

Anyag- és gyártástechnológia (PhD) féléves házi feladat

A vas-oxidok redukciós folyamatainak termodinamikája

Thiele Ádám WTOSJ2

Budapest, 2011

Tartalomjegyzék

1. Termodinamikai alapok	3
1.1. A tömeghatás törvénye és a kémiai reakciók egyensúlyi állandója	3
1.2. Aktivitás, koncentráció	3
1.3. A kémiai reakciók termodinamikája	3
1.4. Oxigénpotenciál-változás és parciális oxigénnyomás	5
2. A vas-oxidok jellemzői	6
3. A vas-oxidok redukciós folyamatai	7
3.1. A vasoxidok redukciója CO-dal	7
3.1.1. A C-O rendszer és a Boudouard-reakció	7
3.1.2. A CO-os vas-oxid redukció termodinamikai feltételei	8
3.1.3. A Fe-O-C rendszer egyensúlyi viszonyai	9
3.2. A vasoxidok redukciója C-nal	10
3.3. A vas-oxidok redukciója hidrogénnel	12
3.3.1. A C-O-H-rendszer	12
3.3.2. A hidrogénes vas-oxid redukció termodinamikai feltételei	12
3.3.3. A Fe-O-H rendszer egyensúlyi viszonyai	13
3.4. A Fe-O-C és a Fe-O-H rendszer összehasonlítása	14
4. Felhasznált irodalom	15

1. Termodinamikai alapok

1.1. A tömeghatás törvénye és a kémiai reakciók egyensúlyi állandója

A tömeghatás törvénye egyensúlyi kémiai reakciókra vonatkozik. A keletkező termékek és a kiinduló anyagok mennyiségének viszonyát fejezi ki.

Egy általános kémiai reakcióra:

$$mA + nB \rightleftharpoons A_m B_n \tag{1}$$

A (1) reakció sebessége a felső nyíl irányában: $\vec{v} = \vec{k} [A]^m [B]^n$ (2)

A (1) reakció sebessége az alsó nyíl irányában:
$$v = k \begin{bmatrix} A_m B_n \end{bmatrix}$$
 (3)

Ahol: \vec{k} és \vec{k} arányossági tényezők.

Az egyensúlyi reakciók nem folynak le teljesen, hanem a kiindulási anyagok teljes elfogyása előtt megállnak, mert egyensúly jön létre a kiindulási anyagok és a reakció termékei között. Egyensúlyi állapotban a reakció az alsó és a felső nyíl irányában azonos sebességgel zajlik:

$$\vec{v} = \vec{v}$$
 (4)

Így a (2), (3) és (4) egyenletből a tömeghatás törtvénye:

$$\frac{\left[A_{m}B_{n}\right]}{\left[A\right]^{m}\left[B\right]^{n}} = \frac{\vec{k}}{\vec{k}} = K$$
(5)

Ahol: K a reakció egyensúlyi állandója.

A tömeghatás törvénye szerint egy egyensúlyi kémiai reakcióban részvevő termékek egyensúlyi koncentrációjának megfelelő hatványon vett szorzatából és a kiindulási anyagok egyensúlyi koncentrációjának megfelelő hatványon vett szorzatából képzett tört értéke adott hőmérsékleten állandó. A hányadost a reakció egyensúlyi állandójának nevezzük.

1.2. Aktivitás, koncentráció

Az aktivitás a reális elegyek, olvadékok alkotóinak termodinamikai koncentrációja. Az aktivitás az adott körülmények között a vizsgált komponens tényleges, a folyamat során rendelkezésre álló szabad koncentrációját jelenti. Az aktivitással tehát figyelembe vesszük az adott rendszer komponenseinek kölcsönhatását.

A tiszta állapotú anyagok aktivitása egységnyi:

$$a_{tiszta} = 1 \tag{6}$$

A gázelegyek aktivitása a parciális nyomással egyenlő:

$$a_{g\acute{a}z} = p_i \tag{7}$$

1.3. A kémiai reakciók termodinamikája

A kémiai folyamatok mindig együtt járnak a rendszer szabadentalpiájának megváltozásával, amely a következő képen fejezhető ki:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K = \Delta H + T \Delta S \tag{8}$$

Ahol: ΔG - a rendszer szabadentalpia változása

- ΔG° a standard szabadentalpia változás
- ΔH a reakció entalpia változása
- ΔS a reakció entrópia változása
- *K* a reakció egyensúlyi állandója
- *T* az abszolút hőmérséklet
- *R* a gázállandó (8,314 J/Kmól)

Egyensúlyba ért reakció esetén $\Delta G = 0$. Ha $\Delta G < 0$, akkor a reakció önként végbemegy a felső nyíl irányába. Ha $\Delta G > 0$, akkor a reakció az alsó nyíl irányába folyik.

Egyensúlyi állapotban ($\Delta G = 0$) a reakciók során keletkezett termékek képződésének standard szabadentalpia változásai a (8)-ból kifejezve:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S \tag{9}$$

A nyersvasmetallurgiai folyamatok vizsgálata szempontjából fontos fém-oxid képződés általános reakcióegyenlete:

$$2Me + O_2 = 2MeO \tag{10}$$

A (10) reakció egyensúlyi állandója az (5) egyenlet szerint (az 1.2. pontban leírtaknak megfelelően aktivitásokkal számolva):

$$K = \frac{a_{MeO}^2}{a_{Me}^2 \cdot a_{O_2}}$$
(11)

Figyelembe véve a (6) egyenletet, mert a reakcióban tiszta anyagok vesznek részt, és a (7) egyenletet, a (11) egyenlet a következő képen egyszerűsödik:

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \tag{12}$$

A nyersvasmetallurgiában fontos fém-oxidok képződésének standard szabadentalpiája a (9) és (12) egyenletek alapján:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} = RT \ln P_{O_2} \quad kJ / mol$$
(13)

A nyersvasmetallurgiában legfontosabb oxidok képződésének $\Delta G^{\circ} = f(T)$ függvényeit az 1. ábra mutatja.



1. ábra: Oxidok képződésének standard szabadentalpia-változása

A diagramban alacsonyabb helyet elfoglaló oxidok kisebb oxigénnyomással és az oxigénhez való nagyobb affinitással rendelkeznek, vagyis stabilabbak. Így elméletileg minden olyan elem képes redukciót végezni, amelynek oxidképződését az adott hőmérsékleten negatívabb standard szabadentalpia-változás kíséri, mint a redukálandó oxid képződését. Azaz grafikusan, a $\Delta G^{\circ} = f(T)$ egyenese alacsonyabban helyezkedik el a redukálandó oxid ugyanezen egyeneséhez képest az adott hőmérsékleten.

1.4. Oxigénpotenciál-változás és parciális oxigénnyomás

Olyan rendszerek egyensúlyi viszonyainak vizsgálatára, ahol a reagáló vagy képződő anyagok aktivitása nem egységnyi (mert nem tiszta állapotban vannak jelen) a standard-szabadentalpiához képest a kémiai potenciálok bővebb felvilágosítást adnak.

Az oxidképződési folyamatokban az oxigénpotenciál a standard és az egyensúlyi állapot között maximálisan munkává alakítható energiamennyiséget (azaz a standard szabadentalpiaváltozást) nem az egész rendszer helyett csak az oxigénre fajlagosítja.

A nyersvasmetallurgiai folyamatok vizsgálata szempontjából fontos fém-oxid képződési folyamatra felírható standard-szabadentalpia változás, ha az aktivitások nem egységnyiek a (10) és (11) szerint:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{MeO}^2}{a_{Me}^2} \frac{1}{P_{O_2}}$$
(14)

Ebből az oxigénpotenciál-változás:

$$\Delta\mu_{O_2} = RT\ln P_{O_2} = \Delta H - T\Delta S + 2RT\ln\frac{a_{MeO}}{a_{Me}} = \Delta H + T\left(2R\ln\frac{a_{MeO}}{a_{Me}} - \Delta S\right)$$
(15)

A nyersvasmetallurgiában fontos vas-oxid redukciós folyamatok végbemenetelének termodinamikai feltétele az oxigénpotenciálok alapján az, hogy a redukálandó vasoxidok képződésének oxigénpotenciál-változásai nagyobbak legyenek, mint a redukáló szer oxidjai képződésének oxigénpotenciál-változásai:

$$\Delta\mu_{O_2}(Fe_xO_y) > \Delta\mu_{O_2}(CO, CO_2, H_2O) \tag{16}$$

A vas-oxid redukciós folyamatok végbemenetelének feltétele a parciális oxigénnyomások alapján is megfogalmazható a (15) összefüggés értelmében. Eszerint a redukció az adott hőmérsékleten akkor mehet végbe, ha a redukálandó vasoxidok parciális oxigénnyomása nagyobb, mint a redukáló szer oxidjainak a parciális oxigénnyomása:

 $P_{O_{\gamma}}(Fe_{x}O_{\gamma}) > P_{O_{\gamma}}(CO, CO_{2}, H_{2}O)$ (17)

2. A vas-oxidok jellemzői

A vasmetallurgia szempontjából az oxidos ásványfázisok a legfontosabbak, mert a feldolgozható ércek többnyire oxidosak, de a nem oxidos ércek is oxidossá válnak az előkészítés során.

A 2. ábra a vas-oxigén állapotábrát mutatja 10⁵Pa nyomáson.



A vasnak három oxidja létezik: A hematit (Fe₂O₃), a magnetit ((Fe₃O₄) és a wüstit (FeO). Az állapotábrából látható, hogy a hematit 1457°C-os hőmérsékleten disszociál, magtetitre és oxigénre bomlik. A hematit P_{O_2} értéke nagy, ezért már enyhén redukáló környezetben is magnetitté alakul (v.ö. 1.4.-ben leírtakkal).

Az állapotábrából leolvasható, hogy a magnetit szöchiometriai összetétellel rendelkezik 575°C-on, amikor a wüstittel és a vassal egyensúlyban van. Nagyobb hőmérsékleten szilárd oldatot képez a hematittal.

A wüstit olvadáspontja a növekvő oxigéntartalommal csökken, minimálisan 1371°C. A sztöchiometriailag 22,6% oxigént tartalmazó wüstit az állapotábra szerint nem létezik. Felvéve átlagosan 23,2%-os oxigéntartalmat a 600-1371°C-os tartományban a vassal telített wüstitre, az összetétel közelítőleg Fe_{0,95}O-nak felel meg. A wüstit 575°C alatt nem stabil, vasra és magnetitre bomlik.

3. A vas-oxidok redukciós folyamatai

A nyersvasmetallurgiában a vas-oxidokat a C, a CO és a H_2 redukálja. A C-nal végbemenő redukciót direkt redukciónak, a CO-dal és H_2 -nel végbemenő redukciót pedig indirekt redukciónak nevezzük.

3.1. A vasoxidok redukciója CO-dal

3.1.1. A C-O rendszer és a Boudouard-reakció

A C-O rendszer a hőfejlődés és a redukáló CO kialakulása szempontjából fontos.

A fúvósíkban a befújt fúvószél oxigénje a kokszkarbonnal a következő reakcióban vesz részt:

$$2C + O_2 = 2CO \qquad \Delta G^0 = -220346 - 175, 3T \qquad (J/mol)$$
(18)

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta G^0 = -393042 - 0,77T \qquad (J / mol) \tag{19}$$

A CO égése:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta G^0 = -565738 - 173,76T \qquad (J / mol)$$
(20)

A Boudouard-reakció során a CO₂ karbon jelenlétében CO-dá alakul:

$$CO_2 + C = 2CO \qquad \Delta G^0 = -172696 - 174,53T \qquad (J / mol)$$
(21)

A Boudouard-reakció egyensúlyi viszonyait mutatja a 3. ábra.



A diagrammezőben elhelyezkedő egyensúlyi görbék a területet két részre osztják. A görbétől balra eső területeken a reakció a CO elbomlása, míg a jobbra eső területeken a CO keletkezésének irányába játszódik le.

Mivel a Boudouard-reakció egyenletének két oldalán nem azonos a gázmólok száma, változatlan hőmérsékleten a nyomás növekedésével nagyobb lesz a gázkeverék CO₂-tartalma és kisebb a CO-tartalma, az egyensúlyi izobárok a diagrammezőben ezért jobbra tolódnak el.

3.1.2. A CO-os vas-oxid redukció termodinamikai feltételei

A CO-os vas-oxid redukció termodinamikai feltételei a vas-oxidok és a CO₂ képződésének oxigénpotenciálja alapján határozhatók meg. A folyamatot a következő reakcióegyenlet írja le:

$$Fe_x O_y + CO = Fe_x O_{y-1} + CO_2 \tag{22}$$

A bruttó reakcióegyenlet részét képző CO-oxidációs folyamat:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
 (23)

A folyamatra felírható standard-szabadentalpia változás:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} \frac{1}{P_{O_2}}$$
(24)

A (24)-ből a (23) folyamatra felírható oxigén-potenciál változás:

$$\Delta \mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2} = \Delta H - T\Delta S + RT \ln \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} = \Delta H + T \left(2R \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} - \Delta S \right)$$

A 4. ábra a vas-oxidok és a szén-dioxid képződésének oxigén-potenciál változását mutatja.



4. ábra: A vas-oxidok és a szén-dioxid képződésének oxigén-potenciál változása

A (24) összefüggés alapján látható, hogy a $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ -hányados növekedése az egyenesek meredekségét fokozza ($\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1$ esetén $\Delta \mu_{O_2} = \Delta G^0$, vö. 1. ábra). A 4. ábrából leolvasható, hogy a $\Delta \mu_{O_2}^{CO_2} = f(T)$ és a $\Delta \mu_{O_2}^{Fe_xO_y} = f(T)$ egyenesek annál kisebb hőmérsékleten metszik egymást, minél nagyobb a $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ -hányados. Ebből az következik, hogy a CO-os redukció

annál nagyobb hőmérsékleti tartományokban tartható fent, minél kisebb a $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ -hányados.

3.1.3. A Fe-O-C rendszer egyensúlyi viszonyai

A Fe-O-C rendszer egyensúlyi viszonyai az oldhatóság figyelembevételével az 5. ábra alapján értelmezhetőek.



5. ábra: Fe-O-C rendszer egyensúlyi viszonyai

A villásgörbe megmutatja, hogy adott gázösszetétel és hőmérséklet mellett milyen szilárd fázisok tartanak egymással egyensúlyt. A diagram legfelső részében a színvas, középső részében a wüstit, alsó részében pedig a magnetit stabilis. A rendszerben végbemenő folyamatokat és azok irányát a (állandó nyomás esetén) a hőmérséklet és a gázösszetétel határozza meg.

Az ábrán a hematit redukálódásának egyensúlyi görbéje egybe esik a vízszintes tengellyel, ugyanis a reakció már nagyon kis CO jelenlétében is végbe megy:

$$3Fe_{2}O_{3} + CO = 2Fe_{3}O_{4} + CO_{2} \qquad \Delta G^{0} = -33201 - 53,89T \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \lg \frac{P_{CO_{2}}}{P_{CO}} = -\frac{1735}{T} - 2,82$$
(25)

A vasoxidok redukciója gyakorlatilag csak a Boudouard-görbe által kettéosztott diagrammező jobb oldalán megy végbe. Kiolvasható, hogy a magnetit 640°C-nál nagyobb hőmérsékleten redukálható wüstitté:

$$Fe_{3}O_{4} + CO = 3FeO + CO_{2} \qquad \Delta G^{0} = 35070 - 41,49 \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \lg \frac{P_{CO_{2}}}{P_{CO}} = -\frac{1834}{T} + 2,17 \qquad (26)$$

A wüstit színvassá történő redukálásához pedig minimálisan 697°C-ra van szükség:

$$FeO + CO = Fe + CO_{2} \qquad \Delta G^{0} = -17478 + 20,98 \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \lg \frac{P_{CO_{2}}}{P_{CO}} = \frac{914}{T} - 1,097 \qquad (27)$$

A diagramból az is kiolvasható, hogy a vas-oxidok CO-os redukciója elméletileg csak 1000°C alatt lehetséges, mert ennél nagyobb hőmérsékleten a redukció során keletkező CO₂ a Boudouard reakcióval (21) már teljes egészében visszaalakul CO-dá. Így válik a CO-os redukció a Boudouard-reakció segítségével direkt redukcióvá.

3.2. A vasoxidok redukciója C-nal

A 1. ábrán feltüntetett $\Delta G^0 = f(T)$ egyenesek alapján megállapítható, hogy a karbonnal végzett redukciónak 697°C felett termodinamikai előnye van a CO-dal végzett redukcióval szemben, ugyanis a C oxidációja során keletkező CO₂ képződési szabadentalpiája negatívabb, mint a CO oxidációja során keletkező CO₂ képződési szabadentalpiája.

A karbonos vas-oxid redukció termodinamikai feltételei pontosabban a vas-oxidok és a CO képződésének oxigénpotenciálja alapján határozhatók meg. A folyamatot a következő reakcióegyenlet írja le:

$$Fe_x O_y + C = Fe_x O_{y-1} + CO \tag{28}$$

A bruttó reakcióegyenlet részét képző CO-oxidációs folyamat:

$$2C + O_2 = 2CO \tag{29}$$

A folyamatra felírható standard-szabadentalpia változás:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K = -RT \ln P_{CO}^2 \frac{1}{P_{O_2}}$$
(30)

A (30)-ból a (29) folyamatra felírható oxigén-potenciál változás:

$$\Delta \mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2} = \Delta H - T\Delta S + RT \ln P_{CO}^2 = \Delta H + T \left(2R \ln P_{CO} - \Delta S \right)$$
(31)

A 6. ábra a vas-oxidok és a szén-monoxid képződésének oxigén-potenciál változását mutatja.



6. ábra: A vas-oxidok és a szén-monoxid képződésének oxigén-potenciál változása

A (30) összefüggés alapján látható, hogy a P_{CO} növekedése az egyenesek meredekségét fokozza. A 4. ábrából leolvasható, hogy a $\Delta \mu_{O_2}^{CO} = f(T)$ és a $\Delta \mu_{O_2}^{Fe_xO_y} = f(T)$ egyenesek annál kisebb hőmérsékleten metszik egymást, minél kisebb a P_{CO} értéke. Ebből az következik, hogy a vas-oxidoknak CO keletkezése közben C-nal végbemenő redukciója 697°C-tól annál kisebb hőmérsékleten kezdődhet, minél kisebb a P_{CO} értéke.

Ha a vas-oxidoknak a karbonnal történő redukciója CO₂ keletkezése közben mehet végbe, akkor a folyamatra a:

$$2C + O_2 = CO_2 \tag{32}$$

reakció oxigénpotenciál-változása az irányadó, amely a (31) alapján:

$$\Delta \mu_{O_2} = \Delta H + T \left(2R \ln P_{CO_2} - \Delta S \right) \tag{33}$$

Ez szintén fel van tüntetve a 6. ábrán.

A folyamatnak azonban kinetikai akadályai vannak, mert a két szilárd fázis, a vas-oxid és a karbon érintkezési felülete kicsi.

A vasoxidok direkt redukciójának zöme, a két szilárd fázis (érc és koksz) érintkezési felületének korlátai miatt, nem közvetlenül, hanem a CO közreműködésével valósul meg a CO-os indirekt redukció és a Boudouard-reakció:

$$Fe_x O_y + C = Fe_x O_{y-1} + CO_2$$

$$CO_2 + C = 2CO$$
(34)

bruttó reakciójaként:

$$Fe_x O_y + C = Fe_x O_{y-1} + CO \tag{35}$$

Nagyobb hőmérsékleteken, ahol a CO-os indirekt redukció során keletkező CO₂ már nem stabil, a redukció egyre nagyobb részben kezd átalakulni direkt redukcióvá. A direkt redukció folyamatait az alábbi reakcióegyenletek jellemzik:

$$3Fe_{2}O_{3} + C = 2Fe_{3}O_{4} + CO \qquad \Delta G^{0} = -137830 - 228,47T \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \lg P_{CO} = -\frac{7200}{T} + 11,95 \qquad (36)$$

$$Fe_{3}O_{4} + C = 3FeO + CO \qquad \Delta G^{0} = 200632 - 213,89 \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \lg \frac{P_{CO_{2}}}{P_{CO}} = -\frac{10480}{T} + 11,18 \qquad (37)$$

$$FeO + C = Fe + CO \qquad \Delta G^{0} = -148003 + 150, 3 \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \lg \frac{P_{CO_{2}}}{P_{CO}} = -\frac{7731}{T} - 7,85 \qquad (38)$$

3.3. A vas-oxidok redukciója hidrogénnel

3.3.1. A C-O-H-rendszer

A metallurgiai folyamatok fontos részvevője a H₂, amely a fúvószélben lévő nedvességből és a koksz H₂-tartalmából származik

A vízgőz H₂-tartalma gyakorlatilag mindig C, illetve CO jelenlétében válik szabaddá. A széngáz reakció szerint:

$$C + H_2 O(g) = CO + H_2 \qquad \Delta G^0 = 131884 - 141,47 \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = -\frac{6887}{T} + 7,39 \qquad (39)$$

A vízgáz reakció szerint:

$$CO + H_2O(g) = CO_2 + H_2 \qquad \Delta G^0 = 33745 - 30,06 \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \frac{1762}{T} - 1,57 \qquad (40)$$

3.3.2. A hidrogénes vas-oxid redukció termodinamikai feltételei

A hidrogénes vas-oxid redukció termodinamikai feltételei a vas-oxidok és a H_2O képződésének oxigénpotenciálja alapján határozhatók meg. A folyamatot a következő reakcióegyenlet írja le:

$$Fe_{x}O_{y} + H_{2} = Fe_{x}O_{y-1} + H_{2}O$$
(41)

A bruttó reakcióegyenlet részét képző vízgőz képződési folyamat:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$
(42)

A folyamatra felírható standard-szabadentalpia változás:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} \frac{1}{P_{O_2}}$$
(43)

A (43)-ból a (42) folyamatra felírható oxigén-potenciál változás:

$$\Delta \mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2} = \Delta H - T\Delta S + RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} = \Delta H + T \left(2R \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \Delta S \right)$$
(44)

A 7. ábra a vas-oxidok és a vízgőz képződésének oxigén-potenciál változását mutatja.



7. ábra: A vas-oxidok és a vízgőz képződésének oxigén-potenciál változása

A (44) összefüggés alapján látható, hogy a $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ -hányados növekedése az egyenesek meredekségét fokozza. A 7. ábrából leolvasható, hogy a $\Delta\mu_{O_2}^{H_2O} = f(T)$ és a $\Delta\mu_{O_2}^{Fe_xO_y} = f(T)$ egyenesek annál kisebb hőmérsékleten metszik egymást, minél kisebb a $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ -hányados értéke. Ebből az következik, hogy a vas-oxidoknak vízgőz keletkezése közben a hidrogénnel végbemenő redukciója annál kisebb hőmérsékleten kezdődhet, minél kisebb a $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ -hányados értéke.

3.3.3. A Fe-O-H rendszer egyensúlyi viszonyai

A Fe-O-H rendszer egyensúlyi viszonyai az oldhatóság figyelembevételével a 8. ábra alapján értelmezhetőek.



8. ábra: Fe-O-H rendszer egyensúlyi viszonyai

A villásgörbe megmutatja, hogy adott gázösszetétel és hőmérséklet mellett milyen szilárd fázisok tartanak egymással egyensúlyt. A diagram legfelső részében a színvas, középső részében a wüstit, alsó részében pedig a magnetit stabilis. A rendszerben végbemenő folyamatokat és azok irányát a (állandó nyomás esetén) a hőmérséklet és a gázösszetétel határozza meg.

Az ábrán a hematit redukálódásának egyensúlyi görbéje egybe esik a vízszintes tengellyel, ugyanis a reakció már kis mennyiségű H₂ jelentélében is végbe megy:

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O \qquad \Delta G^0 = +5684 - 87,00T \qquad (J/mol)$$

$$\lg K = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_3}} = -\frac{297}{T} + 4,54 \qquad (45)$$

A magnetit hidrogénes redukciója wüstitté:

$$Fe_{3}O_{4} + H_{2} = 3FeO + H_{2}O \qquad \Delta G^{0} = 68400 - 71,52T \qquad (J / mol)$$

$$\lg K = \lg \frac{P_{H_{2}O}}{P_{H_{2}}} = -\frac{3577}{T} + 3,74 \qquad (46)$$

A wüstit színvassá történő hidrogénes redukciója:

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O \qquad \Delta G^0 = 15814 - 8,95T \qquad (J / mol)$$
$$\lg K = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{827}{T} + 0,468$$

3.4. A Fe-O-C és a Fe-O-H rendszer összehasonlítása

A Fe-O-C és a Fe-O-H rendszer egyensúlyi viszonyait jellemző görbék összevontan a 9. ábrán láthatók.



Mindkét rendszer villásgörbéinek találkozási pontja a wüstit stabilitási területét határoló 575°C-nál van, de a Fe-O-C rendszerben ez a pont 50%-os CO tartalmú, míg a Fe-O-H rendszerben 78%-os H₂-tartalmú gázkeveréknek felel meg. A villásgörbék elhelyezkedéséből látható, hogy a CO kedvezőbben redukál 815°C alatt, mint a H₂. A hidrogén termodinamikailag tehát elsősorban nagyobb hőmérsékleteken redukál, ez azért is kedvező, mert az endoterm hidrogénes redukció így 1000°C felett részben átveszi a kedvezőtlen, exoterm direkt redukció helyét.

4. Felhasznált irodalom

Artinger I., Csikós I., Krállics Gy., Németh Á., Palotás B.: *Fémek és kerámiák technológiája*, Budapest, 2000 Szegedi J.: *Acélgyártás 1*, Budapest, 1984 Farkas O.: *Nyersvasmetallurgia*, Budapest, 1989 Óvári A.: *Vaskohászati kézikönyv*, Budapest, 1985 Csabalik Gy., Szarka Gy.: Vaskohászattan 1, Budapest, 1985