

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ТЕОРІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Лабораторний практикум

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за освітньою програмою «Комп'ютеризовані процеси лиття»
спеціальності G10 Металургія

Укладачі: Д. В. Іванченко, Ю.В. Костецький

Електронне мережеве навчальне видання

Київ
КПІ ім. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО
2026

Укладачі: *Іванченко Дмитро Вікторович*, к.т.н., асист. каф. ливарного виробництва, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, КПІ ім. Ігоря Сікорського
Костецький Юрій Віталійович, д.т.н., доцент каф. ливарного виробництва, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, КПІ ім. Ігоря Сікорського

Рецензент *Протоковілов Ігор Вікторович*, д.т.н., пров. н. с. відділу плазмово-шлакової металургії Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України

Відповідальний редактор *Лук'яненко Іван Віталійович*, к.т.н., доц. каф. ливарного виробництва, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, КПІ ім. Ігоря Сікорського

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 8 від 04.06.2026 р.)
за поданням вченої ради навчально-наукового інституту
матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона
(протокол № 06/26 від 20.05.2026 р.)*

Теорія металургійних процесів [Електронний ресурс] : лаб. практикум : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Комп'ютеризовані процеси лиття» спец. G10 Металургія / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Д. В. Іванченко. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026. – 49 с.

Навчальний посібник містить лабораторні роботи з освітнього компоненту «Теорія металургійних процесів», що спрямовані на опанування студентами основ термічного аналізу, дослідження рівноваги хімічних реакцій та фізичних властивостей металевих та оксидних розплавів.

Навчальний посібник призначений для здобувачів вищої освіти навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона, КПІ ім. Ігоря Сікорського та може бути рекомендовано для закладів вищої освіти України з викладання за спеціальністю G10 Металургія.

УДК 669.01/.09(075.8.034.2)

Реєстр. № НП 25/26-410. Обсяг 1,34 авт. арк.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
ЗАХОДИ БЕЗПЕКИ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ...	5
Лабораторна робота №1 РІВНОВАГА РЕАКЦІЙ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ	6
Лабораторна робота №2 ТЕРМОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТУ	12
Лабораторна робота № 3 КІНЕТИКА ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ ..	18
Лабораторна робота №4 ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	24
Лабораторна робота № 5 ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДНЮ У СТАЛІ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАГРІВУ	31
Лабораторна робота №6. РІВНОВАГА РЕАКЦІЇ ОКИСЛЮВАННЯ ЗАЛІЗА ДІОКСИДОМ ВУГЛЕЦЮ	36
Лабораторна робота №7 РІВНОВАГА РЕАКЦІЇ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ ВУГЛЕКИСЛИМ ГАЗОМ	42
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	49

ВСТУП

Метою даного навчального посібника – є допомога студентам при виконанні лабораторного практикуму з дисципліни «Теорія металургійних процесів»; ознайомити їх з основними методами проведення лабораторних дослідів та привити навички проведення експериментальних досліджень (в тому числі і при підвищених температурах) та обробки результатів.

Необхідно опанувати наступні методи експериментального дослідження металургійних процесів:

- термічний аналіз – вивчити процеси (явища), що протікають при нагріванні та охолодженні будь-якої речовини (яка використовується в якості вихідного або отриманої у вигляді продукту); визначити температурні інтервали проходження цих процесів, їх оборотність і значення прихованої теплоти перетворення);

- дослідження рівноваги хімічних реакцій з метою визначення констант рівноваги, значень термодинамічних функцій (перетворень ентальпії та ентропії системи в результаті протікання реакції), ступені повноти хімічної реакції, і відповідно, вихід кінцевих (цільових) продуктів реакції;

- вивчення кінетики хімічних реакцій з метою визначення їх динамічних характеристик (константа швидкості реакції, позірна енергія активації процесу);

- дослідження фізичних властивостей металевих та оксидних розплавів (в'язкість, температура плавлення, поверхневий натяг).

Методиці виконання кожної лабораторної роботи передують коротке викладення фізико-хімічних сутностей процесу; приведені математичні рівняння та формули; описи устаткувань, порядок проведення досліджень та вказівки по обробці отриманих експериментальних даних.

ЗАХОДИ БЕЗПЕКИ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

При проведенні лабораторних досліджень студенти повинні бути обережними, уважними та зібраними, дотримуватись наступних основних правил:

- приступати до виконання роботи, тільки ретельно вивчивши послідовність окремих операцій і отримавши дозвіл викладача;
- обережно поводитись з крихким устаткуванням (скляними, кварцовими та порцеляновими трубками, бюретками, термометрами та ін.);
- не торкатись до струмовідводів та до гарячих поверхонь устаткування;
- не залишати включену піч (установку) без нагляду;
- по закінченню дослідження відключити установку від електричної мережі, перекрити крани (вентилі) на трубопроводах, що з'єднують установку з газовим балоном;
- прибрати робоче місце.

Лабораторна робота №1. РІВНОВАГА РЕАКЦІЙ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ

Мета роботи: встановити кількісну залежність пружності дисоціації карбонату кальцію від температури у вигляді емпіричного рівняння та визначити зміну ентальпії та ентропії в ході реакції.

Теоретичні відомості

Розкладання карбонатів – дуже розповсюджений процес в металургії [1, 2]. Він має місце при виробництві офлюсованого агломерату, виплавці чавуну в доменній печі, при виготовленні сталі в різних агрегатах, при відпалі вапняку та ін.

Карбонат кальцію, який є основною частиною вапняку, крейди, мармуру дисоціює за реакцією:



Ця реакція ендотермічна, тобто протікає з поглинанням тепла.

В загальному випадку, коли CaO та CaCO_3 знаходяться в розчині, константа рівноваги реакції (1.1) має вигляд:

$$Kp(T) = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot \bar{P}_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}, \quad (1.2)$$

де a_{CaO} , a_{CaCO_3} – активності оксиду та карбонату, відповідно; $\bar{P}_{\text{CO}_2}$ – рівноважний парціальний тиск діоксиду вуглецю (пружність дисоціації карбонату).

При розкладанні чистого карбонату з отриманням чистого оксиду кальцію (активності CaCO_3 та CaO , кожна дорівнює одиниці) константа рівноваги реакції (1.1) виражається пружністю дисоціації карбонату:

$$Kp(T) = \bar{P}_{\text{CO}_2}. \quad (1.3)$$

Система, що розглядається складається із двох компонентів та трьох фаз (двох конденсованих та однієї газової), у відповідності з правилом фаз, вона має один ступінь свободи (одноваріантна): $C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$. Це означає, що при постійності фазового складу системи величина пружності дисоціації карбонату залежить від температури:

$$\bar{P}_{\text{CO}_2} = f(T). \quad (1.4)$$

На основі експериментальних даних ця величина виражається наступним рівнянням:

$$\bar{P}_{\text{CO}_2} = -\frac{8920}{T} + 7,54. \quad (1.5)$$

Рівноважний стан системи визначається тиском CO_2 , який буде залежати тільки від температури. Кожній температурі відповідає певна величина тиску діоксиду вуглецю. Відношення між температурою та рівноважним тиском CO_2 не залежить від кількості відношення конденсованих речовин в системі.

З підвищенням температури міцність карбонату спадає, що виражається ростом пружності дисоціації (рис. 1.1) та знаходиться в повній відповідності з принципом Ле-Шательє. Розкладання карбонату має місце в умовах, що відповідають ділянці з правої сторони від кривої рівноваги, коли парціальний тиск CO_2 в атмосфері над карбонатом (P_{CO_2}) менше пружності дисоціації: $P_{\text{CO}_2} < \bar{P}_{\text{CO}_2}$. Дійсно, при цьому $\Delta G = 8,314T \lg \frac{P_{\text{CO}_2}}{\bar{P}_{\text{CO}_2}} < 0$, тобто спостерігається термодинамічна умова самовільності процесу.

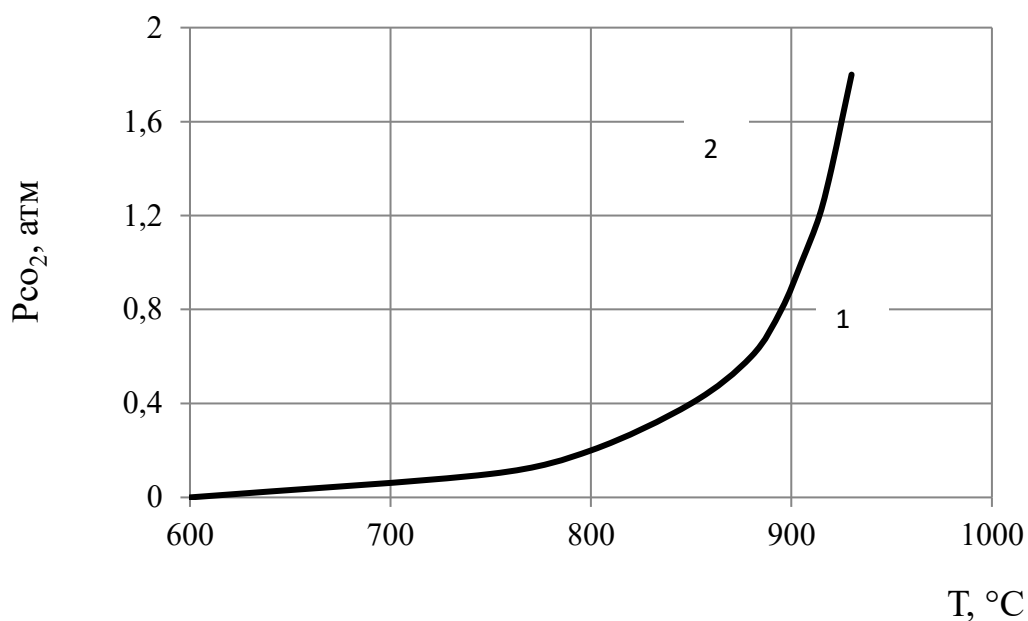


Рис. 1.1. Залежність пружності дисоціації CaCO_3 від температури

При постійній температурі розкладанню карбонату сприяє зниження парціального тиску вуглекислого газу у навколишньому середовищі.

Метод дослідження

Для дослідження рівноваги реакції дисоціації карбонату використовується статичний (манометричний) метод, сутність якого полягає у безпосередньому вимірюванні рівноважного парціального тиску діоксиду вуглецю в замкнутій системі, яке за відсутності в ній інших газоподібних компонентів дорівнює загальному тиску.

Опис установки

Схема експериментального устаткування зображена на рис. 1.2. Устаткування представляє собою замкнену систему, що складається з реакційної трубки 1, виготовленої з кварцового скла, в якій розміщено порцеляновий човник 2 з наважкою карбонату. З однієї сторони реакційна трубка з'єднана з манометром 5, а далі через триходовий кран 3 з'єднана з вакуумним насосом. Всередині реакційної трубки 1 трубка 6 із запаяним торцем, вставлена термопара 7, з'єднана з потенціометром 8. Трубка 1 встановлена всередині електричної трубчастої печі 9, що підключена до регулятора напруги 10.

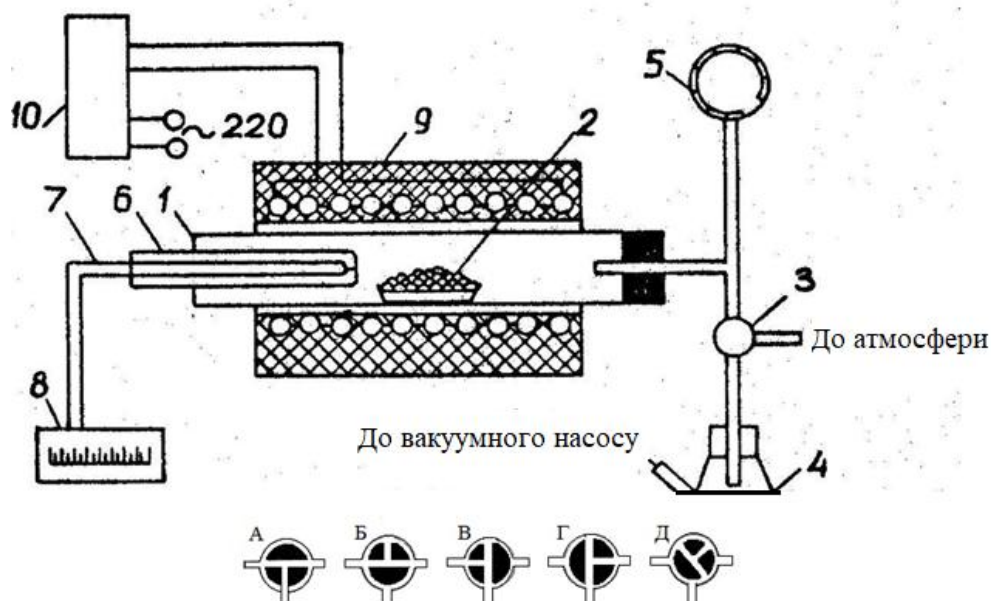


Рис. 1.2. Схема устаткування для дослідження хімічної рівноваги реакції дисоціації карбонату: 1 – реакційна трубка; 2 – порцеляновий човник; 3 – триходовий кран; 4 – вакуумний насос; 5 – манометр; 6 – трубка з запаяним торцем; 7 – термопара; 8 – потенціометр; 9 – електрична піч; 10 – регулятор напруги

Порядок виконання роботи

Умовні позначення: Кр. – кран; кр.3→А – кран 3 переводять у положення А.

1. Завантажити карбонат в човник і помістити всередину реакційної трубки 1 (якщо дослідження проводиться повторно, то човник з карбонатом знаходиться в трубці).

2. Створити в системі вакуум. Кр.→В (див. рис.1.2), при цьому реакційну трубку слід з'єднати з форвакуумним насосом. Включити насос і відкачати з системи повітря. Кр.3→Д. Вимкнути насос. Система стає замкненою і герметичною, якщо стрілка вакуумметра залишається нерухомою на досягнутому розрідженні.

3. Включити піч і нагріти реакційний об'єм до 773 К. Регулюючи напругу, температуру підтримувати постійною (можливо автоматичне регулювання температури) до встановлення стану хімічної рівноваги в системі (сталість тиску в системі). Записати покази вакуумметра.

4. Підвищити температуру в системі до 823 К. Після встановлення стану хімічної рівноваги записати покази вакуумметра.

5. Аналогічно виміряти тиск газу в системі при 873, 923, 973, 1023, 1073, 1093, 1113, 1153, 1173 і 1183 К.

6. Вимкнути піч.

Обробка та аналіз експериментальних даних

1. Результати вимірювань та первинної обробки експериментальних даних оформити у вигляді таблиці 1.1.

2. За різницею $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{поч.}} - P_i$ обчислити рівноважний парціальний тиск діоксиду вуглецю в одиницях градування приладу ($\text{кг} \cdot \text{с} / \text{см}^2$), а потім виразити їх у Паскалях, для чого помножити на $98,1 \times 10^3$. Відповідні значення P_{CO_2} заносять до граф 4 і 5 таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Результати вимірювань та первинної обробки експериментальних даних

№	T, К	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	Тиск CO ₂ (вимірювання)			Константа рівноваги	$\ln K_p (T)_{\text{експ}}$
			$\frac{\text{кг} \cdot \text{с}}{\text{см}^2}$	Па	відн. один.	$K_{p_{\text{експ}}}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	773						
2.	823						
3.	873						
4.	923						
5.	973						
6.	1023						
7.	1073						
8.	1093						
9.	1113						
10.	1153						
11.	1173						
12.	1183						

3. Обчислити $\bar{P}_{CO_2}$ за формулою:

$$\bar{P}_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P^\circ},$$

де $P^\circ = 101\,325$ Па – атмосферний тиск.

4. Розрахувати $K_p(T)_{\text{експ}}$ за формулою (1.3) і знайти $\ln K_p(T)_{\text{експ}}$ значення занести у колонку 7 і 8 таблиці 1.1.

5. Побудувати графік залежності $\bar{P}_{CO_2} = f(T)$.

Контрольні запитання

1. Яка реакція вивчається в роботі?
2. Які величини можна розрахувати на основі експериментальних даних?
3. Сформулюйте термодинамічні умови початку дисоціації карбонату кальцію.
4. Від чого залежить кількість виділеного CO_2 ?

Лабораторна робота №2. ТЕРМОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТУ

Мета роботи: визначити температуру початку та кінця процесу розкладання одного із карбонатів: вапняк, доломіт, магнезит або сидерит.

Теоретичні відомості

При нагріванні сполуки AB зростає величина пружності її дисоціації P_v та при відповідній температурі вона становиться рівною парціальному тиску газу B в навколишньому середовищі $P_{v,n}$, а при ще більшій температурі P_v дорівнює зовнішньому (барометричному) тиску. Ці температури називають, відповідно, температурою початку дисоціації T_{π} (рис. 2.1) та температурою хімічного кипіння сполуки $T_{хк}$.

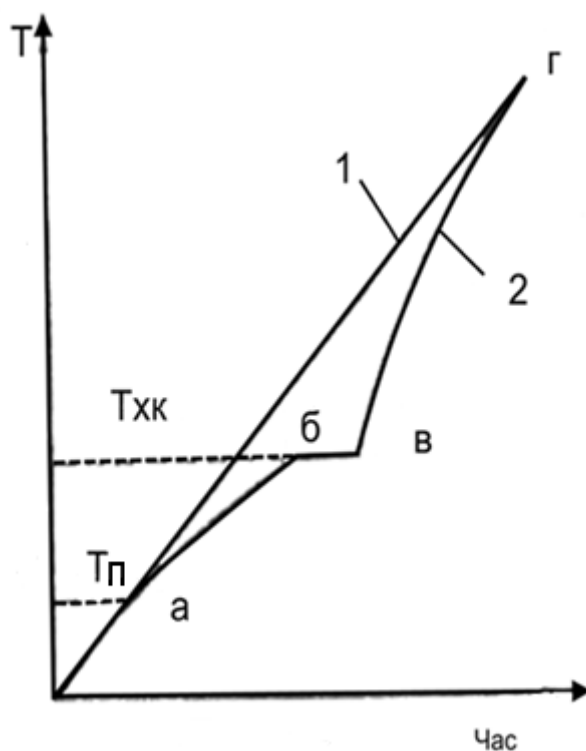


Рис. 2.1. Термограма дисоціації хімічної сполуки: 1 — температура реакційного простору; 2 — температура дослідженої речовини

Вони мають важливе практичне значення, так як перша з них визначає область температур, що забороняє дисоціацію, а друга — це температура

інтенсивного розкладання речовини. Експериментальне визначення $T_{\text{п}}$ та $T_{\text{хк}}$ проводиться методом термографії, який широко використовується при аналізі процесів, що супроводжуються тепловими ефектами.

Термографія або диференційний термічний аналіз – це фізико-хімічний метод вивчення процесів (фазових перетворень, хімічних реакцій), що протікають з часом при нагріванні речовини або її охолодженні та супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. Методом термічного аналізу можна визначити температуру початку дисоціації $T_{\text{п}}$ хімічної сполуки, при якій пружність дисоціації стає рівною парціальному тиску газу – продукту дисоціації в системі, і температуру хімічного кипіння $T_{\text{хк}}$ сполуки, що відповідає досягненню рівності пружності дисоціації при загальному тиску газів в системі.

Якщо тигель в якому знаходиться досліджувана сполука, нагрівається з постійною швидкістю, то зразок нагрівається з такою ж швидкістю до температури $T_{\text{п}}$. При температурі більшій за $T_{\text{п}}$, за рахунок ендотермічної реакції розкладання речовини, швидкість його нагрівання буде зменшуватись та при температурі, що дорівнює $T_{\text{хк}}$ становиться рівною нулю (ділянка *бв* на термограмі, рис. 2.1). Наявність ділянки свідчить про те, що швидкість розкладання речовини настільки велика, що все тепло, яке надходить в зону реакції, витрачається на її розвиток, а ділянки речовини, які не прогріті не зможуть отримати додаткової кількості тепла для перегріву вище $T_{\text{хк}}$.

Якщо ділянка відхиляється від горизонталі, то в системі або утворюються розчини, або ускладнено, за якоюсь причиною, відвід газоподібного продукту реакції.

Утворення розчинів між оксидом металу $\underline{A}_{\text{к}}$ та карбонатом $\underline{AB}_{\text{к}}$ призводить до збільшення в системі числа ступенів свободи до 2, а в цьому випадку пружність дисоціації (або ΔG) стає функцією двох параметрів: температури та складу розчину, що утворюється. В цьому випадку a_A та a_{AB} не дорівнюють одиниці та з урахуванням:

$$\underline{A}_{\text{к}} + \underline{B}_{\text{г}} = \underline{AB}_{\text{к}},$$

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A \cdot P_B},$$

можемо отримати – $P_B = \frac{1 \cdot a_{AB}}{K \cdot a_A} = \frac{1 \cdot N_{AB} \cdot \gamma_{AB}}{K \cdot N_A \cdot \gamma_A}$, де $P_B = f(T, N_i)$.

Так як за мірою розвитку дисоціації склад розчину змінюється, то змінюється і пружність дисоціації, а разом з нею і температура хімічного кипіння. Це призводить до відхилення від горизонталі ділянки *бв* дисоціації (рис. 2.1).

Опис установки

Установка (рис. 2.2.) складається з муфельної електричної печі 1 для нагріву речовини, що знаходиться в тиглі. Тигель розділено на дві половини перемичкою. В одну половину тигля насипається порошок, що не піддається перетворенню під час нагрівання, а супроводжується тепловими ефектами. Такою еталонною речовиною може бути прогартований оксид MgO , SiO_2 або Al_2O_3 . В іншу половину тигля завантажується порошок досліджуваної речовини. В центр кожної половини тигля розміщується робочий спай термопар 3 та 4. Вони з'єднуються диференційно та підключаються до нуль-гальванометра 6. Термопара, яка знаходиться в досліджуваній речовині, приєднується до мілівольтметра 5. Піч нагрівають зі швидкістю від 10 град/хв або 15 град/хв до температури 1000 К і далі зі швидкістю 5 град/хв або 10 град/хв у температурному інтервалі від 1000 К до 1300 К.

Хід нагрівання речовини фіксується зніманням показів гальванометра з температурною шкалою та нуль-гальванометра через 2 хвилини.

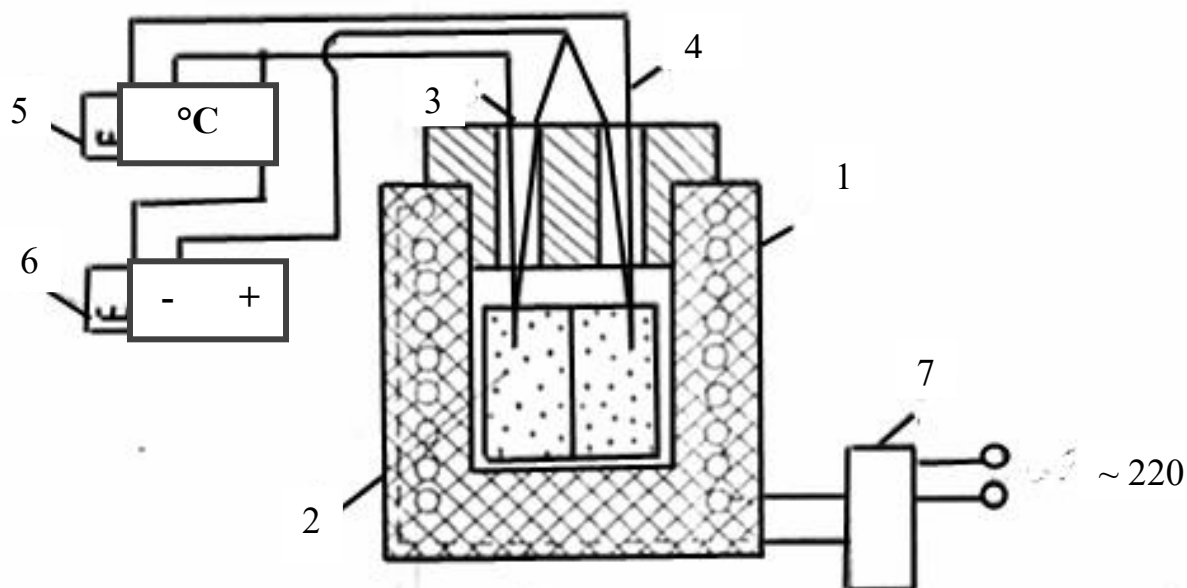


Рис. 2.2. Схема установки для термічного аналізу карбонату: 1 – муфельна піч; 2 – тигель; 3, 4 – термопари; 5 – мілівольтметр; 6 – нуль-гальванометр; 7 – джерело струму

До початку дисоціації карбонату температура еталонної та досліджуваної речовини однакова і нуль гальванометр показує відсутність струму в диференційному ланцюжку. Оскільки розкладання карбонату протікає з поглинанням тепла, а температура еталону безперервно зростає, то виникнення різниці температур обумовлює появу струму в диференційному ланцюжку, що відповідає відхиленню показів нуль-гальванометра від нульового положення, що буде відповідати виникненню ділянки на температурній кривій. За мірою розвитку процесу розкладання карбонату різниця температур та сила струму зростає. Кінець дисоціації досліджуваної речовини призводить до поступового зрівнювання температур в обох половинках тигля, а покази нуль гальванометра повертаються у початкові значення.

Температура, що відповідає появі струму в диференційному ланцюжку, буде температурою початку розкладання карбонату, а температура, що відповідає максимальному струму – температурою кінця розкладання.

Порядок виконання

1. Отримати у викладача зразки карбонату, подрібнити їх та відібрати фракцію 0,07 мм.
2. Заповнити тигель по одну сторону від перемички порошком досліджуваного карбонату, а по другу – еталонним матеріалом.
3. Встановити робочі спаї термопар в центрі об'єму досліджуваного та еталонного порошків.
4. Включити піч.
5. Фіксувати покази мілівольтметра (5) та нуль-гальванометра (6) через кожні 2 хвилини до 1000 К.
6. Експериментальні дані занести до табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

Експериментальні дані

№ досліджу	Час, хв	Температура досліджуваної речовини, °С	Покази нуль-гальванометра, ΔE , од. шкали
1	2	3	4
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			
9.			
10.			
11.			
12.			
13.			
14.			
15.			
16.			
17.			

Кінець таблиці 2.1

1	2	3	4
18.			
19.			
20.			
21.			
22.			
23.			
24.			
25.			

Побудувати термограми досліджень в координатах $T - t$, $\Delta E - t$ і $\Delta E - T$, де T – температура досліджуваного матеріалу; t – час від початку досліду; ΔE – показник пропорційний різниці температур в досліджуваному зразку та еталонному.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення термічної дисоціації хімічної сполуки.
2. Якими показниками оцінюється термодинамічна міцність сполуки?
3. Чим пояснюється існування ділянки постійної температури на термограмі процесу дисоціації?

Лабораторна робота № 3. КІНЕТИКА ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ

Мета роботи: підтвердити автокаталітичний механізм процесу дисоціації карбонату при обдуванні зразка потоком повітря. Вивчити вплив температури та розмірів частинок карбонату на кінетику процесу.

Теоретичні відомості

Розкладання (дисоціація) твердих речовин [1, 2] відбувається за схемою:



Дисоціація належить до типу топохімічних процесів, що містять наступні ланки:

- кристалохімічне перетворення – це хімічна реакція дисоціації, що супроводжується фазовим переходом: перебудовою кристалічної решітки речовини A в кристалічну решітку речовини B ;
- внутрішній масопереніс газоподібного продукту реакції по поверхні реагування до зовнішньої поверхні частинки твердої фази, що відбувається шляхом його дифузії через пори; це внутрішня дифузія газоподібного продукту реакції;
- зовнішній дифузійний газообмін між поверхнею частинки і газовим потоком (навколишнім середовищем).

Кристалохімічні перетворення – складний процес, що включає стадії твердофазної дифузії, утворення зародків нової фази та десорбцію газоподібного продукту реакції.

Швидкість процесу дисоціації сполуки оцінюється за ступенем перетворення вихідної речовини за одиницю часу. Якщо позначити через Δm_r – масу газоподібного продукту реакції при повній дисоціації сполуки, а через Δm_t – масу продукту в певний момент часу від початку процесу.

Відношення $\omega = \Delta m_t / \Delta m_r$ – називається ступенем перетворення або глибиною розкладання речовини (хімічної сполуки). На рис. 3.1 показані криві, що відображають зміну глибини розкладання і швидкості процесу з часом.

При зміні швидкості процесу чітко видно чотири характерні періоди (рис. 3.1 б). Початковий період H відповідає інтенсивному виділенню (десорбції) невеликої кількості (від 0,1 % до 5,0 % маси зразка) адсорбованого газу (водяна пара, азот та ін.) з поверхні частинок вихідної речовини. В деяких випадках цей період виразно не виявляється.

За початковим періодом (якщо він спостерігається) йде період індукції I , що характеризується повільним виділенням газу, який часто практично неможливо виміряти.

Адсорбційно-каталітична теорія топохімічного процесу припускає локалізацію його на поверхні розділу старої (вихідна речовина) і нової (продукт реакції) кристалічних фаз, так званих реакційних поверхонь. В індукційний період на поверхні кристалів з деформованою решіткою і в тріщинах, які з'являються в тілі кристалів, що розташовані у зовнішній поверхні частинок, утворюються зародки нової кристалічної фази (продукту реакції).

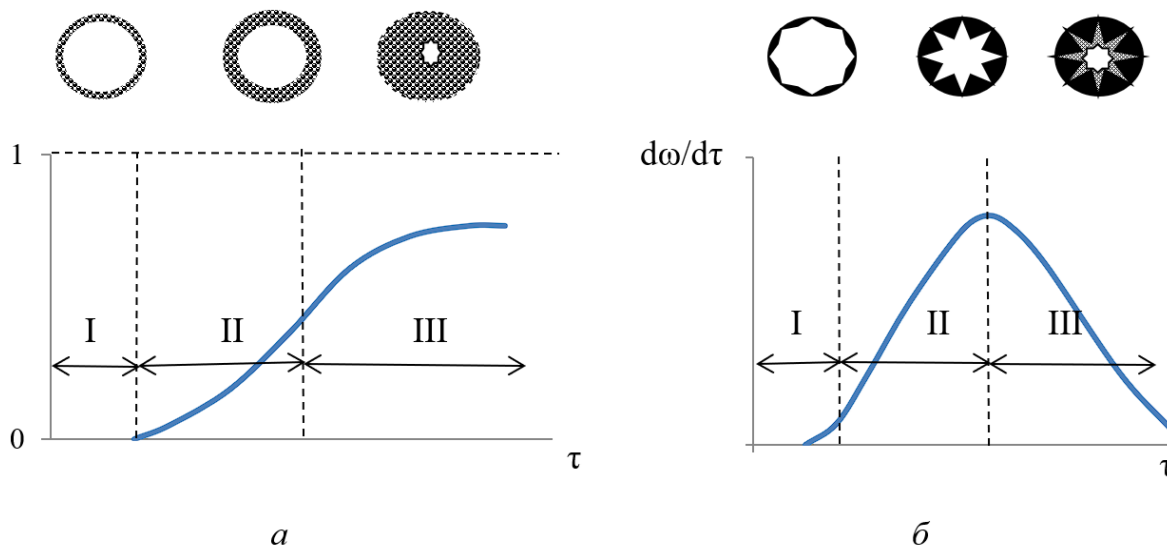


Рис. 3.1. Залежність від часу *a* – ступеня та *б* – швидкості перетворення для періодів процесу: I – інкубаційний; II – автокаталітичний; III – післяавтокаталітичний

За індукційним періодом завжди проходить період прискорення II. Він зазвичай триває до часу досягнення глибини (ступеня) розкладання, що

дорівнює $\sim 0,5$. Цей період називається автокаталітичним. Зростання площі реакційної поверхні обумовлює збільшення кількості вихідної речовини, що залучається в процес дисоціації, і супроводжується збільшенням поверхні розділу фаз, і новим зростанням швидкості.

В момент злиття поверхонь нових фаз та утворення загальної реакційної поверхні спостерігається максимальне значення швидкості процесу. По мірі подальшого просування реакційної поверхні в глиб її площа постійно зменшується, в результаті чого падає і швидкість процесу розкладання вихідної речовини. Настає період III – період спаду швидкості процесу, що називається періодом усередненого фронту. Цей період може бути достатньо тривалим, оскільки виникають суттєві ускладнення переносу маси газоподібного продукту через шар кристалічного продукту реакції.

Тривалість кожного періоду процесу дисоціації може змінюватися в широких межах в залежності від дисперсності вихідної речовини і його природи, віддаленості системи від стану хімічної рівноваги, температури і швидкості газового потоку в реакторі та ін.

Опис установки

Устаткування (рис. 3.2) включає в себе реакційну трубку 1, що обігрівается електричною піччю 2, температура вимірюється термопарою 3 і потенціометром 4.

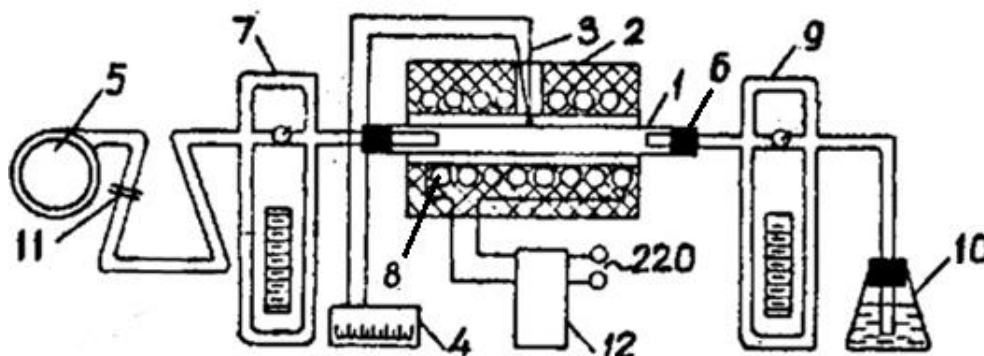


Рис. 3.2. Схема устаткування для дослідження кінетики дисоціації карбонатів:

- 1 – реакційна трубка; 2 – електрична піч; 3 – термопара; 4 – потенціометр;
5 – повітродувка; 6 – ізолюючі пробки; 7, 9 – реометри; 8 – нагрівач; 10 – склянка;
11 – мікрокран; 12 – регулятор

Потік повітря, що створюється повітродувкою 5, послідовно проходить через реометр 7, реакційну трубку 1, реометр 9 і склянку 10 з рідиною, що слугує для візуального контролю за проходженням процесу. Необхідна швидкість потоку повітря підтримується постійною за допомогою мікрокрана 11. Температура в печі регулюється автоматично, або зміною напруги електричного струму, що подається на нагрівач 8 за допомогою регулятора 12.

Порядок виконання роботи

1. Перевірити герметичність установки. Для чого включити повітродувку 5, за допомогою мікрокрана 12 встановити необхідну швидкість потоку повітря в системі, яку контролюють візуально за кількістю бульбашок газу в склянці 11 (від 2 бульбашок до 3 бульбашок за секунду). Установка герметична, якщо показники обох реометрів однакові. Якщо швидкість на виході з реакційної трубки менша, то є витік повітря, для усунення якого необхідно перевірити щільність стиків у всіх вузлах системи. Мікрокраном 12 встановити швидкість подачі повітря, що відповідає діапазону від 20 поділок реометра до 30 поділок реометра 7, і підтримувати її постійної протягом усього експерименту.

2. Включити електричну піч і довести температуру до заданої.

3. Наповнити порцеляновий човник подрібненим карбонатом, вийняти пробку з реакційної трубки 1, гачком вставити човник в реакційну трубку в місце розташування робочого спаю термопари 3; трубку 1 закрити пробкою і швиденько розпочати експеримент, фіксуючи покази реометра 9 через кожні 15 с. Після п'ятихвилинної витримки карбонату в реакційній трубці проміжки часу між вимірюваннями подвоюють. Коли швидкість потоку газу на виході з печі досягне максимуму і перестане істотно змінюватися, показники реометрів записувати через одну хвилину і більше. Експеримент припинити після зменшення швидкості потоку газу в 1,5 рази або у 2 рази в порівнянні з максимальним її значенням.

4. Вийняти пробку з реакційної трубки і гачком витягти човник.

5. У зазначеному порядку провести експеримент з наважкою карбонату іншої фракції та за інших температур.

6. Після закінчення останнього експерименту вимкнути електричну піч і реакційну трубку з одного торця залишити відкритою.

Обробка та аналіз експериментальних даних

1. Результати дослідження занести в табл. 3.1.

Покази реометра до завантаження наважки карбонату: _____.

Маси зразків: 1. _____; 2. _____.

2. Побудувати графіки в координатах $\Delta W - t$ (ізотерми експериментів).

3. Проаналізувати отримані результати.

Таблиця 3.1.

Результати дослідження

Час, хв	Фракція, мм		Час, хв	Фракція, мм	
	W ₁ , л/хв	W ₂ , л/хв		W ₁ , л/хв	W ₂ , л/хв
1	2	3	4	5	6

Кінець таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6

Контрольні запитання

1. З яких ланцюгів складається гетерогенний процес?
2. Як впливає температура на режим процесу утворення сполук дисоціації?
3. З яких періодів складається кристалохімічний ланцюг гетерогенного процесу утворення сполук?

Лабораторна робота №4. ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Мета роботи: ознайомитися з методикою вимірювання поверхневого натягу водних розчинів. Дослідити вплив поверхнево-активних речовин на поверхневий натяг водних розчинів.

Теоретичні відомості

Поверхневі явища, які виникають на межі поділу фаз (розплав – газ, розплав – розплав та розплав – тверде тіло) мають суттєве значення в металургії. До числа поверхневих явищ відносять поверхневий натяг, капілярні явища, поверхнева активність, змочування, адсорбція, адгезія. Поверхневий натяг шлакового розплаву – є однією з найважливіших властивостей, що впливає на хід плавильного процесу. Добре відома роль поверхневих явищ в процесах флотації руд [3], видалення неметалевих домішок з рідкого металу, утворення пригару на відливках, в змочуванні і просочуванні поверхонь твердих тіл розплавами та ін.

Іони, атоми та молекули речовини, що знаходяться на поверхневому шарі, який межує з іншою фазою, отримують односторонній вплив зі сторони частинок внутрішніх шарів розплаву, за рахунок чого на поверхні розплаву виникає тонка плівка, яка спричиняє тиск на розплав. Для розриву поверхневої плівки потрібно докласти певних зусиль. При цьому здійснена робота, витрачається на подолання молекулярних або іонних сил. Ця робота, віднесена до одиниці площі поверхні, що утворюється при розриванні, називається поверхневим натягом, Дж/м²: $\sigma = \frac{A}{S}$.

Таким чином, поверхневий натяг – це міра вільної поверхневої енергії. Воно виражає зміну вільної енергії поверхні при збільшенні її площі на 1 см². Для системи, що знаходиться при постійних тиску і температурі: $\sigma = \left(\frac{dG}{dS} \right)_{P,T}$.

Поверхневий натяг рідини (розплаву), що перебуває в контакті з газовою фазою, можна визначити також як силу F , що діє на поверхневий шар, віднесену до одиниці довжини, Н/м: $\sigma = \frac{F}{l}$.

Поверхневий натяг залежить від структурної будови розплаву, властивостей газової фази, величини і заряду іонів (атомів, молекул), що адсорбовані на суміжному (поверхневому) шарі та ін.

В багатокомпонентних системах прагнення до зменшення надлишкової вільної поверхневої енергії проявляється в скупченнях на між-фазній межі іонів речовини, що знижують поверхневий натяг. Подібні речовини називаються поверхнево-активними, тобто це ті речовини зі збільшенням концентрації яких в розчині поверхневий натяг на межі поділу фаз знижується. Іони поверхнево-активних речовин мають менший узагальнюючий момент (відношення заряду іона до його радіусу), ніж іони основного компонента (розчинника).

Речовини, що підвищують поверхневий натяг, називаються поверхнево-неактивними (інактивні).

Ізотермою адсорбції називається залежність адсорбції від концентрації або парціального тиску адсорбату в об'ємній фазі за постійної температури. Ізотерма адсорбції описується рівнянням Гіббса, моль/м²:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right),$$

де C – об'ємна концентрація розчиненої речовини, моль/м³; $\frac{d\sigma}{dC}$ – зміна поверхневого натягу розчину (розплаву) в залежності від концентрації розчиненої речовини або поверхнева активність речовини на межі поділу фаз, R – універсальна газова постійна ($R=8,314$ Дж/(моль·К)); T – температура.

Поверхнево-активні речовини характеризуються позитивною адсорбцією (при $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, $\Gamma > 0$), тобто їх концентрація на поверхневому шарі вище, ніж в об'ємі.

Адсорбція поверхнево-інактивних речовин негативна (при $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, $\Gamma < 0$). Їх концентрація на поверхневому шарі нижча, ніж в об'ємі. Помітний

вплив інертних речовин на поверхневий натяг проявляється тільки у випадку їх високої концентрації в розчині (розплаві).

Метод дослідження

У роботі використано метод, заснований на визначенні максимального тиску, що необхідний для продавлювання бульбашки газу через капіляр, який занурено на певну глибину в досліджувану рідину.

Тиск газу P всередині бульбашки, що знаходиться у поверхневого шару рідини, пов'язаний з поверхневим натягом, Па:

$$P = \frac{2 \cdot \sigma}{r}, \quad (4.1)$$

де r – радіус бульбашки, м.

При утворенні бульбашки на глибині h від поверхневого шару слід враховувати гідростатичний тиск рідини $P_p = \gamma \cdot h = \rho \cdot g \cdot h$ (γ , ρ – відповідно питома вага та щільність рідини).

Сумарний тиск: $P = 2 \cdot \sigma / r + P_p$, звідси

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot r \cdot (P - P_p), \text{ Н/м.} \quad (4.2)$$

При вимірюванні тиску U -подібним манометром в якості манометричної рідини можна використовувати воду. В цьому випадку тиск газу в бульбашці в момент її відриву від торця капіляра дорівнює різниці рівнів рідини в колінах манометра H , вимірювання відбувається в міліметрах водного стовпчика (мм вод. ст.), причому $1 \text{ мм вод. ст.} = 9,81 \text{ Па} = 9,81 \text{ Н/м}^2$. Тоді $P = 9,81 \text{ Н/м}^2$.

При дослідженні поверхневого натягу водних розчинів їх щільність можна прийняти рівною $1,0 \text{ кг/м}^3$. В цьому випадку гідростатичний тиск:

$$p_p = \rho \cdot g \cdot h = 1 \text{ [кг/м}^3] \cdot 9,81 \left[\frac{\text{м}}{\text{с}^2} \right] \cdot h \text{ [м]} = 9,81 \cdot h \text{ [Н/м}^2].$$

З формули (4.2) маємо:

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot r \cdot (9,81 \cdot H - 9,81 \cdot h) = 4,905 \cdot r \cdot (H - h). \quad (4.3)$$

Радіус капіляра r визначається експериментально з використанням рідини з відомим поверхневим натягом.

При дослідженні поверхневого натягу рідких металів для розрахунку використовують формулу, Н / м:

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot r \cdot (P - \frac{2}{3} \cdot \rho_{\text{мет}} \cdot g \cdot h), \quad (4.4)$$

де P – максимальний тиск в газовому бульбашці, Па; $\rho_{\text{мет}}$ – щільність розплавленого металу, кг/м³.

Опис установки

Установка (рис. 4.1) складається з газометра 1, капіляра 2 з показником глибини занурення 3, мікроманометр 4, пристрій 5 для вертикального переміщення склянки з досліджуваної рідиною 6 і мікрокрана 7 для регулювання витрат газу, що продувається через капіляр. Напірна склянка 8 служить для створення тиску в газометрі.

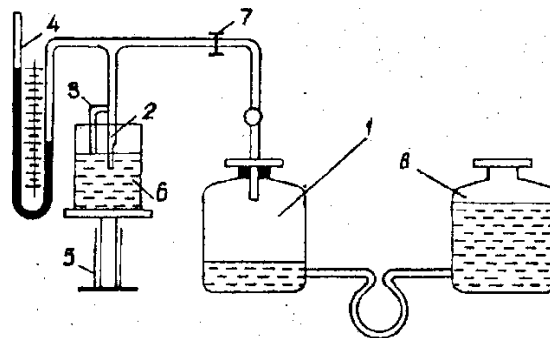


Рис. 4.1. Установка для дослідження поверхневого натягу водних розчинів:
1 – газометр; 2 – капіляр; 3 – показник глибини занурення; 4 – мікроманометр;
5 – пристрій для вертикального переміщення склянки; 6 – досліджувана рідина;
7 – мікрокран; 8 – напірна склянка

Порядок проведення досліду

1. Визначити глибину занурення капіляра h . Вимірявши відстань від краю покажчика 3 до нижнього зрізу капіляра, останній занурюють у розчин до зіткнення покажчика 3 з поверхнею рідини.

2. Визначити радіус капіляра (значення σ взяти з табл. 4.1). Залити в склянку дистильованої води, занурити капіляр до зіткнення з поверхнею води. Встановити такі витрати газу, через капіляр 2, щоб кожна бульбашка формувалась і відривалася від зрізу капіляра окремо.

В момент відриву бульбашки в системі створюється максимальний тиск газу H , що фіксується манометром 4. Виміряти максимальний тиск газу для чотирьох або п'яти послідовних бульбашок.

Таблиця 4.1.

Поверхневий натяг води на межі вода – повітря

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^{-3},$ Н/м	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^{-3},$ Н/м	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^{-3},$ Н/м
16	73,34	21	72,59	26	71,82
17	73,19	22	72,44	27	71,66
18	73,05	23	72,28	28	71,5
19	72,9	24	72,13	29	71,35
20	72,75	25	71,97	30	71,19

3. Виміряти поверхневий натяг поверхнево-активних речовин ретельно перемішаних в дистильованій воді, що додаються послідовно в кількості: 0,5; 0,5; 1,0; 2,0; 2,0; 2,0; 2,0; 5,0; 5,0; 10 cm^3 .

Перед кожним вимірюванням слід коригувати глибину занурення капіляра, поступово піднімаючи штатив з капіляром.

Результати вимірювань оформити у вигляді табл. 4.2.

Таблиця 4.2.

Результати дослідження

№	Назва ПАР	К-ть доданої ПАР V_g , см ³	V_{H_2O} і ПАР, см ³	Концетр. ПАР C_p , %	P , Па (Н/м ²)	Поверхневий натяг σ , Н/м
1	2	3	4	5	6	7
1.	20 % розчин рідкого мила у воді					
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						

Обробка та аналіз експериментальних даних

1. Розрахувати концентрації поверхнево-активної речовини в розчині, %:

$$C_p = \frac{V_g}{V + V_g} \cdot C_{\text{ПАР}}, \quad (4.5)$$

де V_g – об'єм доданої речовини, см³; $C_{\text{ПАР}}$ – концентрація поверхнево-активної речовини в розчині, що додано до води; V – початковий обсяг води, см³. Дані розрахунків занести в графу 5 табл. 4.2.

2. За формулою (4.3) розрахувати поверхневий натяг суміші; дані розрахунків занести в табл. 4.2, графу 7.

3. За даними табл. 4.2, графами 5 і 7 побудувати графік залежності поверхневого натягу суміші від вмісту в ній поверхнево-активної речовини.

4. За отриманими результатами зробити висновки.

Контрольні запитання

1. Що таке поверхнево активні речовини?
2. Що таке поверхневий натяг?
3. Яку роль виконує поверхневий натяг в металургійних розплавах?
4. Яким чином впливає зміна концентрації ПАР на поверхневий натяг розчину?

Лабораторна робота № 5. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДНЮ У СТАЛІ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАГРІВУ

Мета роботи: освоїти методику визначення вмісту водню у сталі методом вакуумного нагріву.

Теоретичні відомості

Сучасне машинобудування пред'являє все більш високі вимоги до властивостей металів і сплавів. Метали мають здатність розчиняти водень і азот, які помітно погіршують їх властивості. Наприклад, високий вміст водню в сталі є причиною таких специфічних дефектів, як воднева крихкість (різке зниження пластичності), утворення флокенів (мікропорожнина у вигляді тріщин), шиферний злам та ін. Азот, розчинений в металі, знижує пластичні властивості металу, підсилює схильність сталі до старіння і крихкості при знижених температурах (тріщини). Водень в металі розчиняється як у результаті його адсорбції поверхневим шаром розплаву з пічної атмосфери, так і в результаті хімічної взаємодії металу з водяною парою, більш сильно розвивається при високих температурах.

Водень розчинюється в металі в результаті взаємодії заліза з водяними парами, що енергійно розвиваються за високих температур. Джерела водяних парів різноманітні: волога шихтових матеріалів, іржа металевого брухту, паливний газ, атмосферне повітря та ін.

Зі зменшенням кількості вологи та водяних парів, що потрапляють в робочий простір печі, вміст водню в сталі, як правило, знижується.

Азот потрапляє в сталеплавильну ванну з металевою шихтою та з атмосферою.

Молекули двоатомних газів (H_2 , N_2) в процесі хімічної адсорбції дисоціюють на атоми (іони) з витратою енергії з реакцій [2, 3]



Константа розподілу водню між конденсованою і газовою фазами $K'_H = a_{[H]}^2 / P_{H_2}$ при постійній температурі – величина постійна. Припускаючи пропорційність між активністю компонента і його концентрацією в металевому розчині і вважаючи, що при невисоких тисках фаза представляє собою – ідеальний газ, отримуємо залежність між розчинністю водню і його парціальним тиском (закон Сівертса):

$$[H] = \sqrt{K'_H \cdot P_{H_2}} = K_H \cdot \sqrt{P_{H_2}}.$$

Аналогічну залежність представимо і для азоту:

$$[N] = K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}}.$$

Оскільки розчинення водню та азоту в металі – ендотермічний процес, то відповідно до правила Ле-Шательє з підвищенням температури, концентрація газу в розчині збільшується.

Вміст газів в металі виражено в об'ємних одиницях (см³/100 г металу) або у вагових відсотках.

Метод дослідження

В роботі застосовується метод вакуум-нагріву, розроблений Г.І. Баталіним [3]. Метод заснований на здатності водню, що розчинений в металі (сплав), дифундувати до поверхні зразка, що знаходиться в замкнутій системі з пониженим тиском і переходити в газову фазу. Для збільшення швидкості дифузії водню зразок нагрівають від 875 К до 1075 К.

Умова дегазації металу описується нерівністю $P_{H_2} < P'_{H_2}$, де P_{H_2} – парціальний тиск водню в системі над металом; P'_{H_2} – рівноважний парціальний тиск водню в газовій фазі, що відповідає певній його концентрації в металі.

Опис установки

Установка (рис. 5.1) складається з реакційної трубки 1, виготовленої з кварцового скла, всередину якої завантажують досліджуваний зразок 2, манометра 4, електричної печі 5 з термопарою 6, підключеної до потенціометра 7. Реакційна трубка з'єднана з шліфом 3. Через відросток 8 шліфу 3 система з'єднується з форвакуумним насосом.

Порядок виконання роботи

1. Включити електричну піч та нагрівати її до температури дослідження (від 600 °С до 650 °С), і підтримувати температуру на цьому рівні у продовж всього експерименту.

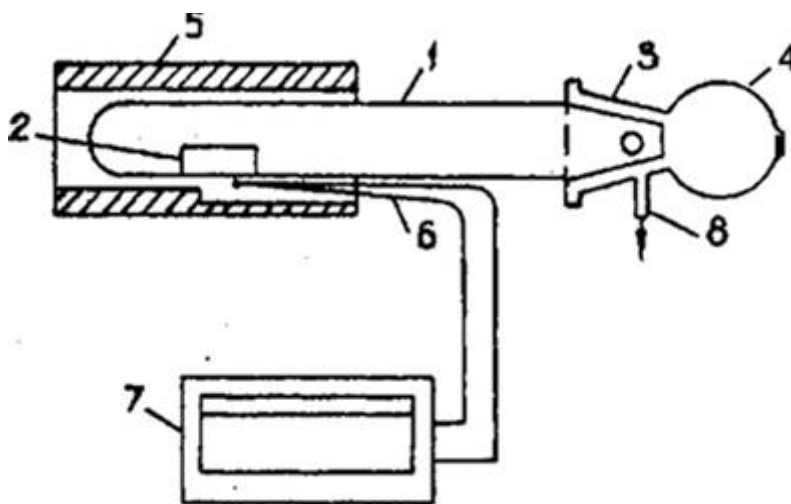


Рис. 5.1. Установка для визначення концентрації водню в металі: 1 – реакційна трубка; 2 – досліджуваний зразок; 3 – шліф; 4 – манометр; 5 – електрична піч; 6 – термопара; 7 – потенціометр; 8 – клапан для зняття вакууму

2. В той час, як піч нагрівається, підготувати зразок металу до аналізу: ретельно зачистити наждачним папером; промити дистильованою водою і знежирити.

3. Зважити зразок на аналітичних вагах. Вагу зразка занести в табл. 5.1.

4. Обережно помістити зразок у реакційну трубку 1. Шліфом 3 з'єднати трубку з манометром 4 і поєднати бічний отвір трубки 1 з отвором

відростка 8. За допомогою гумового шланга систему підключити до форвакуумного насоса. Включити насос і створити в системі розрідження, рівне 1013 Па. Про досягнення заданого розрідження свідчить досягнуте значення – 1 на манометрі 4. Протягом 5 хв спостерігати за показаннями манометра. Якщо система герметична, то стрілка манометра залишиться незмінною.

Таблиця 5.1.

Результати дослідження

Час, с	Тиск водню ¹		Кількість Н ₂ , м ³	Час, с	Тиск водню		Кількість Н ₂ , м ³	Маса зразка, г
	кгс/см ²	Па			кгс/см ²	Па		

5. У міру нагрівання зразка відбувається дегазація металу, наслідком чого тиск у системі збільшується. Через кожні 5 хв фіксувати показання манометра. Отримані дані занести в табл. 5.1.

6. Після досягнення в системі постійного тиску, виключити піч, охолодити реакційну трубку та записати кінцеве значення тиску та манометрі.

7. Розгерметизувати систему та витягти зразок.

8. Розрахувати вміст водню у сталі.

Результати вимірювань оформити у вигляді табл. 5.1.

Обробка та аналіз дослідних даних

1. Показання манометра перевести в одиниці системи СІ, використовуючи співвідношення $1 \text{ кгс/см}^2 = 98066,5 \text{ Па}$.

¹ записується значення, яке змінилось за даний проміжок часу, тобто: $1 - P_i$.

2. Розрахувати кількість виділеного водню в різні моменти часу від початку досліду, м³:

$$V_{H_2} = \frac{273 \cdot 100 \cdot P_M \cdot V_{II}}{101325 \cdot T \cdot A \cdot K},$$

де P_M – показання манометра, Па; V_{II} – обсяг приладу (повідомляється викладачем), м³; T – температура в приміщенні поблизу установки, К; A – маса зразка металу, кг, K – поправочний коефіцієнт, що дорівнює 10. Результати розрахунків занести в табл. 5.1, графу 4.

3. Побудувати графік в координатах «час – тиск водню».
4. Зробити висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Як впливає водень, що розчинений в сталі, на властивості, металу?
2. Як впливає температура металу, тиск водню на розчинність газу?
3. Які необхідно прийняти заходи, щодо зменшення розчинності водню в сталі?
4. В чому полягає сутність методу вакуум-нагріву, що використовується для визначення водню в металі.

Лабораторна робота №6. РІВНОВАГА РЕАКЦІЇ ОКИСЛЮВАННЯ ЗАЛІЗА ДІОКСИДОМ ВУГЛЕЦЮ

Мета роботи: вивчити рівновагу реакції окислення заліза діоксидом вуглецю за температур вище 843 К. Визначити значення констант рівноваги. Розрахувати константи рівноваги і порівняти їх з експериментальними значеннями.

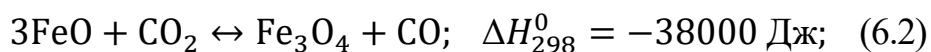
Теоретичні відомості

Більшість технологічних процесів (термічна обробка, прокатка, кування, штамповка та ін.) пов'язані з нагріванням металу. За наявності в газовій атмосфері печі газоподібних окиснювачів (кисню, водяної пари, діоксиду вуглецю) можливе окислення металу, яке супроводжується утворенням окалини, а відповідно, і втратою металу. Окислення металу, можна запобігти створюючи в печі слабо відновлювальну або нейтральну атмосферу [3].

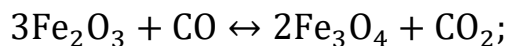
При організації термічної обробки, що забезпечує незмінність складу металу (центральна термічна обробка), основне завдання – визначення рівноважного складу газової фази за певної температури процесу. В окремому випадку, коли в атмосфері печі містяться оксиди вуглецю CO , CO_2 , необхідно запобігти не тільки окислення металу, але і його навуглецювання внаслідок протікання реакції: $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + [\text{C}]$.

Процес окислення заліза протікає за принципом ступінчастості О.О Байкова, відповідно до якого, при окисленні спочатку утворюється нижчий оксид, а потім послідовно вищі оксиди.

За температур вище 843 К окислення заліза діоксидом вуглецю протікає у дві стадії [1,2]:



За наявності в пічній атмосфері хоча б слідів CO, окислити залізо діоксидом вуглецю до оксиду заліза (III) неможливо, оскільки для реакції:



в інтервалі температур від 900 К до 1500 К хімічна спорідненість додатна (від'ємні значення зміни вільної енергії Гіббса).

Зміни рівноважних складів газової фази для реакцій графічно зображені на рис. 6.1 (криві 1 та 2), а також крива 3, що відображає зміну рівноважних складів газової фази для реакції:



яка може протікати за температур нижче 843 К.

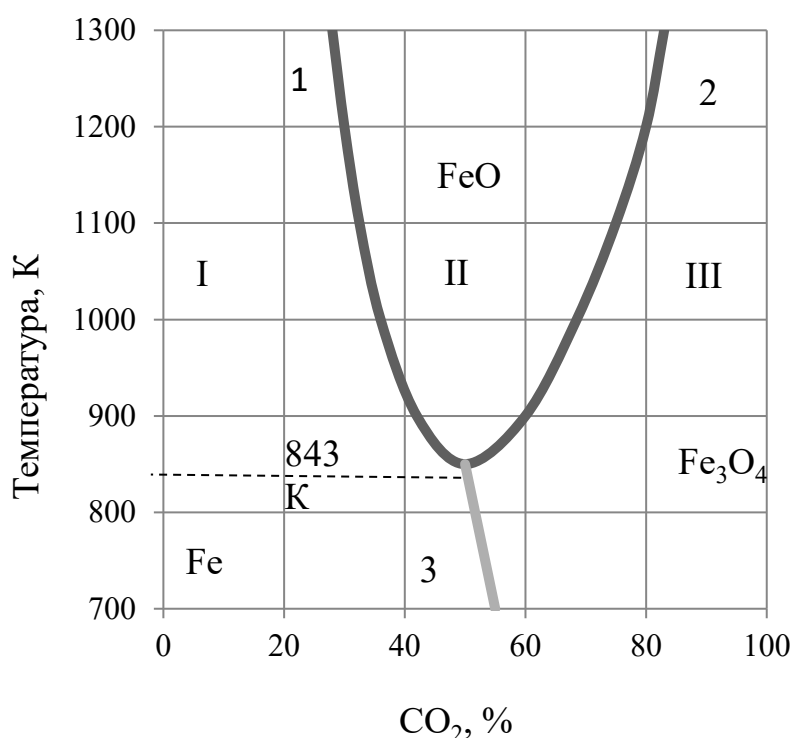


Рис. 6.1. Зміна рівноваги складів газової фази в залежності від температури реакції (6.1) – (6.3)

Криві 1, 2 та 3 ділять поля діаграми на області стійкого існування заліза (область I), оксиду заліза або вюститу (область II) та змішаного оксиду (область III).

Константа рівноваги реакції окиснення заліза визначається співвідношенням:

$$Kp(T) = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = \bar{P}_{\text{CO}}/\bar{P}_{\text{CO}_2} = (\% \text{CO}/\% \text{CO}_2).$$

Метод дослідження

Рівновага реакції окиснення заліза діоксидом вуглецю визначається циркуляційним методом. Газова фаза безперервно циркулює в замкненій системі над шаром залізного порошку до встановлення стану хімічної рівноваги.

Опис установки

Схема установки показана на рис. 6.2.

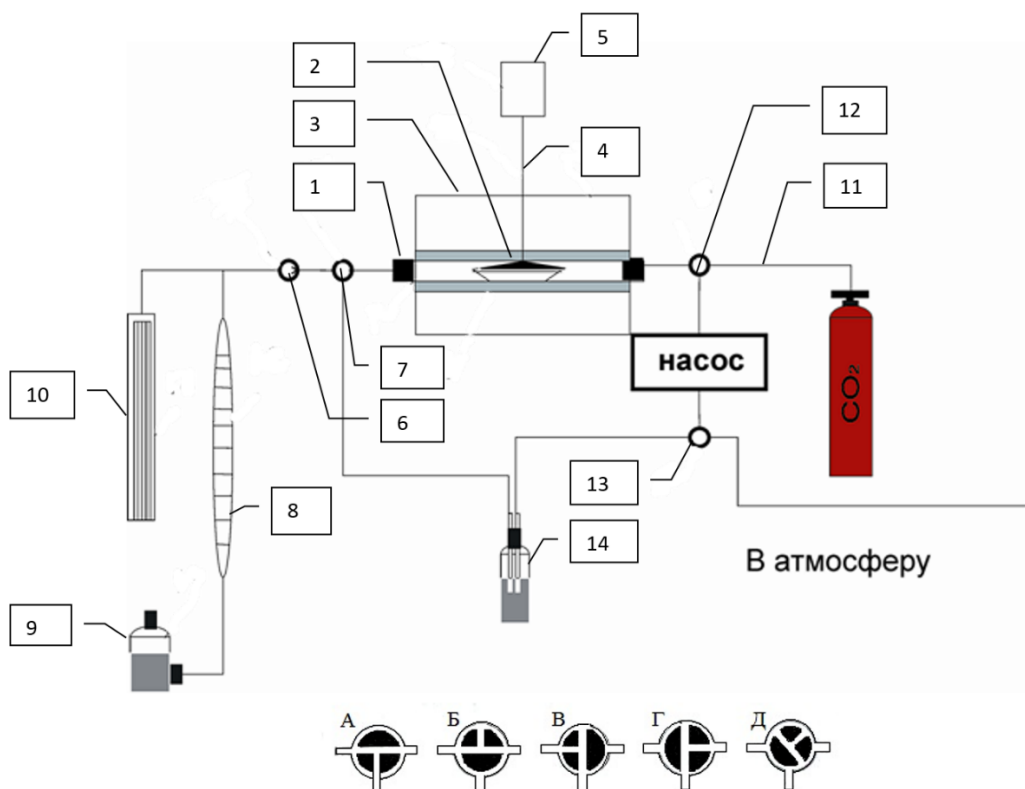


Рис. 6.2. Схема для дослідження хімічної рівноваги реакції взаємодії діоксиду вуглецю з залізом: 1 – реакційна трубка; 2 – наважка порошку заліза; 3 – електрична піч; 4 – термопара; 5 – потенціометр; 6, 7, 12, 13 – крани; 8 – вимірювальна бюретка; 9 – зрівняльна склянка; 10 – поглинальна посудина; 11 – газова лінія; 14 – склянка

Замкнута циркуляційна система включає в себе реакційну трубку 1, яка розміщена в електричній печі 3 з наважкою порошку заліза 2. Температура в печі вимірюється термопарою 4, що працює в комплекті з потенціометром (мілівольтметром) 5, і регулюється або з допомогою регулятора напруги, або автоматично з допомогою регулятора температури. Через крани 6 і 7 циркуляційна система з'єднана з газоаналізатором, що містить у собі вимірювальну бюретку 8, зрівняльну склянку 9, поглинальну посудину 10, і газовою лінією 11 через кран 12 для введення в систему вуглекислого газу, що потрапляє в систему із балона. Через кран 13 система з'єднана з атмосферою. Через склянку 14 студент спостерігає за процесом заповнення системи вуглекислим газом, в результаті чого в склянці з водою з'являються бульбашки.

Порядок виконання роботи

Умовні позначення: кр. – кран; кр.13→А – кран 13 переводять в положення А.

1. Підготувати газоаналізатор до роботи. Кр.7 → В; кр.6 → Б. Повільним переміщенням напірної склянки 9 вниз рівень рідини в посудині поглинальної 10 встановити на мітці «0». Кр.6 → Г. Повільно переміщаємо склянку 9 вгору, довести рівень рідини в бюретці 8 до верхньої позначки. Кр.6 → Д, кр.7 → Г.

2. Включити електричну піч. Нагріти піч до температури 873 К (600 °С). Заповнити систему діоксидом вуглецю. Кр.13→Б, кр.12→В, відкрити вентиль на лінії вуглекислого газу. Через 3 с закрити вентиль на балоні вуглекислого газу; кр.12→Б, включити циркуляційний насос. Через 2 хв виключити насос.

3. Відібрати пробу газу для аналізу. З цією метою кр. 7→Б, кр. 6→Г, потім в бюретку 8 забрати близько 100 см³ суміші газів, що складається із СО та СО₂. Кр 7→Г; піднімаючи склянку 9, вирівняти рідини в бюретці 10 та склянці 9. Виміряти об'єм суміші газів $V_{\text{СМ}}$ в бюретці 8, значення записати в колонку 3 табл. 6.1.

Результати експерименту та розрахунків

Номер дослід	Температура дослід T, K	Об'єм, cm^3			Склад суміші, %		Експериментальні константи рівноваги $K_p(T)=CO/\%CO_2$
		Суміші газів V	CO, V_{CO}	CO ₂ , V_{CO_2}	CO	CO ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8
1.							
2.							
3.							
4.							

4. Виконати хімічний аналіз газу. Хімічний аналіз суміші газів виконують шляхом поглинання діоксиду вуглецю водним розчином КОН у поглинальній посудині 10. Для цього кр. 6→Б; потім почерговим підняттям та опусканням склянки 9 газову суміш перекачують із бюретки 8 в посудину 10 та навпаки до повного поглинання CO₂ (6 – 7 коливань). Вирівняти рівні рідини в поглинальній посудині і за шкалою на бюретці 8 визначити об'єм залишеного оксиду вуглецю V_{CO} ; об'єм діоксиду вуглецю визначається як різниця між початковим об'ємом суміші газів V_{CM} і V_{CO} : $V_{CO_2} = V_{CM} - V_{CO}$.

5. Відсотковий вміст CO і CO₂ в суміші обчислюють за формулами:

$$CO = (V_{CO}/V_{CM}) \times 100; \quad CO_2 = (V_{CO_2}/V_{CM}) \times 100.$$

6. За показами барометра визначити атмосферний тиск повітря в приміщенні лабораторії.

7. Нагріти піч до заданої температури і провести дослід 2 та ін.

8. По закінченню роботи вимкнути електричну піч.

Обробка та аналіз досліджених даних

1. Результати вимірювань та їхньої первинної обробки оформити в табл. 6.1.

2. На рис. 6.1 нанести точки, що відображають склади газової фази, які отримані в ході експерименту за різних температур.

3. За температур, результати експериментів яких найбільш близькі до рівноважних кривих на рис. 6.1, розрахувати константи рівноваги за складом газу (табл. 6.1, графа 8) і за рівнянням:

$$\lg K_p(T) = -\frac{381}{T} + 2,11 \cdot \lg T - 0,395 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,35 \text{ для реакції (6.1),}$$

або за рівнянням

$$\lg K_p(T) = \frac{1373}{T} + 0,341 \cdot \lg T - 0,41 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,303 \text{ для реакції (6.2).}$$

4. Порівняти результати розрахунків та експерименту і зробити висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Який процес вивчається в роботі?
2. За якими реакціями відбувається окислення заліза діоксидом вуглецю?
3. Яким чином змінюється рівноважний склад газової фази при підвищенні температури?

Лабораторна робота №7 РІВНОВАГА РЕАКЦІЇ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ ВУГЛЕКИСЛИМ ГАЗОМ

Мета роботи: вивчити експериментально вплив температури на рівновагу реакції взаємодії діоксиду вуглецю з вуглецем при постійному тиску газів в системі, тобто визначити значення константи рівноваги реакції за різних температур. За рівнянням взаємодії оксиду вуглецю (II) з киснем розрахувати значення константи рівноваги при заданих температурах та порівняти їх з експериментальними даними.

Теоретичні відомості

Взаємодія вуглецю з вуглекислим газом отримує розвиток у випадку пошарового спалювання твердого палива в топкових устаткуваннях, при горінні коксу у вагранках та доменних печах, а також при отриманні захисних та відновлювальних середовищ для процесів термічної обробки металів.

Із всіх можливих реакцій взаємодії вуглецю та оксиду вуглецю (II) із киснем (7.1-7.3) та реакції взаємодії вуглецю з вуглекислим газом (7.4) [1, 2]:



дві останні є оборотними та визначають склад газоподібних продуктів горіння при надлишку кисню (7.3) або при надлишку вуглецю (7.4).

Розрахунок константи рівноваги реакції (7.4)² може бути представлено у вигляді рівняння (7.5):

$$K_p(T) = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot a_c} = \frac{\bar{P}_{\text{CO}}^2}{\bar{P}_{\text{CO}_2} \cdot a_c}, \quad (7.5)$$

де $\bar{P}_{\text{CO}}$ та $\bar{P}_{\text{CO}_2}$ – парціальні тиски оксиду та діоксиду вуглецю в стані термодинамічної рівноваги, відн. од.; a_c – активність вуглецю.

Якщо вуглець знаходиться у вигляді чистої речовини, то $a_c = 1$ і тоді рівняння (7.5) набуває вигляду рівняння (7.6):

$$K_p(T) = \frac{\bar{P}_{\text{CO}}^2}{\bar{P}_{\text{CO}_2}}. \quad (7.6)$$

Залежність логарифма константи рівноваги від температури записується як рівняння (7.7):

$$\lg K_p(T) = -\frac{\Delta H_T^\circ}{19,08 \cdot T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{19,08} = -\frac{8905}{T} + 9,11. \quad (7.7)$$

Для двофазної системи ($\phi = 2$), що складається з трьох компонентів ($K = 3$), в якій проходить одна незалежна хімічна реакція ($r=1$), відповідно до правила фаз Гіббса, отримуємо $c = 2 + (K - r) - \phi = 2 + (3 - 1) - 2 = 2$, тобто система має два термодинамічні ступені свободи. Тому рівноважний склад газової фази реакції взаємодії оксиду вуглецю з вуглецем у вигляді графіту залежить як від температури, так і від сумарного (загального) тиску газів в системі.

Якісний вплив фізичних параметрів (тиск та температура) можна оцінити, використовуючи правило Ле-Шательє. Оскільки реакція – ендотермічна, то підвищення температури (зовнішній вплив – підвід теплоти до системи) зміщує рівновагу в сторону більшої частини оксиду вуглецю в рівноважній суміші (рис. 7.1, крива 1).

² $\bar{P}_{\text{CO}} = P_{\text{CO}}/P^\circ$ та $\bar{P}_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}/P^\circ$, де P_{CO} та P_{CO_2} – парціальні рівноважні тиски оксиду та діоксиду вуглецю, Па; P° – стандартний тиск газу ($P^\circ = 101\,325$ Па)

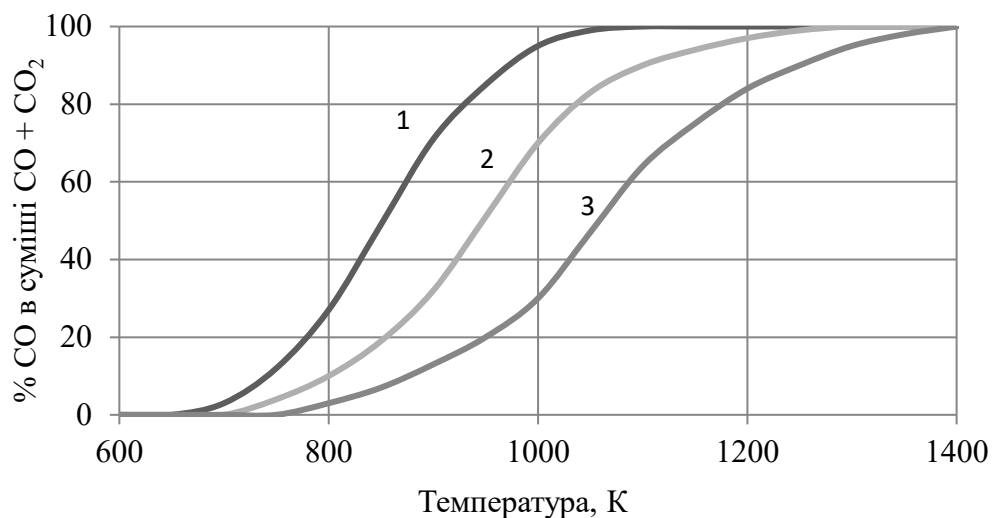


Рис. 7.1. Зміна рівноважних складів газової фази реакції $C + CO_2 = 2CO$ в залежності від температури при тиску газової фази в системі:

1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10 відн. од.

Збільшення тиску газів в системі перешкоджає розвитку реакції газифікації вуглецю та сприяє протіканню зворотної реакції, що йде зі зменшенням об'єму газоподібних компонентів реакції. В результаті частка оксиду вуглецю в рівноважній газовій фазі зменшується (рис. 7.1, крива 2). При зниженні тиску газів в системі рівноважний вміст оксиду вуглецю збільшується (рис. 7.1, крива 3).

Метод дослідження

Рівновага реакції газифікації вуглецю досліджується циркуляційним методом, сутність якого полягає в тому, що газова фаза на малій швидкості фільтрується через шар нагрітого до заданої температури деревного вугілля, циркулюючи в замкнутій системі до встановлення в ній стану хімічної рівноваги.

Опис установки

Схема установки показана на рис. 7.2. Замкнута циркуляційна система включає в себе реакційну трубку 1 із шаром деревного вугілля 2, яка розміщена в електричній печі 3. Температура в печі вимірюється термопарою 4, що працює

в комплекті з потенціометром (мілівольтметром) 5, і регулюється або з допомогою регулятора напруги, або автоматично з допомогою регулятора температури. Через крани 6 і 7 циркуляційна система з'єднана з газоаналізатором, що містить у собі вимірювальну бюретку 8, зрівняльну склянку 9, поглинальну посудину 10, і газовою лінією 11 через кран 12 для введення в систему вуглекислого газу, що потрапляє в систему із балона. Через кран 13 система з'єднана з атмосферою. Через склянку 14 студент спостерігає за процесом заповнення системи вуглекислим газом, в результаті чого в склянці з водою з'являються бульбашки.

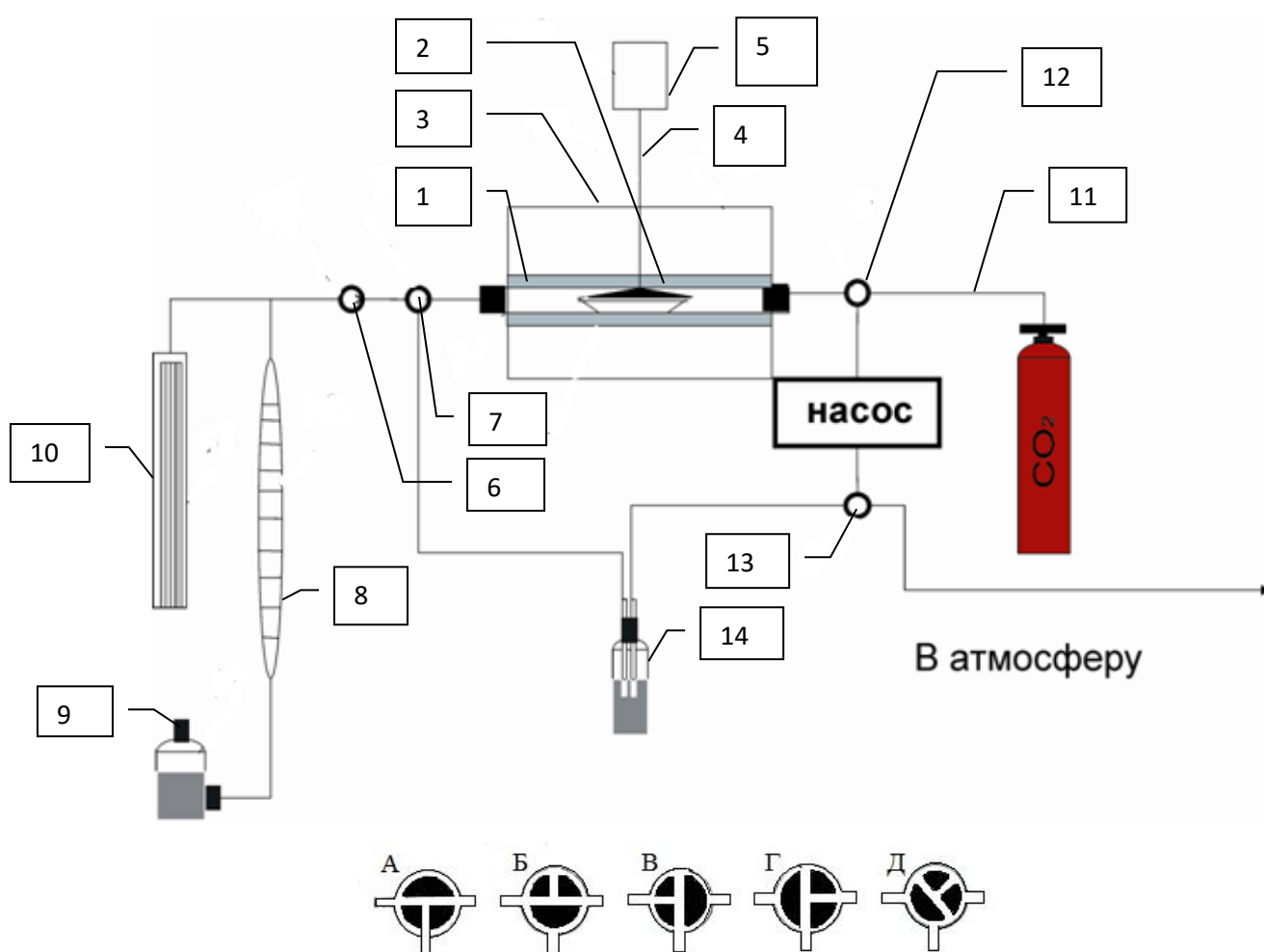


Рис. 7.2. Схема для дослідження хімічної рівноваги реакції взаємодії діоксиду вуглецю з вуглецем: 1 – реакційна трубка; 2 – шар деревного вугілля; 3 – електрична піч; 4 – термопара; 5 – потенціометр; 6, 7, 12, 13 – крани; 8 – вимірювальна бюретка; 9 – зрівняльна склянка; 10 – поглинальна посудина; 11 – газова лінія; 14 – склянка

Порядок виконання роботи

Умовні позначення: кр. – кран; кр.13→А – кран 13 переводять в положення А.

1. Підготувати газоаналізатор до роботи. Кр.7 → В; кр.6 → Б. Повільним переміщенням напірної склянки 9 вниз рівень рідини в посудині поглинальної 10 встановити на мітці «0». Кр.6 → Г. Повільно переміщуємо склянку 9 вгору, довести рівень рідини в бюретці 8 до верхньої позначки. Кр.6 → Д, кр.7 → Г.

2. Включити електричну піч. Показчик регулятора температури встановити на позначці 873 К (600 °С). Включити пускач, тумблер потенціометра перевести в положення «Вкл.».

3. Заповнити систему діоксидом вуглецю. Кр.13→Б, кр.12→В, відкрити вентиль на лінії вуглекислого газу. Через 3 с закрити вентиль на балоні вуглекислого газу; кр.12→Б, включити циркуляційний насос. Через 5 хв вимкнути насос.

4. Температуру в печі довести до заданої і підтримувати постійною протягом усього часу досліду.

5. По досягненню стану хімічної рівноваги реакції, відібрати пробу газу для аналізу. З цією метою кр. 7→Б, кр. 6→Г, потім в бюретку 8 забрати близько 100 см³ суміші газів, що складається із СО та СО₂. кр 7→Г; піднімаючи склянку 9, вирівняти рідини в бюретці 10 та склянці 9. Виміряти об'єм суміші газів $V_{\text{СМ}}$ в бюретці 8, значення записати в колонку 5 табл. 7.1.

6. Виконати хімічний аналіз газу. Хімічний аналіз суміші газів виконують шляхом поглинання діоксиду вуглецю водним розчином КОН у поглинальній посудині 10. Для цього кр. 6→Б; потім почерговим підняттям та опусканням склянки 9 газову суміш перекачують із бюретки 8 в посудину 10 та навпаки до повного поглинання СО₂ (від 6 коливань до 7 коливань). Вирівняти рівні рідини в поглинальній посудині і за шкалою на бюретці 8 визначити об'єм залишеного оксиду вуглецю $V_{\text{СО}}$; об'єм діоксиду вуглецю визначається як різниця між початковим об'ємом суміші газів $V_{\text{СМ}}$ і $V_{\text{СО}}$: $V_{\text{СО}_2} = V_{\text{СМ}} - V_{\text{СО}}$.

7. Відсотковий вміст СО і СО₂ в суміші обчислюють за формулами:

$$\text{CO} = (V_{\text{CO}}/V_{\text{CM}}) \times 100; \quad \text{CO}_2 = (V_{\text{CO}_2}/V_{\text{CM}}) \times 100.$$

8. За показаннями барометра визначити атмосферний тиск повітря в приміщенні лабораторії.

9. Нагріти піч до заданої температури і провести дослід 2 та ін.

10. По закінченню роботи вимкнути електричну піч.

Таблиця 7.1.

Результати проведення досліджень

№	Температура, К	Тиск газу в системі	Склад суміші, %		Константа рівноваги		Рівноважний склад газу (розрахунковий)	
		P , відн.од.	CO	CO ₂	$\lg K_p(T)_{\text{розр}}$	$K_p(T)_{\text{розр}}$	% CO	% CO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	925							
2.	1025							

Обробка та аналіз експериментальних даних

1. Результати вимірів та їх первинної обробки оформити у вигляді табл. 7.1.

2. Використовуючи рівняння (7.7), розрахувати $\lg K_p(T)_{\text{розр}}$ і $K_p(T)_{\text{розр}}$ реакції газифікації за температур дослідів.

3. Розрахувати рівноважні склади газової фази при температурах дослідів, застосовуючи систему рівнянь:

$$\begin{cases} Kp(T)_{\text{розр}} = \frac{(\% \text{ CO})^2 \cdot \bar{P}}{(\% \text{ CO}_2) \cdot 100} \\ (\% \text{ CO}) + (\% \text{ CO}_2) = 100. \end{cases}$$

Розраховуючи систему рівнянь відносно вмісту оксиду вуглецю, визначають:

$$\text{CO} = \frac{-Kp(T)_{\text{розр}} + \sqrt{(Kp(T)_{\text{розр}})^2 + 4\bar{P}Kp(T)_{\text{розр}}}}{2\bar{P}} \cdot 100\%,$$

а потім $\text{CO}_2 = 100 - (\% \text{ CO})$.

4.3а отриманими даними побудувати залежності «Вміст газу (експериментальний і розрахунковий) – температура».

Контрольні запитання

1. Яка з реакцій в системі С – О визначає склад продуктів горіння при надлишку кисню?
2. Яким чином змінюється рівноважний склад системи, що вивчається при збільшенні загального тиску?
3. Який розчин використовується для визначення складу газової фази?

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Готвянський В. Ю. Фізико-хімічні та металургійні основи виробництва металів : навч. посіб. Київ : ІЗМН, 1996. 392 с.
2. Фізикохімія металургійних систем і процесів : підручник / В. Я. Шурхал та ін. Київ : Вища школа, 2000. 407 с.
3. Основи металургійного виробництва металів і сплавів: підручник / Д. Ф. Чернега та ін. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.