

С.А. ГРИНЬ, канд. техн. наук,

П.В. КУЗНЕЦОВ, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ-КИСЛОРОД

Досліджено термодинаміку реакцій утворення ванадієвих з'єднань. Показано, що в різних умовах ванадій присутній у вигляді з'єднань із вищим ступенем окислювання. Запропоновано методику розрахунку рівноважного складу складних сумішей.

The thermodynamic for reactions of vanadium compounds formation was studied. It was shown that in various conditions vanadium is presented in the compounds with the highest degree of oxidation. Calculating method of the equilibrium for complex mixtures was offered.

Введение. Производство электричества и получение тепла в результате сжигания органического топлива является процессом с большим использованием воды как в Украине, так и за рубежом. Образующиеся на тепловых электростанциях сточные воды разнообразны по количественному и качественному составу, содержат вредные вещества органического и минерального происхождения, многие из них обладают токсичностью. Специальные сооружения для такой очистки имеются на многих ТЭС, но на большинстве – внутрицеховая и внутриводооборотная канализации остаются совмещенными. Современное решение проблемы охраны водоемов от загрязняющих веществ в энергетике осуществляется включением стоков в водооборотную систему для технических нужд ТЭС, предварительно их очистив от примесей. Металлы и их соединения в воде характеризуются мутагенными, тератогенными и канцерогенными свойствами, многие из них обладают токсичностью, особенно ванадий и его соединения.

Процессы образования ванадатов при нагревании смесей оксидов ванадия, их соединений с различными веществами представляют интерес не только как способ получения растворимых соединений ванадия, но, главным образом, как важнейшие реакции, которые лежат в основе утилизации и переработки почти всех видов ванадийсодержащего сырья. Исследование реакций образования ванадиевых соединений существенно облегчит и сократит число экспериментов, направленных на определение способов извлечения ванадия, оптимальных технологических параметров, которые гарантируют

максимальное и эффективное извлечение компонентов при разложении сырья.

Недостаточная изученность термодинамики ванадийсодержащих соединений, отсутствие литературных данных потребовало проведения специальных исследований по сбору, систематизации и проверке надежности стандартных термодинамических потенциалов ряда веществ.

Исходная база термодинамических данных и алгоритм термодинамических расчетов. В результате анализа литературных источников [1 – 7] была сформирована база термодинамических данных по искомым реагентам и возможным продуктам их взаимодействия.

Расчет зависимости энергии Гиббса конкретного взаимодействия от температуры выполнялся методом точного интегрирования [1] по следующему алгоритму:

$$K_p = - \Delta G_T^0 / RT, \quad (1)$$

$$- \Delta G_T^0 = \Delta H_{T(\text{реак})}^0 - T \Delta S_{T(\text{реак})}^0, \quad (2)$$

$$\Delta H_{T(\text{реак})}^0 = \sum [\Delta H_{T(\text{прод})}^0] - \sum [\Delta H_{T(\text{исх})}^0], \quad (3)$$

$$\Delta S_{T(\text{реак})}^0 = \sum [\Delta S_{T(\text{прод})}^0] - \sum [\Delta S_{T(\text{исх})}^0], \quad (4)$$

$$\Delta H_{T(\text{прод,исх})}^0 = \Delta H_{298(\text{прод,исх})}^0 - \int_{298}^T C_p dt, \quad (5)$$

$$\Delta S_{T(\text{прод,исх})}^0 = \Delta S_{298(\text{прод,исх})}^0 - \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dt, \quad (6)$$

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}, \quad (7)$$

где: K_p – константа равновесия данного взаимодействия при температуре T ; ΔG_T^0 – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) данного взаимодействия при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; T – температура взаимодействия; $\Delta H_{T(\text{реак})}^0$ – энтальпия данного взаимодействия при температуре T ; $\Delta S_{T(\text{реак})}^0$ – энтропия данного взаимодействия при температуре T ; $\sum [\Delta H_{T(\text{прод})}^0]$ – суммарная энтальпия продуктов данного взаи-

модействия при температуре T ; $\sum [\Delta H_{T(\text{исх})}^0]$ – то же для исходных реагентов при температуре T ; $\sum [\Delta S_{T(\text{прод})}^0]$ – суммарная энтропия продуктов данного взаимодействия при температуре T ; $\sum [\Delta S_{T(\text{исх})}^0]$ – то же для исходных реагентов при температуре T ; $\Delta H_{298(\text{прод,исх})}^0$ – стандартное значение ($T = 298,15 \text{ K}$) энтальпии каждого продукта и реагента данного взаимодействия; $\Delta S_{298(\text{прод,исх})}^0$ – стандартное значение ($T=298,15 \text{ K}$) энтропии каждого продукта и реагента данного взаимодействия; C_p – удельная теплоемкость каждого продукта и реагента данного взаимодействия; a, b, c – эмпирические коэффициенты уравнения зависимости удельной теплоемкости вещества от температуры.

Восполнение недостающих термодинамических данных. Для ряда веществ отсутствуют данные о зависимости удельной теплоемкости от температуры (см. уравнение 7), было решено воспользоваться рекомендацией Бережного [6] и считать коэффициент "а" в уравнении (7) равным C_p^0 при 298 К, а коэффициенты b и c – равными нулю.

В том случае, если для вещества характерен аллотропический переход, для расчета выбиралась наиболее устойчивая фазовая модификация.

Поскольку разночтение термодинамических констант, приведенных в различных источниках, для некоторых веществ было весьма существенно, потребовалось проведение системного анализа надежности стандартных термодинамических потенциалов и уравнений, описывающих зависимость удельной теплоемкости при постоянном давлении от температуры. Опуская подробности методологии этого этапа работы, приведем окончательный результат.

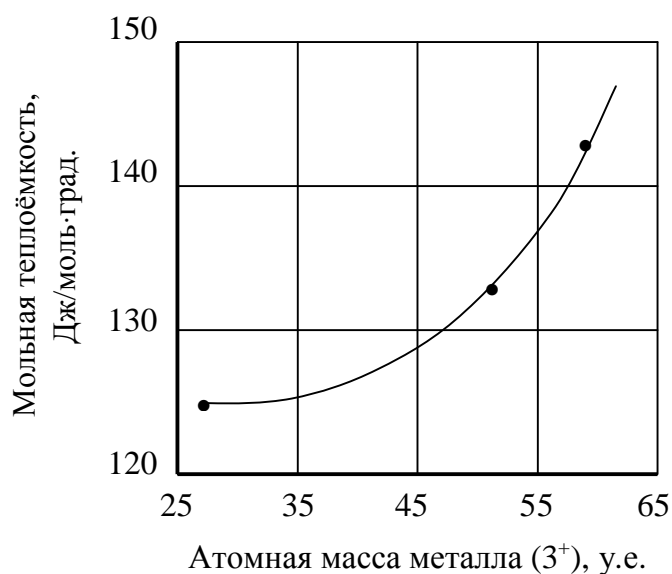
Несмотря на все предпринятые усилия, нам не удалось найти надежных термодинамических характеристик ванадатов железа, без чего дальнейшая работа теряла всякий смысл. Поэтому была предпринята попытка их эмпирического расчета, исходя из принципа подобия схожих по химическому строению соединений. В таблице 1 приведены такие данные (взяты из работы [6]) для соединений типа FeX_2O_4 .

Представленные в таблице 1 данные позволяют с допустимой надежностью определить мольную теплоемкость искомого ванадата железа (3^+) (рисунок, $C_p = 132,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$), однако для остальных термодинамических показателей наличие всего двух точек исключало возможность точного нахождения стандартных значений энтальпии и энтропии (рисунок).

Таблица 1

Термодинамические характеристики соединений типа FeX_2O_4

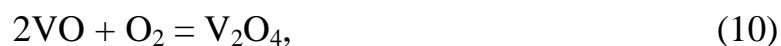
Вещество	$\Delta H^{\circ}_{\text{ст}}$, кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{\text{ст}}$, Дж/моль	C°_p , Дж/моль·К	Атомная масса металла X^{3+} , у.е.
FeAl_2O_4	-1998,8	-446,5	123,61	27
FeV_2O_4	-	-	-	51
FeCr_2O_4	-1461,3	-338,4	133,70	52
FeCo_2O_4	-	-	143,45	

Рисунок – Зависимость мольной теплоемкости соединений типа FeX_2O_4 от атомной массы кислотообразующего металла (3^+).

Впрочем, есть одно обстоятельство, которое позволяет высказать предположение, что знание этих параметров не обязательно. Дело в том, что содержащийся в зольных шлаках FeX_2O_4 сначала будет окисляться до $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$.



термодинамическая вероятность, которой не вызывает сомнения. Об этом же косвенно свидетельствует термодинамика реакций между оксидами ванадия и кислородом:





показатели которых представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость энергии Гиббса взаимодействий (9) – (14) от температуры

Реакция	Значение ΔG^0_T (кДж) при температуре взаимодействия (К)				
	400	500	600	700	800
(9)	-327,47	-320,44	-313,49	-306,62	-299,80
(10)	-494,12	-474,49	-454,12	-433,29	-412,14
(11)	-591,26	-567,13	-543,25	-519,59	-496,10
(12)	-166,65	-154,05	-140,63	-126,68	-112,34
(13)	-263,81	-246,69	-229,76	-212,98	-196,29
(14)	-97,16	-92,64	-89,13	-86,30	-83,96

Как видно из данных таблицы 2, все рассматриваемые реакции между оксидами ванадия и кислородом являются термодинамическим возможными.

Однако, и в данном случае имела место нехватка значений термодинамических свойств, в частности – отсутствие значений стандартной мольной теплоемкости. Для идентичных ванадатов удалось выявить всего несколько соединений, которые не позволяли надежно определить значения C_p для ванадатов марганца и железа.

Поэтому вынуждены были воспользоваться принципом подобия и, найдя отношение теплоемкости хроматов железа и магния (1,054), ориентировочно определить теплоемкость $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$, которая для последующих расчетов была принята 173,48 Дж/моль·град [8, 9].

Методика расчета равновесного состава по данным термодинамического анализа. Для моделирования процессов автоклавного выщелачивания было необходимо определиться с равновесным составом, образующимся в результате окисления смеси оксидов ванадия произвольного состава.

В качестве инструмента для решения поставленной задачи была принята известная методика Карапетьянца [1]. Однако, она не рассчитана на решение системы нелинейных уравнений таких степеней кратности, как это имеет ме-

Предложенная методика была, прежде всего, использована для расчета равновесного состава, образующегося в результате параллельно-последовательного протекания реакций (12) – (14). При расчетах исходили из того, что оксид ванадия II в исходной смеси отсутствует; остальные оксиды находятся в произвольном соотношении. Количество кислорода должно было обеспечивать полное протекание реакций (12) – (14).

Для облегчения работы разработанной программы "HUK-Vanady", необходимо было предварительно определить уравнение зависимости энергии Гиббса каждой из этих реакций от температуры (табл. 2), что и было реализовано в виде следующих формул (коэффициент регрессии для каждой из них составил 0,9999; значение среднеквадратичного отклонения (δ) приведено под каждым конкретным уравнением):

$$\Delta G^0_T (3.12) = 100,34 + 21158/T - 18,47 \cdot \ln T + 0,0206 \cdot T - 4,65 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (20)$$

$$(\delta = 0,00080)$$

$$\Delta G^0_T (3.13) = 1,81 + 39520/T - 4,11 \cdot \ln T + 0,0095 \cdot T - 2,87 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (21)$$

$$(\delta = 0,00051)$$

$$\Delta G^0_T (3.14) = -98,57 + 18364/T + 14,36 \cdot \ln T - 0,0111 \cdot T + 1,79 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (22)$$

$$(\delta = 0,00029)$$

Выполненные расчеты показали, что в интервале 400 ÷ 800 К равновесный реакционный состав полностью состоит из V_2O_5 , изменяются только соотношения между кислородом, расходуемым на различные реакции. И только при недостатке O_2 в равновесном составе наблюдается присутствие оксида ванадия IV (один из расчетов, иллюстрирующий сказанное, приведен в табл. 3).

Таким образом, полученные на этой стадии результаты показывают, что нет необходимости рассматривать реакции с участием соединений $V(3^+)$ и $V(4^+)$: трудно предположить, чтобы в реальных условиях ванадий присутствовал не в виде соединений с высшей степенью окисленности. Кстати, это служит косвенным подтверждением справедливости предположения, сделанного ранее в отношении возможности протекания реакции (3, 8). Это позволяет сократить число расчетов, исключив стадию трансформации исходного ванадата железа (3^+) в ванадат железа (5^+) и сосредоточить все внимание непосредственно на реакциях извлечения.

Таблица 3

Равновесный состав реакционной смеси ($[V_2O_3]_{нач} = 1$ моль; температура – 400 К)

Содержание O_2 , моль	Массовое содержание, %	
	V_2O_4	V_2O_5
0,25	50,0	50,0
0,50	55,5	44,5
0,75	55,5	44,5
1,00	–	100,0

Выводы. Проведен анализ литературных источников методики расчета равновесного состава по данным термодинамического исследования сложных химических смесей.

Выполнен термодинамический анализ системы $V_nO_m - O_2$ и показано, что в интервале температур 400 – 800 К равновесный реакционный состав полностью состоит из оксида ванадия V_2O_5 , а при недостатке кислорода в равновесной смеси присутствует V_2O_4 .

Предложена методика расчета равновесного состава сложной смеси при протекании нескольких параллельно-последовательных взаимодействий по данным термодинамического анализа.

Литература: 1. *Карпетьнц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с. 2. *Трусов Н.В.* Расчет термодинамических величин сложных систем. – ЖПХ. – 1993. – Т.66, № 9. – С. 2019 – 2024. 3. *Термодинамические свойства неорганических веществ. – Под ред. А.П. Зефилова.* – М.: Химия, 1970. – 520 с. 4. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с. 5. *Наумов Т.Б.* Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с. 6. *Карпетьнц М.Х., Карпетьнц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с. 7. *Банди Б.* Методы оптимизации. Вводный курс. – М.: Радио и связь, 1988. – 128 с. 8. *Жуковский Т.Ф., Гринь С.А.* Проблемы утилизации техногенных ванадийсодержащих отходов. // Сборник научных трудов ХГПУ. – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 6, Ч. 3. – С. 83 – 87. 9. *Гринь Г.И., Жуковский Т.Ф., Гринь С.А.* Подготовка твердых отходов энергетических установок для извлечения соединений ванадия. // Вестник ХГПУ. – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 12. – С. 3 – 7.

Поступила в редакцию 18.11.08.