

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 004.94:536.75

РОЗРОБКА ПЗ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ ГІББСА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ РЕАКЦІЙ ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМУ

Дзюжюра Р.О., Селівьорстова Т.В.
Національна металургійна академія України

У статті розглядаються особливості розробки та використання програмного забезпечення для розрахунку енергії Гіббса і дослідження реакцій відновлення. Наведений теоретичний матеріал про термодинамічні закономірності взаємодій в системі Cr-Fe-C, що розвиваються в температурному діапазоні 1273-1773 К. Описаний процес розробки програмного забезпечення для обчислення енергії Гіббса. Розроблене програмне забезпечення надає можливість визначати термодинамічну можливість протікання реакцій відновлення оксидів хрому та його карбідів. Наведені програмні засоби розробки даного додатку.
Ключові слова: хром, оксид, карбід, відновлення, розробка ПЗ, Python.

Постановка проблеми. Приналежність хрому до важливих легуючих елементів визначає стійкий інтерес до поглибленого вивчення фізико-хімічних закономірностей виділення його з рудних матеріалів. При цьому особливу увагу привертає твердофазна взаємодія Cr_2O_3 з вуглецем, термодинамічні передумови розвитку якого ускладнені можливістю утворення декількох карбідів хрому, а про механізм цієї взаємодії існують численні різномірні представлення. З цього витікає складний фізико-хімічний опис та розрахунковий механізм обчислення енергії Гіббса і дослідження реакцій відновлення.

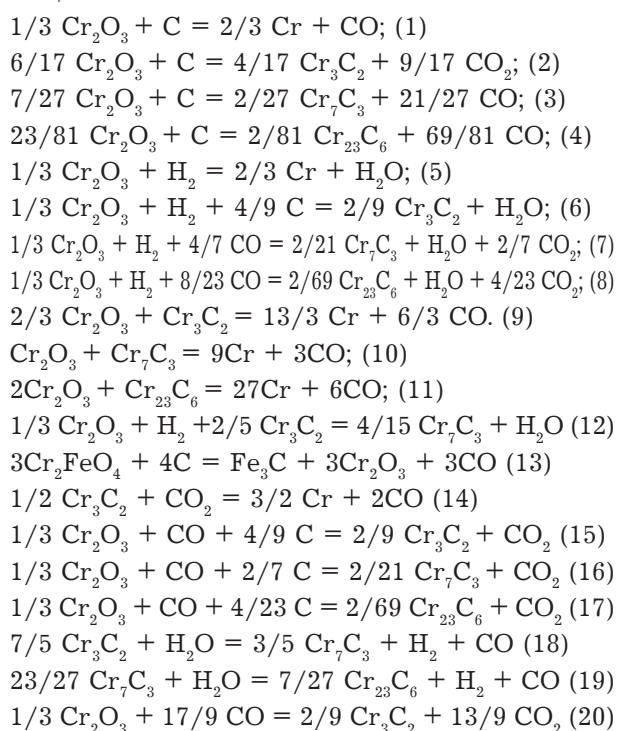
Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відновлювальні взаємодії відносяться до числа найбільш поширених і найбільш складних металургійних процесів [1]. Аналіз робіт останніх років показує, що більшість авторів поділяє висунуту ще в 1875 році Л. Грюнером двостадійну схему вуглетермічного відновлення. Кінетичні невідповідності відновлення твердим вуглецем при цьому пояснюють участю газової фази – монооксиду вуглецю, що утворюється при окисленні вуглецю і відновлює метал з оксиду. В тих же випадках, коли з термодинамічних причин відновлення неможливо пояснити участю CO, роль газоподібного реагенту відводять різного роду газовим радикалам, утворення і подальшого розкладання проміжних оксидів вуглецю, наприклад "Недоокис" C_3O_2 , що переносять вуглець відновника на поверхню оксиду, парам відновлюваних оксидів або парам що утворюються в результаті їх дисоціації нижчих оксидів, які переносять відновлюваний компонент на поверхню твердого відновника, де розвивається пряме відновлення.

Наразі складенням термодинамічних баз даних займаються в основному: Термоцентр ім. В.П. Глушко, NIST, консорціум наукових центрів SGTE та ін. Проте, вони не надають інструменти для розрахунку. Серед програм для розрахунку енергії Гіббса варто виділити HSC Chemistry, але існує лише комерційна версія програми. HSC 5.0 (станом на 2002 рік) налічує в базі даних ентальпій та ентропій дані для 17000 хімічних елементів та сполук.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Розробка програмного забезпечення для обчислення енергії Гіббса дозволить проводити необхідний детальний термодинамічний аналіз вірогідних шляхів відновлення хрому в температурному діапазоні 1273-1773 К, що надасть можливість вирішення проблеми інтенсифікації існуючих і створення нових технологій переробки рудної сировини, в тому числі з комплексних і бідних руд.

Мета статті. Дана робота присвячена розробці ПЗ для визначення енергії Гіббса та дослідження термодинаміки реакцій відновлення хрому за для дослідження та теоретичного обґрунтування механізму комплексного відновлення металів із комплексних оксидів вкраплених хромових руд.

Досліджуючи процеси відновлення хрому, необхідно визначити енергію Гіббса для наступних реакцій:



Перш ніж перейти до процесу розробки програмного засобу розглянемо теорію розрахунку енергії Гіббса на прикладі реакції (1). Загальна формула енергії Гіббса, виглядає так:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (21)$$

де ΔG_T^0 – енергія Гіббса (Дж/моль), ΔH_T^0 – ентальпія (Дж/моль), ΔS_T^0 – ентропія (Дж/моль · К), T – температура (К).

Стандартна ентальпія (ентропія) хімічної реакції дорівнює різниці стандартних ентальпій (ентропій) утворення продуктів реакції і реагентів (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів) [2]. Запишемо для реакції (1):

$$\Delta H_{298}^0 = \sum k_i \cdot \Delta H_{\text{продукти}}^0 - \sum k_i \cdot \Delta H_{\text{реагенти}}^0 \quad (22)$$

де k_i – стехіометричний коефіцієнт поруч із елементом хімічної реакції.

$$\Delta H_1 = \Delta H_{CO}^0 + \frac{2}{3} \cdot \Delta H_{Cr}^0 - \frac{1}{3} \cdot \Delta H_{Cr_2O_3}^0 - \Delta H_C^0, \quad (23)$$

$$\Delta S_1 = \Delta S_{CO}^0 + \frac{2}{3} \cdot \Delta S_{Cr}^0 - \frac{1}{3} \cdot \Delta S_{Cr_2O_3}^0 - \Delta S_C^0, \quad (24)$$

Ентальпії простих речовин дорівнюють нулю. З [2] відомо що,

$$\Delta H_{CO}^0 = -110,599 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \Delta H_{Cr_2O_3}^0 = -1141,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S_{CO}^0 = 197,676 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta S_{Cr}^0 = 23,66 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

$$\Delta S_{Cr_2O_3}^0 = 81,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \Delta S_C^0 = 5,744 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Запишемо (23) та (24) із числами:

$$\Delta H_1 = -110,599 + \frac{1}{3} \cdot 1141,3 = 269,834 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (25)$$

$$\Delta S_1 = 197,676 + \frac{2}{3} \cdot 23,66 - \frac{1}{3} \cdot 81,2 - 5,744 = 180,638 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (26)$$

Тепер запишемо рівняння для енергії Гіббса при температурі 1273 К.

$$\Delta G_T^0 = 269,834 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 1273 \text{ К} \cdot 180,638 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 39,881 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (27)$$

На основі викладеної вище теорії буде розроблено програмне забезпечення для спрощення розрахунку енергії Гіббса. Розроблене програмне забезпечення реалізовано мовою програмування Python, з застосуванням бібліотеки Matplotlib [3]. У середовищі PyQT5 розроблений графічний інтерфейс користувача, представлений на рис. 1, спочатку користувачу необхідно вказати кількість реагентів та продуктів в реакції, а потім натиснути кнопку «Далі» [4]. У наступній формі рис. 2 користувач задаються окремо одне від одного хімічні елементи та їхні коефіцієнти, далі вказується діапазон температур у Цельсіях або Кельвінах.

Натиснувши кнопку «Розрахувати» відкриється нова форма, яка містить результати представлені у вигляді графіку або таблиці рис.3. Значення стандартних ентальпій та ентропій зберігаються у базі даних SQLite структура бази даних наведена у табл. 1.

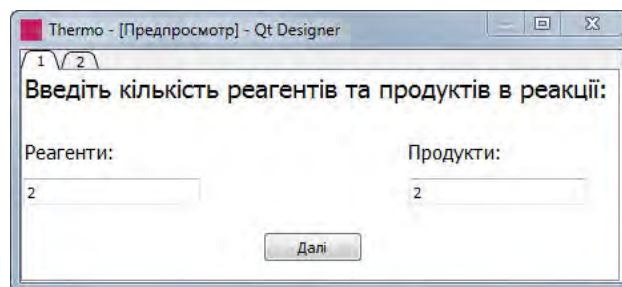


Рис. 1. Завдання кількості реагентів та продуктів

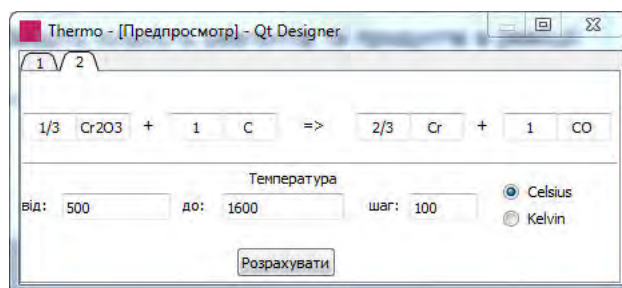


Рис. 2. Введення хімічної реакції та діапазону температур

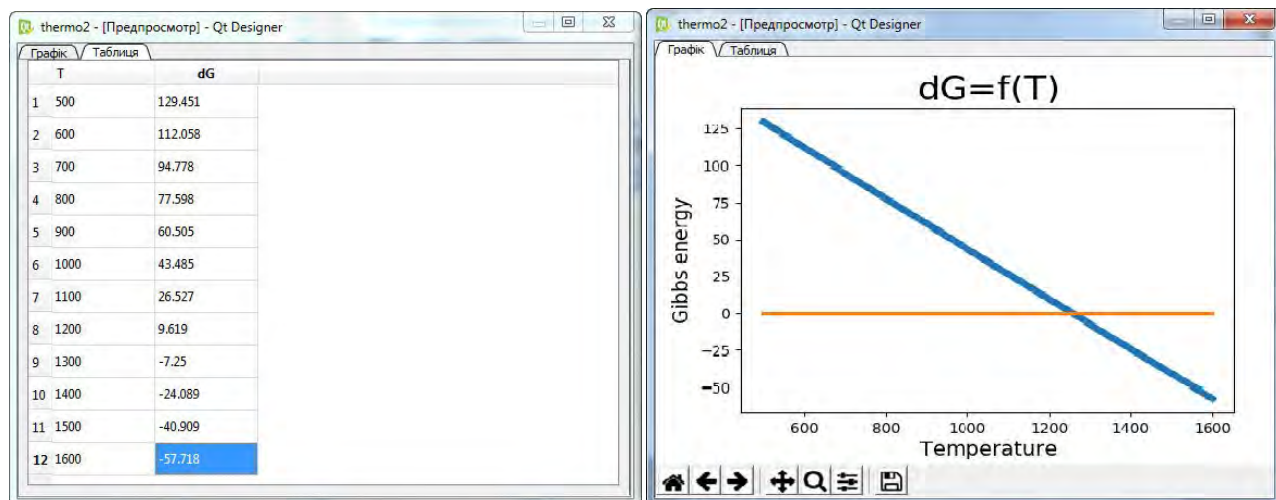


Рис. 3. Результат роботи програми

Таблиця 1

Структура бази даних стандартних ентальпій та ентропій

Назва хімічного елемента	ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0
--------------------------	--------------------	--------------------

Результати для решти реакцій були зібрані в табл. 2.

Таблиця 2

 ΔG (кДж) реакцій (2) – (20)

T, °C	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
2	96.7	87.2	77.7	68.3	58.9	49.6	40.2	30.9	21.6	12.3	3.0	-6.3
3	87.2	73.4	59.6	45.9	32.3	18.7	5.2	-8.3	-21.7	-35.1	-48.4	-61.8
4	101.1	86.1	71.1	56.2	41.4	26.7	12.0	-2.6	-17.2	-31.7	-46.2	-60.7
5	139.7	142.7	144.9	146.4	147.4	147.7	147.5	146.9	145.8	144.2	142.2	139.8
6	119.3	121.8	123.6	124.6	125.0	124.9	124.2	123.1	121.5	119.5	117.1	114.3
7	112.4	120.0	126.8	132.9	138.4	143.2	147.6	151.4	154.8	157.7	160.2	162.3
8	122.8	128.6	133.6	137.9	141.6	144.7	147.2	149.3	150.9	152.0	152.8	153.2
9	351.1	318.2	285.7	253.5	221.5	189.6	157.9	126.2	94.6	62.9	31.2	-0.7
10	570.0	522.0	474.6	427.5	380.8	334.2	287.8	241.4	194.9	148.4	101.6	54.5
11	1147.8	1052.7	958.6	865.3	772.6	680.2	587.8	495.3	402.5	309.0	214.8	119.6
12	128.2	130.8	132.6	133.8	134.4	134.4	134.0	133.0	131.6	129.8	127.6	125.0
13	270.4	218.3	166.6	115.2	64.1	13.3	-37.1	-87.2	-136.9	-186.3	-235.3	-284.0
14	81.4	64.6	48.1	31.6	15.3	-0.9	-17.1	-33.2	-49.2	-65.2	-81.2	-97.1
15	73.7	73.6	73.4	73.3	73.1	72.9	72.7	72.5	72.2	72.0	71.6	71.3
16	76.9	76.8	76.7	76.6	76.5	76.3	76.2	76.0	75.8	75.6	75.4	75.1
17	83.4	83.4	83.5	83.5	83.6	83.6	83.6	83.6	83.6	83.5	83.4	83.3
18	45.0	30.8	16.7	2.7	-11.3	-25.2	-39.1	-53.0	-66.8	-80.6	-94.4	-108.1
19	83.4	70.3	57.3	44.2	31.2	18.2	5.2	-7.7	-20.6	-33.4	-46.2	-59.0
20	58.0	65.7	73.4	81.1	88.7	96.2	103.6	111.0	118.3	125.6	132.8	140.0

Висновки і пропозиції.

1. Розроблено програмне забезпечення для визначення енергії Гіббса та дослідження термодинаміки реакцій відновлення хрому. Графічний інтерфейс розроблений засобами мови програмування Python у середовищі PyQT5, з застосуванням бібліотеки Matplotlib.

2. Розроблене програмне забезпечення дозволяє зробити наступні висновки, щодо процесу відновлення хромістких матеріалів:

– Термодинамічними розрахунками показано, що комплексне відновлення хромістких матеріалів, в області помірних температур, більш імовірно шляхом утворення карбідів хрому.

– Комплексне відновлення оксиду хрому термодинамічно більш можливе, ніж вуглетермічне.

– Розраховані температури початку відновлення деяких оксидів вуглецем самостійно і в поті водню.

3. Використання спеціалізованого програмного забезпечення для визначення енергії Гіббса та дослідження термодинаміки реакцій відновлення хрому підвищує надійність розрахунків та позбавляє інженерів-технологів надмірного об'єму обчислень при дослідженні та теоретичному обґрунтуванні механізму комплексного відновлення металів із комплексних оксидів вкращених хромових руд.

Список літератури:

1. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамический анализ и особенности механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Часть 1 // Электротехнология. – 2012. – № 09. – С. 21–26.
2. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1988. 288 с.
3. Python3 и PyQt5. Разработка приложений / Н.А. Прохоренко, В.А. Дронов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2016. – 832 с.: ил.
4. Изучаем Python. Программирование игр, визуализация данных, веб-приложения. – СПб.: Питер, 2017. – 496 с.: ил. – (Серия «Библиотека программиста»).

Дзюзюра Р.О., Селив'орстова Т.В.

Национальная металлургическая академия Украины

РАЗРАБОТКА ПО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА И ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА

Аннотация

В статье рассматриваются особенности разработки и использования программного обеспечения для расчета энергии Гиббса и исследования реакций восстановления. Приведен теоретический материал о термодинамических закономерностях взаимодействий в системе Cr-Fe-C, развивающихся в температурном диапазоне 1273-1773 К. Описан процесс разработки программного обеспечения для вычисления энергии Гиббса. Разработанное программное обеспечение позволяет определять термодинамическую возможность протекания реакций восстановления оксидов хрома и его карбидов. Приведены программные средства разработки данного приложения.

Ключевые слова: хром, оксид, карбид, восстановление, разработка ПО, Python.

Dzyuzyura R.O., Seliviorstova T.V.

National Metallurgical Academy of Ukraine

DEVELOPMENT OF SOFTWARE FOR DETERMINING THE GIBBS ENERGY AND THE THERMODYNAMICS OF THE REDUCTION REACTION OF CHROMIUM

Summary

This article discusses about features of development and using software for the calculation of Gibbs energy and studying recovery reactions. Shown theoretical material about thermodynamic laws of interactions in the Cr-Fe-C system, which take place in temperature range of 1273-1773 K. Also described process of software development for calculation Gibbs energy. The developed software allows to determine thermodynamic of the reduction reactions for chromium oxides and its carbides. Software tools for the development of this application are presented.

Keywords: chromium, oxide, carbide, recovery, software development, Python.