

DOI 10.5862/JEST/10

УДК 669.2

*А.И. Демидов, И.А. Маркелов***О ТЕРМОДИНАМИКЕ СИСТЕМЫ УГЛЕРОД–КИСЛОРОД***A.I. Demidov, I.A. Markelov***ON THE THERMODYNAMICS OF SYSTEM CARBON–OXYGEN**

Выполнены расчеты изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в зависимости от состава системы углерод (графит) – кислород в интервале температур 500–2500 К; дана оценка влияния энтальпийного и энтропийного факторов на значения энергии Гиббса системы. Проведен термодинамический анализ этой системы на основе рассчитанных значений изменения термодинамических характеристик. Установлено, что энтальпийный фактор оказывает максимальное влияние на значения изменений энергии Гиббса системы в области составов, которая отвечает оксиду углерода (IV), а энтропийный – в области составов, отвечающей оксиду углерода (II). Показано, что полученные результаты могут быть использованы при анализе явлений горения и газификации углеродсодержащего топлива, процессов получения чугуна и железа.

УГЛЕРОД; КИСЛОРОД; ОКСИД УГЛЕРОДА (II); ОКСИД УГЛЕРОДА (IV); ТЕРМОДИНАМИКА; ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ЧУГУНА.

Reactions between carbon and oxygen plays an important role in metallurgical processes, where the first one is used as a fuel or (and) as a reductant. In this work, thermodynamic analysis of the carbon-oxygen system is made, taking into account two reactions:  $C + 1/2O_2 = CO$  and  $C + O_2 = CO_2$ . The system C–O is divided into three subsystems – C–CO, CO–CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> – and calculations of changes in Gibbs free energy, enthalpy and entropy of each subsystem as function of composition in the temperature range 500–2500 K are made. Evaluation of influence of enthalpy and entropy factors on change in Gibbs free energy of the system is given. The thermodynamic analysis of system carbon (graphite) – oxygen on the basis of the calculated values of change of thermodynamic characteristics is carried out. It is established that the enthalpy factor has the maximum impact on values of changes of energy of Gibbs of the system in the field of structures answering to carbon oxide (IV), and entropy – in the field of structures, answering to carbon oxide (II). It is shown that the received results can be used in the analysis of the phenomena of burning and gasification of carboniferous fuel, processes of receiving cast iron and iron.

THERMODYNAMICS OF CARBON-OXIGEN SYSTEM; CARBON; OXIGEN; CARBON MONOXIDE; CARBON DIOXIDE; THERMODYNAMICS; PRODUCING IRON AND CAST IRON.

**Введение**

Термодинамика системы углерод – кислород представляет интерес в связи с применением углерода (кокс) в качестве топлива и восстановителя в процессах получения чугуна и железа [1–4].

Горению твердого углерода посвящено значительное число работ отечественных и зарубежных ученых. Критический обзор результатов исследований сделан в ряде работ [5–8]. Большое

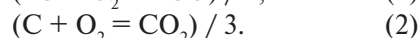
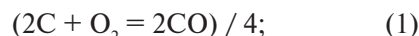
число публикаций посвящено термодинамике, кинетике и теоретическим разработкам различных схем механизма реакций горения углерода.

Рассмотрение общих термодинамических закономерностей, присущих процессам горения углерода, ограничивается анализом зависимостей величин стандартных энтальпий образования оксидов углерода (I), (II), изменений стандартной энергии Гиббса и констант равновесия реакций системы C – O от температуры.

Для дальнейшего изучения общих термодинамических закономерностей, присущих процессам горения углерода, определенный интерес представляет анализ зависимостей термодинамических характеристик системы С – О в широкой области составов – от чистого углерода до чистого кислорода.

В статье [9] нами был проведен сравнительный анализ результатов термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса для реакций в системе С – О на 1 моль кислорода или оксида углерода (II), на 1 моль соединения продукта реакции и на 1 моль атомов исходных веществ. Анализ показал, что результаты расчетов изменений стандартной энергии Гиббса химических реакций зависят от формы записи уравнений. Поэтому было предложено проводить сравни-

тельный термодинамический анализ различных реакций при записи уравнений на 1 моль атомов исходных веществ, например:



Цель данной работы – проведение термодинамического анализа системы углерод (графит) – кислород на основе рассчитанных значений изменения термодинамических характеристик (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) от состава в интервале температур 500–2500 К.

### Методика расчетов

Для проведения расчета изучаемую систему разделили на три подсистемы: С – СО, СО – СО<sub>2</sub>

Таблица 1

Уравнения для расчета термодинамических характеристик в подсистемах С – СО, СО – СО<sub>2</sub>, СО<sub>2</sub> – О<sub>2</sub>\*

Подсистема	Уравнения
С – СО	$\Delta H^I = x_{CO} \Delta H^\circ_{CO};$ $\Delta G^I = x_{CO} \Delta G^\circ_{CO}$
СО – СО <sub>2</sub>	$\Delta H^{II} = x_{CO} \Delta H^\circ_{CO} + x_{CO_2} \Delta H^\circ_{CO_2};$ $\Delta G^{II} = x_{CO} \Delta G^\circ_{CO} + x_{CO_2} \Delta G^\circ_{CO_2};$ $\Delta G_{ид} = x_{CO} RT \ln(x_{CO}) + x_{CO_2} RT \ln(x_{CO_2})$
СО <sub>2</sub> – О <sub>2</sub>	$\Delta H^{III} = x_{CO_2} \Delta H^\circ_{CO_2};$ $\Delta G^{III} = x_{CO_2} \Delta G^\circ_{CO_2};$ $\Delta G_{ид} = x_{CO_2} RT \ln(x_{CO_2}) + x_{O_2} RT \ln(x_{O_2})$

Таблица 2

Уравнения для расчета термодинамических характеристик в системе С – О

$x_O$	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
0,000–0,500	$\Delta H = \frac{\Delta H^I}{n_\Sigma}; n_\Sigma = n_C + n_O$	$\Delta G = \frac{\Delta G^I}{n_\Sigma}$	$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$
0,500–0,667	$\Delta H = \frac{\Delta H^{II}}{n_\Sigma}$	$\Delta G = \frac{\Delta G^{II} + \Delta G_{ид.}}{n_\Sigma}$	
0,667–1,000	$\Delta H = \frac{\Delta H^{III}}{n_\Sigma}$	$\Delta G = \frac{\Delta G^{III} + \Delta G_{ид.}}{n_\Sigma}$	

\* Список принятых обозначений приведен в Приложении в конце статьи

и  $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ . Уравнения для расчета изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в каждой из подсистем и в системе  $\text{C} - \text{O}$  представлены в табл. 1 и 2. Исходные данные для расчетов термодинамических характеристик системы взяты из справочника [10].

**Расчеты и термодинамический анализ системы углерод (графит) – кислород**

Результаты расчетов значений изменения термодинамических характеристик представлены в табл. 3, 4 и на рис. 1–3.

Значения термодинамических характеристик для подсистем  $\text{C} - \text{CO}$ ,  $\text{CO} - \text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2 - \text{O}_2$  в зависимости от состава при 1000 и 2000 К

приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что изменения энергии Гиббса при образовании идеальных газовых смесей (подсистемы II и III) вносят небольшой вклад в изменения энергии Гиббса соответствующей подсистемы. По полученным значениям термодинамических характеристик подсистем были рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии системы  $\text{C} - \text{O}$  в зависимости от состава ( $x_{\text{O}}$ ) в интервале температур 500–2500 К.

Как видно из табл. 4, изменения энтальпии и энтропии системы при температурах 1000 и 2000 К близки между собой, поэтому зависимости указанных термодинамических характеристик от состава приведены только для температуры 1500 К (рис. 1, 2).

Таблица 3

**Значения термодинамических параметров, кДж, для подсистем  $\text{C} - \text{CO}$ ,  $\text{CO} - \text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2 - \text{O}_2$  в зависимости от состава при температурах 1000 и 2000 К**

а)

*Подсистема  $\text{C} - \text{CO}$*

$x_{\text{CO}}$	$x_{\text{O}}$	Температура, К			
		При $T = 1000$ К		При $T = 2000$ К	
		$\Delta H^I$	$\Delta G^I$	$\Delta H^I$	$\Delta G^I$
0,0	0,000	0,0	0,0	0,0	0,0
0,2	0,167	-22,4	-40,1	-23,8	-57,2
0,4	0,286	-44,8	-80,1	-47,6	-114,4
0,6	0,375	-67,2	-120,2	-71,4	-171,6
0,8	0,444	-89,5	-160,2	-95,2	-228,8
1,0	0,500	-111,9	-200,3	-118,9	-286,0

б)

*Подсистема  $\text{CO} - \text{CO}_2$*

$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{O}}$	При $T = 1000$ К			При $T = 2000$ К		
		$\Delta H^{II}$	$\Delta G^{II}$	$\Delta G^{\text{ид.}}$	$\Delta H^{II}$	$\Delta G^{II}$	$\Delta G^{\text{ид.}}$
0,0	0,500	-111,9	-200,3	0,0	-118,9	-286,0	0,0
0,2	0,545	-168,5	-239,4	-4,2	-174,6	-308,0	-8,3
0,4	0,5830	-225,1	-278,6	-5,6	-230,2	-330,0	-11,2
0,6	,615	-281,6	-317,7	-5,6	-285,9	-352,0	-11,2
0,8	0,643	-338,2	-356,8	-4,2	-341,5	-374,0	-8,3
1,0	0,667	-394,8	-395,9	0,0	-397,1	-396,0	0,0

в)

*Подсистема  $\text{CO}_2 - \text{O}_2$*

$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{O}}$	При $T = 1000$ К			При $T = 2000$ К		
		$\Delta H^{III}$	$\Delta G^{III}$	$\Delta G^{\text{ид.}}$	$\Delta H^{III}$	$\Delta G^{III}$	$\Delta G^{\text{ид.}}$
0,0	0,667	-394,8	-395,9	0	-397,1	-396,0	0,0
0,2	0,714	-315,8	-316,7	-4,2	-317,7	-316,8	-8,32
0,4	0,769	-236,9	-237,6	-5,6	-238,3	-237,6	-11,19
0,6	0,833	-157,9	-158,4	-5,6	-158,9	-158,4	-11,19
0,8	0,909	-79,0	-79,2	-4,2	-79,4	-79,2	-8,32
1,0	1,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Таблица 4

Значения изменения при температурах 1000 и 2000 К энтальпии, энергии Гиббса и энтропии системы С – О в зависимости от состава

$x_O$	$T = 1000\text{ K}$	$T = 2000\text{ K}$	$T = 1000\text{ K}$	$T = 2000\text{ K}$	$T = 1000\text{ K}$	$T = 2000\text{ K}$
	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$		$\Delta G, \text{ кДж/моль}$		$\Delta S, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$	
0,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,167	-18,7	-19,8	-33,4	-47,7	14,7	13,9
0,286	-32,0	-34,0	-57,2	-81,7	25,2	23,9
0,375	-42,0	-44,6	-75,1	-107,3	33,1	31,3
0,444	-49,7	-52,9	-89,0	-127,1	39,3	37,1
0,500	-56,0	-59,5	-100,2	-143,0	44,2	41,8
0,545	-76,6	-79,4	-110,7	-143,8	34,1	32,2
0,583	-93,8	-95,9	-118,4	-142,2	24,6	23,1
0,615	-108,3	-109,9	-124,3	-139,7	16,0	14,9
0,643	-120,8	-122,0	-128,9	-136,5	8,1	7,3
0,667	-131,6	-132,4	-132,0	-132,0	0,4	-0,2
0,714	-112,8	-113,5	-114,6	-116,1	1,8	1,3
0,769	-91,1	-91,6	-93,5	-95,7	2,4	2,0
0,833	-65,8	-66,2	-68,3	-70,7	2,5	2,2
0,909	-35,9	-36,1	-37,9	-39,8	2,0	1,8
1,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

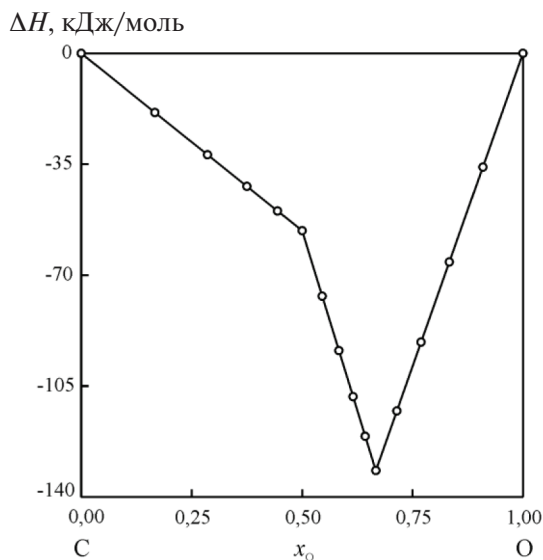


Рис. 1. Зависимость изменения энтальпии системы С – О от состава при 1500 К

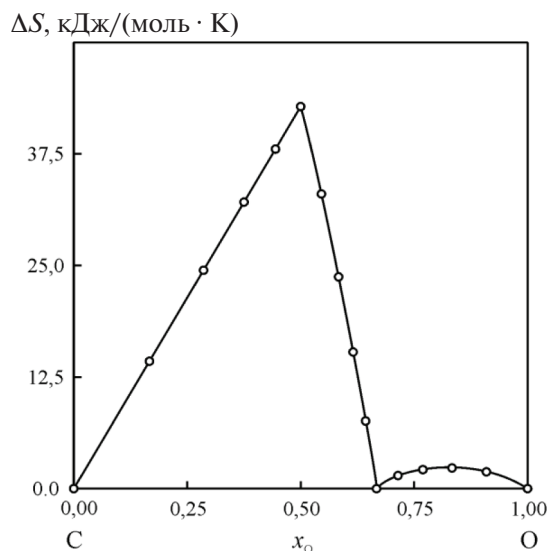


Рис. 2. Зависимость изменения энтропии системы С – О от состава при 1500 К

Изменения энтальпии системы С – О в интервале 1000–2000 К характеризуются наиболее отрицательными значениями в области составов, отвечающей оксиду углерода (IV),  $x_O = 0,667$  (см. рис. 1).

Знак изменения энтропии системы зависит от индивидуальных свойств реагентов и связан

со знаком изменения объема системы [6]. Поскольку

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

то в тех случаях, когда с повышением температуры при неизменном объеме давление системы

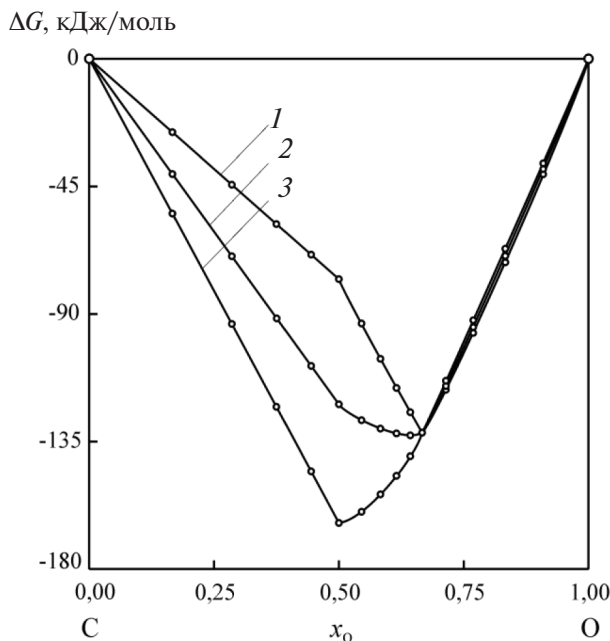


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса системы С – О от состава при температурах 500 (1), 1500 (2), 2500 (3) К

увеличивается, энтропия растет вместе с объемом. Для достаточно разреженных газов это условие соблюдается, и во всех реакциях, в которых они принимают участие, знак  $\Delta S$  будет совпадать со знаком  $\Delta V$ . При этом влиянием присутствующих конденсированных фаз можно пренебречь, так как их объемы относительно малы.

При протекании реакции (1) объем системы увеличивается почти в 2 раза, а для реакции (2) изменение объема незначительно. Поэтому изменения энтропии системы характеризуются максимальными значениями для составов в области, отвечающей оксиду углерода (II),  $x_O = 0,500$ , а в области, отвечающей оксиду углерода (IV), система характеризуется минимальными значениями изменения энтропии (рис. 2).

Изменения энергии Гиббса системы в интервале 500–1500 К характеризуются наиболее отрицательными значениями для составов в области, отвечающей оксиду углерода (IV) (см. табл. 4, рис. 3). При повышении температуры  $T$  свыше 2000 К минимум смещается в область составов, близких к оксиду углерода (II). При 2500 К изменения энергии Гиббса системы минимальны в области, отвечающей оксиду углерода (II).

Таким образом, энтальпийный фактор оказывает максимальное влияние на значения изменений энергии Гиббса системы для составов, в области отвечающей оксиду углерода (IV), а энтропийный – в области, отвечающей оксиду углерода (II).

### Выводы

В работе проведен термодинамический анализ системы углерод (графит) – кислород на основе рассчитанных значений изменения термодинамических характеристик (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) в зависимости от состава в интервале температур 500–2500 К.

Расчеты показывают, что энтальпийный фактор оказывает максимальное влияние на значения изменений энергии Гиббса системы в области составов, отвечающей оксиду углерода (IV), а энтропийный – в области, отвечающей оксиду углерода (II).

Полученные результаты могут быть использованы при анализе явлений горения и газификации углеродсодержащего топлива, процессов получения чугуна и железа.

### Приложение

#### Условные сокращения и обозначения

- $x_O$  – молярная доля атомов кислорода;
- $x_{CO}$  – молярная доля оксида углерода (II);
- $x_{CO_2}$  – молярная доля оксида углерода (IV);
- $n_C$  – число молей углерода;
- $n_O$  – число молей атомов кислорода;
- $n_\Sigma$  – сумма числа молей углерода и кислорода;
- $\Delta H^\circ_{CO}$  – стандартная энтальпия образования оксида углерода (II), кДж;
- $\Delta H^\circ_{CO_2}$  – стандартная энтальпия образования оксида углерода (IV), кДж;
- $\Delta H_I, \Delta H_{II}, \Delta H_{III}$  – изменение энтальпии в подсистеме С – CO, CO – CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>, соответственно;
- $\Delta H$  – изменение энтальпии системы, кДж;
- $\Delta G^\circ_{CO}$  – стандартная энергия Гиббса образования оксида углерода (II), кДж;
- $\Delta G^\circ_{CO_2}$  – стандартная энергия Гиббса образования оксида углерода (IV), кДж;
- $\Delta G_I, \Delta G_{II}, \Delta G_{III}$  – изменение энергии Гиббса соответственно в подсистемах С – CO, CO – CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>;

$\Delta G_{\text{ид}}$  – изменение энергии Гиббса при образовании идеальной газовой смеси, кДж;  
 $\Delta G$  – энергия Гиббса системы, кДж;  
 $\Delta S$  – изменение энтропии системы, Дж/(моль·К);

$\Delta V$  – изменение объема системы, м<sup>3</sup>;  
 $T$  – температура, К;  
 $R = 8,314$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н. [и др.]** *Металлургия чугуна: Учебник для вузов / Под ред. Ю.С. Юсфина. 3-е изд., перераб. и доп.* М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 774 с.
2. **Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф.** *Металлургия железа: учебник для вузов.* М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 464 с.
3. **Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю.** *Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов.* СПб: Наука, 2006. 363 с.
4. **Краснов К.С.** *Физическая химия: Термодинамика. Т. 1. Строение вещества.* М.: Высшая школа, 1995. 512 с.
5. **Лавров Н.В.** *Физико-химические основы процесса горения топлива.* М.: Наука, 1971. 272 с.
6. **Есин О.А., Гельд П.В.** *Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. Реакции между газообразными и твердыми фазами.* Свердловск–Москва: Metallurgizdat, 1950. 510 с.
7. **Ростовцев С.Т.** *Теория металлургических процессов.* М.: Metallurgizdat, 1956. 515 с.
8. **Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров М.Я.** *Основные характеристики горения.* М.: Химия, 1977. 320 с.
9. **Демидов А.И., Маркелов И.А.** *Термодинамика взаимодействия углерода с кислородом // Журнал прикл. химии. 2005. Т. 78, № 5. С. 721–724.*
10. **Barin I., Knacke O.** *Thermochemical properties of Inorganic Substances / With a preface by O. Kubaschewski.* Berlin, New York: Springer-Verlag, 1973. 921 p.

#### REFERENCES

1. **Vegman Ye.F., Zherebin B.N., Pokhvisnev A.N. [i dr.]** *Metallurgiya chuguna: uchebnik dlya vuzov [Cast iron metallurgy: the textbook for higher education institutions] / Pod red. Yu.S. Yusfina. 3-ye izd., pererab. i dop.* M.: IKTs «Akademkniga», 2004. – 774 s. (rus.)
2. **Yusfin Yu.S., Pashkov N.F.** *Metallurgiya zheleza: uchebnik dlya vuzov [Iron metallurgy: the textbook for higher education institutions].* M.: IKTs «Akademkniga», 2007. 464 s. (rus.)
3. **Kolbasnikov N.G., Kondratyev S.Yu.** *Struktura. Entropiya. Fazovyye prevrashcheniya i svoystva metallov [Structure. Entropy. Phase transformations and properties of metals].* SPb: Nauka, 2006. 363 s. (rus.)
4. **Krasnov K.S.** *Fizicheskaya khimiya: Termodinamika. T. 1. Stroyeniye veshchestva. [Physical chemistry / Thermodynamics. V. 1. Substance structure].* M.: Vysshaya shkola, 1995. 512 s. (rus.)
5. **Lavrov N.V.** *Fiziko-khimicheskiye osnovy protsessa goreniya topliva [Physical and chemical bases of process of burning of fuel].* M.: Nauka, 1971. 272 s. (rus.)
6. **Yesin O.A., Geld P.V.** *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov. Ch.1. Reaktsii mezhdz gazoobraznymi i tverdymi fazami [Physical chemistry of pyrometallurgical processes. P.1. Reactions between gaseous and firm phases].* Sverdlovsk – Moskva: Metallurgizdat, 1950. 510 s. (rus.)
7. **Rostovtsev S.T.** *Teoriya metallurgicheskikh protsessov [Theory of metallurgical processes].* M.: Metallurgizdat, 1956. 515 s. (rus.)
8. **Maltsev V.M., Maltsev M.I., Kashporov M. Ya.** *Osnovnyye kharakteristiki goreniya [Main characteristics of burning].* M.: Khimiya, 1977. 320 s. (rus.)
9. **Demidov A.I., Markelov I.A.** *Termodinamika vzaimodeystviya ugleroda s kislorodom [Thermodynamics of interaction of carbon with oxygen].* *Zhurnal prikl. khimii.* 2005. T. 78, № 5. S. 721–724. (rus.)
10. **Barin I., Knacke O.** *Thermochemical properties of Inorganic Substances / With a preface by O. Kubaschewski.* Berlin, New York: Springer-Verlag, 1973. 921 p. (rus.)

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS**

**ДЕМИДОВ Александр Иванович** – доктор химических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

E-mail: demidov1902@gmail.com

**DEMIDOV Aleksandr I.** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

E-mail: demidov1902@gmail.com

**МАРКЕЛОВ Илья Александрович** – аспирант Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

E-mail: markelov-ia@yandex.ru

**MARKELOV Ilya A.** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

E-mail: markelov-ia@yandex.ru