibbs energy in the process of real solutions formation, assessment this energy by usage of phase diagrams and calculations of surfaces components solubility in liquid iron are all described in this book.

УДК [669.021.09:536.7](075.80+536.7(075.8))  
ББК 34.3

ISBN 978-5-87623-224-3

© Михайлов Г.Г., Леонович Б.И.,  
Кузнецов Ю.С., 2009  
© «МИСиС», 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	7
Условные обозначения.....	13
<b>Раздел I. Гомогенные и гетерогенные химические равновесия.....</b>	<b>19</b>
<b>Глава 1. Контролируемые атмосферы на основе газовых смесей.....</b>	<b>21</b>
1.1. Основные соотношения термодинамики газовых реакций.....	21
1.2. Термическая диссоциация газов. Газовые реакции горения. Окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы.....	26
1.3. Сложные газовые фазы.....	40
1.4. Взаимодействие углерода с газовой фазой.....	47
Библиографический список.....	58
<b>Глава 2. Образование и диссоциация твердых и жидких         химических соединений.....</b>	<b>60</b>
2.1. Термодинамика гетерогенного химического равновесия.....	61
2.2. Диссоциация карбонатов.....	66
2.3. Диссоциация оксидов.....	68
Библиографический список.....	81
<b>Раздел II. Термодинамика металлических сплавов.....</b>	<b>83</b>
<b>Глава 3. Термодинамические свойства фаз переменного состава....</b>	<b>85</b>
3.1. Парциальные и интегральные величины.....	85
3.2. Совершенные и идеальные разбавленные растворы.....	91
3.3. Реальные растворы. Активность.....	96
3.4. Методы определения активности.....	112
3.5. Аналитическое представление зависимостей активности компонентов растворов от концентрации. Статистические теории.....	120
Библиографический список.....	132
<b>Глава 4. Металлические сплавы.....</b>	<b>133</b>
4.1. Структурные характеристики металлических сплавов.....	133
4.1.1. Характеристики жидкого состояния.....	134
4.1.2. Модели жидкостей.....	136
4.1.3. Твердые металлы, твердые растворы, интерметаллические фазы и фазы внедрения.....	144
4.1.4. Классификация сплавов и примесей.....	147
4.2. Многокомпонентные разбавленные металлические расплавы. Параметры взаимодействия.....	149
4.3. Водород и азот в железе.....	163
Библиографический список.....	168

<b>Раздел III. Термодинамика процессов взаимодействия оксидных и металлических фаз.....</b>	<b>169</b>
<b>Глава 5. Активности компонентов металлургических расплавов .....</b>	<b>171</b>
5.1. Раскисление стали .....	171
5.2. Активности компонентов металлических расплавов .....	174
5.3. Активности компонентов оксидных расплавов .....	177
5.3.1. Теория совершенных ионных растворов.....	177
5.3.2. Теория регулярных ионных растворов.....	180
5.3.3. Теория субрегулярных ионных растворов.....	183
5.3.4. Расчет диаграмм состояния двойных оксидных систем.....	187
Библиографический список.....	204
<b>Глава 6. Фазовые равновесия в системах Fe–Me–O (Me – Mn, Al, Si, Ca) при температурах производства стали .....</b>	<b>205</b>
6.1. Растворимость кислорода в чистом жидком железе.....	205
6.2. Раскисление железа марганцем.....	210
6.2.1. Экспериментальные исследования системы Fe–Mn–O .....	210
6.2.2. Термодинамический анализ раскисления железа марганцем. Построение поверхности растворимости кислорода в жидком металле (ПРKM) системы Fe–Mn–O .....	212
6.3. Раскисление железа алюминием.....	222
6.3.1. Экспериментальные исследования взаимодействия алюминия с кислородом в жидком железе .....	222
6.3.2. Термодинамический анализ раскисления железа алюминием. Построение ПРKM системы Fe–Al–O.....	225
6.4. Раскисление железа кремнием .....	230
6.4.1. Взаимодействие кремния с кислородом в стали ..	230
6.4.2. ПРKM системы Fe–Si–O .....	234
6.5. Раскисление железа кальцием.....	240
6.5.1. Раскислительная способность кальция .....	240
6.5.2. ПРKM системы Fe–Ca–O .....	243
Библиографический список.....	248
<b>Глава 7. Фазовые равновесия в системах Fe–Me–O–C (Me – Mn, Al, Si, Ca) при температурах производства стали .....</b>	<b>252</b>
7.1. Строение ПРKM системы Fe–C–O .....	252
7.2. Взаимодействие углерода и марганца с кислородом.....	256
7.3. Взаимодействие углерода и алюминия с кислородом.....	265

7.4. Взаимодействие углерода и кремния с кислородом.....	272
7.5. Взаимодействие углерода и кальция с кислородом.....	276
Библиографический список.....	282
<b>Глава 8. Фазовые равновесия в сталях, содержащей азот и кислород.....</b>	<b>283</b>
8.1. Взаимодействие азота с жидким металлом .....	283
8.2. Поверхности растворимости компонентов в системе Fe–Al–N–O–C .....	284
8.3. ПРКМ системы Fe–Ti–N–C–O .....	289
8.4. Диаграммы фазовых равновесий в жидкой и кристаллизующейся нержавеющей стали .....	297
Библиографический список.....	302
<b>Глава 9. Окислительно-восстановительные процессы при кристаллизации стали .....</b>	<b>303</b>
9.1. Взаимодействие компонентов стали с кислородом при равновесной кристаллизации .....	303
9.2. Диаграммы фазовых равновесий для системы Fe–Mn–O в области температур кристаллизации сплавов.....	304
9.3. Диаграммы фазовых равновесий для системы Fe–Si–O в области температур кристаллизации сплавов.....	308
9.4. Влияние углерода на фазовые равновесия металла с кислородными соединениями при кристаллизации стали .....	311
9.5. Экспериментальное исследование процессов взаимодействия углерода с кислородом при кристаллизации.....	314
Библиографический список.....	317
<b>Глава 10. Термодинамика комплексного раскисления.....</b>	<b>318</b>
10.1. Раскисление кремнием, марганцем и углеродом .....	319
10.1.1. Взаимодействие кремния и марганца с кислородом в жидком железе в присутствии углерода .....	319
10.1.2. Определение соотношений концентраций кремния и марганца в сплавах для комплексного раскисления .....	327
10.2. Раскисление кремнием и алюминием в присутствии углерода .....	334
10.2.1. Взаимодействие кремния и алюминия с кислородом в жидком железе в присутствии углерода .....	334
10.2.2. Определение соотношений концентраций алюминия и кремния в сплавах для раскисления .....	341
10.3. Раскисление стали силикокальцием .....	346

10.3.1. ПРКМ системы Fe–Ca–Si–O–C .....	346
10.3.2. Определение соотношений концентраций кремния и кальция в сплавах для раскисления .....	351
10.4. Раскисление стали алюмокальцием .....	355
10.4.1. ПРКМ системы Fe–Ca–Al–O–C .....	355
10.4.2. Расход кальция и алюминия .....	360
Библиографический список .....	364
<b>Раздел IV. Термодинамика сплавов железа.....</b>	<b>367</b>
<b>Глава 11. Термодинамические модели и расчет фазовых     равновесий в многокомпонентных системах .....</b>	<b>369</b>
11.1. Полиномиальное представление концентрационной зависимости термодинамических функций реальных растворов .....	372
11.2. Подрешеточная модель и ее применение к жидким сплавам, стехиометрическим фазам и растворам внедрения .....	380
11.3. Общие условия термодинамического равновесия фаз.....	390
<b>Глава 12. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах     на основе железа.....</b>	<b>401</b>
12.1. Сплавы с твердыми растворами замещения и химическими соединениями.....	401
12.1.1. Система Fe–Cr .....	402
12.1.2. Система Fe–Ti.....	407
12.2. Сплавы с твердыми растворами внедрения. Термодинамические свойства углерода, азота и кислорода в железе .....	410
12.2.1. Растворимости и активности углерода в железе.....	415
12.2.2. Термодинамический анализ системы Fe–C.....	425
12.2.3. Растворимость и активности азота в железе .....	431
12.2.4. Термодинамический анализ системы Fe–N .....	435
12.2.5. Растворимость и активности кислорода в железе.....	438
12.2.6. Термодинамический анализ системы Fe–O .....	449
<b>Глава 13. Термодинамика процессов взаимодействия углерода     и кислорода в железе.....</b>	<b>458</b>
13.1. Экспериментальные исследования системы Fe–C–O ...	458
13.2. Термодинамический анализ системы Fe–C–O .....	461
<b>Глава 14. Термодинамика процессов восстановления оксидов     железа углеродом и в углеродсодержащих газовых     смесях .....</b>	<b>477</b>
Библиографический список к главам 11–14 .....	496
<b>Приложения .....</b>	<b>500</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящей монографии излагается теория термодинамического анализа высокотемпературных фазовых равновесий в многокомпонентных гетерогенных металлургических системах. Весьма разнообразная информация о подобного рода равновесиях в основном связана с анализом частных равновесий. Зачастую такой подход приводил к противоречивым результатам. Предлагаемый последовательный термодинамический анализ позволяет увязать составы жидкого и твердого металла и сопряженных с ними неметаллических конденсированных и газовых фаз. Результаты анализа оформляются в виде особых диаграмм состояния. Основному материалу монографии предпосланы главы, в которых излагаются традиционные для теории металлургических процессов термодинамика газовых смесей, анализ взаимодействия их с углеродом, термодинамика диссоциации карбонатов и оксидов.

Особое внимание уделено технике применения различных теоретических представлений в практическом анализе металлургических систем. Подробно рассмотрены теории идеальных ионных растворов, субрегулярных и квазирегулярных ионных и молекулярных растворов. Изложен метод параметров взаимодействия Вагнера для металлургических расплавов с учетом параметров взаимодействия 1-го и 2-го порядков, показаны концентрационные пределы применимости приближений 1-го и 2-го порядка.

Значительное место в монографии уделено анализу процессов взаимодействия между компонентами жидкого металла. Это связано с тем, что, несмотря на стандартизацию условий плавки, на совершенствование технологий производства, рафинирования и легирования сталей, по-прежнему в получении качественного металла и увеличении выхода годного, ключевую позицию занимает проблема оптимизации фазового состава, морфологии и нужного распределения неметаллических включений как в стали, так и в специальных сплавах. Поскольку при массовом производстве невозможно получить металл без неметаллических включений, в настоящее время, на первое место выдвинулась проблема сознательного управления составом и формой образующихся включений. В научной литературе накоплен огромный экспериментальный материал по параметрам процессов взаимодействия растворенных в жидком железе углерода, кислорода, азота и серы с такими металлическими составляющими сплавов, как

марганец, кремний, хром, ванадий, вольфрам, титан, алюминий, кальций, магний, редкоземельные элементы. Однако, обычно анализируются взаимодействия двух, трех – примесных элементов в железе и оценивается влияние одного, двух компонентов на растворимость, скажем, кислорода, азота или серы в железе. Производственные данные обычно представлены коэффициентом распределения какого-либо элемента между металлом и шлаком без привязки к их составам.

В монографии на основании современных теорий оксидных и металлических расплавов изложен новый подход к термодинамическому анализу сложной совокупности гетерогенных реакций, протекающих при раскислении и легировании стали. Суть такого анализа состоит в следующем. На основании информации о константах равновесия реакций взаимодействия примесных элементов с растворенным в железе кислородом и о диаграммах состояния оксидных систем рассчитываются координаты поверхности растворимости компонентов (ПРKM) в жидком металле. Эти координаты зависят от температуры и определяют не только возможные составы получающегося при раскислении металла, но и природу и состав образующихся неметаллических включений. По координатам ПРKM можно рассчитать рациональный расход легирующих и раскисляющих компонентов, рациональный состав лигатур для раскисления. Кроме того, расчеты ПРKM позволяют перейти от общего анализа фазовых равновесий в готовом металле к частным процессам, протекающим на определенных стадиях производства металла. В монографии изложены методы термодинамического анализа образования неметаллических фаз в кристаллизующемся металле.

В отечественной литературе практически не рассматриваются возможности полиномиального представления концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов и твердых металлических растворов.

В данной монографии изложена методика представления термодинамических свойств растворов степенными рядами Редлиха–Кистера для важнейших металлургических растворов. Рассмотрена подрешеточная модель Хиллберта жидких фаз, стехиометрических соединений и растворов внедрения и замещения. Использование степенных рядов и подрешеточной модели позволяет, например, при минимальном использовании экспериментальных данных рассчитать диаграммы состояния Fe–Cr, Fe–Ti, описать растворимость углерода, азота и кислорода в железе, определить активности углерода, кисло-



рода и азота в жидком железе и различных модификациях твердого железа и представить их зависимость от состава и температуры. При этом авторы предлагают учитывать сложную температурную зависимость теплоемкости железа с учетом эффекта ферромагнетизма. В заключительных главах монографии подробно рассмотрены политермические диаграммы для условий восстановления оксидов железа в газовых смесях  $\text{CO}-\text{CO}_2$  и твердым углеродом.

Изложенные методы анализа гетерогенных металлургических процессов с участием жидкой металлической фазы, кристаллизующейся металлической фазы, а также полиморфных фаз твердого металла практически не освещены в монографической литературе и встречаются только в оригинальных статьях. В монографии приведено много параметров, необходимых для расчетов с использованием описанных феноменологических термодинамических и статистических теорий. Приведено также достаточное количество примеров, иллюстрирующих результаты конкретных расчетов.

Монография может быть полезной для научных и инженерно-технических работников, аспирантов, магистров техники и технологии по направлению «Металлургия».

Авторы пособия выражают благодарность инженерам Макровец Л.А. и Гераскиной Е.В. за подготовку макета монографии.

## INTRODUCTION

The book centers on the theory of thermodynamic analysis of high-temperature phase equilibria in multicomponent heterogeneous metallurgical systems. The information available on the subject basically concerns the analysis of individual equilibria, which has often led to discrepancies. The consistent thermodynamic analysis adopted in this book makes it possible to coordinate the composition of liquid and solid metal with the conjugate nonmetallic condensed and gas phases. The results of the analysis are presented in the form of special state diagrams.

The book opens with the chapters devoted to the traditional theory of metallurgical processes such as gas mixture thermodynamics, the analysis of gas mixture interaction with carbon, carbonate and oxide dissociation thermodynamics, which precede the main body of the book.

The special attention is given to mechanisms of application of different theoretical models in practical analysis of metallurgical systems. The book also contains a detailed study of the theory of perfect ionic solutions, subregular and quasiregular ionic and molecular solutions as well as the method of Wagner interaction parameter for metal liquids based on the interaction parameter of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> orders and concentration limits of approximation applicability of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> orders.

The book is also devoted to the analysis of interaction processes between liquid metal components. This is connected with the fact that in spite of standardization of melting conditions, improving of production technology, refining and alloying of steel the problem of optimization of phase composition, morphology and necessary distribution of nonmetallic inclusions in steel as well as in special alloys is still very vital as to obtaining quality metal and recovery increasing. It is impossible to produce metal without nonmetallic inclusions in the process of quantity manufacturing therefore the major problem of nowadays is a conscious management of composition and form of resulting inclusions. Scientific literature has cumulated large experimental material on parameters of interaction processes of carbon, oxygen, nitrogen and sulphur dissolved in liquid iron with such metal components of alloy as manganese, silicon, chromium, vanadium, wolfram, titanium, aluminium, calcium, magnesium and rare-earth elements. However the analysis of the interaction of two or three impurity elements in iron is usually made and the evaluation of the impact of one or two components on solubility of oxygen, nitrogen or sulphur in iron is given. Production data are generally represented by the distribution

coefficient of some element between metal and slag without tie to their compositions.

On the basis of modern theories of oxide and metal liquids the study guide demonstrates a new approach to thermodynamic analysis of complex combination of heterogeneous reactions proceeding when deoxidizing and steel alloying. The core of such analysis consists of the following. Basing on the information about equilibrium constant of interaction reactions of impurity elements with oxygen dissolved in iron and about state diagram of oxide systems, coordinates of components solubility surface (SSMC – surface of solubility of liquid metal components) in liquid metal are calculated. These coordinates depend on temperature and define not only possible compounds of metal resulting from deoxidation but also the properties and composition of nonmetallic inclusions. Coordinates of SSMC help to calculate rational consumption of alloying and deoxidizing components, rational composition of alloys for deoxidation. Besides, the calculations of SSMC allow to pass from global analysis of phase equilibrium in finished metal to particular processes taking place at given stages of metal production. The book shows thermodynamic analysis methods of formation of nonmetallic phases in crystallized metal.

The books do not study the opportunities of polynomial representation of concentration dependence of thermodynamic properties of liquids and solid metal solutions. The book offers the presentation methods of thermodynamic properties of solutions by Redlich – Kister power series for the most important metallurgic solutions. It also shows Hillert's undersize model of liquid phase, stoichiometric combinations, interstitial solutions and substitutional solutions. The application of power series and undersize model helps, for example, to calculate state diagrams Fe – Cr, Fe – Ti, to describe solubility of carbon, nitrogen and oxygen in iron, to define the activity level of carbon, oxygen and nitrogen in liquid iron and various modifications of solid iron and to represent their dependence on composition and temperature using experimental data as less as possible. The authors propose to take into account complex temperature dependence of iron heating capacity considering the effect of ferromagnetism. The ending of the book describes polythermal diagrams for reduction conditions of iron oxides in gas mixture CO – CO<sub>2</sub> and solid carbon.

The methods of analysis of heterogeneous metallurgic processes with liquid metal phase, crystallized metal phase, polymorphous phase of solid metal that are stated in this book are not actually covered in any books except for genuine articles. The book includes a lot of parameters necessary for calculations when applying phenomenological thermodynamic

and statistical theories described in it. There is a sufficient amount of examples showing the results of particular calculations.

The book may be of interest to researchers and engineers, post-graduate students and masters of engineering and technology specializing in metallurgy.

The authors express gratitude to the engineers Makrovets L.A. and Geraskina E.V. for the preparation of the book layout.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

(по мере первого появления в тексте)

$V$  – объем

$P, p_i$  – общее давление газовой фазы, парциальное давление  $i$ -го компонента газовой фазы

$n_i, m_i, M_i$  – число молей, масса, молярная масса компонента системы

$T$  – температура

$T_m^\circ, T_v^\circ, T_s^\circ, T_{tr}^\circ$  – нормальные температуры плавления, испарения, сублимации и полиморфного превращения веществ

$T_{н.д.}, T_{х.к.}$  – температуры начала диссоциации и химического кипения разлагающегося вещества

$R$  – универсальная физическая (газовая) постоянная

$x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента

$[i], [i, \%), [i], \%$  – массовый процент компонента металлического расплава

$(i), (i, \%), (i), \%$  – массовый процент компонента шлакового расплава

$v_i$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го участника химической реакции

$g \equiv U, H, S, F, G$  – термодинамические функции (потенциалы) – внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса

$C_p, C_v$  – теплоемкости системы при постоянных давлении и объеме

$c_p(i), c_v(i)$  – молярные теплоемкости  $i$ -го вещества

$\Delta_x$  – изменение свойства, параметра системы  $g$  в результате протекания процесса  $x$ :

$x = r$  – химическая реакция (reaction)

$x = f$  – реакция образования вещества из элементов (formation)

$x = v$  – испарение (vapour)

$x = m$  – плавление (melting)

$x = s$  – сублимация, возгонка (sublimation)

$x = tr$  – полиморфное превращение (transformation)

$\mu_i$  – химический потенциал компонента  
 $\xi$  – химическая переменная, координата реакции  
 $\alpha$  – степень диссоциации  
 $K, K_p, K_c$  – константы равновесия химической реакции  
 $\pi_0$  – кислородный потенциал фазы  
 $f$  или  $s$  – число степеней свободы равновесной системы  
 $k$  или  $\kappa$  – число термодинамически независимых компонентов системы  
 $n$  или  $\phi$  – число фаз в системе  
 $\bar{g}_i$  – парциальное молярное свойство компонента  
 $\Delta\bar{g}_i = \bar{g}_i - g_i^\circ$  – относительное парциальное молярное свойство  
 $\mu_i, \mu_i^{\text{ст}}$  – химический потенциал компонента в растворе и в стандартном состоянии  
 $a_i^R, a_i^H, a_i^{\%}$  – термодинамические активности компонента раствора  
 $\gamma_i^R, \gamma_i^H, f_i$  – коэффициенты активности  
 $\varepsilon_{ij}$  – энергия взаимодействия частиц, образующих пару в кристаллической решетке твердого раствора или в квазирешетке жидкого металлического раствора  
 $z$  – координационное число решетки  
 $X$  – конфигурационный параметр раствора  
 $Q_{ij}, \alpha_{ij}$  – энергия взаимообмена  
 $\varepsilon_i^j, \rho_i^j, \rho_i^{jk}$  – атомные параметры взаимодействия Вагнера  
 $e_i^j, r_i^j, r_i^{jk}$  – массовые параметры взаимодействия Вагнера  
 $n_{ij}$  – число молей ионного соединения в шлаковом расплаве  
 $x_i$  и  $y_i$  – катионная и анионная доли  
 $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BA}, \varepsilon_{BA}$  – энергии связи катионов  $A$  и  $B$  с анионом  $C$  в бинарном шлаковом расплаве  $AC - BC$   
 $Q_{ijkl}$  – энергетические параметры теории ионных расплавов  
 $z_i = z_i^{\text{D}} + z_i^{\text{N}}$  – расход компонента на раскисление и легирование  
 $y_1, y_2$  – масса металла и оксидной фазы после раскисления

Подрешеточная модель Хиллerta для растворов замещения и внедрения  $(A_{y_A}, B_{y_B})_a (C_{y_C}, D_{y_D}, V_{y_V})_c$  – условное обозначение четырехкомпонентного раствора

$A, B$  – компоненты, образующие решетку замещения растворителя

$y_A, y_B$  – молярные доли в подрешетке растворителя

$C, D$  – примесные элементы внедрения в подрешетке пустот

$V$  – вакансии – незанятые пустоты внедрения

$y_C, y_D, y_V$  – молярные доли в подрешетке внедрения

$r = c/a$  – число мест внедрения на один атом растворителя

$L^{(n)}$  ( $L_{A:C,V}^0, L_{A:C,V}^1, L_{A:C,V}^2$  и т.д.) – энергетические параметры подрешеточной модели Хиллerta

$A:V_r, A:C_r, A:D_r, B:V_r, B:C_r, B:D_r$  – гипотетические стехиометрические компоненты раствора

$c_i^\alpha, c_i^\beta$  – молярные теплоемкости металлов в ферромагнитном ( $\alpha$ ) и парамагнитном ( $\beta$ ) состояниях

$\tau = \frac{T}{T_c}$  – параметр, определяющий магнитный вклад в теплоем-

кость металла

$T_c$  – температура Кюри

## NOTATION CONVENTIONS

(as they appear in the text)

$V$  – volume

$P, p_i$  – total pressure of gas phase, partial pressure of  $i$  component of gas phase

$n_i, m_i, M_i$  – number of moles, mass, molar mass of system component

$T$  – temperature

$T_m^\circ, T_v^\circ, T_s^\circ, T_{tr}^\circ$  – normal temperature of melting, vaporation, sublimation and polymorphic transformation of substances

$T_{H.D}, T_{X.K}$  – temperatures at the beginning of dissociation and chemical boiling of dissolving substance

$R$  – universal physical (gas) constant

$x_i$  – molar fraction of  $i$  component

$[i], [i, \%), [i], \%$  – mass percent of metal melt component

$(i), (i, \%), (i), \%$  – mass percent of melted slag component

$v_i$  – stoichiometric coefficient of  $i$  participant of chemical reaction

$g \equiv U, H, S, F, G$  – thermodynamic functions (potentials) – internal energy, total heat, entropy, Helmholtz free energy, Gibbs free energy

$C_p, C_v$  – heat capacity of system at constant pressure and volume

$c_p(i), c_v(i)$  – molecular heat capacity of  $i$  substance

$\Delta_x$  – property and parameter change of system  $g$  as a result of process  $x$ :

$x = r$  – chemical reaction

$x = f$  – formation of substance from elements

$x = v$  – vapour

$x = m$  – melting

$x = s$  – sublimation

$x = tr$  – polymorphic transformation

$\mu_i$  – chemical potential of component

$\xi$  – chemical variable, reaction coordinate

$\alpha$  – degree of dissociation

$K, K_p, K_c$  – equilibrium constants of chemical reactions

$\pi_o$  – oxygen potential of phase



$f$  or  $c$  – number of degrees of freedom of equilibrium system  
 $k$  or  $\kappa$  – number of thermodynamically independent components of the system

$n$  or  $\phi$  – number of phases in the system

$\bar{g}_i$  – partial molar property of the component

$\Delta\bar{g}_i = \bar{g}_i - g_i^\circ$  – relative partial molar property

$\mu_i, \mu_i^{\text{cr}}$  – chemical potential of component in solution and in standard state

$a_i^R, a_i^H, a_i^{\%}$  – thermodynamic activities of solution component

$\gamma_i^R, \gamma_i^H, f_i$  – activity coefficients

$\varepsilon_{ij}$  – interaction energy of particles forming a pair in crystal lattice of solid solution or quasi lattice of liquid metal solution

$z$  – coordination number of lattice

$X$  – configurational parameter of solution

$Q_{ij}, \alpha_{ij}$  – exchange energy

$\varepsilon_i^j, \rho_i^j, \rho_i^{jk}$  – atomic Wagner's interaction parameters

$e_i^j, r_i^j, r_i^{jk}$  – mass Wagner's interaction parameters

$n_{ij}$  – number of moles of ionic compound in melted slag

$x_i$  и  $y_i$  – cationic and ionic fractions

$\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BA}, \varepsilon_{BA}$  – bonding energy of cations  $A$  and  $B$  with anion  $C$  in binary melted slag  $AC - BC$

$Q_{ijkl}$  – energetic parameters of the theory of ionic melts

$z_i = z_i^{\text{p}} + z_i^{\text{n}}$  – component consumption during deoxidation and alloying

$y_1, y_2$  – metal and oxide phase weight after deoxidation

*Hillert's undersize model for substitutional and interstitial solutions*

$(A_{y_A}, B_{y_B})_a (C_{y_C}, D_{y_D}, V_{y_V})_c$  – notation convention of four-component solution

$A, B$  – components forming lattice of solvent substitution

$y_A, y_B$  – molar fractions in subarray of solvent

$C, D$  – impurity elements of interstitial in subarray of voids

$V$  – vacancy – free voids of interstitial

$y_C, y_D, y_V$  – molar fractions in subarray of interstitial

$r = c/a$  – number of interstitials per one atom of solvent

$L^{(n)}$  ( $L_{AC,V}^{\circ}$ ,  $L_{AC,V}^1$ ,  $L_{AC,V}^2$ , ...) – energetic parameters of Hillert's subarray model

$A:V_r$ ,  $A:C_r$ ,  $A:D_r$ ,  $B:V_r$ ,  $B:C_r$ ,  $B:D_r$  – hypothetical stoichiometric components of solution

$c_i^{\alpha}$ ,  $c_i^{\beta}$  – molecular heat capacity of metals in ferromagnetic ( $\alpha$ ) and paramagnetic ( $\beta$ ) states

$\tau = \frac{T}{T_c}$  – parameter determining magnetic impact on heat capacity of

metal

$T_c$  – Curie temperature

**Раздел**



# **Гомогенные и гетерогенные химические равновесия**



**Глава 1. Контролируемые атмосферы  
на основе газовых смесей**

**Глава 2. Образование и диссоциация твердых  
и жидких химических соединений**



## ГЛАВА 1. КОНТРОЛИРУЕМЫЕ АТМОСФЕРЫ НА ОСНОВЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Многие металлургические процессы реализуются с участием газовой фазы. Газовая фаза может быть неподвижной или проточной, нейтральной, окислительной или восстановительной; иметь нормальное (мартеновская печь), повышенное (доменная печь), высокое (автоклав) или низкое (технический вакуум) давление. Компоненты газовой фазы либо вводятся в систему, либо образуются в ней. Характер взаимодействия газовой атмосферы с другими фазами (окисление-восстановление, сульфатизация, хлорирование, науглероживание-обезуглероживание, азотирование, дегазация и др.) определяется ее составом и температурой. Несмотря на большое разнообразие газовых атмосфер в металлургических агрегатах, перечень основных компонентов достаточно ограничен:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar (He, Kr, Xe) – элементарные и инертные газы;  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $SO_3$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$  – газообразные соединения.

Состав газовой атмосферы (равновесный состав) может быть определен на основе термодинамического анализа сравнительно небольшого числа химических реакций.

### 1.1. Основные соотношения термодинамики газовых реакций

Газ (одно из агрегатных состояний вещества) представляет собой совокупность слабо взаимодействующих частиц (молекул, атомов), находящихся в непрерывном хаотическом движении.

При давлениях, незначительно превышающих стандартное (нормальное) давление ( $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,013 \text{ бар} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ ), и значениях температур, отвечающих технологическим процессам в металлургии, газ считается идеальным, а его равновесное состояние описывается уравнением Клапейрона–Менделеева

$$PV = nRT, \quad (1.1)$$

где  $P$  – давление (Па, атм);  $V$  – объем ( $m^3$ , л);  $n$  – количество газа, моль;

$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – универсальная газовая (физическая) постоянная;  $T$  – температура, К.

Если в объеме  $V$  содержится  $k$  компонентов, каждый из которых является идеальным газом, то для любого из них можно записать уравнение состояния

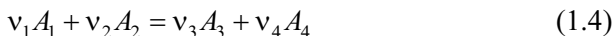
$$p_i V = n_i R T, \quad (1.2)$$

где  $p_i$  – парциальное давление;  $n_i$  – количество  $i$ -го компонента (моль) в газовой смеси. Для газовой смеси справедлив закон Дальтона:

$$p_i = P x_i, \quad \sum_{i=1}^k p_i = P, \quad (1.3)$$

где  $x_i$  – мольная (молярная) доля  $i$ -го компонента.

Для какой-либо реакции



с участием веществ, которые являются газообразными при любой температуре от 298 К до  $T$ , изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при стандартных (нормальном) давлении и температуре  $T$  можно рассчитать по уравнениям

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT; \quad (1.5)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT; \quad (1.6)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ. \quad (1.7)$$

Стандартное изменение энтальпии (стандартный тепловой эффект) в результате протекания реакции, стандартное изменение энтропии и изменение теплоемкости системы определяются алгебраическими суммами:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ(i), \quad \Delta_r S_{298}^\circ = \sum_i \nu_i S_{298}^\circ(i), \quad \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i c_p^\circ(i). \quad (1.8)$$

Здесь  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении химической реакции, которые по определению являются величинами отрицательными для исходных веществ и положительными – для продуктов реакции. Численные значения стехиометрических коэффициентов определяются количеством веществ (в молях), расходующихся или получающихся в результате химической реакции.

Значения мольной стандартной энтальпии образования  $i$ -го участника химической реакции  $\Delta_f H_{298}^\circ(i)$ , мольной стандартной энтропии  $S_{298}^\circ(i)$  и мольной теплоемкости  $c_p^\circ(i)$  приводятся в справочниках. Температурная зависимость  $\Delta_r G_T^\circ$ , кроме того, может быть задана уравнением Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta_r G_T^\circ = -T \int \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} dT + JT, \quad (1.9)$$

где  $J$  – постоянная интегрирования.

**Примечание.** Для химических реакций при температуре  $T$  между веществами, агрегатные и полиморфные состояния которых при этой температуре отличаются от агрегатных и полиморфных состояний при стандартной температуре 298 К, следует при вычислении  $\Delta_r H_T^\circ$  учитывать теплоты фазовых переходов  $\Delta_r H_T^\circ$ ,  $\Delta_m H_T^\circ$ ,  $\Delta_v H_T^\circ$  и  $\Delta_s H_T^\circ$ , а при вычислении  $\Delta_r S_T^\circ$  – изменение энтропии при фазовых превращениях.

Химическая активность компонента газовой смеси определяется химическим потенциалом (парциальной молярной энергией Гиббса)

$$\mu_i = \bar{G}_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \quad (1.10)$$

где  $\mu_i^\circ = \bar{G}_i^\circ$  – стандартный химический потенциал (молярная энергия

Гиббса чистого газа при температуре  $T$  и давлении  $p_i = 1$  атм).

Изменение энергии Гиббса при бесконечно малом изменении количества веществ, участвующих в химической реакции, определяется соотношением

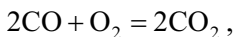
$$(dG)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i = \sum (\mu_i \nu_i) d\xi, \quad (1.11)$$

где  $\xi$  – химическая переменная (координата реакции или степень протекания реакции).

Координата реакции используется для расчета результатов протекания конкретных химических процессов и определяется соотношениями

$$\xi = \frac{m_i - m_i^\circ}{\nu_i M_i} = \frac{n_i - n_i^\circ}{\nu_i},$$

где  $m_i^\circ$  и  $n_i^\circ$  – начальные (время  $t = 0$ ) массы и числа молей веществ;  $m_i$  и  $n_i$  – массы и числа молей веществ на какой-то конкретной стадии процесса (момент времени  $t$ ) или после завершения процесса (частный случай). Например, процесс сжигания монооксида углерода описывается реакцией



которая характеризуется очень большой константой равновесия, т.е. протекает практически «до конца» – полного расходования реагента, взятого в количестве, меньшем стехиометрически необходимого. Если сжигается 1 м<sup>3</sup> монооксида ( $n_{\text{CO}}^\circ = 1000/22,4 = 44,64$  моль), то максимальная координата реакции

$$\xi_{\max} = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{KOH}} - n_{\text{CO}}^\circ}{\nu_{\text{CO}}} \cong \frac{0 - 44,64}{-2} = 22,32.$$

Координата реакции изменяется от нуля до  $\xi_{\max}$ , т.е. является функцией времени  $\xi = \xi(t)$ , а производной ее по времени можно определять скорость химической реакции  $\nu = \frac{d\xi}{dt}$ .

Из условия минимума энергии Гиббса при изобарно-изотермическом протекании реакции  $(dG)_{P,T} \leq 0$  следует

$$\sum \mu_i \nu_i \leq 0. \quad (1.12)$$

В последних соотношениях знак меньше ( $<$ ) определяет уменьшение энергии Гиббса  $G$  системы при самопроизвольном протекании реакции (1.4) слева направо, а знак равенства ( $=$ ) отвечает равновесному состоянию.

При установлении химического равновесия подстановка уравнения (1.10) в соотношение (1.12) приводит к закону действующих масс для газовой реакции (1.4):

$$K_p = \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \mu_i^\circ}{RT}\right) = \frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} = \prod_i (p_i)^{\nu_i}. \quad (1.13)$$



Если при смешении парциальные давления каждого реагента равны нормальному (все вещества перед началом реакции находятся в своих стандартных состояниях при  $p_i = 1$  атм), то уравнение (1.13) запишется в виде

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ = -RT \ln K_p. \quad (1.14)$$

При этом численное значение константы равновесия  $K_p$  здесь определено по формуле (1.13) при выражении равновесных давлений в атмосферах. Если при вычислении  $K_p^*$  давления выражены не в атмосферах, то численное значение  $\Delta_r G_T^\circ$  определяется следующим образом:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p = (\sum v_i) RT \ln p_{\text{ст}}^* - RT \ln K_p^*, \quad (1.15)$$

где  $p_{\text{ст}}^*$  – стандартное давление в единицах определения  $K_p^*$ .

Уравнение (1.14) определяет *нормальное* (или *стандартное*) сродство химической реакции и может быть представлено также в виде

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ. \quad (1.16)$$

Если в начальный момент времени парциальные давления компонентов имеют произвольные значения  $p'_1, p'_2, p'_3$  и  $p'_4$  (т.е. отличаются и от стандартного, и от равновесных), то изменение энергии Гиббса для химической реакции составит (при условии, что  $p'_i$  выражены в атмосферах)

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i (p'_i)^{v_i} = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \prod_i (p'_i)^{v_i}. \quad (1.17)$$

По алгебраическому знаку этой величины определяется направление протекания реакции ( $\Delta_r G_T < 0$  – реакция протекает слева направо). Абсолютное значение этой величины определяет «удаленность» системы от равновесного состояния. Соотношение (1.17) называется *уравнением изотермы химической реакции*.

Общие принципы термодинамического описания равновесного состояния любой системы устанавливаются *правилом фаз Гиббса*

$$f = k + 2 - n \text{ или } c = k + 2 - \phi ,$$

где  $k$  ,  $k$  – число термодинамически независимых компонентов системы;  
 $n$ ,  $\phi$  – число фаз в системе;  $f$ ,  $c$  – число степеней свободы системы.

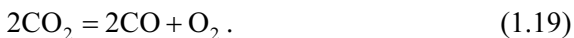
Понятие числа степеней свободы можно интерпретировать двояко. Во-первых, число степеней свободы определяет количество параметров системы, которые можно произвольно изменять (в определенных пределах), не нарушая фазового равновесия, т.е. природу и число фаз в системе. Выбор таких параметров произволен, они являются независимыми переменными, а все другие возможные термодинамические параметры системы являются функциями этих независимых переменных. Другое толкование числа степеней свободы состоит в том, что оно определяет число независимых уравнений, которые необходимо решить для полного количественного описания термодинамического равновесия системы.

Таким образом, для термодинамического описания системы необходимо:

- определить возможные физико-химические процессы в системе и оценить их тепловые эффекты;
- выполнить анализ равновесного состояния системы с позиций правила фаз Гиббса;
- рассчитать равновесные параметры состояния системы;
- оценить характер возможных процессов в системе и их направление при внешнем воздействии на систему (изменение температуры, давления, введение в систему каких-либо компонентов и др.).

## **1.2. Термическая диссоциация газов. Газовые реакции горения. Окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы**

В газовой фазе металлургических агрегатов в тех или иных количествах всегда присутствуют водяной пар и диоксид углерода, которые при повышенных температурах диссоциируют по реакциям



Газовые смеси  $\{\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2\}$  и  $\{\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2\}$  получаются и при сжигании  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  и используются для создания газовой атмосферы с содержанием кислорода, обеспечивающим необходимый окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы. Для расчета равновесного

состава газа при диссоциации необходимо знать численное значение константы равновесия  $K_p$ , либо стандартное изменение энергии реакции в зависимости от температуры.

Для примера найдем температурную зависимость  $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$  реакции (1.18) с использованием справочных данных, представленных в табл. 1.1. Зависимость величин  $\Delta_r H_T^\circ$ ,  $\Delta_r S_T^\circ$  и  $\Delta_r G_T^\circ$  от температуры вычислим с использованием уравнений (1.5)–(1.8):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT = \\ &= 475\,226 + 26,02T - 5,755 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{3,43 \cdot 10^5}{T}, \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^\circ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT = \\ &= -58,1 + 26,02 \ln T - 11,51 \cdot 10^{-3} T + \frac{1,715 \cdot 10^5}{T^2}, \frac{\text{Дж}}{\text{К}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ = 475\,226 + 84,12T - 26,02T \ln T + \\ &+ 5,755 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{1,715 \cdot 10^5}{T}, \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Таблица 1.1

**Термодинамические характеристики реакции  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$   
с использованием справочных данных**

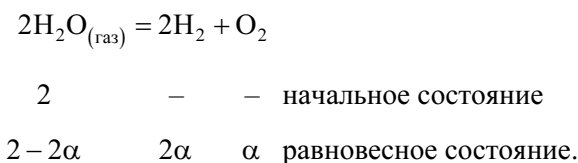
Thermodynamic characteristics of the reaction  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Вещество	$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$c_p^\circ = a + bT + c'T^{-2}$ , Дж/моль·К		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	0	130,52	27,28	3,26	0,50
O <sub>2</sub>	0	205,04	31,46	3,39	-3,77
H <sub>2</sub> O	-241,81	188,72	30,00	10,71	0,33
$\Delta_r H_{298}^\circ$	483,62	–	–	–	–
$\Delta_r S_{298}^\circ$	–	88,64	–	–	–
$\Delta_r c_p^\circ$	–	–	26,02	-11,51	-3,43

По формуле (1.14) определим  $K_p = f(T)$ :

$$\lg K_{p(1.18)} = -\frac{24820}{T} + 3,130 \lg T - 0,301 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,090 \cdot 10^5}{T^2} - 4,394. \quad (1.20)$$

Количества веществ (моль) после частичного распада  $\text{H}_2\text{O}$  в состоянии равновесия (в расчете на исходное число молей паров воды, равное двум) определим через степень диссоциации  $\alpha$ , равную отношению числа продиссоциированных молекул к первоначально взятому количеству:



Тогда будем иметь

$$p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} P; \quad p_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} P; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha} P, \quad (1.21)$$

где  $\sum n_i = 2 + \alpha$  – суммарное количество газа (моль) в состоянии равновесия;  $P$  – общее давление газовой фазы.

Выражение для константы равновесия будет следующим:

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}. \quad (1.22)$$

Ошибочной является трактовка полученного уравнения как зависимости константы равновесия от давления и степени диссоциации. Константа равновесия  $K_p$  является функцией только температуры, см. уравнения (1.16), (1.20). Поэтому соотношение (1.22) следует понимать как зависимость степени диссоциации от температуры и давления:  $\alpha = f(T, P)$ . Результаты расчета степени диссоциации и состава газовой фазы при  $P = 1$  атм в зависимости от температуры представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

## Термодинамические характеристики реакций диссоциации водяного пара и диоксида углерода при общем давлении 1 атм

Thermodynamic characteristics for dissociation reactions of water vapour and carbon dioxide at the total pressure of 1 atm

T, К	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$				$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$			
	$K_{p(1.18)}$	$\alpha$	$\text{H}_2\text{O}$ , % объёмн.	$\pi_{\text{O}_2}$ , кДж	$K_{p(1.19)}$	$\alpha$	$\text{CO}_2$ , % объёмн.	$\pi_{\text{O}_2}$ , кДж
800	$2,56 \cdot 10^{-27}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$\approx 100$	-138,8	$1,49 \cdot 10^{-28}$	$6,67 \cdot 10^{-10}$	$\approx 100$	-145,1
900	$9,74 \cdot 10^{-24}$	$2,69 \cdot 10^{-8}$	99,99	-135,6	$1,91 \cdot 10^{-24}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$	$\approx 100$	-139,7
1000	$7,28 \cdot 10^{-21}$	$2,44 \cdot 10^{-7}$	99,99	-132,3	$3,69 \cdot 10^{-21}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	99,99	-134,2
<b>1089</b>	<b><math>1,08 \cdot 10^{-18}</math></b>	<b><math>1,31 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>99,99</b>	<b>-129,3</b>	<b><math>1,08 \cdot 10^{-18}</math></b>	<b><math>1,31 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>99,99</b>	<b>-129,3</b>
1100	$1,66 \cdot 10^{-18}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	99,99	-129,0	$1,79 \cdot 10^{-18}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	99,99	-128,8
1200	$1,55 \cdot 10^{-16}$	$6,77 \cdot 10^{-6}$	99,99	-125,6	$3,08 \cdot 10^{-16}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	99,99	-123,4
1300	$7,26 \cdot 10^{-15}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	99,99	-122,2	$2,39 \cdot 10^{-14}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$	99,99	-118,0
1400	$1,98 \cdot 10^{-13}$	$7,34 \cdot 10^{-5}$	99,98	-118,8	$9,90 \cdot 10^{-13}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	99,98	-112,6
1500	$3,49 \cdot 10^{-12}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	99,97	-115,4	$2,48 \cdot 10^{-11}$	$3,68 \cdot 10^{-4}$	99,95	-107,3
1600	$4,31 \cdot 10^{-11}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	99,93	-112,0	$4,15 \cdot 10^{-10}$	$9,39 \cdot 10^{-4}$	99,86	-102,0
1700	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$9,27 \cdot 10^{-4}$	99,86	-108,5	$4,95 \cdot 10^{-9}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	99,68	-96,76
1800	$2,88 \cdot 10^{-9}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	99,73	-105,0	$4,47 \cdot 10^{-8}$	$4,46 \cdot 10^{-3}$	99,33	-91,41
1900	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$	99,51	-101,6	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$8,57 \cdot 10^{-3}$	98,72	-86,21
2000	$8,36 \cdot 10^{-8}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	99,18	-98,11	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	97,71	-81,08
2100	$3,54 \cdot 10^{-7}$	$8,88 \cdot 10^{-3}$	98,67	-94,67	$9,15 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	96,15	-76,05
2200	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	97,96	-91,26	$3,88 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$	93,87	-71,16
2300	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$	96,97	-87,88	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$6,39 \cdot 10^{-2}$	90,71	-66,45
2400	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	95,67	-84,57	$4,81 \cdot 10^{-4}$	$9,39 \cdot 10^{-2}$	86,55	-61,96
2500	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	94,00	-81,33	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0,133	81,36	-57,75

Уравнения  $\lg K_p = f(T)$  для некоторых газовых реакций представлены в справочниках. Например, для другой важнейшей металлургической реакции диссоциации  $\text{CO}_2$  (1.19) эта зависимость имеет вид

$$\lg K_{p(1.19)} = -\frac{29\,791}{T} - 0,169 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,324 \cdot 10^5}{T^2} + 9,495. \quad (1.23)$$

В практических расчетах стандартное изменение энергии Гиббса обычно представляют в виде более простой, линейной зависимости от температуры:  $\Delta_r G_T^\circ = NT + M$ . Для реакций (1.18)–(1.19) эти зависимости имеют следующий вид:

$$\Delta_r G_{T(1.18)}^\circ = 492\,230 - 108,24T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (1.24)$$

$$\Delta_r G_{T(1.19)}^\circ = 565\,390 - 175,17T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2. \quad (1.25)$$

Как показывает сравнительный анализ, различия в численных значениях констант равновесия, рассчитанных по точным (1.20), (1.23) и упрощенным (1.24), (1.25) уравнениям, незначительны, а разница при расчете парциального давления кислорода не превышает ошибки эксперимента.

Упрощенная линейная зависимость стандартного изменения энергии Гиббса

$$\Delta_r G_T^\circ = NT + M \quad (1.26)$$

широко используется для характеристики не только газовых реакций. По существу такое уравнение получается, если пренебречь температурной зависимостью теплового эффекта (1.5) и изменения энтропии (1.6). При этом, как правило, указывается интервал температур, в котором такое линейное уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными, а тепловой эффект и изменение энтропии определяются для средней температуры и считаются постоянными. Таким образом, уравнение (1.26) можно записать в следующем виде:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{T_{\text{cp}}}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{T_{\text{cp}}}^\circ. \quad (1.27)$$

Из приведенного соотношения следует, что эффективность влияния температуры на  $\Delta_r G_T^\circ$  (а, следовательно, и на константу химического равновесия) определяется величиной изменения энтропии для реакции.

Концентрация кислорода и равновесное парциальное давление кислорода  $p_{\text{O}_2}$  являются самыми простыми количественными характеристиками окислительно-восстановительных свойств газовой фазы, под которыми понимают способность окислять или восстанавливать вещество, подвергаемое воздействию этой газовой фазы.

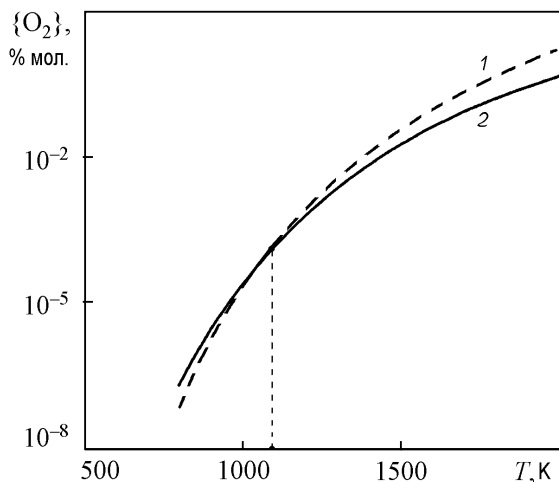
Равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях  $\{H_2O - H_2 - O_2\}$  и  $\{CO_2 - CO - O_2\}$  вычисляются по формуле (1.21). Более полную информацию об окислительной способности газовой фазы дает кислородный потенциал

$$\pi_{O_2} = RT \ln p_{O_2} = RT \ln \left[ \frac{\% \text{объемн. } O_2}{100} P \right],$$

являющийся интегральной характеристикой, включающей в себя температуру, общее давление газовой смеси и концентрацию кислорода.

На рис. 1.1 (см. также рис. 1.5) представлена температурная зависимость равновесной концентрации кислорода для реакций диссоциации чистых  $H_2O$  и  $CO_2$ . Концентрация кислорода рассчитывается по данным табл. 1.2 по формуле (1.21):

$$\% \text{ мол. } O_2 = x_{O_2} \cdot 100 = \frac{\alpha}{2 + \alpha} \cdot 100.$$



**Рис. 1.1. Зависимость равновесного содержания кислорода для реакций диссоциации чистых  $CO_2$  (1) и  $H_2O$  (2) от температуры при общем давлении 1 атм**

Fig. 1.1. Temperature dependence of the equilibrium oxygen content for dissociation reactions of pure  $CO_2$  (1) and  $H_2O$  (2) at the total pressure of 1 atm

Как видно из табл. 1.2 и рис. 1.1, при температуре 1089 К концентрации кислорода в газовых смесях, полученных при диссоциации паров воды  $\text{H}_2\text{O}$  и диоксида углерода  $\text{CO}_2$ , одинаковы (следовательно, будут одинаковы и равновесные парциальные давления кислорода в газовых смесях  $\{\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2\}$  и  $\{\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2\}$ ). Значит будут и одинаковы способности  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  окислять вещество. При температурах ниже 1089 К окислительная способность  $\text{H}_2\text{O}$  несколько выше, чем  $\text{CO}_2$ . При температурах выше 1089 К наоборот –  $\text{CO}_2$  более сильный окислитель нежели пары воды.

Приведенные в табл. 1.2 величины характеризуют составы и окислительные свойства газовых смесей  $\{\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2\}$  и  $\{\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2\}$ , полученных при диссоциации чистых  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Однако рассматриваемые газовые смеси могут быть получены и при сжигании водорода  $\text{H}_2$  и монооксида углерода  $\text{CO}$ :



В формулах термодинамических характеристик  $\Delta_r H_T^\circ$ ,  $\Delta_r S_T^\circ$ ,  $\Delta_r G_T^\circ$  и  $\lg K_p$  этих реакций, аналогичных вышеприведенным выражениям для реакций диссоциации, все знаки в правых частях поменяются на обратные. Поэтому при общем давлении 1 атм и стехиометрическом соотношении исходных веществ  $n_{\text{H}_2}^{\text{исх}}/n_{\text{O}_2}^{\text{исх}} = n_{\text{CO}}^{\text{исх}}/n_{\text{O}_2}^{\text{исх}} = 2/1$  составы получающихся при горении газовых смесей и их кислородные потенциалы будут такими же, что и приведенные в табл. 1.2. Однако они изменятся, если отношение исходных количеств (концентраций) будет отличающимся от стехиометрического. Рассчитаем, например, количественные характеристики равновесной газовой смеси, полученной при сжигании водорода при  $P = 1$  атм,  $T = 800$  К и при избытке кислорода по сравнению со стехиометрическим  $n_{\text{H}_2}^{\text{исх}}/n_{\text{O}_2}^{\text{исх}} = 3/2$ .

Константа равновесия реакции горения (1.28) при 800 К составит

$$K_{p(1.28)} = \frac{1}{K_{p(1.16)}} = \frac{1}{2,559 \cdot 10^{-27}} = 3,908 \cdot 10^{26}.$$

Очень большая величина константы равновесия свидетельствует о сильном смещении равновесия реакции горения вправо, другими



словами до практически полного расходования одного из исходных веществ, в нашем примере – водорода. Для упрощения расчетов обозначим  $x$  – число молей водорода, оставшихся в газовой смеси к моменту достижения равновесия ( $x = 1$ ). Тогда число молей кислорода в равновесной смеси

$$n_{\text{O}_2}^{\text{равн}} = 2 - \frac{3-x}{2} = \frac{4-3+x}{2} = \frac{1+x}{2} \approx 0,5 \text{ моль},$$

число молей водяного пара

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{равн}} = 3 - x \approx 3 \text{ моль}$$

и общее число молей газовой смеси

$$\sum_i n_i = x + \frac{1+x}{2} + 3 - x = 3,5 + \frac{x}{2} \approx 3,5.$$

Константа равновесия определится выражением

$$K_{p(1.28)} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}} \cong \frac{\left(\frac{3}{3,5} P\right)^2}{\left(\frac{x}{3,5} P\right)^2 \frac{0,5}{3,5} P} = \frac{63}{x^2 P}.$$

Следовательно,

$$x \approx \sqrt{\frac{63}{K_p \cdot P}} = \sqrt{\frac{63}{3,908 \cdot 10^{26}}} = 4,015 \cdot 10^{-13} \text{ моль}.$$

Тогда концентрации компонентов в равновесной газовой смеси будут:

$$\{\text{H}_2, \%\} = \frac{4,015 \cdot 10^{-13}}{3,5} \cdot 100 = 1,147 \cdot 10^{-11};$$

$$\{\text{O}_2, \%\} = \frac{0,5}{3,5} \cdot 100 = 14,29;$$

$$\{\text{H}_2\text{O}, \%\} = \frac{3}{3,5} \cdot 100 = 85,71.$$

Кислородный потенциал смеси вычислим по формуле

$$\pi_{\text{O}} = RT \ln p_{\text{O}_2} = 8,314 \cdot 800 \cdot \ln\left(\frac{14,29}{100} P\right) = -12\,941 \text{ Дж}.$$

Полученные характеристики газовой смеси существенно отличаются от величин, приведенных в табл. 1.2 для 800 К.

Существует другая возможность вычисления равновесного давления кислорода в простейших газовых смесях  $\{H_2O - H_2 - O_2\}$  и  $\{CO_2 - CO - O_2\}$  для разных температур и любых равновесных соотношений  $H_2O/H_2$  и  $CO_2/CO$  :

$$p_{O_2(H_2O-H_2-O_2)} = K_{p(1.18)} \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 p_{O_2}^{ct} = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ(1.18)}{RT}} \left( \frac{\% H_2O}{\% H_2} \right)^2 p_{O_2}^{ct} \quad (1.30)$$

или

$$p_{O_2(H_2O-H_2-O_2)} = \frac{1}{K_{p(1.28)}} \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 p_{O_2}^{ct} = e^{\frac{\Delta G_T^\circ(1.28)}{RT}} \left( \frac{\% H_2O}{\% H_2} \right)^2 p_{O_2}^{ct}; \quad (1.31)$$

$$p_{O_2(CO_2-CO-O_2)} = K_{p(1.19)} \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^2 p_{O_2}^{ct} = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ(1.19)}{RT}} \left( \frac{\% CO_2}{\% CO} \right)^2 p_{O_2}^{ct} \quad (1.32)$$

или

$$p_{O_2(CO_2-CO-O_2)} = \frac{1}{K_{p(1.29)}} \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^2 p_{O_2}^{ct} = e^{\frac{\Delta G_T^\circ(1.29)}{RT}} \left( \frac{\% CO_2}{\% CO} \right)^2 p_{O_2}^{ct}. \quad (1.33)$$

Для газов  $p_i^{ct} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$  Все формулы  $\Delta G_T^\circ$  даны для  $p_i^{ct} = 1 \text{ атм.}$  Формально это означает, что при определении  $K_p$  давления можно считать измеренными в атмосферах.

Как видно из уравнений (1.30)–(1.33) окислительные свойства  $H_2O$  и  $CO_2$  (точнее трехкомпонентных газовых смесей  $\{H_2O - H_2 - O_2\}$  и  $\{CO_2 - CO - O_2\}$ ) зависят от двух параметров – температуры и состава. Наиболее удачной интегральной характеристикой окислительных свойств газовой атмосферы, объединяющей оба эти параметра, является кислородный потенциал

$$\pi_O = RT \ln p_{O_2}. \quad (1.34)$$

Физический смысл этой величины достаточно прост. Из формулы для химического потенциала кислорода в газовой смеси

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{O}_2}$$

следует

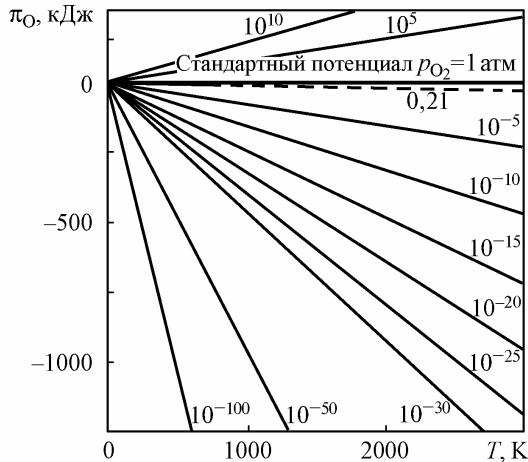
$$\pi_{\text{O}} = RT \ln p_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ}.$$

Поскольку  $\mu_{\text{O}_2}^{\circ}$  – химический потенциал чистого кислорода при стандартном давлении  $p_{\text{O}_2}^{\text{ст}} = 1$  атм, то кислородный потенциал  $\pi_{\text{O}}$  является количественной оценкой окислительного потенциала газовой фазы по сравнению с чистым кислородом с давлением 1 атм.

Для атмосферы чистого кислорода (или его смеси с инертным газом) имеем

$$\pi_{\text{O}(\text{O}_2)} = 8,314T \ln p_{\text{O}_2}, \text{ Дж.} \quad (1.35)$$

При любой температуре и стандартном давлении кислорода ( $p_{\text{O}_2} = 1$  атм) кислородный потенциал газовой фазы равен нулю. Во всех других случаях он определяется относительно этого стандартного состояния и при  $p_{\text{O}_2} < 1$  атм отрицателен, а при  $p_{\text{O}_2} > 1$  атм – положителен (рис. 1.2).



**Рис. 1.2. Зависимость кислородного потенциала смеси кислорода с инертным газом от температуры: цифры у прямых – парциальное давление кислорода в атмосферах**

Fig. 1.2. Temperature dependence of the oxygen potential of the oxygen mixture with inert gas: numbers at straight lines denote the partial pressure of oxygen in atm

**Пример 1.1.** Металлическое железо окисляется при высоких температурах в случае, если давление кислорода в газовой фазе превышает величину упругости диссоциации в атм монооксида железа  $p_{O_2}$  (FeO), зависящую от температуры по уравнению

$$\lg p_{O_2}(\text{FeO}) = -\frac{27\,632}{T} + 6,857.$$

Определить отношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в исходной смеси, чтобы образующаяся при температуре 1200 °С газовая смесь была бы безокислительной по отношению к железу.

Определяем максимально допустимое давление кислорода в газовой смеси, при котором железо не окисляется при температуре 1200 °С:

$$\begin{aligned} \lg p_{O_2} &= -\frac{27\,632}{1473} + 6,857 = -11,902; \\ p_{O_2} &\leq 1,253 \cdot 10^{-12} \text{ атм.} \end{aligned}$$

**Замечание.** Подробно об этом уравнении см. п. 2.3.

В исходной газовой смеси из CO и CO<sub>2</sub> при высокой температуре происходит диссоциация CO<sub>2</sub> по реакции (1.19). Для этой реакции

$$K_p = \left( \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right)^2 p_{O_2};$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{T(1.17)}^\circ}{RT} = -\frac{565\,390 - 175,17T}{8,314T} = -\frac{68\,005}{T} + 21,069;$$

$$\ln K_{p,1473} = -\frac{68\,005}{1473} + 21,069 = -25,098; \quad K_{p,1473} = 1,26 \cdot 10^{-11}.$$

Определяем равновесное отношение  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ , которое обеспечивает максимально допустимое давление кислорода

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\% \text{ CO}}{\% \text{ CO}_2} = \sqrt{\frac{K_p}{p_{O_2}}} \geq \sqrt{\frac{1,26 \cdot 10^{-11}}{1,253 \cdot 10^{-12}}} = 3,17.$$

Как видно из табл. 1.2 степень диссоциации CO<sub>2</sub> при 1200 °С весьма незначительна ( $\sim 10^{-4}$ ), следовательно отношение  $\left( \frac{\% \text{ CO}}{\% \text{ CO}_2} \right)$  в исходной смеси практически не будет отличаться от такового после нагревания ее до 1200 °С. Таким образом, для получения безокислительной по отношению к железу газовой смеси {CO – CO<sub>2</sub>} исходная смесь должна содержать не менее 77 % мол. CO и не более 23 % мол. CO<sub>2</sub>. Эти цифры получаются после решения системы двух уравнений:

$$\frac{\% \text{ CO}}{\% \text{ CO}_2} = 3,17,$$

$$\% \text{ CO} + \% \text{ CO}_2 = 100.$$

С учетом формул (1.30) и (1.32) можно написать для газовых смесей, содержащих  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ :

$$\pi_{\text{O}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)} = 2RT \ln \left( \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{H}_2} \right) - \Delta_r G_T^\circ(1.18), \text{ Дж}; \quad (1.36)$$

$$\pi_{\text{O}(\text{CO}_2/\text{CO})} = 2RT \ln \left( \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} \right) - \Delta_r G_T^\circ(1.19), \text{ Дж}. \quad (1.37)$$

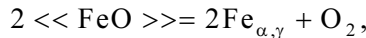
Из последних выражений получим с учетом уравнений (1.24)–(1.25) для стандартного изменения энергии Гиббса  $\Delta G_T^\circ$ , (Дж):

$$\pi_{\text{O}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)} = -492\,230 + \left[ 108,24 + 16,628 \ln \left( \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{H}_2} \right) \right] T; \quad (1.38)$$

$$\pi_{\text{O}(\text{CO}_2/\text{CO})} = -565\,390 + \left[ 175,17 + 16,628 \ln \left( \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} \right) \right] T. \quad (1.39)$$

Расчеты по уравнениям (1.36)–(1.39) не представляются сложными, тем не менее на практике часто используют номограммы, построенные по этим уравнениям (рис. 1.3 и 1.4) и наглядно представляющие влияние температуры и состава смеси на ее кислородный потенциал. На этих номограммах линия *ab* представляет кислородные потенциалы газовых смесей, полученных диссоциацией  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при общем давлении 1 атм (см. табл. 1.2). Заметим, что эти линии незначительно смещаются в сторону больших значений  $\pi_{\text{O}}$  при увеличении давления и наоборот. Смесей  $\{\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2\}$  и  $\{\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2\}$  с кислородным потенциалом, большим, чем определяемый линией *ab*, можно получить сжиганием  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  при избытке кислорода по сравнению со стехиометрическим.

На рис. 1.4 представлены линии *ef* и *ed*, характеризующие условия восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{FeO}$  и  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}$  и определяемые уравнениями (2.28) и (2.29). Например, кислородный потенциал газовой фазы, получающейся при диссоциации монооксида железа с образованием  $\text{Fe}_\alpha$  (850...1185 К) или  $\text{Fe}_\gamma$  (1185...1644 К)

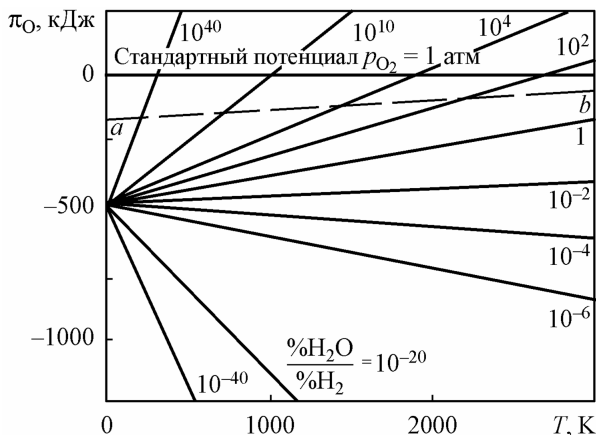


определяется уравнениями, см. реакции (2.24), (2.25) и пример 1.1:

$$\pi_{\text{O}}(\text{FeO} - \text{Fe}_{\alpha}) = RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{FeO} - \text{Fe}_{\alpha}) = -521\,828 + 125,17T, \text{ Дж},$$

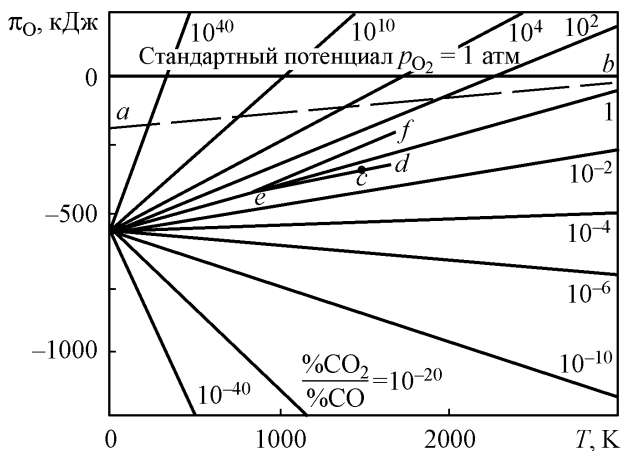
$$\begin{aligned} \pi_{\text{O}}(\text{FeO} - \text{Fe}_{\gamma}) &= RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{FeO} - \text{Fe}_{\gamma}) = \\ &= 8,314T \left[ 2,303 \left( -\frac{27\,632}{T} + 6,857 \right) \right] = -529\,080 + 131,29T, \text{ Дж}. \end{aligned}$$

График этих функций представлен на рис. 1.4 линией *ed*. Точка *c* на этой линии определяет максимальное отношение  $\frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} = \frac{23}{77} \approx 0,3$ , при котором газовая фаза  $\{\text{CO} - \text{CO}_2\}$  будет безокислительной для железа при 1200 °С (см. пример 1.1).



**Рис. 1.3. Кислородный потенциал газовой смеси  $\{\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2\}$  (номограмма уравнения 1.38): линия *ab* определяет кислородный потенциал реакции диссоциации паров воды при общем давлении 1 атм**

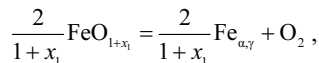
Fig. 1.3. Oxygen potential of the gas mixture  $\{\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2\}$  (the monogram of Eq. 1.38): the line *ab* denotes the oxygen potential for the dissociation reaction of water vapours at the total pressure of 1 atm



**Рис. 1.4.** Кислородный потенциал газовой смеси  $\{\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2\}$  (номограмма уравнения 1.39): линия  $ab$  определяет кислородный потенциал для реакции диссоциации  $\text{CO}_2$  при общем давлении 1 атм; линия  $ed$  – кислородный потенциал для условий восстановления  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}$ ; линия  $ef$  – кислородный потенциал для условий восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{FeO}$

Fig. 1.4. Oxygen potential of the gas mixture  $\{\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2\}$  (the nomogram of Eq. 1.39): the line  $ab$  denotes the oxygen potential for the dissociation reaction of  $\text{CO}_2$  at the total pressure of 1 atm; the line  $ed$ , the oxygen potential for the reduction conditions of  $\text{FeO}$  to  $\text{Fe}$ ; the line  $ef$ , the oxygen potential for the reduction conditions of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to  $\text{FeO}$

Строго говоря, написанное выше уравнение диссоциации монооксида железа неверно и это объясняется существованием только нестехиометрического монооксида (вюстита)  $\text{FeO}_{1+x}$ . Равновесное давление кислорода над вюститом зависит от его состава (индекса нестехиометрии) и температуры. Однако равновесное давление кислорода в трехфазной системе « $\text{Fe} - \text{FeO}_{1+x}$  – кислородсодержащая газовая фаза» зависит только от температуры. Для правильно записанного процесса диссоциации



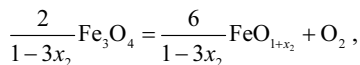
$$K_p = p_{\text{O}_2},$$

$$\Delta_r G_{T(\alpha)}^\circ = -RT \ln K_{p(\alpha)} = -RT \ln p_{\text{O}_2}(\alpha) = 521\,828 - 125,17T, \text{ Дж},$$

$$\Delta_r G_{T(\gamma)}^\circ = 529\,080 - 131,29T, \text{ Дж}.$$

Это найденные из опытов эмпирические уравнения, позволяющие количественно оценивать условия восстановления вюстита газообразным монооксидом углерода CO (см. линию *ed*, рис. 1.4).

Если оценивать условия восстановления магнетита до вюстита, следует воспользоваться справочными данными для процесса:

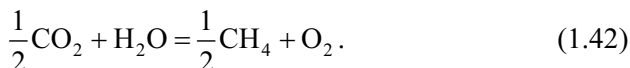
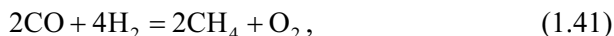
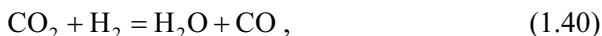


$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln p_{\text{O}_2} = 545\,323 - 77,27 \ln T + 368,39T, \quad T = 850 \dots 1700 \text{ К.}$$

Условия восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в газовой смеси  $\{\text{CO} - \text{CO}_2\}$  определяются линией *ef* (см. рис. 1.4).

### 1.3. Сложные газовые фазы

В реальных металлургических процессах газовые фазы, как правило, являются многокомпонентными и в них одновременно протекают несколько химических реакций. Если компонентами газовой фазы будут  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ , то кроме реакций диссоциации (1.18) и (1.19) в такой сложной газовой атмосфере возможно протекание и других химических реакций. Например,



В этом случае после установления равновесия при  $T = \text{const}$  давления всех компонентов примут значения, удовлетворяющие константам равновесия всех химических реакций, а кислородный потенциал такой сложной газовой смеси определяется любым из уравнений (1.36)–(1.39)

$$\pi_{\text{O}} = \pi_{\text{O}(\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2)} = \pi_{\text{O}(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2)}.$$

Реакция (1.40) в металлургии называется *реакцией водяного газа*, а смесь четырех газов  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{CO}$  называется водяным газом. Параметры равновесия этой реакции можно считать определяющими равновесные характеристики любых газовых атмосфер, получаемых при использовании природного газа в качестве топлива и увлажненного дутья в доменной печи.