

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский институт)
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
Г. Г. Михайлов
2017 г.

Восстановление в системах $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$ и $\text{FeO} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ-22.03.01.2017.399.ПЗ ВКР

Руководитель проекта
к.т.н., профессор
Ю.С. Кузнецов
2017 г.

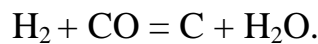
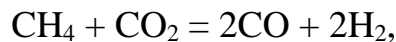
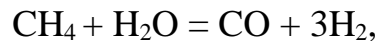
Автор проекта
Студент группы П-436
И.О. Савельев
2017 г.

Нормоконтролер
к.т.н., профессор
Ю.С. Кузнецов
2017 г.

Челябинск 2017

ВВЕДЕНИЕ

Основой пирометаллургических технологий получения черных металлов являются процессы восстановления железа из руд газообразными и твердыми восстановителями. В последние годы интенсивно разрабатываются технологии безкоксового получения железа («Мидрекс»), связанные с использованием природного газа. В промышленных атмосферах, получающихся при восстановлении оксидов железа, содержатся кроме компонентов природного газа (в основном метан CH_4) H_2 , H_2O , CO , CO_2 . Поэтому следует учитывать протекающие различные реакции, важнейшими из которых являются:



Образование «сажистого» углерода при разложении метана, взаимодействии H_2 и CO , и, особенно, диссоциации CO имеет место при определенных соотношениях концентраций компонентов газовой фазы. Получающийся «сажистый» углерод влияет не только на процессы восстановления, но и на насыщение получающегося железа углеродом.

Целью нашей работы было расчет равновесных параметров систем



1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Процессы взаимодействия оксидов железа с углеродом неоднократно были предметом экспериментальных и теоретических исследований [1-5]. При этом надежно определены температуры восстановления оксидов и составы равновесной газовой фазы. Получающееся при восстановлении железо содержит растворенные в нем углерод и кислород, концентрации которых имеют большое практическое значение. Однако теоретический расчет состава образующегося при восстановлении железа представляет определенные трудности и неизбежно связан с выбором термодинамической модели, адекватно описывающей поведение двух элементов внедрения (углерода и кислорода) в металлической подрешетке. При термодинамическом анализе процессов взаимодействия оксидов железа с углеродом и углеродсодержащими газовыми смесями основополагающими являются системы железо-углерод Fe – C и железа-кислород Fe– O, (рис.1 и 2). Уточненная стабильная диаграмма системы Fe – C представлена на рис 1*. Некоторые характерные для системы Fe– O температуры и концентрации имеют уточненные величины.

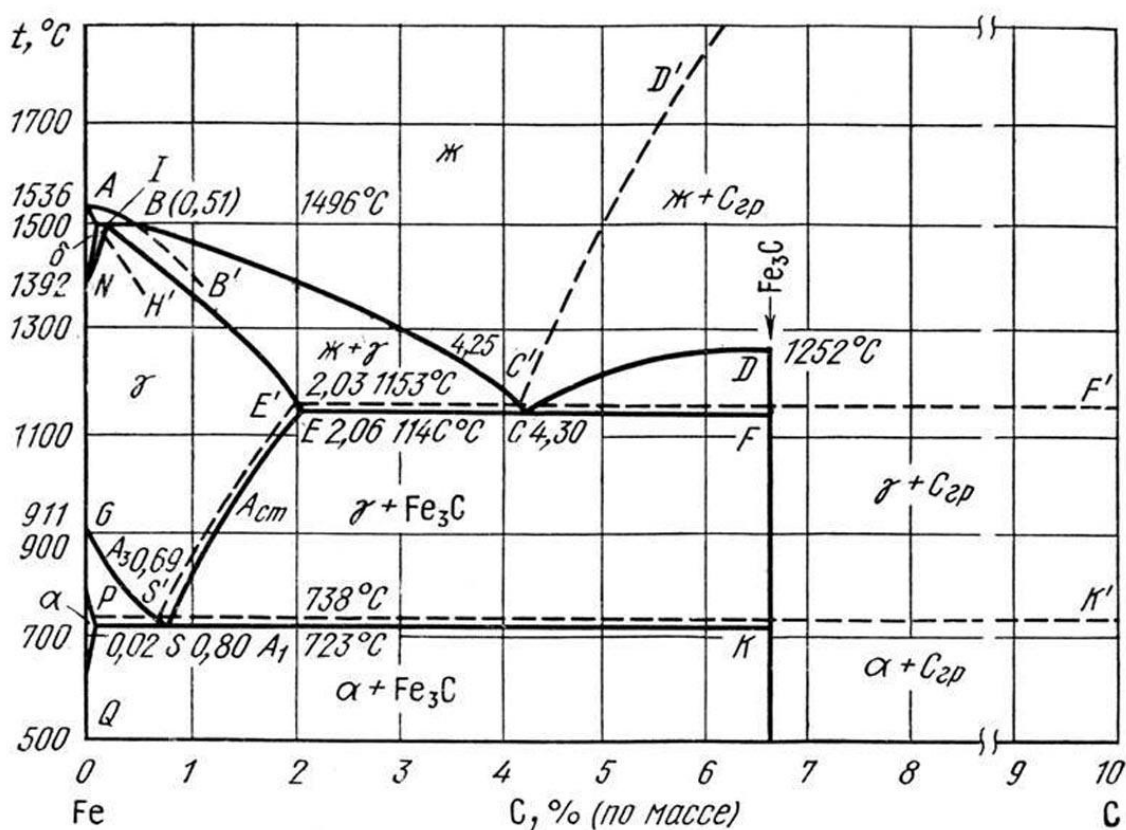


Рис. 1. Система Fe – C [6] :

- — — — — метастабильная диаграмма системы Fe – Fe₃C;
- - - - - стабильная диаграмма системы Fe – C

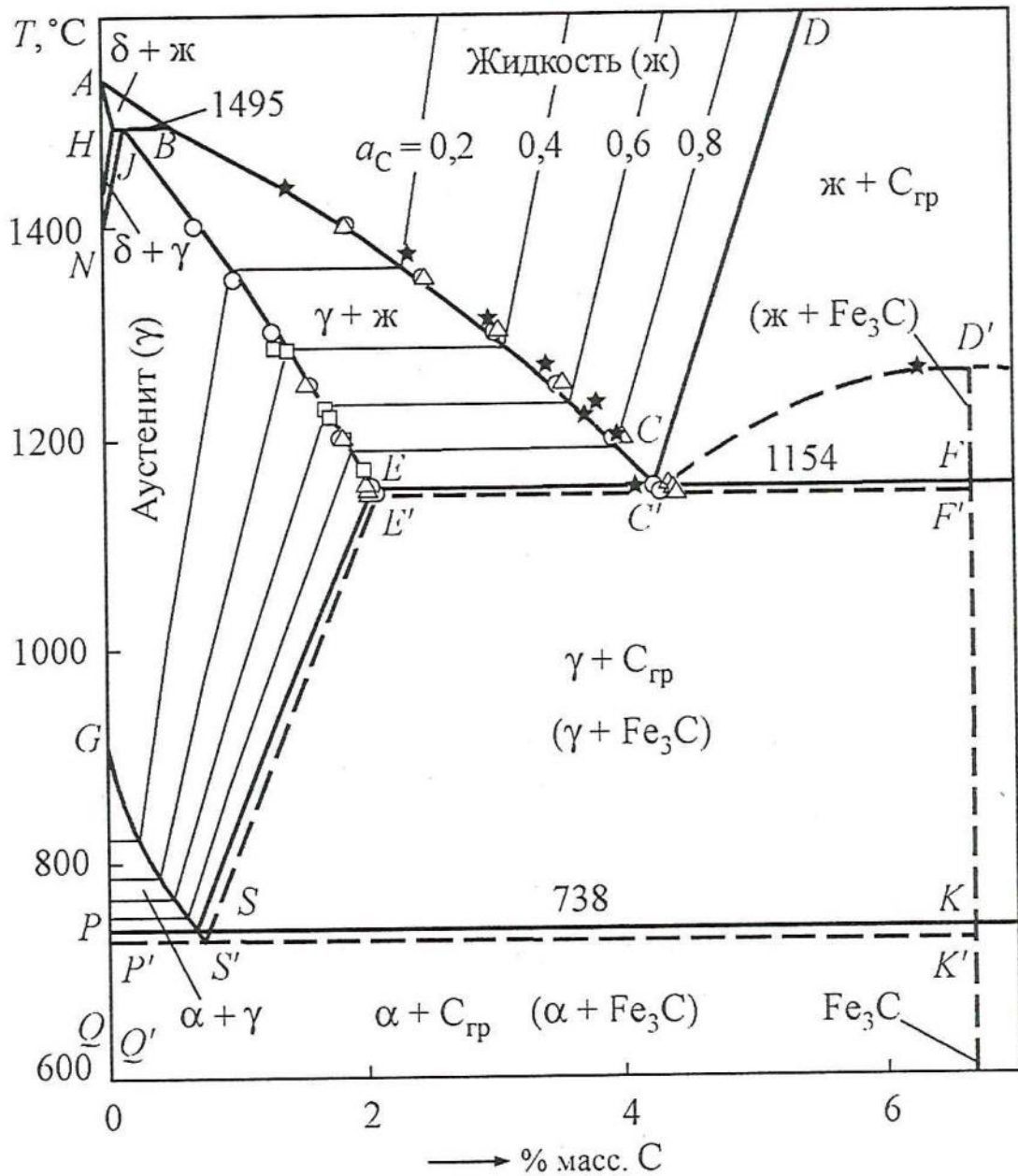


Рис. 1* Диаграмма состояния системы Fe – С [2]

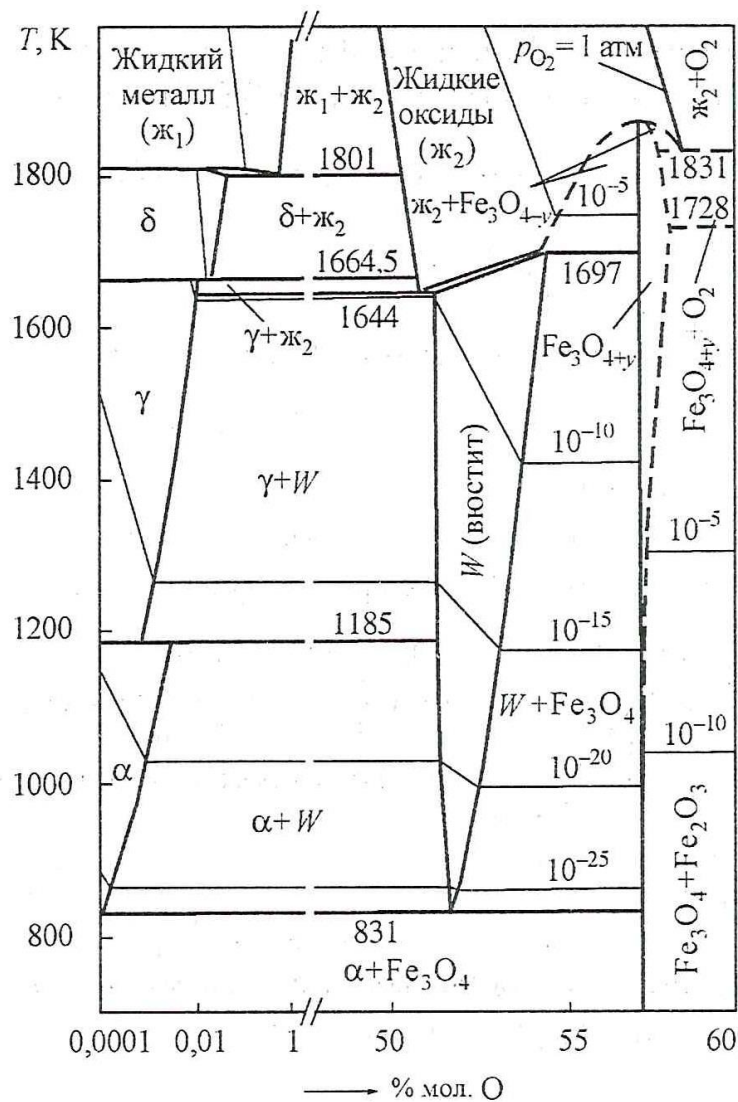
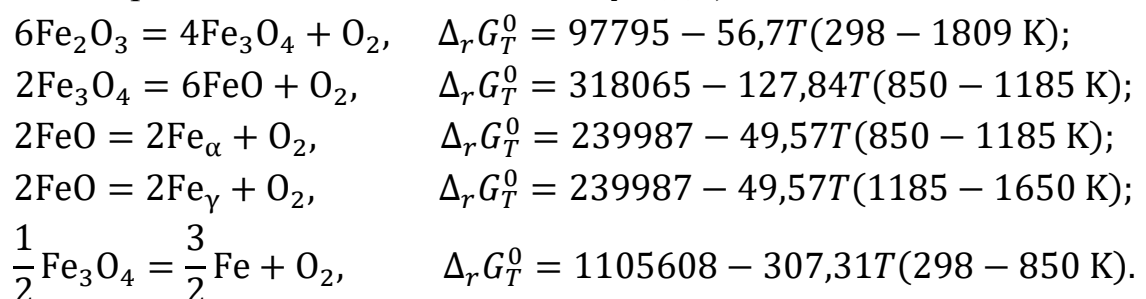


Рис. 2. Система Fe – O [2]

Бинарной системе Fe – O существуют оксиды: Fe_2O_3 - гематит, $\text{Fe}_3\text{O}_{4+y}$ - магнетит и FeO_{1+x} - вюстит, диссоциацию которых можно описать уравнениями химических реакций [5] (здесь и далее $\Delta_r G_T^0$ в Дж):



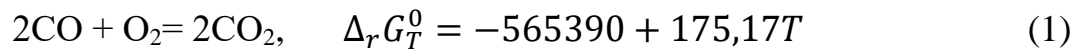
При расчетах границ областей устойчивого существования этих оксидных фаз с использованием под решеточной модели ХиллERTA (цитированно в [2]) получены уравнения для $\lg[p(\text{O}_2), \text{атм}]$, характеризующее равновесие двух конденсированных фаз:

$$\begin{aligned} \lg p_{O_2}^{\alpha/Fe_3O_4} &= -\frac{27982}{T} + 7,283, \\ \lg p_{O_2}^{\alpha/W} &= -\frac{27606}{T} + 6,832, \\ \lg p_{O_2}^{\gamma/W} &= -\frac{27637}{T} + 6,858, \\ \lg p_{O_2}^{\gamma/ж_2} &= -\frac{23190}{T} + 4,152, \\ \lg p_{O_2}^{\delta/ж_2} &= -\frac{23120}{T} + 4,111, \\ \lg p_{O_2}^{ж_1/ж_2} &= -\frac{24410}{T} + 4,827, \\ \lg p_{O_2}^{W/Fe_3O_4} &= -\frac{28485}{T} + 9,293 \lg T - 19,243, \\ \lg p_{O_2}^{W/ж_2} &= -\frac{207177}{T} + 116,070, \\ \lg p_{O_2}^{Fe_3O_4/Fe_2O_3} &= -\frac{21158}{T} + 8,257 \lg T - 14,492. \end{aligned}$$

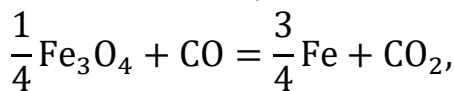
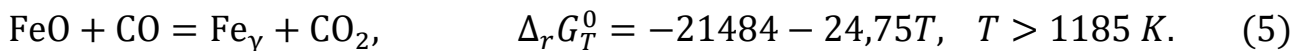
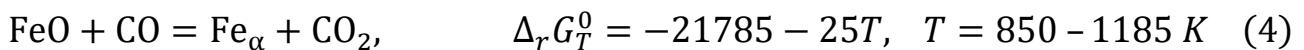
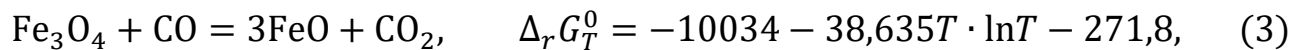
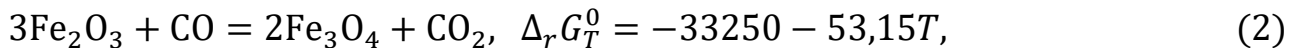
В этих уравнениях использованы следующие обозначения:

α, γ, δ – модификации железа; W – вюстит; $ж_1$ – жидкое железо, $ж_2$ – жидкие оксиды.

Комбинированием уравнений реакции горения



и реакций диссоциации оксидов железа можно получить уравнения реакций восстановления железа монооксидом CO:



$$\Delta_r G_T^0 = -18844 - 9,66T \cdot \ln T + 86,695, \quad T \leq 850 \text{ K} \quad (6)$$

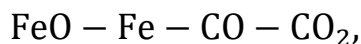
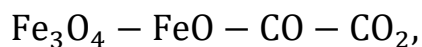
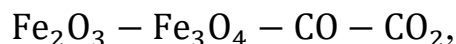
В практических расчетах, требующих высокой точности, при оценке соотношений

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

для используемых реакций следует учитывать зависимость $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ от температуры. Для процессов восстановления Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и FeO до Fe можно пренебречь зависимостями тепловых эффектов реакций $\Delta_r H_T^0$ и изменений энтропии $\Delta_r S_T^0$ от температуры, тогда как для восстановления Fe_3O_4 до FeO этого

делать нельзя [2]. Именно этим объясняется разность в характере температурной зависимости $\Delta_r G_T^0$ в уравнениях (2), (4), (5), (6) от уравнения (3).

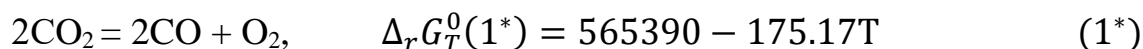
Эти уравнения позволяют определить характер фазовых равновесий в системах:



получить уравнения, определяющие температурные зависимости констант равновесия реакций восстановления и рассчитать равновесное давление кислорода. Согласно правилу фаз Гиббса, при заданных давлении и температуре трехфазному равновесию (две конденсированные и одна газовая фаза) отвечает строго определенное соотношение $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ (или мол.% CO_2 /мол.% CO), а значит и равновесное давление кислорода. С изменением температуры и давления только в присутствии углерода изменяются равновесные параметры газовой фазы (в нашей работе все расчеты выполнялись для давления 1 атм).

В системе $\text{Fe} - \text{O} - \text{C}$ возможно и невариантное четырехфазное равновесие $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \text{Fe} - \text{CO} - \text{CO}_2$, характеризующееся строго определенной температурой 850 К и одним единственным значением $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$.

В газовой смеси $\text{CO} - \text{CO}_2$ при высоких температурах из-за реакции диссоциации



содержится незначительное количество кислорода. Равновесное давление кислорода вычисляется с учетом K_p реакции диссоциации:

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right)^2 \cdot p_{\text{O}_2},$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = 2 \lg \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right) + \lg K_p(1^*) = 2 \lg \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right) - \frac{565390 - 175,17 T}{2,303 \cdot 8,314 T},$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = 2 \lg \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right) - \frac{29526}{T} + 9,156.$$

Здесь приведено приближенное уравнение для константы равновесия реакции диссоциации (1*), отличающееся от точного уравнения. Таким образом, значение кислородного потенциала определяется составом газовой смеси $\{\text{CO} - \text{CO}_2\}$ и температурой.

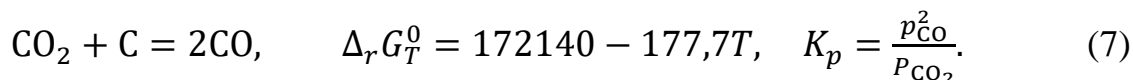
Изменение общего давления в системе $P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ практически не влияет на параметры равновесия, так как процессы восстановления протекают без изменения числа молей газообразных веществ, а изменение объема конденсированных фаз очень мало.

Результаты расчетов равновесных параметров реакции (2) – (5) представляются четырьмя линиями на графике координатах $x_{\text{CO}}-T$. Такая диаграмма фазовых равновесий представлена на рис. 3.

Замечание. На этом рисунке линии, характеризующие равновесные параметры реакций (2)–(6) показаны вместе с линией, определяющей равновесие реакции газификации углерода.

Диаграмма фазовых равновесий позволяет определить условия (температуру, состав газовой фазы) восстановления оксидов. Например, при 800°C в отсутствие углерода Fe_2O_3 восстанавливается до Fe_3O_4 в смесях с очень малым содержанием CO , а магнетит (Fe_3O_4) оказывается устойчивым в газовых смесях $\text{CO} - \text{CO}_2$ с содержанием $\text{CO} < 28,5 \%$; при концентрациях CO от 28,5 до 62,6 % стабилен вюстит (FeO_{1+x}), а выше 62,6 % CO стабильно α -железо.

Монооксид углерода CO , диоксид углерода CO_2 и кислород O_2 могут находиться в равновесии с восстанавливаемым оксидом и продуктом восстановления в присутствии или в отсутствие углерода. В отсутствие углерода, как показано выше, состав равновесной газовой фазы и контролируется температурой. Если же углерод присутствует как отдельная фаза, то для систем (оксиды железа – $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$) отношение $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ определяется равновесием реакции *Будуара*:



На рис. 3 параметры равновесия этой реакции показаны линией *ABCD*. Точка В определяет температуру и состав смеси $\text{CO} - \text{CO}_2$ восстановления Fe_3O_4 до FeO , а точка С – FeO до железа.

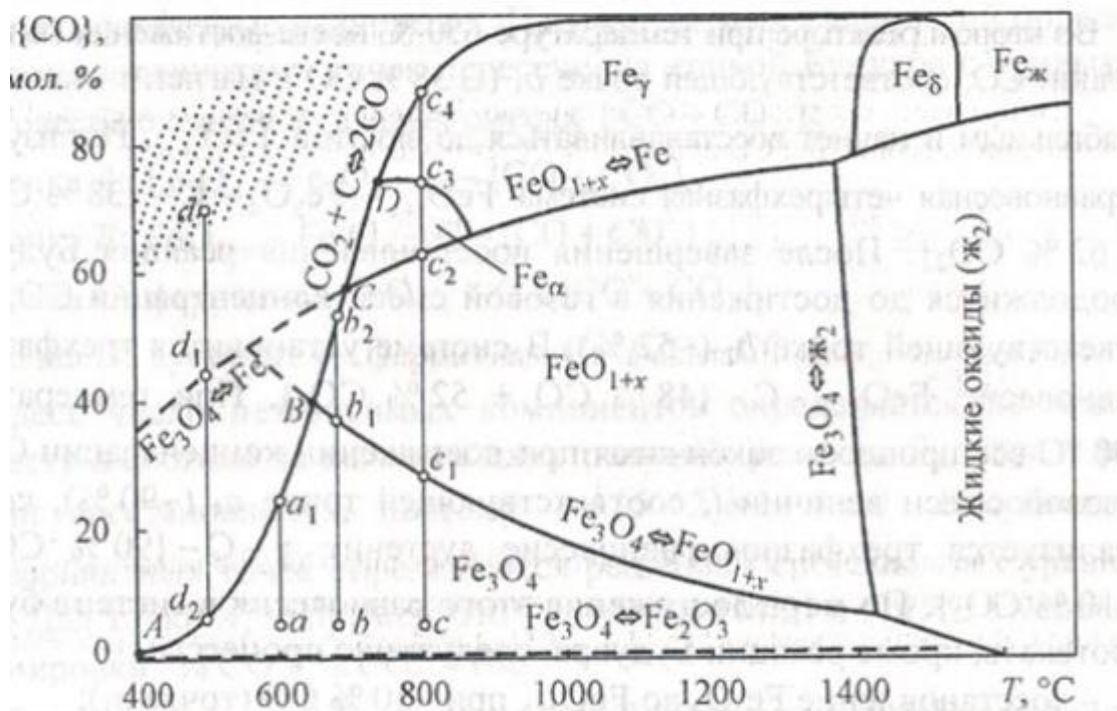


Рис.3. Диаграмма восстановления оксидов железа угле содержащими газами и растворами углерода в жидком железе [2]

На практике самым простым способом создания в реакторах газовой атмосферы с контролируемым кислородным потенциалом является пропускание в стационарном динамическом режиме газовой смеси $\{CO + CO_2\}$ определенного состава.

Для пояснения рис.3 рассмотрим несколько примеров. Допустим, что в трех реакторах, содержащих газовую смесь одного состава 5 мол. % CO и 95 % CO_2 , но при разных температурах (600, 675 и 800 °C), вводится небольшое количество магнетита Fe_3O_4 . При этом давление смеси в реакторах поддерживается постоянным и равным 1 атм. Параметры состояния таких систем определяются фигуративными точками a , b и c . Как видно в таких условиях магнетит стабилен и в системах не будут протекать какие-либо процессы. Если теперь в реакторы ввести в достаточном количестве углерод, равновесие в системе нарушится, так как состав газовой смеси будет контролироваться равновесием реакции Будуара. Так как фигуративные точки a , b и c лежат ниже кривой Будуара, во всех трех случаях начнет протекать реакция $C + CO_2 \rightarrow 2CO$. Однако при температуре 600 °C эта реакция закончится, когда концентрация CO в газовой смеси достигнет величины, определяемой точкой a_1 (~ 25% CO), магнетит стабилен и реализуется трехфазное равновесие $Fe_3O_4 - C - \{25\% CO + 75\% CO_2\}$. Во втором реакторе при температуре 675 °C после достижения концентрации CO, соответствующей точке b_1 (38 % CO), магнетит станет нестабильным и

начнет восстанавливаться до вюстита FeO_{1+x} . Реализуется неравновесная четырехфазная система $\text{FeO}_{1+x} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \{38\% \text{CO} + 62\% \text{CO}_2\}$. После завершения восстановления реакция Будуара продолжится до достижения в газовой смеси концентрации CO , соответствующей точке b_2 ($\sim 52\%$). В системе установится трехфазное равновесие $\text{FeO}_{1+x} - \text{C} - \{48\% \text{CO} + 52\% \text{CO}_2\}$.

При температуре 800°C все процессы закончатся при достижении концентрации CO в газовой смеси величины, соответствующей точке c_4 ($\sim 90\%$), когда реализуется трехфазное равновесие аустенит $\gamma - \text{C} - \{90\% \text{CO} + 10\% \text{CO}_2\}$. По мере достижения этого равновесия в системе будут протекать, кроме реакции Будуара, следующие процессы:

- восстановление Fe_3O_4 до FeO_{1+x} , при $\sim 30\% \text{CO}$;
- восстановление FeO_{1+x} , до α -железа при $\sim 62\% \text{CO}$;
- процесс насыщения железа углеродом с образованием феррита α при концентрациях CO , $\sim 62\% \text{CO}$ и $\sim 74\% \text{CO}$;
- полиморфное превращение Fe_α в Fe_γ с образованием аустенита при концентрациях CO между $\sim 74\% \text{CO}$ и $\sim 90\%$.

Другой пример. В отсутствии углерода реактор при температуре 500°C заполнен газовой смесью $\{70\% \text{CO} + 30\% \text{CO}_2\}$. В реактор вводится небольшое количество чистого железа. Такая система нестабильна и должна протекать реакция разложения оксида углерода $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. При достижении концентрации CO_2 в газовой смеси величины $\sim 55\%$ (точка d_1) начнется окисление железа до Fe_3O_4 , после завершения которого разложение CO закончится, а концентрация диоксида CO_2 составит 95% . В системе реализуется трехфазное равновесие $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \{5\% \text{CO} + 95\% \text{CO}_2\}$. При столь низкой температуре процессы образования новых фаз (графита и Fe_3O_4) могут быть кинетически затруднены. В системе сохраняется метастабильное состояние $\text{Fe} - \{70\% \text{CO} + 30\% \text{CO}_2\}$.

В рассматриваемых системах, согласно правилу фаз Гиббса, при фиксированном давлении 1 атм $c = k + 1 - \phi$ возможны неинвариантные четырехфазные равновесия. Параметры этих равновесий определяются координатами точек пересечения кривой Будуара с кривыми равновесия оксидов в газовых смесях $\{\text{CO} + \text{CO}_2\}$:

- точка A : $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C} - \{\text{CO} + \text{CO}_2\}$,
- точка B : $\text{FeO}_{1+x} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \{\text{CO} + \text{CO}_2\}$,
- точка C : феррит $\alpha - \text{FeO}_{1+x} - \text{C} - \{\text{CO} + \text{CO}_2\}$,
- точка D : аустенит $\gamma - \text{феррит } \alpha - \text{C} - \{\text{CO} + \text{CO}_2\}$.

Здесь число независимых компонентов определяется по числу веществ в системе за вычетом двух реакций: реакции Будуара и реакции восстановления, поэтому $c = (5 - 2) + 1 - 4 = 0$. Координаты неинвариантных точек определяются решением системы трех уравнений. Для точки A , например, константа равнове-

сия реакции восстановления Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , константа равновесия реакции газификации углерода и условие нормировки $\% \text{CO} + \% \text{CO}_2 = 100$. Положение кривой Будуара зависит от общего давления в системе. Согласно правилу Ле-Шателье, с повышением давления равновесие реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ смещается влево, что соответствует смещению кривой Будуара вправо. При этом изменяются и параметры трех- и четырехфазных равновесий.

График, позволяет оценить процессы, протекающие при производстве чугуна с использованием в качестве восстановителя кокса. Процессы в доменной печи протекают в стационарном режиме, параметры которого отличаются от равновесных характеристик реакции восстановления и реакции газификации углерода. В частности, по опытным данным соотношение $\% \text{CO}/\% \text{CO}_2$ в газовой смеси на выходе из доменной печи определяется фигуративными точками в затушованной области.

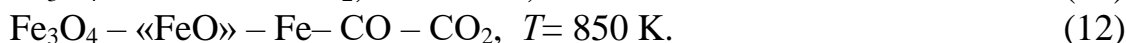
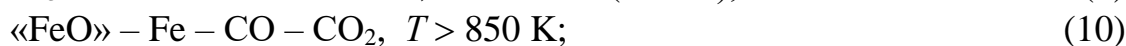
Как видно, в верхних горизонтах печи при низких температурах скорости процессов невелики и состав газовой фазы значительно отличается от определяемого равновесием реакции Будуара. В нижних горизонтах печи параметры атмосферы близки к равновесным. Таким образом, при любой температуре фактическая концентрация CO такова, что происходит восстановление оксидов железа с образованием магнетита, вюститита, твердых растворов α , γ , δ и железоуглеродистых расплавов.

Опыт показывает, что металлы, способные растворять углерод или образовывать карбиды, в атмосфере углеродсодержащих газов поглощают определенное количество углерода. Карбюризаторами металла могут быть газовые смеси $\{\text{CO} + \text{CO}_2\}$, метан CH_4 , ацетилен C_2H_2 и другие углеводороды. Науглероживание металла углеродсодержащим газом имеет большое практическое значение. Так, при восстановлении оксидов железа в промышленных агрегатах наблюдается науглероживание образующихся губчатого и жидкого железа. Известен также и процесс газовой цементации стали, когда готовые стальные изделия выдерживают в углеродсодержащей газовой среде при температурах 900-950 °С. При этом поверхностный слой изделия поглощает углерод и приобретает повышенную твердость. Время выдержки при цементации, состав газа и режим охлаждения подбираются такими, чтобы максимально ограничить выравнивание концентрации углерода по объему изделия в результате диффузии углерода. Это позволяет обеспечить оптимальное соотношение пластичных (вязкостных) свойств изделия с высокой поверхностной твердостью и повышенной износостойкостью.

2. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Параметры равновесий восстановления оксидов железа в смеси CO – CO₂

Рассмотрим общие принципы и особенности равновесий в системах:



Параметры фазовых равновесий в этих системах будем рассчитывать при температурах 600 – 1600 К, при которых низкоокислородный оксид железа – вюстит FeO_{1+x} (далее FeO) остается твердым. Это бивариантные системы с числом степеней свободы

$$c = \kappa + 2 - \phi = 3 + 2 - 3 = 2.$$

При постоянной температуре и заданном давлении число степеней свободы

$$c = \kappa - \phi = 3 - 3 = 0,$$

то есть равновесные газовые фазы имеют строго определенный состав. Возможность восстановления в газовой атмосфере любого оксида железа до оксида с меньшей степенью окисленности (или до металла) определяются неравенством кислородных потенциалов (Дж)

$$\pi_0(\text{газовая смесь}) < \pi_0(\text{оксид}), \quad \pi_0 = RT \ln p_{\text{O}_2},$$

а в состоянии равновесия кислородные потенциалы равны. В дальнейшем кислородные потенциалы будут определяться либо величиной π_0 , либо величиной $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм})$, рассчитанной по уравнению

$$\lg p_{\text{O}_2} = 2 \lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - \frac{29526}{T} + 9,156, \quad (13)$$

приведенному в литературном обзоре.

Параметры равновесия систем (8) – (12), получаем расчетами равновесий реакций (2) – (6). Например, для определения параметров системы (8) следует рассчитать равновесие реакции (2). Для этого решаем систему двух уравнений:

$$K_p(2) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_T^0(2)}{RT}\right] = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}},$$

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Аналогичные расчеты выполнены нами для остальных систем (9) – (12) с использованием справочной информации для реакций (3) – (6). Результаты расчетов приведены в табл. 2 – 4. Все выполненные нами расчеты проиллюстрированы на рис. 4

Таблица 1

Параметры равновесия системы «Fe₂O₃ – Fe₃O₄ – CO – CO₂»

T, К	600	800	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
$\Delta_r G_T^0(2)$, кДж	-65	-76	-86	-92	-97	-102	-108	-113	-118
$K_2 \cdot 10^{-5}$	4,69	0,88	0,32	0,23	0,18	0,13	0,10	0,09	0,07
$x_{CO} \cdot 10^5$	0,6	1,1	3	4,4	6	7,7	9,6	12	14
x_{CO_2}	≈1	≈1	≈1	≈1	≈1	≈1	≈1	≈1	≈1

Таблица 2

Параметры равновесия системы «Fe₃O₄ – Fe – CO – CO₂»

T, К	600	700	800	850
$\Delta_r G_T^0(6)$, Дж	-3907,45	-2460,5	-1152,04	-0,533
K_6	2,1887	1,5262	1,1891	1,08
x_{CO}	0,3136	0,3959	0,4568	0,4808
x_{CO_2}	0,6864	0,6041	0,5432	0,3853

Таблица 3

Параметры равновесия системы «FeO – Fe – CO – CO₂»

T, К	850	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
$\Delta_r G_T^0(3)$, кДж	-0,533	-5,135	-8,696	-12,61	-16,84	-21,38	-26,18	-31,25
K_3	1,08	1,86	2,59	3,54	4,76	6,28	8,17	10,49
x_{CO}	0,4808	0,3501	0,2785	0,2202	0,1737	0,1374	0,1090	0,0870
x_{CO_2}	0,3853	0,6499	0,7215	0,7798	0,8263	0,8627	0,8910	0,9130

Таблица 4

Параметры равновесия системы «Fe₃O₄ – «FeO» – CO – CO₂»

T, К	850	900	1000	1185	1200	1300	1400	1500
$\Delta_r G_T^0(4,5)$, Дж	-0,533	715	3215	7840	8215	10715	13215	15715
K_4	1,08	0,9089	0,6793	0,4512	0,4389	0,3710	0,3213	0,2836
x_{CO}	0,4808	0,6017	0,5518	0,483	0,6950	0,7294	0,7568	0,7790
x_{CO_2}	0,3853	0,3983	0,4482	0,517	0,3050	0,2706	0,2432	0,2210

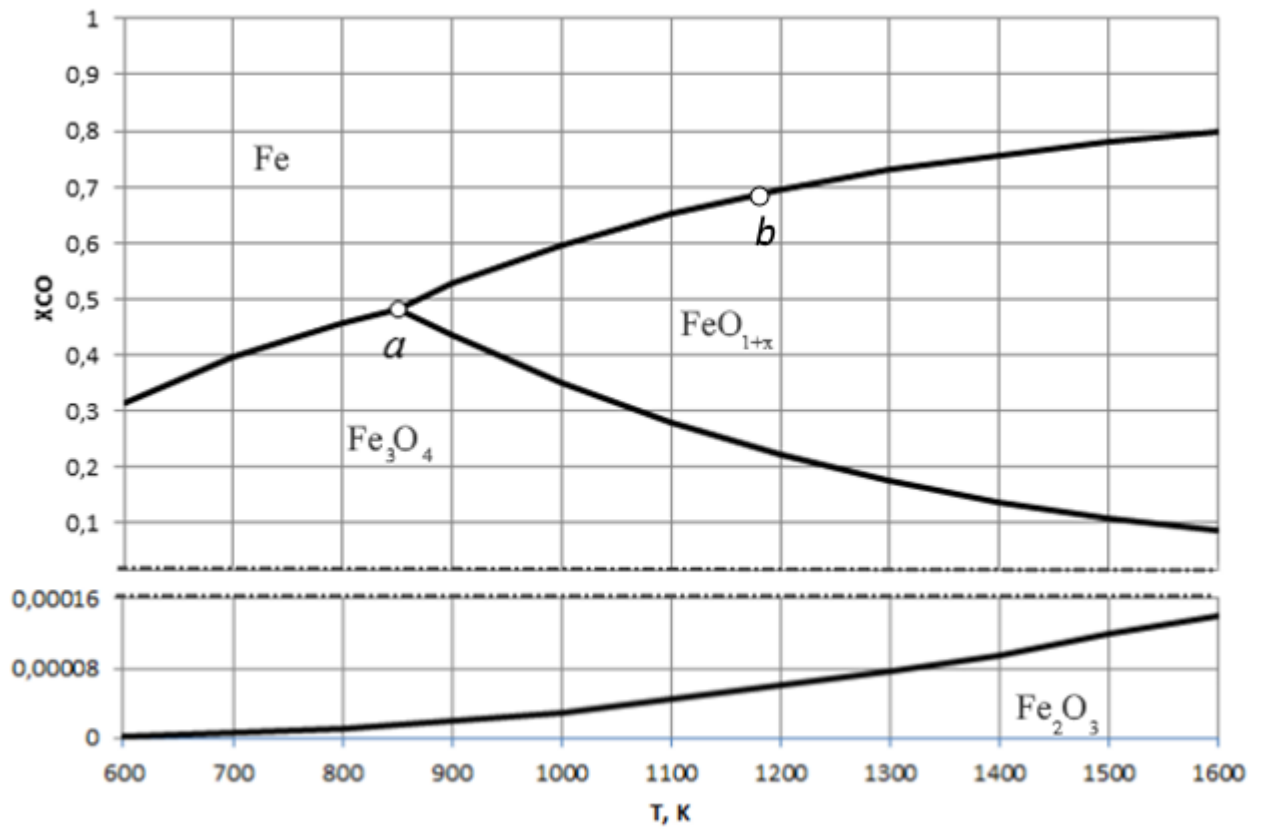


Рис. 4. Равновесия оксидов железа со смесями CO – CO₂:

a – четырехфазное равновесие (850 К),

b – температура фазового перехода $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$

2.2 Равновесие газовой смеси CO – CO₂ с углеродом

Константа равновесия реакции газификации углерода (7)

$$K_7 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} \cdot P = \frac{(\% \text{CO})^2}{(\% \text{CO}_2)} \cdot \frac{P}{100} = e^{\frac{-\Delta_r G_T^0(7)}{RT}} \quad (14)$$

Здесь следует отметить следующее обстоятельство. В системе «С – CO₂ – CO» при постоянной температуре и заданном давлении **1 атм** фиксируются и концентрации, и соотношение $\frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} = K_7$, и отношение концентраций $x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}$,

табл. 5 и рис. 5.

Таблица 5

Параметры равновесия реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ при $P = 1$ атм

T, K	600	800	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
$\Delta_r G_T^0(7), \text{Дж}$	66	30	-5	-23	-41	-59	-77	-94	-112
K_7	$1,98 \cdot 10^{-6}$	0,0110	1,952	12,82	61,53	232,0	723,7	1940	4597
x_{CO}	0,0014	0,0996	0,7283	0,93221	0,9843	0,9957	0,9986	0,9994	0,9998
x_{CO_2}	0,9986	0,9004	0,2717	0,0678	0,0157	0,0043	0,0014	0,0005	0,0002

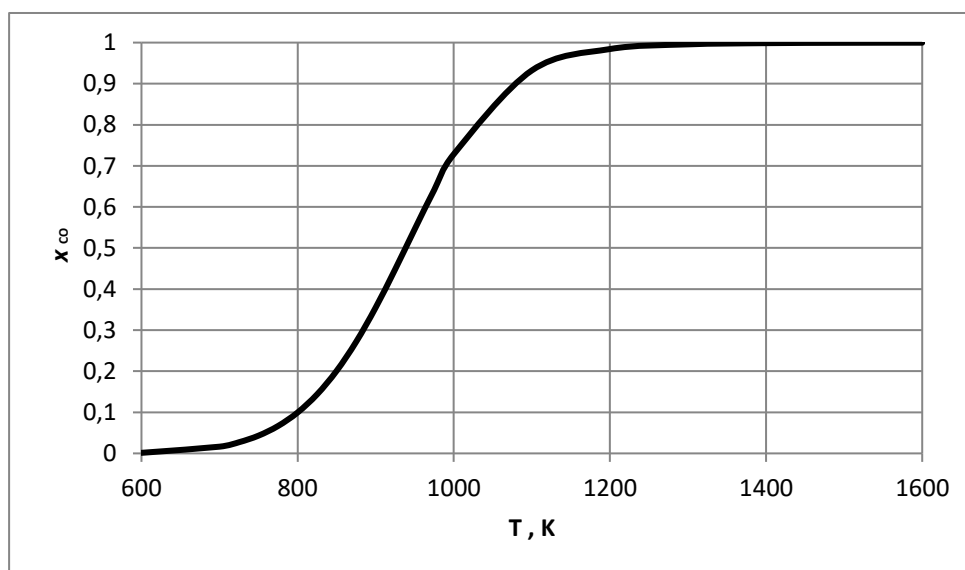


Рис. 5. Равновесие газовой смеси CO – CO₂ с углеродом

2.3 Восстановление оксидов железа в газовых смесях CO – CO₂ в присутствии углерода

В научной и учебной металлургической литературе при анализе процессов восстановления оксидов железа в газовой смеси (CO – CO₂) в присутствии углерода ограничиваются иллюстративной информацией, представленной на рис. 6. Этот рисунок представляет собой наложение кривой равновесных параметров системы (CO – CO₂ – C), кривая Белла – Будуара, рис. 5, на график параметров восстановления оксидов железа монооксидом углерода, рис. 4.

Рис. 6 дополняется сведениями о составе газовой смеси (CO – CO₂) и температуре:

- начала и конца восстановления Fe₂O₃ до Fe₃O₄ (точка A);
- начала и конца восстановления Fe₃O₄ до вюстита FeO_{1+x}' (точка B);
- начала восстановления вюстита FeO_{1+x}' до вюстита FeO_{1+x}'' (точки B и C);
- начала и конца восстановления вюстита FeO_{1+x}'' до железа (точка C).

Восстановление «FeO» в интервале температур определяется различием состава вюстита FeO_{1+x}', получающегося при восстановлении Fe₃O₄, и вюстита FeO_{1+x}'', восстанавливающегося до железа. Как правило, сведения о составах вюстита при термодинамическом анализе процессов восстановления оксидов железа не приводятся. Штриховые линии на рис. 6 характеризуют не реализуемые состояния систем «оксиды железа – CO – CO₂ – C».

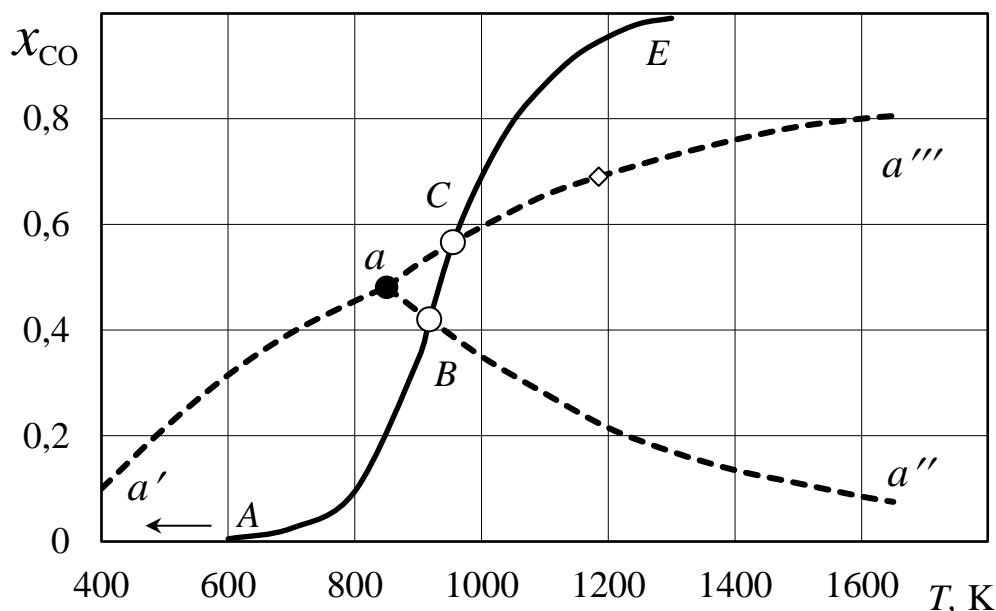
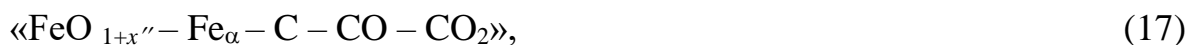


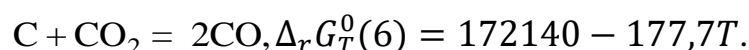
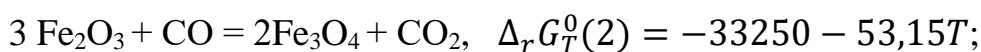
Рис. 6. Равновесные параметры систем «Fe₃O₄ – CO – CO₂ – C» (AB), «FeO_{1+x} – CO – CO₂ – C» (BC) и «Fe_{α, γ} – CO – CO₂ – C» (CE)

Эта информация не полная. Рассмотрим получение полной количественной информации о равновесных параметрах таких систем:



Индекс нестехиометрии монооксида железа FeO_{1+x} (вюстита) в общем случае зависит от температуры, от состава равновесной с ним газовой фазы и от природы равновесных с вюститом твердых фаз: Fe_3O_4 или Fe . При восстановлении Fe_3O_4 до $\text{FeO}_{1+x'}$ и $\text{FeO}_{1+x''}$ до $\text{Fe}_{\alpha, \gamma}$ индекс нестехиометрии вюстита принимает строго определенные значения.

Четырехфазная невариантная система $\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2 \rangle$ характеризуется равновесием двух реакций:



Для определения равновесных параметров решается система трех уравнений:

$$K_p(2) = e^{\frac{-\Delta_r G_T^0(2)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}, \quad K_p(7) = e^{\frac{-\Delta_r G_T^0(7)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}}^2 \cdot P}{x_{\text{CO}_2}}, \quad x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1$$

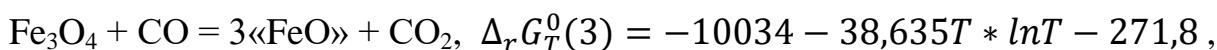
С учетом равенства величин x_{CO} , соответствующих равновесию реакций (2) и (7), для общего давления P получаем уравнение для вычисления температуры невариантной системы $\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2 \rangle$:

$$1 - \sqrt{1 + 4P \cdot \exp\left(\frac{20705}{T_A} - 21,374\right) + 2 \cdot \exp\left(\frac{4000}{T_A} + 6,393\right)} = 0.$$

При $P = 1$ атм получаем $T_A = 371$ К и для этой температуры рассчитывается состав газовой фазы:

$p_{\text{CO}} = 3,59 \cdot 10^{-8}$ атм, концентрация x_{CO} очень малая величина, $x_{\text{CO}_2} \approx 1$. На рис.7 точка A находится на кривой ниже температуры 400 К.

Аналогичные соотношения характеризуют при 1 атм четырехфазные невариантные системы $\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}_{1+x'} - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2 \rangle$:



$$K_p(3) = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}, \quad K_p(7) = \frac{x_{\text{CO}}^2 \cdot P}{x_{\text{CO}_2}}, \quad x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1,$$

$$1 - \sqrt{1 + 4P \cdot \exp\left(\frac{20705}{T_B} - 21,374\right) + 2 \cdot \exp\left(\frac{1207}{T_B} + 4,647 \cdot \ln T_B - 32,69\right)} = 0,$$

$$T_B = 917 \text{ K}, \quad x_{\text{CO}} = 0,419, \quad x_{\text{CO}_2} = 0,581, \quad p_{\text{CO}} = 0,419 \text{ атм (точка B)}.$$

Для системы «**FeO** _{1+x} – **Fe** – **C** – **CO** – **CO**₂»,

$$\langle \text{FeO} \rangle + \text{CO} = \text{Fe}_\alpha + \text{CO}_2, \quad \Delta_r G_T^0(4) = -21785 - 25T,$$

$$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}, \quad \Delta_r G_T^0(7) = 172140 - 177,7T,$$

$$K_p(4) = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}, \quad K_p(7) = e^{\frac{-\Delta_r G_T^0(6)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}}^2 \cdot P}{x_{\text{CO}_2}}, \quad x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1,$$

$$1 - \sqrt{1 + 4P \cdot \exp\left(\frac{20705}{T_C} - 21,374\right) + 2 \cdot \exp\left(\frac{2620}{T_C} - 3,007\right)} = 0,$$

$$T_C = 955 \text{ K}, \quad x_{\text{CO}} = 0,566, \quad x_{\text{CO}_2} = 0,434, \quad p_{\text{CO}} = 0,566 \text{ атм (точка C)}.$$

Эта хорошо известная информация и приводится в научной и учебной литературе в виде двух совмещенных графиков, рис. 6. На этом рисунке линии **a'a**, **aCa'''** и **aBa''** следует проводить пунктиром, так как в присутствии углерода они характеризуют не реализующиеся равновесия.

На рис. 6 кроме трех точек **A**, **B** и **C**, координаты которых характеризуют равновесные параметры четырехфазных невариантных систем, на кривой Белла – Будуара при температурах выше 955 К, но ниже 1500 К, есть еще две точки **D** и **E**, которые показаны на рис. 7. Координаты этих точек соответствуют параметрам равновесия двух четырехфазных невариантных систем:

- «насыщенное углеродом Fe_α – насыщенное углеродом Fe_γ – **C** – **CO** – **CO**₂»,
- «насыщенное углеродом Fe_γ – насыщенное углеродом $\text{Fe}_\text{ж}$ – **C** – **CO** – **CO**₂».

Для определения равновесных параметров этих систем следует использовать информацию о диаграммах состояния систем «**Fe** – **O**» и «**Fe** – **C**», рис. 1 и 2.

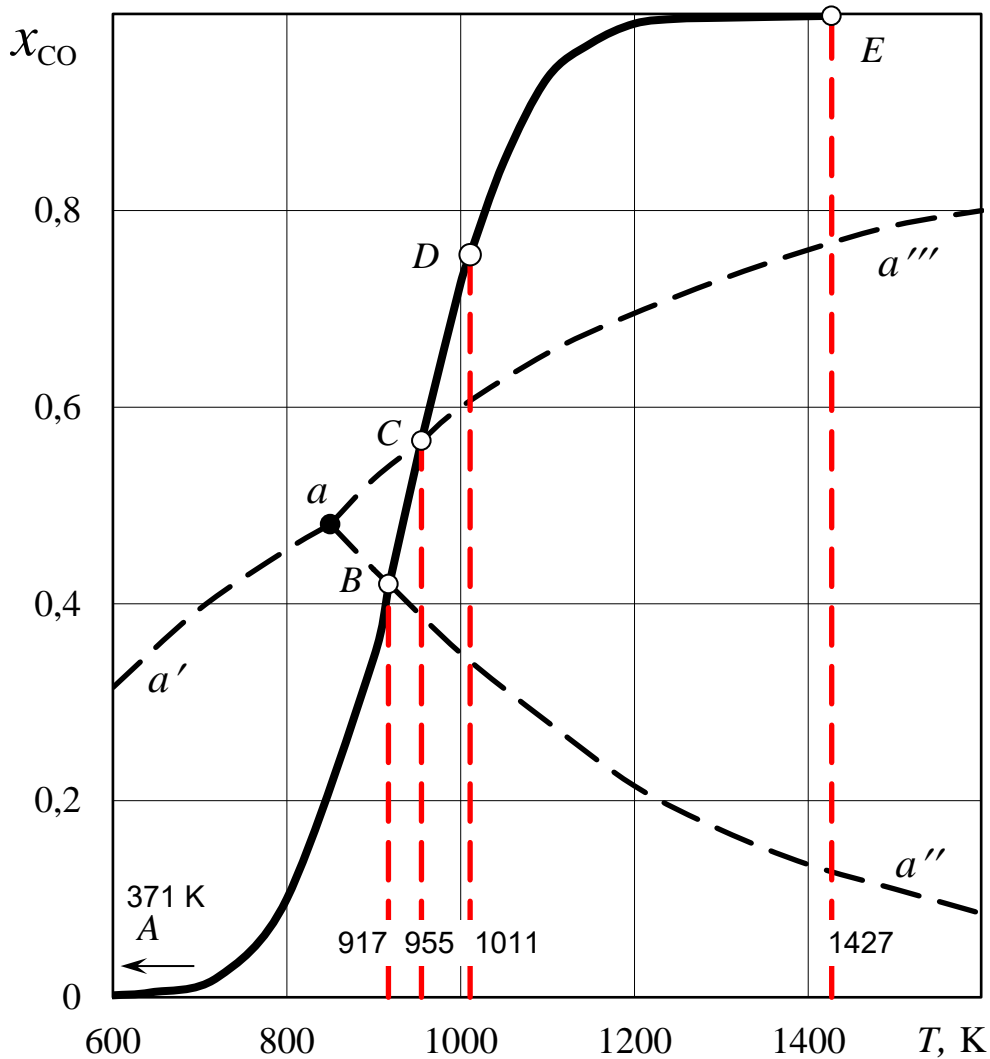


Рис. 7. Параметры равновесия систем «Fe – O – C»:

линия AB – « $Fe_3O_4 - CO - CO_2 - C$ », BC – « $FeO_{1+x} - CO - CO_2 - C$ »,
 CD – « $Fe_\alpha(C) - CO - CO_2 - C$ », DE – « $Fe\gamma(C) - CO - CO_2 - C$ »;

точки A, B, C, D, E – параметры четырехфазных систем

Для объяснения последующих расчетов точную диаграмму состояния Fe – C (рис.1) представим схемой, рис.8. На этой схеме точкой C определяется концентрация углерода в Fe_α , получившегося восстановлением вюстита FeO_{1+x} при 955 К, точка C на рис. 7. По справочным данным концентрацию углерода в Fe_α заметно меньше $\sim 0,002\%$, При нагревании от 955 К до 1011 К (линия CD на рис. 7 и 8) концентрация x_{CO} изменяется от 0,566 до 0,755, а концентрация углерода в насыщенном растворе $Fe_\alpha(C)$ повышается до величины $\sim 0,002\%$, соответствующей координате точки d на диаграмме рис. 8. При эвтектидной температуре 1011 К насыщенное углеродом Fe_α находится в равнове-

сии с насыщенным раствором углерода в Fe_{γ} -аустените ($\sim 0,69\%C$), точка d' . Точка D на кривой Белла – Будуара, рис. 7, соответствует системе, в которой при 1 атм и температуре 1011 К, смесь феррита ($\sim 0,002\%C$), аустенита ($0,69\%C$) и углерода находится в равновесии с газовой смесью ($CO - CO_2$) с концентрациями $x_{CO} = 0,755$, $x_{CO_2} = 0,245$.

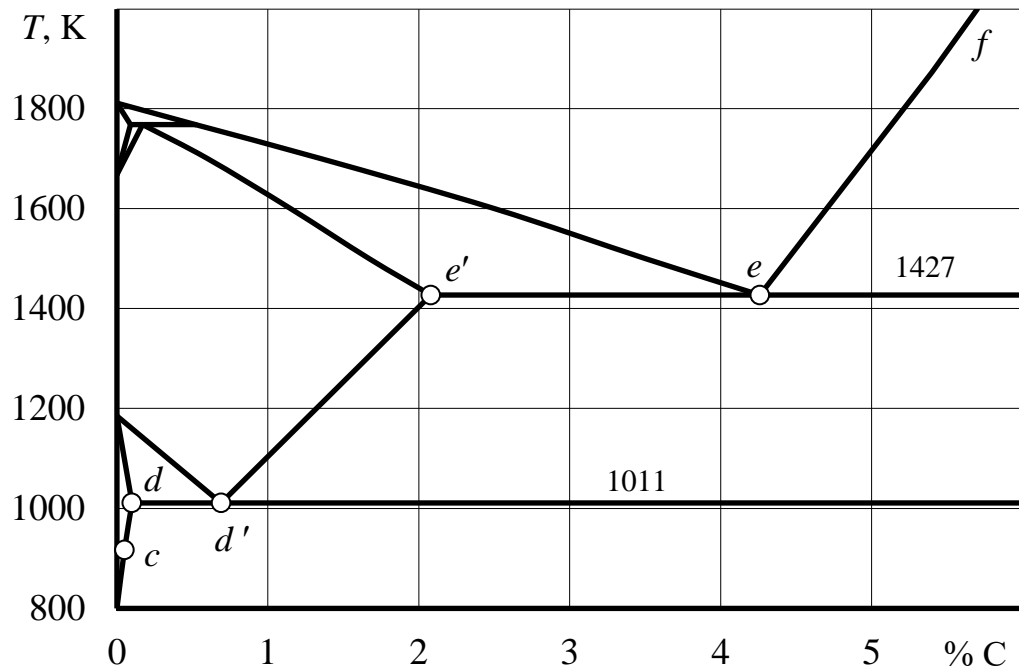


Рис. 8. Схема диаграммы состояния системы «Fe – C»

При нагревании от 1011 К до эвтектической температуры 1427 К (линия DE на рис. 7) происходит повышение концентрации углерода в аустените до 2,08 % в соответствии с зависимостью растворимости углерода в Fe_{γ} – линия $d'e'$ на диаграмме рис. 8. Насыщенный аустенит $Fe_{\gamma}(2,08\%C)$ при 1427 К находится в равновесии с жидким железом, содержащим 4,26 % С (эвтектическая точка e на рис. 8). На кривой Будуара точка E соответствует четырехфазной неинвариантной системе « $Fe_{\gamma} - Fe_{ж} - C - CO - CO_2$ » с такими равновесными параметрами: 1 атм, 1427 К, конденсированные фазы – аустенит (2,08 %С), жидкое железо (4,26 %С) и углерод, газовая смесь с концентрацией $x_{CO} = \sim 0,998$. Дальнейшее нагревание приводит к повышению концентрации углерода в жидком железе в соответствии с линией растворимости ef на диаграмме плавкости, рис. 8.

В металлургической литературе на поле $EDCa'''$ рис. 7 наносятся линии постоянной активности (или концентрации) углерода в феррите $Fe_\alpha(C)$ и аустените $Fe_\gamma(C)$, рис. 9.

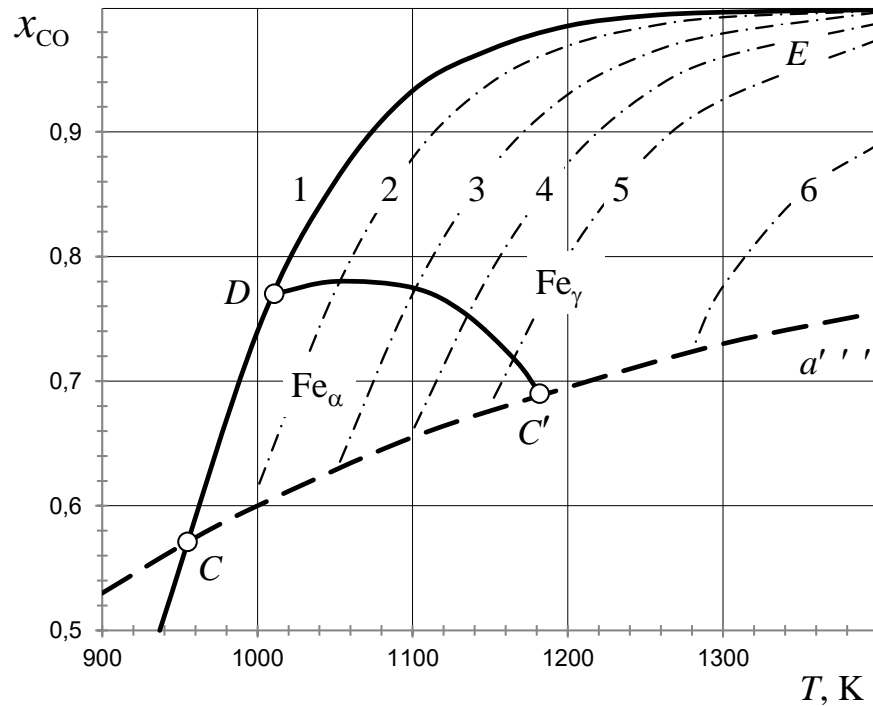


Рис. 9. Равновесия процессов обезуглероживания (цементации) железа:

активность углерода: линия 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0,1; 5 – 0,05; 6 – 0,01

Эти линии к равновесным параметрам *процессов восстановления* оксидов железа в присутствии углерода никакого отношения не имеют. На самом деле рис. 9 является наложением двух разных графиков. Один из них, рис. 7, характеризует равновесные параметры восстановления оксидов в присутствии углерода. Другой график определяет равновесия реакций обезуглероживания или цементации стали:



при разных активностях (или концентрациях) углерода. В соответствии с уравнением изотермы реакции газификации углерода (7) в неравновесной системе «CO – CO₂ – C» с параметрами, определяемыми точками выше кривой Белла – Будуара (рис. 10), должен выделяться сажастый углерод $2CO \rightarrow CO_2 + C$:

$$T_1 = 800 \text{ К: } \Delta_r G_{T_1} = RT_1 \left[\ln \left(\frac{x_{CO}^2 \cdot P}{x_{CO_2}} \right)_{\bullet} - \ln \left(\frac{x_{CO}^2 \cdot P}{x_{CO_2}} \right)_{\square} \right] > 0.$$

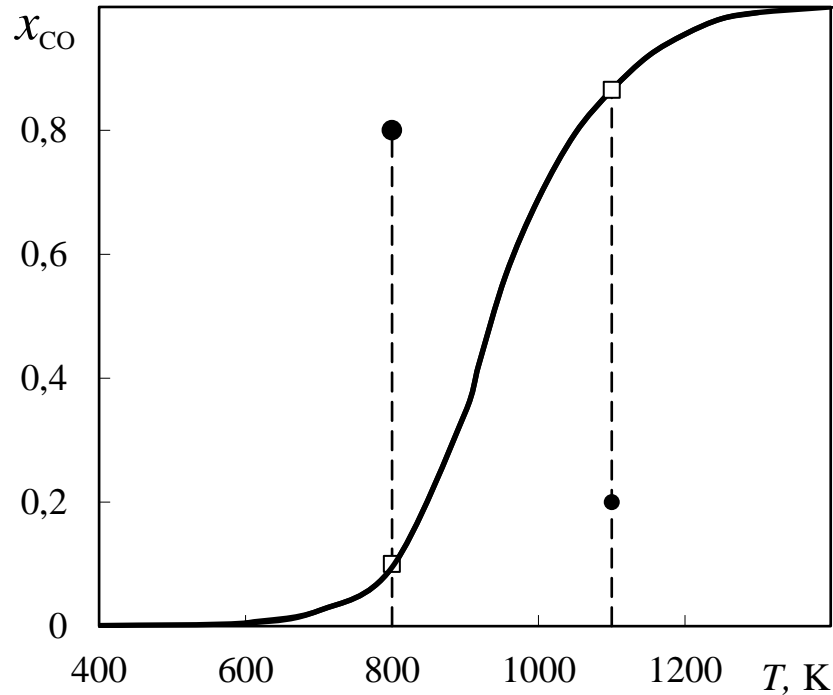


Рис. 10. Образование углерода при 800 К и его газификация при 1100 К:

точки • – фактические, □ – равновесные концентрации CO

Если в неравновесной системе «CO – CO₂ – C» с параметрами, определяемыми точками ниже кривой Белла – Будуара (рис. 10), должна протекать реакция газификации $C + CO_2 \rightarrow 2CO$:

$$T_2 = 1100 \text{ К: } \Delta_r G_{T_2} = RT_2 \left[\ln \left(\frac{x_{CO}^2 \cdot P}{x_{CO_2}} \right)_{\bullet} - \ln \left(\frac{x_{CO}^2 \cdot P}{x_{CO_2}} \right)_{\square} \right] < 0.$$

Здесь индексы • и □ и точки на рис. 10 определяют фактический и равновесный составы газовой фазы. Как следует из этих соотношений при любой температуре выше 955 К на поверхности железа в системе «Fe_α (или Fe_γ) – CO – CO₂» при давлении 1 атм и величинах $(p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{факт}} > (p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{равн}}$ выделяется сажистый углерод, который растворяется в железе. Конечный результат процесса будет зависеть от количественного соотношения фаз в системе.

В *закрытой* системе при большом количестве железа и малом количестве газа в системе при активностях углерода меньше единицы устанавливаются равновесия



и параметры системы определяются точками области *EDCC'a'''*, рис. 9. Линии 1 – 6 на этом рисунке определяют состав равновесной газовой фазы CO – CO₂,

равновесных с растворами углерода в α и γ – железе в зависимости от температуры и активности углерода. Расчет составов равновесных растворов углерода в α и γ – железе выполнен авторами монографии [2]. Результаты расчетов представлены в табл. 6 и на рис. 11. Линия DC' на рис. 9 определяет температуры и составы газовой смеси $CO - CO_2$, при которых насыщенный углеродом феррит находится в равновесии с насыщенным углеродом аустенитом.

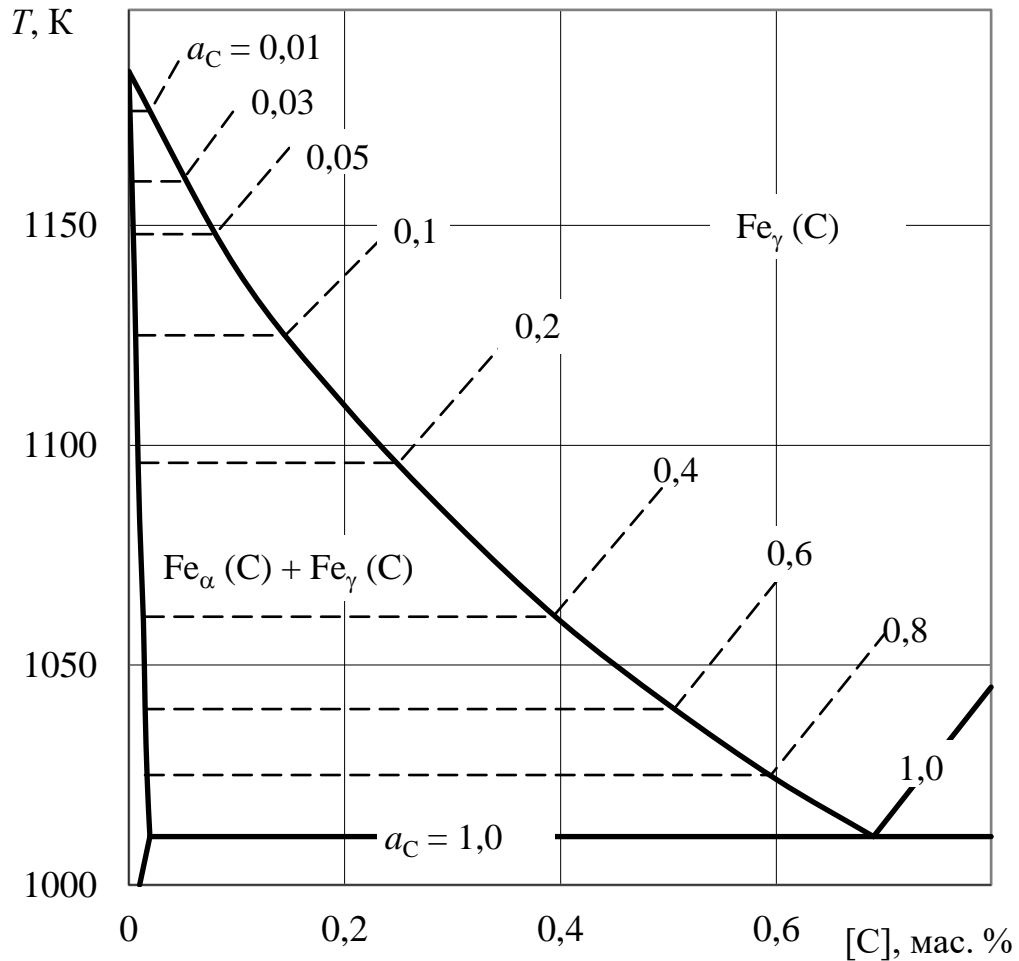


Рис. 11. Фрагмент диаграммы состояния «Fe – C» с рис. 1

Таблица 6

Концентрацию углерода в равновесных в α и γ – железа [2]

T, K	1176	1160	1148	1125	1096	1061	1040	1024	1011
a_C	0,01	0,03	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$[C]_\gamma, \%$	0,02	0,049	0,08	0,145	0,25	0,393	0,505	0,60	0,69
$[C]_\alpha, \%$	0,005	0,005	0,005	0,0075	0,01	0,0135	0,505	0,595	–
x_{CO}	–	–	0,681	0,717	0,775	0,778	0,777	0,776	0,770
x_{CO_2}	–	–	0,319	0,283	0,225	0,222	0,223	0,224	0,230

ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны равновесные параметры процессов восстановления оксидов железа в смесях $\text{CO} - \text{CO}_2$ (системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CO} - \text{CO}_2$ и $\text{FeO} - \text{CO} - \text{CO}_2$).
2. Рассчитаны параметры равновесия системы $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$.
3. Рассчитаны условия восстановления оксидов Fe_3O_4 и FeO в газовых смесях $\text{CO} - \text{CO}_2$ в присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы.
4. Рассчитаны процессы насыщения Fe_α и Fe_γ углеродом.
5. Полученная информация представлена графиками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1 Реакции между газообразными и твердыми фазами / О.А. Есин, П. В. Гельд. –Свердловск : ГНТЛпо черной и цветной металлургии, Свердловское отделение, 1962.-672 с.
2. Михайлов Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем. / Г.Г. Михайлов, Б. И. Леронович, Ю. С. Кузнецов.- М.: Изд. Дом МИ-СиС, 2009. -520с.
3. Попель С. И. Теория металлургических процессов: учеб.пос./ С. И Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков.- М. : Металлургия, 1986. -463 с.
4. Теория металлургических процессов: учебник/ Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев и другие. – М.: Металлургия, 1989. -392 с.
5. Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов: учеб. пос. / Е. А. Казачков .- М.: Металлургия , 1988.-288 с.
6. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. М.: Металлургия, 1986 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	Ошибка! Закладка не определена.
1.ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	Ошибка! Закладка не определена.
2.РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	Ошибка! Закладка не определена.
2.1. Параметры равновесий восстановления оксидов железа в смеси CO – CO ₂	Ошибка! Закладка не определена.
2.2 Равновесие газовой смеси CO – CO ₂ с углеродом.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.3 Восстановление оксидов железа в газовых смесях CO – CO ₂ в присутствии углерода.....	Ошибка! Закладка не определена.
ВЫВОДЫ	Ошибка! Закладка не определена.
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	Ошибка! Закладка не определена.