

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Cr_2O_3 И MgCr_2O_4 С ГАЗООБРАЗНЫМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

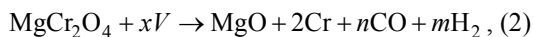
А.В. Сенин, Л.С. Куприянов

Рассчитаны термодинамические характеристики реакций и равновесные составы газовой фазы при восстановлении оксидов Cr_2O_3 и MgCr_2O_4 углерод- и водородсодержащими газообразными восстановителями CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C , H_2 , H , CO , C_3O_2 , C_2O . Установлено, что углерод- и водородсодержащие радикалы обладают повышенной восстановительной способностью по сравнению с молекулярными CO и H_2 .

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, газообразные восстановители, восстановление твердых оксидов, углеводородные радикалы.

Методика расчета восстановительной способности газообразных частиц изложена в работе [1]. В настоящей работе выполнена термодинамическая оценка восстановительной способности газообразных веществ H_2 , H , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C , CO , C_3O_2 , C_2O по отношению к оксиду хрома Cr_2O_3 и хромиту магния MgCr_2O_4 .

В качестве параметра для сравнения восстановительной способности газообразного вещества по отношению к оксидам металлов выбрано равновесное парциальное давление восстановителя в системе, когда оксид металла находится в равновесии со своим металлом. В многокомпонентной системе равновесие обычно описывается набором независимых уравнений химических реакций между всеми веществами, составляющими систему. В соответствии с фундаментальным принципом термодинамики, если система находится в равновесии, то равновесной будет и любая из реакций, описывающих взаимодействие между веществами в системе. На основании этого положения была выбрана единая схема записи уравнений реакций восстановления, например, для восстановления углеводородными частицами:



где V – обобщенный символ вещества-восстановителя; x , n и m – стехиометрические коэффициенты.

Следует помнить, что выбранный метод описания восстановления оксидов одним уравнением реакции не отражает в полной мере все разнообразие химических взаимодействий в системе. Однако цель работы – сравнить химическую активность газообразных восстановителей в идентичных условиях, поэтому однотипная форма записи уравнений реакций, в которой меняется только вещество-

восстановитель, на наш взгляд, подходит для поставленной цели.

Термодинамические характеристики реакций восстановления с участием неустойчивых частиц были определены в настоящей работе. Для получения согласованных между собой данных была использована первичная информация о термодинамических характеристиках индивидуальных веществ [2]. Энергию Гиббса индивидуальных веществ рассчитывали по формуле

$$G_T^\circ = -T \cdot \Phi_T^\circ = -T \left(S_T^\circ - \frac{I_T^\circ}{T} \right) = \\ = \left(H_T^\circ + \Delta_f H_{298}^\circ \right) - T \cdot S_T^\circ, \quad (3)$$

где T – температура; Φ_T° – приведенная энергия Гиббса; S_T° – изменение энтропии; I_T° – полная энтальпия вещества; H_T° – «физическая» составляющая энтальпии, изменение энтальпии при увеличении температуры и фазовых переходах; $\Delta_f H_{298}^\circ$ – «химическая» составляющая энтальпии, стандартная теплота образования. Затем, в соответствии с уравнением химической реакции восстановления, по разнице энергий Гиббса продуктов реакции и исходных веществ рассчитывали изменение энергии Гиббса для соответствующей реакции. Результаты расчетов для реакций образования сложных веществ приведены в таблице. Далее методом комбинирования уравнений химических реакций рассчитывали значения констант равновесия реакций восстановления оксидов конкретным газообразным восстановителем. Равновесные составы газовой фазы определяли на основе правила фаз Гиббса из совместного решения уравнений закона действующих масс и нор-

Краткие сообщения

мировки состава газовой фазы на общее давление 1 атм. Как показали расчеты, равновесное давление углеводородов практически не зависит от соотношения количеств CO и H₂ в газообразных продуктах, поэтому на иллюстрациях приведены результаты для одного из значений $p(\text{H}_2) = 0,6$ атм. Результаты расчетов приведены на рис. 1, 2 в виде температурной зависимости логарифма равновесного парциального давления (атм) восстановителя в системе, когда оксид металла находится в равновесии со своим металлом в соответствии со схемами (1) и (2) уравнений реакций восстановления.

Самыми слабыми восстановителями в изученных условиях являются молекулярный водород H₂ и монооксид углерода CO.

По мере уменьшения количества атомов водорода в молекуле углеводорода CH₄ → CH₃ → CH₂ → CH → C восстановительная способность газообразных частиц увеличивается. Самым сильным восстановителем является атомарный углерод, достаточно его следовых концентраций в газовой фазе на уровне 10⁻²⁰–10⁻¹⁵ атм, чтобы началось восстановление. Следует отметить, что именно атомарная форма углерода обеспечивает его высокую восстановительную способность по сравнению с атомами углерода, входящими в кристаллическую решетку твердого графита. Атомарный водород также обладает более высокой восстановительной способностью, чем молекулярный.

Производные от оксида углерода радикалы C₃O₂, C₂O также обладают повышенной восстано-

Термодинамические характеристики реакций образования веществ в интервале температур 298–2000 К

Реакция	$\Delta_f G_T^\circ$, Дж/моль
$2\text{Cr}_{(\text{ТВ})} + 3/2 \text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$	$-1130600 + 252,93T$
$\text{Mg}_{(\text{ТВ})} + 2 \text{Cr}_{(\text{ТВ})} + 2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{MgCr}_2\text{O}_{4(\text{ТВ})}$ (298–923 К)	$-1756860 + 370,63T$
$\text{Mg}_{(\text{ж})} + 2 \text{Cr}_{(\text{ТВ})} + 2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{MgCr}_2\text{O}_{4(\text{ТВ})}$ (923–1376 К)	$-1764840 + 379,27T$
$\text{Mg}_{(\text{газ})} + 2 \text{Cr}_{(\text{ТВ})} + 2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{MgCr}_2\text{O}_{4(\text{ТВ})}$ (1376–2000 К)	$-1885150 + 466,71T$
$\text{Mg}_{(\text{ТВ})} + 1/2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{MgO}_{(\text{ТВ})}$ (298–923 К)	$-600930 + 107,05T$
$\text{Mg}_{(\text{ж})} + 1/2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{MgO}_{(\text{ТВ})}$ (923–1376 К)	$-608900 + 115,60T$
$\text{Mg}_{(\text{газ})} + 1/2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{MgO}_{(\text{ТВ})}$ (1376–2000 К)	$-729220 + 204,28T$
$\text{C}_{(\text{гр})} + 2\text{H}_2 (\text{газ}) = \text{CH}_4 (\text{газ})$	$-86890 + 107,32T$
$\text{C}_{(\text{гр})} + 3/2 \text{H}_2 (\text{газ}) = \text{CH}_3 (\text{газ})$	$138840 + 22,79T$
$\text{C}_{(\text{гр})} + \text{H}_2 (\text{газ}) = \text{CH}_2 (\text{газ})$	$385160 - 48,87T$
$\text{C}_{(\text{гр})} + 1/2 \text{H}_2 (\text{газ}) = \text{CH} (\text{газ})$	$596380 - 111,1T$
$\text{C}_{(\text{гр})} = \text{C}_{(\text{газ})}$	$717705 - 157,34T$
$1/2 \text{H}_2 = \text{H}_{(\text{газ})}$	$223010 - 57,80T$
$\text{C}_{(\text{гр})} + 1/2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{CO} (\text{газ})$	$-112370 - 87,24T$
$\text{C}_{(\text{гр})} + \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{CO}_2 (\text{газ})$	$-394190 - 1,407T$
$2\text{C}_{(\text{гр})} + 1/2 \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{C}_2\text{O} (\text{газ})$	$291770 - 122,73T$
$3\text{C}_{(\text{гр})} + \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{C}_3\text{O}_2 (\text{газ})$	$-99455 - 52,75T$

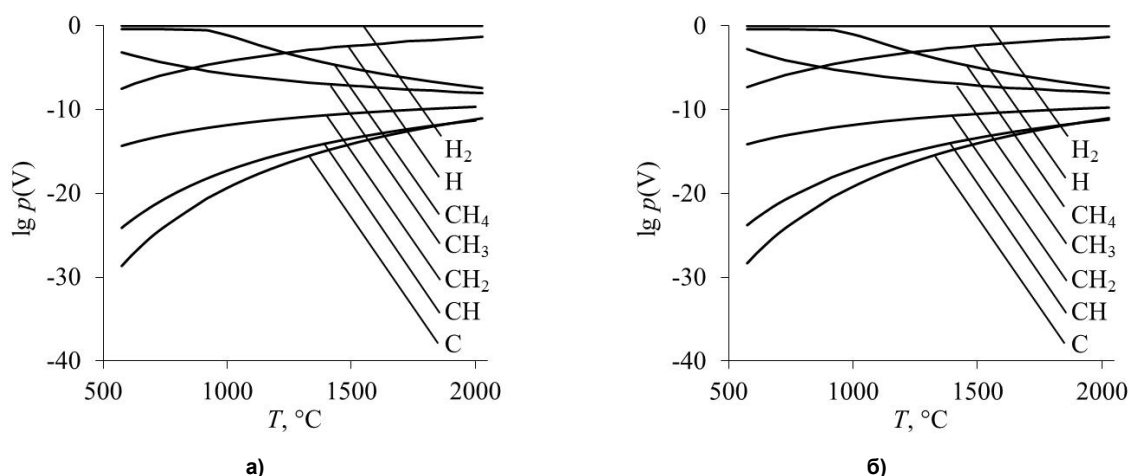


Рис. 1. Равновесные парциальные давления газообразных H₂, H, CH₄, CH₃, CH₂, CH, C при восстановлении оксидов: а – восстановление Cr₂O₃; б – восстановление MgCr₂O₄

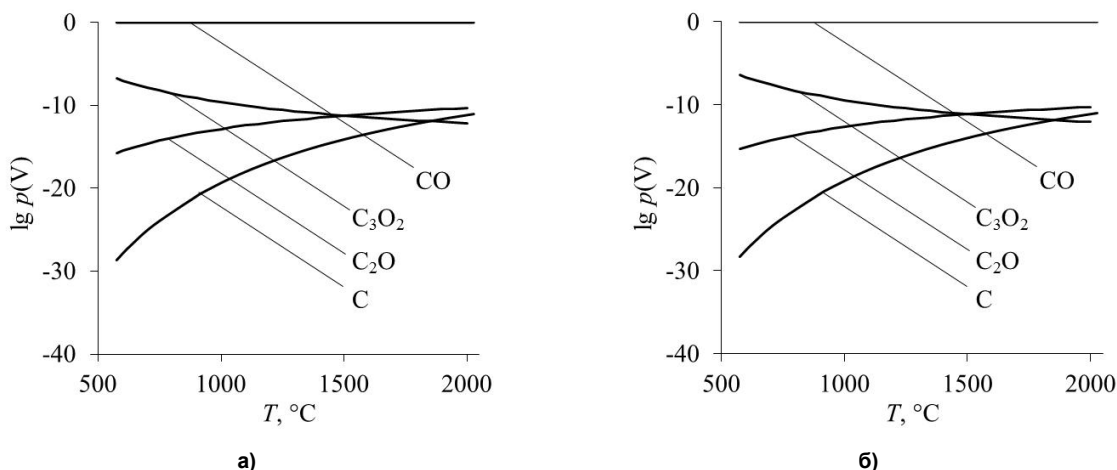


Рис. 2. Равновесные парциальные давления газообразных CO , C_3O_2 , C_2O , C при восстановлении оксидов: а – восстановление Cr_2O_3 ; б – восстановление MgCr_2O_4

вительной способностью – на уровне углеводородных радикалов.

Поскольку оксиды Cr_2O_3 и MgCr_2O_4 имеют близкие характеристики термодинамической прочности, то и равновесные парциальные давления газообразных восстановителей по отношению к этим оксидам также практически совпадают.

Таким образом, в настоящей работе с термодинамической точки зрения показана высокая восстановительная способность углеродсодержащих молекул и радикалов по отношению к термодинамически прочным хромсодержащим оксидам Cr_2O_3 и MgCr_2O_4 .

Сенин Анатолий Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679584. E-mail: avs_120260@mail.ru.

Куприянов Лев Сергеевич, аспирант кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679584. E-mail: kupriyanovl@mail.ru.

Литература

1. Сенин, А.В. Термодинамический анализ взаимодействия FeO и FeCr_2O_4 с газообразными углеродсодержащими восстановителями / А.В. Сенин // Вестник Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 1. – С.14–18.

2. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2013, vol. 13, no. 2, pp. 139–142

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE REACTIONS BETWEEN Cr_2O_3 , MgCr_2O_4 AND GASEOUS CARBON-CONTAINING REDUCING AGENTS

A.V. Senin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, avs_120260@mail.ru,

L.S. Kupriyanov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kupriyanovl@mail.ru

The thermodynamic characteristics of reactions and gas equilibrium composition were calculated for reduction process of Cr_2O_3 and MgCr_2O_4 oxides by carbon- and hydrogen-containing gaseous reducing agents. It is found that the carbon- and hydrogen-containing radicals are showing increased reducing ability compared to molecular CO and H_2 .

Keywords: thermodynamic modeling, gaseous reducing agents, solid state oxides reduction, hydrocarbon radicals.

References

1. Senin A.V. Thermodynamic Analysis of the Reactions Between FeO, FeCr₂O₄ and Gaseous Carbon-Containing Reducing Agents [Termodinamicheskiy analiz vzaimodeystviya FeO i FeCr₂O₄ s gazoobraznymi ugle-rodosoderzhashchimi vosstanovitel'yami]. *Bulletin of the South Ural State University. Series "Metallurgy"*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 14–18.
2. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inykh N.I. *Temperaturnye zavisimosti privedennoy energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (al'ternativnyy bank dannykh ASTRA.OWN)* [The Temperature Dependence of the Gibbs Energy of Some Inorganic Substances (Alternative Database ASTRA.OWN)]. Ekaterinburg, UrO RAN, 1997. 230 p.

Поступила в редакцию 27 сентября 2013 г.