

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.11 + 544.18

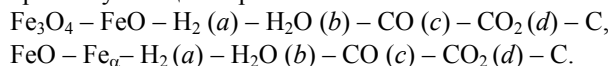
DOI: 10.14529/met170401

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ (CO–H₂) В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА

Ю.С. Кузнецов, Г.Г. Михайлов, О.И. Качурина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

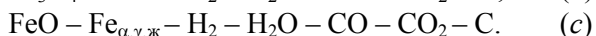
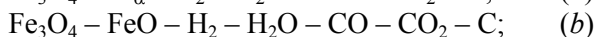
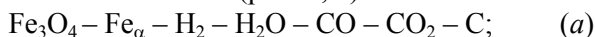
Обсуждены особенности процессов восстановления оксидов железа Fe₃O₄ до FeO и FeO до Fe в газовых смесях H₂ (a₀, моль) – CO (c₀, моль) в контакте с углеродом при нагревании до T = 850...955 К при давлении 1 атм. Общее количество газов в исходной смеси задавалось (a₀ + c₀) = 1 моль, а соотношение a₀/c₀ варьировалось в пределах от 1/0 до 0/1. Рассчитаны параметры получающихся равновесных систем:



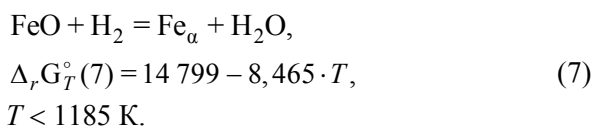
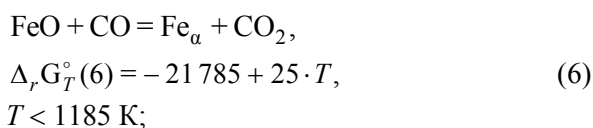
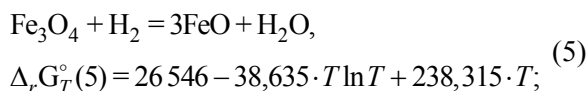
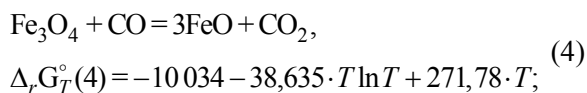
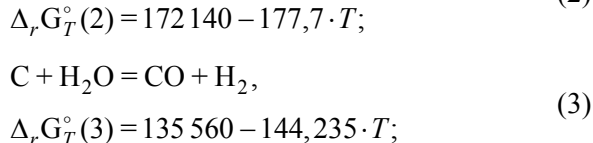
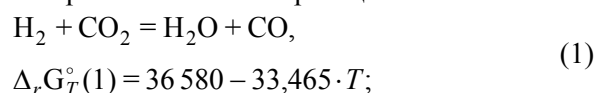
Определены условия выделения сажистого углерода и его количества. Рассчитаны параметры реакций газификации углерода парами воды H₂O и диоксидом CO₂. Вычислены общий и удельный расходы углерода. Рассчитаны количества восстановленных оксидов Fe₃O₄ и FeO. По результатам этих расчетов определены соотношения восстановительных способностей H₂ и CO $\gamma = b/d$. Для восстановления Fe₃O₄ до FeO, и FeO до Fe это соотношение изменяется от 0 до 5,76 в зависимости от температуры и величины a₀/c₀. Показано, что восстановление Fe₃O₄ до FeO при температуре ~ 917 К характеризуется величиной $\gamma = 2,30$ и большими количествами восстановленного оксида. Восстановление FeO до Fe при ~ 955 К характеризуется величиной $\gamma = 1,71$ и большими количествами восстановленного оксида.

Ключевые слова: оксиды железа, восстановление, водяной газ, газификация углерода.

Фазовые равновесия, реализующиеся при восстановлении оксидов железа в различных газовых атмосферах в присутствии углерода, обсуждаются в литературе в связи с появлением новых низкотемпературных технологий. В работах [1, 2] обсуждались процессы восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии избытка углерода в качестве самостоятельной фазы и особенности графической интерпретации результатов термодинамических расчетов равновесных состояний систем (рис. 1, 2):



Равновесные параметры таких систем определялись в работах [1, 2] расчетом совместных равновесий таких реакций:



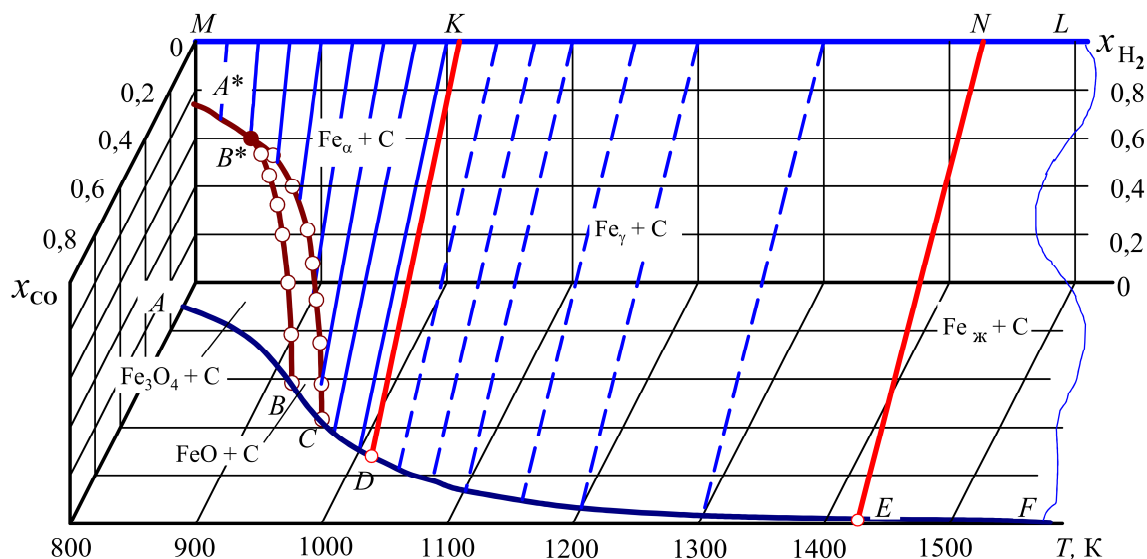


Рис. 1. Области на диаграмме фазовых равновесий в системах «оксиды железа – CO – CO₂ – H₂ – H₂O – C»: область (Fe_α + C) – изотермы от 800 до 1011 К соответствуют концентрациям C в Fe_α от ~ 0 до 0,0195 %; область (Fe_γ + C) – изотермы от 1011 до 1427 К соответствуют концентрациям C в Fe_γ от ~ 0,69 до 2,08 %; границы областей: (Fe_α + C) и (Fe_γ + C) – 1011 К, Fe_α (0,0195 % C), Fe_γ (0,69 % C), (x_{CO}/x_{CO₂}) = 0,7623/0,2377; (Fe_γ + C) и (Fe_ж + C) – 1427 К, Fe_γ (2,08 % C), Fe_ж (4,26 % C), (x_{CO}/x_{CO₂}) ≈ 0,999/0,001

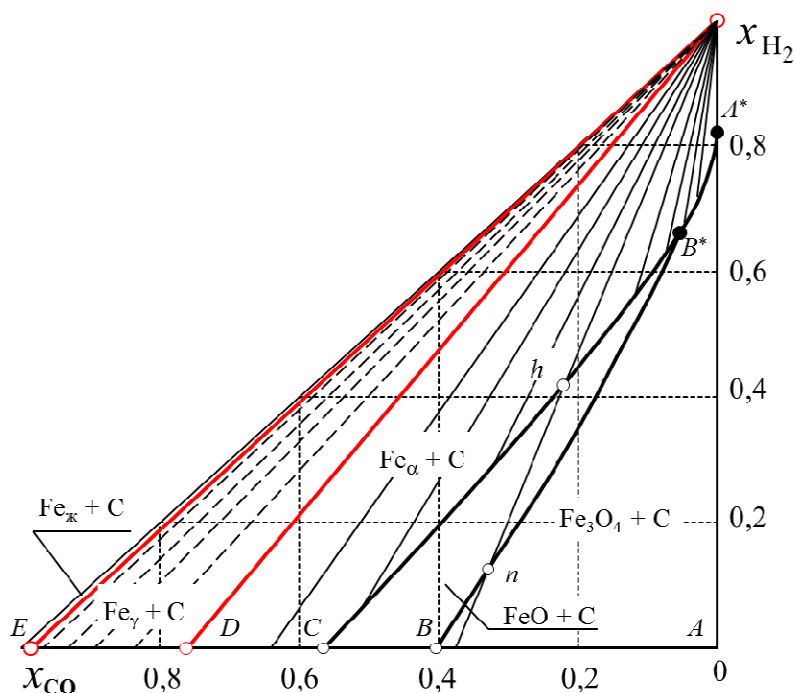
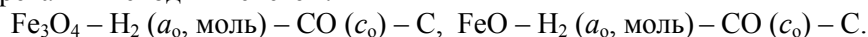


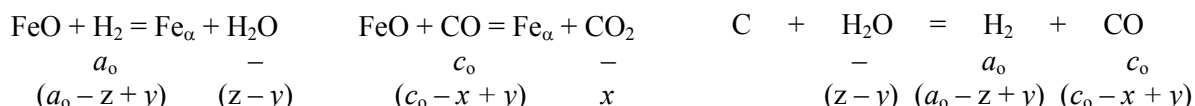
Рис. 2. Проекция линий и изотерм диаграммы фазовых равновесий в системах «оксиды железа – CO – CO₂ – H₂ – H₂O – C» [1, 2]

На пространственной диаграмме фазовых равновесий (рис. 1) в системах (a), (b) и (c) линиями представлены три параметра (температура, молярные доли газов-восстановителей H₂ и CO в водяном газе), определяющие возможность восстановления оксидов. Рис. 2 представляет изотермические сечения этой пространственной диаграммы. Являющаяся основой технологических газовых атмосфер, смесь (H₂ – H₂O – CO – CO₂) может быть получена разными способами. При выборе оптимального способа в частной технологии переработки железных руд следует учитывать

особенности фазовых равновесий систем. В настоящей работе приводится анализ процессов при нагревании исходных систем:



Для примера детально рассмотрим процессы, протекающие в закрытых системах FeO – H₂ (a₀) – CO (c₀) – C при изотермических выдержках выше 850 К при давлении 1 атм. При расчетах параметров перехода исходных систем в равновесия следует определить: количества газов H₂, H₂O, CO и CO₂ и состав равновесного водяного газа; расход углерода; количество железа, восстановленного H₂ и CO и оценить восстановительные способности водорода и монооксида углерода. Для решения этих задач необходимо определить параметры совместных равновесий пяти возможных в системе реакций (1)–(3), (6) и (7), лишь три из которых независимы. Предлагается такая методика расчета совместного равновесия таких трех независимых реакций:



Здесь в первой строке после уравнений химических реакций указаны исходные количества H₂ и CO, во второй строке – числа молей компонентов водяного газа в состоянии равновесия:

y определяет количество газифицированного углерода, а также количества CO и H₂, получающиеся по реакции газификации (3);

x определяет число молей оксида CO, затраченного на восстановление, или число молей восстановленного по реакции (6) железа, или число молей полученного при этом CO₂;

z определяет число молей водорода, затраченного на восстановление, или число молей восстановленного по реакции (7) железа.

Получаем для общего количества газов в состоянии равновесия:

$$\sum n_i^{\text{газ}} = (a_0 - z + y) + (z - y) + (c_0 - x + y) + x = (a_0 + c_0 + y). \quad (8)$$

Тогда для констант равновесия выбранных реакций имеем:

$$K_3 = \frac{(c_0 - x + y) \cdot (a_0 - z + y)}{(a_0 + c_0 + y) \cdot (z - y)} \cdot P; \quad K_6 = \frac{x}{(c_0 - x + y)}; \quad K_7 = \frac{(z - y)}{(a_0 - z + y)}. \quad (9)$$

Решение системы трех уравнений (9) при 1 атм позволяет определить количественные изменения твердых и газовой фаз:

$$y = \frac{K_7 K_3 (1 + K_6) (a_0 + c_0) - c_0}{[1 - K_7 K_3 (1 + K_6)]}; \quad (10)$$

$$z = \frac{K_7 \cdot a_0 + (1 + K_7) \cdot y}{(1 + K_7)}; \quad x = \frac{K_6 (c_0 + y)}{(1 + K_6)}. \quad (11)$$

После подстановки выражения (10) в формулу (8) получаем, что общее количество газов в равновесной системе при заданной температуре зависит только от количества водорода в исходной системе:

$$(a_0 + c_0 + y) = \Sigma = \frac{a_0}{1 - K_7 K_3 (1 + K_6)}. \quad (12)$$

В этом просматривается особая роль водорода, на которую обращали внимание специалисты [3, 4]. Состав равновесного водяного газа определяется уравнениями:

$$x_{\text{CO}} = \frac{c_0 + y - x}{a_0 + c_0 + y}; \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{x}{a_0 + c_0 + y}; \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{z - y}{a_0 + c_0 + y}; \quad x_{\text{H}_2} = \frac{a_0 + y - z}{a_0 + c_0 + y}. \quad (13)$$

Количества восстановленного железа, соотношение восстановительных способностей H₂ и CO, а также доля железа, восстановленного водородом, рассчитываются по уравнениям:

$$\sum n_{\text{Fe}} = x + z; \quad \gamma = z/x; \quad \alpha_{\text{H}_2} = z/(x + z). \quad (14)$$

Количества H₂ и CO в исходной системе могут быть любыми. Здесь приведены результаты расчетов по уравнениям (8)–(14) для ограниченного количества исходных газов (a₀ + c₀) = 1 моль, табл. 1–4 и рис. 3–8.

Параметры перехода системы FeO – H₂ (a₀ = 1 моль) – С в равновесную систему FeO – Fe_α – H₂ (a₀ – z + y) – H₂O (z – y) – CO (y – x) – CO₂ (x) – С при изотермических выдержках в интервале температур 850...955 К, P = 1 атм

T, К	850	870	890	910	930	950	955
$[1 - K_7K_3(1 + K_6)]$	0,8868	0,8219	0,7251	0,5834	0,3792	0,0895	~ 0
y	0,1277	0,2167	0,3791	0,7141	1,6370	10,169	~ 1941
x	0,06627	0,1086	0,1836	0,3343	0,7412	4,4552	~ 843
z	0,3819	0,4802	0,6516	0,9954	1,9269	10,467	~ 1942
$a = a_0 - z + y$	0,7458	0,7365	0,7275	0,7187	0,7102	0,7016	0,7
$b = z - y$	0,2542	0,2635	0,2725	0,2813	0,2898	0,2984	0,3
$c = y - x$	0,0614	0,1081	0,1955	0,3798	0,8958	5,7161	~ 1097
$d = x$	0,0663	0,1086	0,1836	0,3343	0,7413	4,4571	~ 843
$\sum n_i^{газ} = a + b + c + d$	1,1277	1,2167	1,3791	1,7141	2,6371	11,173	~ 1942
V, л	78,6	86,8	100,6	130,4	201,1	870,4	15·10 ⁴
x _{H₂}	0,6612	0,6053	0,5275	0,4193	0,2693	0,0628	~ 0,00036
x _{H₂O}	0,2255	0,2166	0,1976	0,1641	0,1099	0,0267	0,00013
x _{CO}	0,0545	0,0889	0,1418	0,2216	0,3397	0,5116	0,5652
x _{CO₂}	0,0588	0,0893	0,1331	0,1950	0,2811	0,3989	0,4344
$\sum n_{Fe} = x + z$	0,4482	0,5889	0,8352	1,3297	2,6681	14,922	~ 2785
$\gamma = z/x$	5,7639	4,4208	3,5493	2,9776	2,5997	2,3494	2,3010
$\alpha_{H_2} = z/(x + z)$	0,8522	0,8155	0,7802	0,7486	0,7222	0,7014	0,6971
$\sum n_C$	0,128	0,217	0,379	0,714	1,637	10,18	~ 1942
$\sum n_C / \sum n_{Fe}$	0,2856	0,3685	0,4538	0,5370	0,6135	0,6527	0,6973

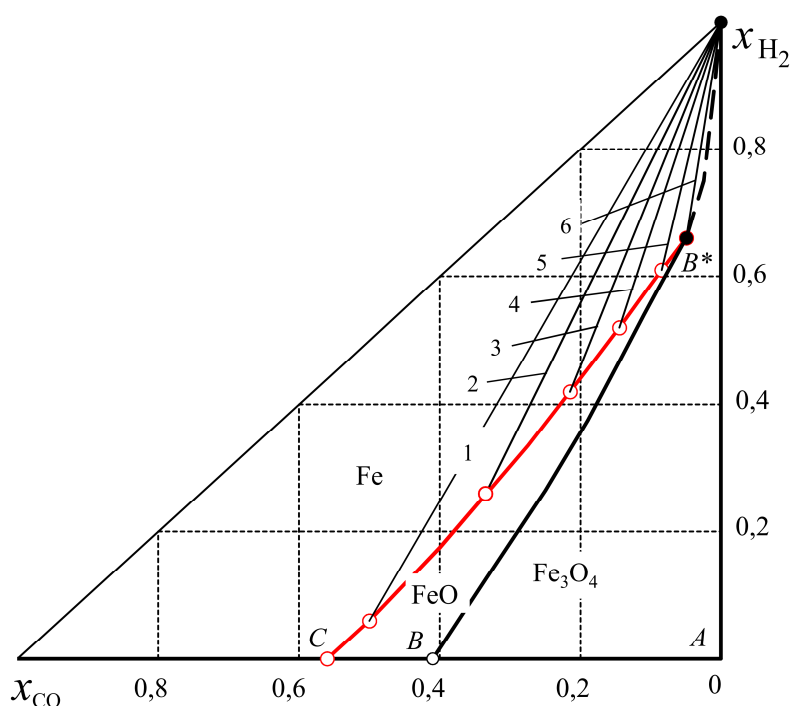


Рис. 3. Восстановление FeO до Fe при изотермических выдержках исходной системы FeO – H₂ – С, давление 1 атм: 1 – T = 950 К, $\gamma = 2,3494$; 2 – 930 К, $\gamma = 2,5997$; 3 – 910 К, $\gamma = 2,9776$; 4 – 890 К, $\gamma = 3,5493$; 5 – 870 К, $\gamma = 4,4208$; 6 – 850 К, $\gamma = 5,7639$

В табл. 1 и рис. 3 приведены результаты расчетов параметров системы, получающейся при изотермических выдержках смеси FeO – H₂ (1 моль) – C для крайнего случая $c_0 = 0$ – *отсутствие в исходной системе CO*. На рис. 3 изотермические линии 850...950 К, соединяющие точку $x_{H_2} = 1$ с точками линии B^*C , условно показывают изменение газовой фазы при переходе исходной системы в равновесные состояния. Вычисленные концентрации компонентов водяного газа, равновесного со смесью FeO – Fe – C, совпадают с концентрациями, полученными в работах [1, 2] расчетами возможных равновесий систем FeO – Fe_α – H₂ – H₂O – CO – CO₂ – C (см. рис. 1 и 2) без задания какого-либо исходного состояния. Введение в систему FeO – C водорода приводит не только к процессу восстановления FeO до Fe по реакции (7), но и активирует реакцию восстановления (6) в результате образования по реакции газификации (3) оксида углерода CO. Этот эффект значительно усиливается с ростом температуры, о чем

можно судить по количеству образовавшегося CO₂. Кардинальные изменения процессов восстановления водородом в присутствии углерода иллюстрирует рис. 4. На этом рисунке информация о равновесных параметрах системы, получающейся при нагревании исходной системы FeO – H₂(a₀) – C (линия 10) сопоставлена с информацией о параметрах восстановления FeO в газовой смеси H₂(a₀) – CO (b₀) без углерода – линии 1–9. Этот рисунок без линии 10 впервые привел Н.Л. Гольдштейн [3].

Из результатов расчетов следует, что при изотермической выдержке переход системы FeO – H₂ – C в равновесное состояние сопровождается увеличением количества газов. При повышенных температурах это увеличение становится весьма значительным: если к моменту достижения равновесия при 850 К количество газов увеличивается на 13 %, то при 955 К в 1942 (!) раза, что объясняется реакциями газификации. При этом количество водорода в состояниях равновесия практически не меняется. Из этого следует, что весь

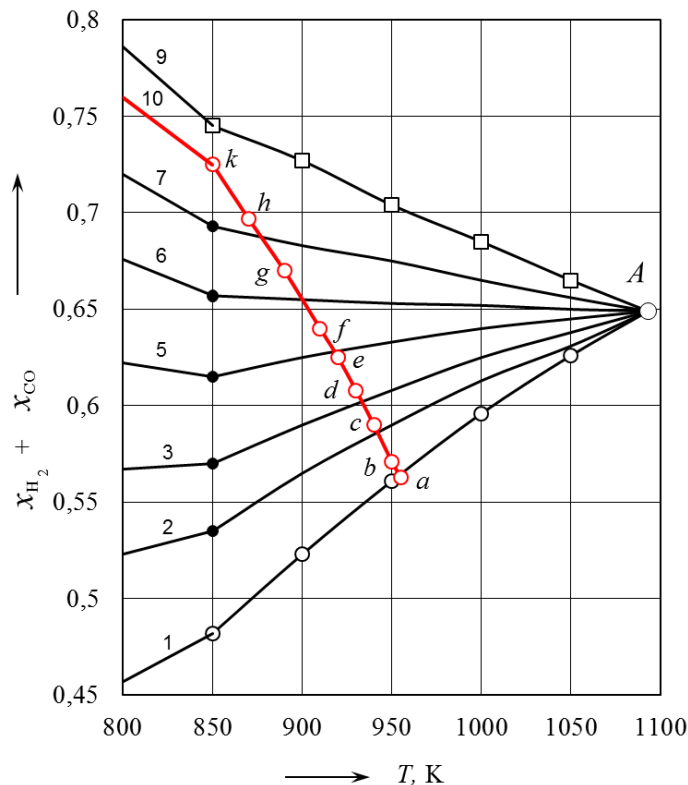


Рис. 4. Суммы равновесных концентраций H₂ и CO при восстановлении оксида FeO в смесях H₂(a₀) – CO (c₀) в отсутствии (линии 1–9) и присутствии (линия 10) углерода: линия 1 – a₀/c₀ = 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1; 6 – 2; 7 – 3; 8 – 4; 9 – ∞; точки на линии 10: a – a₀/c₀ = 0; b – 0,0983; c – 0,3276; d – 0,6109; e – 0,9624; f – 1,4004; g – 2,6380; h – 4,6138; k – 7,8339

получающийся по реакции газификации (3) водород полностью расходуется на восстановление. Решающее влияние на общее количество газов оказывает реакция газификации углерода диоксидом CO_2 . В предложенной методике расчетов в выбранные три независимые реакции включена реакция газификации (3). Однако из положения изотермических линий на рис. 3 видно, что в любом состоянии до равновесного в газовой фазе отношение $(x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2})_{\text{факт}}$ меньше $(x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2})_{\text{равн}}$, характеризующего равновесие реакции (2). Поэтому при изотермических выдержках системы $\text{FeO} - \text{H}_2 - \text{C}$ протекают обе реакции газификации, а величина y в равновесном состоянии включает общее количество газифицированного углерода. Это подтверждается расчетом материального баланса по количествам CO и H_2 , получившихся к моменту достижения равновесия.

Баланс по CO – количество CO , получившегося по реакциям (2) и (3), должно быть равным затратам его на восстановление плюс количество его в газовой фазе:

$$n_{\text{CO}}(2) + n_{\text{CO}}(3) = x + \sum n_i^{\text{газ}} \cdot x_{\text{CO}}.$$

Например:

$$850 \text{ K}, n_{\text{CO}}(2) + n_{\text{CO}}(3) = 0,06627 + 1,1277 \cdot 0,0545 = 0,1277 = y;$$

$$955 \text{ K}, n_{\text{CO}}(2) + n_{\text{CO}}(3) = 843 + 1942 \cdot 0,5652 = 1942 = y.$$

Баланс по H_2 – количество H_2 , получившегося по реакции (3), должно быть равным затратам его на восстановление плюс количество его в газовой фазе минус исходное количество:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}(7) + \sum n_i^{\text{газ}} \cdot x_{\text{H}_2} - 1 =$$

$$= z + \sum n_i^{\text{газ}} \cdot x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{CO}} - 1.$$

Например:

$$870 \text{ K}, n_{\text{H}_2} = 0,4802 + 1,2167 \cdot 0,6053 - 1 = 0,2166 = y;$$

$$950 \text{ K}, n_{\text{H}_2} = 10,467 + 11,173 \cdot 0,0628 - 1 = 10,169 = y.$$

Таким образом, восстановление FeO до Fe в системе $\text{FeO} - \text{H}_2 - \text{C}$ по реакции (7) активизирует реакцию газификации (3) и реакцию восстановления (6), протекание которой, в свою очередь, активизирует реакцию газификации (2).

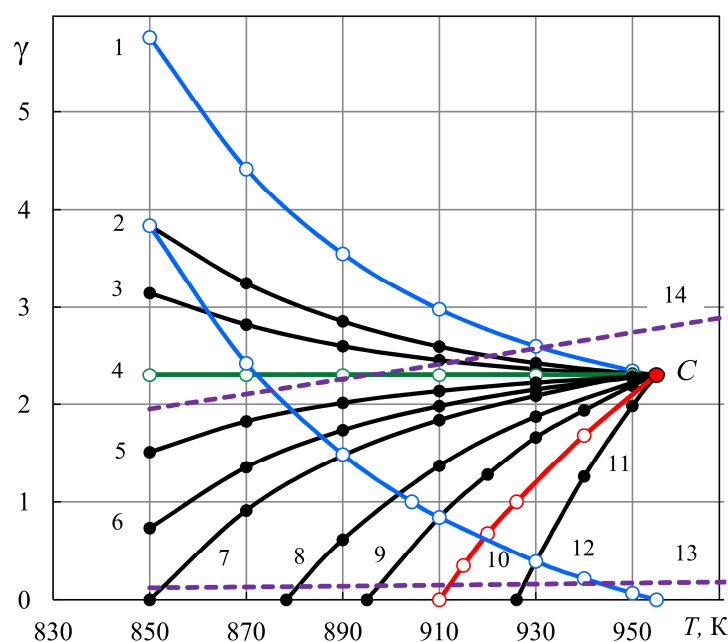


Рис. 5. Соотношение восстановительных способностей H_2 и CO по отношению к FeO при нагревании различных исходных систем: « $\text{FeO} - \text{H}_2(a_0) - \text{C}$ » – линия 1; « $\text{FeO} - \text{H}_2(a_0) - \text{CO}(c_0) - \text{C}$ » с разными количествами H_2 и CO : 2 – $a_0/c_0 = 0,8868/0,1132$, 3 – $0,852/0,148$, 4 – $0,8133/0,1867$, 5 – $0,78/0,22$, 6 – $0,75/0,25$, 7 – $0,724/0,276$, 8 – $0,65/0,35$, 9 – $0,5834/0,4166$ (табл. 3), 11 – $0,3792/0,6208$; « $\text{FeO} - \text{Fe} - \text{H}_2\text{O}(b_0) - \text{C}$ » – линия 10, не опубликовано; « $\text{FeO} - \text{H}_2(a_0^*) - \text{CO}(c_0^*) - \text{C}$ » при отношениях a_0^*/c_0^* , обеспечивающих неизменность количества газа, табл. 1; « $\text{FeO} - \text{H}_2(a_0) - \text{CO}(c_0)$ », $a_0/c_0 = 1/4$ и $4/1$ – линии 13 и 14, работа [3]

В результате такого взаимовлияния в закрытой системе при затрате 1 моля (!) водорода восстанавливается при 955 К около 2785 моль (!) оксида FeO.

Поскольку при нагревании системы FeO – H₂ – C железо восстанавливается и водородом, и оксидом CO можно сравнивать восстановительные способности H₂ и CO $\gamma = z/x$. Видно, линия 1 рис. 5, что величина γ изменяется от 5,76 при 850 К до 2,3 при 955 К. Следовательно, устоявшееся суждение, что при 1093 К (820 °С) восстановительные способности H₂ и CO одинаковы, а при температурах < 1093 К монооксид CO более сильный восстановитель, нельзя транслировать на все возможные способы организации процессов восстановления.

Если нагревать исходную систему FeO – H₂ (a₀) – CO (c₀) – C с любым соотношением $C = a_0/c_0$, то параметры равновесного водяного газа получающейся системы FeO – Fe_α – H₂ – H₂O – CO – CO₂ – C рассчитываются по уравнениям (10)–(14) и определяются той же линией B*C, рис. 1–3, 6, 7 и 8a. Однако количественные изменения газовой фазы характеризуются некоторыми особенностями. Расчеты количественных изменений фаз при нагревании этих систем до температур 850...955 К выполнялись для произвольных соотношений количеств H₂ и CO при неизменной сумме (a₀ + c₀) = 1 моль. Примеры расчетов приведены в табл. 2–4 и на рис. 6–8.

Обнаружены две особенности процессов при нагревании исходной системы. Одна из них состоит в том, что общее количество газов в равновесии зависит от температуры и количества водорода в исходной системе a₀, но не зависит от количества монооксида углерода c₀, уравнение (12). Вторая особенность следует из того же уравнения (12). Знаменатель $[1 - K_7 K_3 (1 + K_6)]$ в этом уравнении в интервале температур 850...955 К принимает значения от 0,8868 до 0. Если, например, задать a₀ = 0,8868 (c₀ = 0,1132 моль), то после выдержки исходной системы при 850 К, при этой температуре $[1 - K_2 \cdot K_4 \cdot (1 + K_1)] = 0,8868$, в результате совокупности процессов общее количество газов остается неизменным – равным единице, табл. 2 и линия GB* на рис. 6. Следовательно, углерод не вовлекается в процессы газификации и восстановления. Если же задать исходные количества a₀ = 0,5834, c₀ = 0,4166 моль, то после выдержки исходной системы при 910 К, при этой температуре

$[1 - K_2 \cdot K_4 \cdot (1 + K_1)] = 0,5834$, суммарное количество газов в системе не изменится, табл. 3 и линия G' B* на рис. 7. Таким образом, существует такая по составу исходная газовая смесь (H₂ – CO), восстановление оксида FeO в которой при строго определенной температуре не приводит к увеличению общего количества газов, то есть в процессах восстановления оксида углерод не расходуется. В табл. 4 и на рис. 8 представлены некоторые сочетания температуры нагрева и состава исходной газовой смеси, при которых не изменяется общее количество газов. Так как в этом случае углерод не расходуется, то соотношение восстановительных способностей H₂ и CO γ равно отношению концентраций x_{H₂O} и x_{CO₂} в равновесном газе [1, 2].

В общем случае при нагревании до температур 850...955 К исходных систем FeO – H₂(a₀) – CO (c₀) – C с разными составами газовой фазы соотношение γ восстановительных способностей H₂ и CO изменяется в пределах от 0 до 5,76. В зависимости от состава смеси (H₂ – CO) это соотношение может возрастать, уменьшаться или оставаться неизменным с повышением температуры, рис. 5.

Обсудим теперь количественные изменения всех фаз при нагревании до температур 850...955 К систем FeO – H₂(a₀) – CO (c₀) – C с произвольными количествами H₂ и CO. Сделаем это на примере нагревания до разных температур исходной системы FeO – H₂ (0,5834 моль) – CO (0,4166 моль) – C.

Результаты расчетов процессов в этой системе приведены в табл. 3. После выдержки этой системы при 910 К в получившемся равновесном состоянии FeO – Fe_α – H₂(a) – H₂O (b) – CO (c) – CO₂(d) – C общее количество газов останется неизменным (a + b + c + d) = (a₀ + c₀) = 1 моль, см. выделенный жирным курсивом столбец табл. 3. На рис. 5 этому соответствует линия 9, на рис. 7 этому соответствует линия G'h', при этом **углерод не расходуется**, остальные линии условно отражают изменение состава газовой фазы при переходе системы в состояние равновесия при других температурах.

Если эти температуры **ниже 910 К**, то $\Sigma = (a + b + c + d) < (a_0 + c_0) = 1$ моль, так как при этих температурах интегральная характеристика реакций восстановления и реакции газификации $[1 - K_2 K_4 (1 + K_1)] > 0,5834$, табл. 3. Это означает, что и в этом случае **углерод**

Таблица 2

Параметры перехода системы FeO – H₂ (0,8868) – CO (0,1132) – C в состояние равновесия
 FeO – Fe_α – H₂ (a) – H₂O (b) – CO (c) – CO₂ (d) – C при выдержках 850–955 К, рис. 6

a_0	$a_0 = 0,8868, T = 850 \text{ K}$										$a_0 = 0,8868, c_0 = 0,1132, C = 7,8339$									
	0	0,04	0,08	0,1132	850	870	890	910	920	930	940	950	~ 955 K							
c_0	0	0,04	0,08	0,1132	0,0790	0,0790	0,2229	0,5200	0,8083	1,3385	2,5939	8,9045	2052							
y	0,1133	0,0733	0,0333	0	0,0963	0,0963	0,1628	0,2965	0,4242	0,6573	1,2056	3,9508	892							
x	0,0588	0,0588	0,0588	0,0588	0,3127	0,3127	0,4646	0,7692	1,0616	1,5956	2,8547	9,169	2052							
z	0,3387	0,2987	0,2587	0,2255	0,6531	0,6531	0,6450	0,6372	0,6336	0,6297	0,6259	0,6223	0,6205							
a		0,6612			0,2337	0,2337	0,2417	0,2495	0,2523	0,2571	0,2608	0,2645	0,2663							
b		0,2255			0,0959	0,0959	0,1734	0,3368	0,4972	0,7944	1,5015	5,0668	1160							
c		0,0545			0,0963	0,0963	0,1628	0,2965	0,4242	0,6573	1,2056	3,9508	892							
d		0,0588			1,0790	1,0790	1,2229	1,5200	1,8083	2,3385	3,5938	9,9046	2053							
Σ		1			0,6053	0,6053	0,5275	0,4193	0,3503	0,2693	0,1742	0,0628	~ 0							
x_{H_2}		0,6612			0,2166	0,2166	0,1976	0,1641	0,1401	0,1099	0,0726	0,0267	~ 0							
x_{H_2O}		0,2255			0,0889	0,0889	0,1418	0,2216	0,2749	0,3397	0,4178	0,5116	0,5652							
x_{CO}		0,0545			0,0893	0,0893	0,1331	0,1950	0,2346	0,2811	0,3354	0,3989	0,4344							
x_{CO_2}		0,0588			3,246	3,246	2,854	2,596	2,502	2,428	2,368	2,321	2,301							
γ	5,764	5,083	4,403	3,8369	0,4143	0,4143	0,3643	0,3313	0,3194	0,3099	0,3023	0,2962	0,2938							
γ^*	–	0,2293	0,0,3972	0,4899	0,4090	0,4090	0,6274	1,0659	1,4858	2,2529	4,0604	13,120	2944							
$\Sigma \mu_{Fe}$	0,3975	0,3575	0,3175	0,2843	0,7405	0,7405	0,7405	0,7219	0,7145	0,7082	0,7031	0,6989	0,6971							
α_{H_2}	0,8522	0,8356	0,8149	0,7933																

Таблица 3

Параметры перехода системы FeO – H₂ (0,5834) – CO (0,4166) – C в состояние равновесия
FeO – Fe_α – H₂ (a) – H₂O (b) – CO (c) – CO₂ (d) – C при изотермических выдержках 850–955 К, рис. 7

	$a_0 = 0,5834, T = 910 \text{ K}$						$a_0 = 0,5834, c_0 = 0,4166, C = 1,4004$									
	0	0,10	0,20	0,30	0,4166	0,850	850	870	890	910	920	930	940	950	~ 955	
c_0	0,4166	0,3166	0,2166	0,1166	-0,3421	-0,3421	-0,290	-0,195	0	0,1896	0,5384	1,3642	5,516	~ 1350		
y	0,195	0,195	0,195	0,195	0,0387	0,0634	0,1071	0,195	0,195	0,2791	0,4324	0,7932	2,599	~ 587		
x	0,5807	0,7807	0,3807	0,2807	0,1641	-0,1938	-0,1364	-0,0365	0,1641	0,3562	0,7076	1,5359	5,69	~ 1350		
z		0,4193			0,4351	0,4297	0,4244	0,4168	0,4193	0,4168	0,4143	0,4118	0,4097	~ 0,4082		
a		0,1641			0,1483	0,1537	0,1589	0,1666	0,1641	0,1666	0,1691	0,1716	0,1740	~ 0,1752		
b		0,2216			0,0358	0,0631	0,1140	0,2216	0,2216	0,3271	0,5226	0,9878	3,3330	~ 763,4		
c		0,1950			0,0387	0,0633	0,1071	0,1950	0,1950	0,2791	0,4324	0,7932	2,5991	~ 586,7		
d		1			0,6579	0,7098	0,8044	1	1	1,1896	1,5384	2,3644	6,5158	~ 1350		
Σ		0,4193			0,6612	0,6053	0,5275	0,4193	0,4193	0,3503	0,2693	0,1742	0,0628	~ 0		
x_{H_2}		0,1641			0,2255	0,2166	0,1976	0,1641	0,1641	0,1401	0,1099	0,0726	0,0267	~ 0		
x_{H_2O}		0,2216			0,0545	0,0889	0,1418	0,2216	0,2216	0,2749	0,3397	0,4178	0,5116	~ 0,57		
x_{CO}		0,1950			0,0588	0,0893	0,1331	0,1950	0,1950	0,2346	0,2811	0,3354	0,3989	~ 0,43		
x_{CO_2}																
γ	2,978	2,465	1,952	1,440	0,8415	-	-	*	0,8415	1,2765	1,6363	1,9365	2,1891	~ 2,300		
γ^*	-	0,4225	0,6692	0,7401	0,6010	-	-	*	0,6010	0,9115	1,1685	1,3828	1,5632	~ 1,643		
$\Sigma \mu_{Fe}$	0,7757	0,6757	0,5757	0,4757	0,3591	0	0	0,0707	0,3591	0,6353	1,1399	2,3291	8,289	~ 1937		
α_{H_2}	0,7486	0,7114	0,6613	0,5901	0,4569	0	0	0	0,4569	0,5607	0,6207	0,6595	0,6864	~ 0,697		
$y/\Sigma \mu_{Fe}$	0,5371	0,4686	0,3762	0,2451	-	-	-	-	0	0,2984	0,4723	0,5857	0,6655	0,697		

Примечание: * – $\gamma = \gamma^* = 0$ при 895 К, см. рис. 4, линия 9.

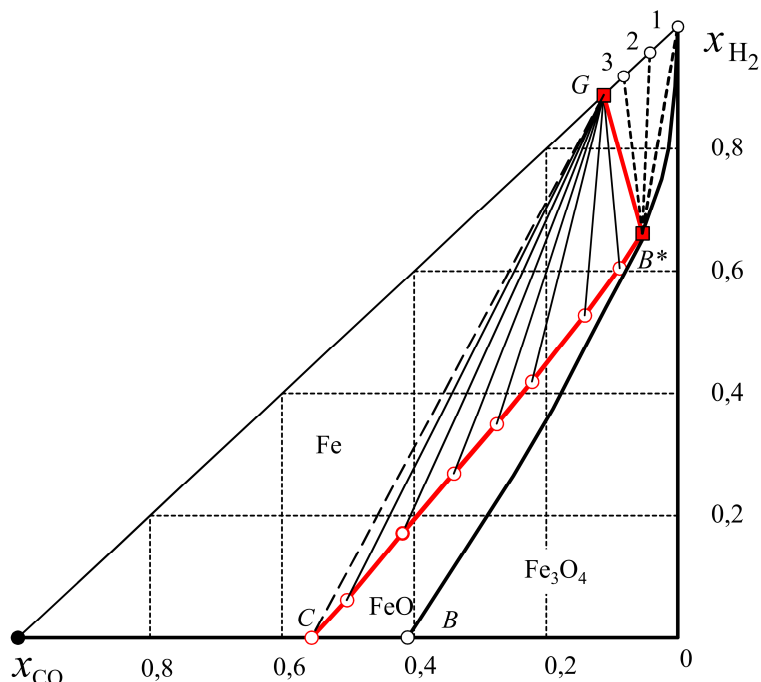


Рис. 6. Параметры перехода системы FeO – H₂ (0,8868) – CO (0,1132) – C в состоянии равновесия FeO – Fe_α – H₂ (a) – H₂O (b) – CO (c) – CO₂ (d) – C при изотермических выдержках: 850 К (линии 1, 2, 3 и GB*) – Σ = 1 моль, 870, 890, 910, 920, 930, 940, 950 и 955 К (линия GC) – Σ > 1 моль пунктирные линии 3, 2, 1 – нагревание систем с неизменным количеством водорода a₀ = 0,8868 моль и убывающим от 0,1132 до 0 количеством CO

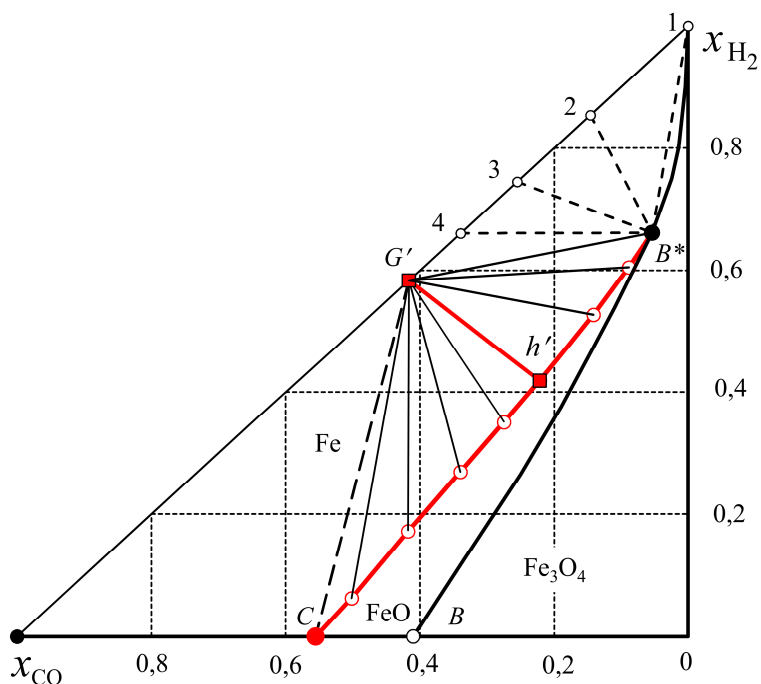


Рис. 7. Параметры перехода системы FeO – H₂ (0,5834) – CO (0,4166) – C в состоянии равновесия FeO – Fe_α – H₂ (a) – H₂O (b) – CO (c) – CO₂ (d) – C при изотермических выдержках: 850 (линия G'B*), 870, 890 К – Σ < 1 моль; 910 К (линия G'h') – Σ = 1 моль; 920, 930, 940, 950 и 955 К (линия G'C) – Σ > 1 моль; пунктирные линии 4, 3, 2, 1 – нагревание систем с неизменным количеством водорода a₀ = 0,5834 моль и убывающим от 0,4164 моль до 0 количеством CO

не расходуется на восстановление оксида. Однако углерод не является абсолютно инертной фазой – он выступает катализатором образования сажистого углерода. На это расходуются и H₂ и CO, что снижает эффективность восстановления. Это подтверждает мнения исследователей – выделение сажистого углерода тормозит процесс восстановления оксида, однако это не только *кинетическая*, но и *термодинамическая* характеристика системы. Если же температура нагрева системы **выше 910 К**, то $\Sigma > (a_0 + c_0) = 1$ моль, табл. 3, так как при этих температурах интегральная характеристика реакций $[1 - K_2K_4(1 + K_1)] < 0,5834$. Это означает, что *углерод расходуется* в процессе восстановления оксида – повышается эффективность восстановления из-за многократной регенерации H₂ и CO. При этом существенно увеличивается количество газовой фазы. В результате такой «восстановительно-газификационной карусели» при $T \rightarrow 955$ К концентрации H₂ и H₂O становятся весьма малыми, а количество FeO, восстановленного до Fe, весьма значительно. Свидетельством реализации такой «восстановительно-газификационной карусели» являются показанные на рис. 9 результаты расчетов количеств продуктов в газовой и твердых фазах, получающихся при изотермических выдержках.

Тот факт, что за исключением одного единственного сочетания $C = a_0/c_0$ и температуры в процессах восстановления оксидов либо расходуется углерод, либо получается сажистый углерод, исключает возможность оценки восстановительных способностей H₂ и CO величиной x_{H_2O}/x_{CO_2} [3]. Для количественной оценки соотношения восстановительных способностей H₂ и CO следует использовать величину $\gamma = z/x$ и долю железа, восстановленного водородом $\alpha_{H_2} = z/(x + z)$, табл. 3 и рис. 5.

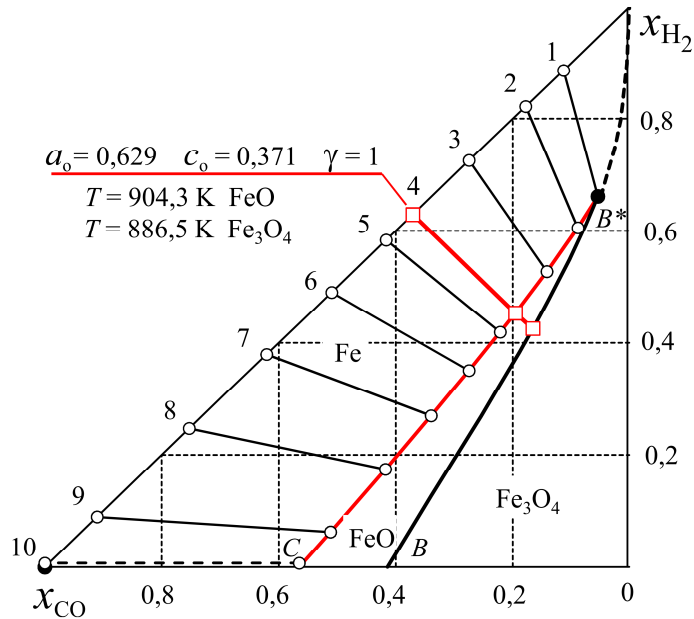
Аналогичные расчеты можно выполнить для восстановления оксида Fe₃O₄ при нагревании систем Fe₃O₄ – H₂(a₀) – CO (c₀) – C. Для этого рассчитываются совместные равновесия реакций (3), (4) и (5). Соотношения между компонентами газовой фазы определяются теми же уравнениям (10)–(14) с заменой констант равновесия K₆ и K₇ на K₄ и K₅. Количество восстановленного оксида Fe₃O₄ водородом и оксидом CO определяются величинами z и x, а полученного оксида FeO – величинами 3z и 3x. Некоторые результаты расчетов приведены на рис. 8 и 10.

Результаты вышеприведенных вычислений позволяют оценить полный и удельный расход углерода на восстановление Fe₃O₄

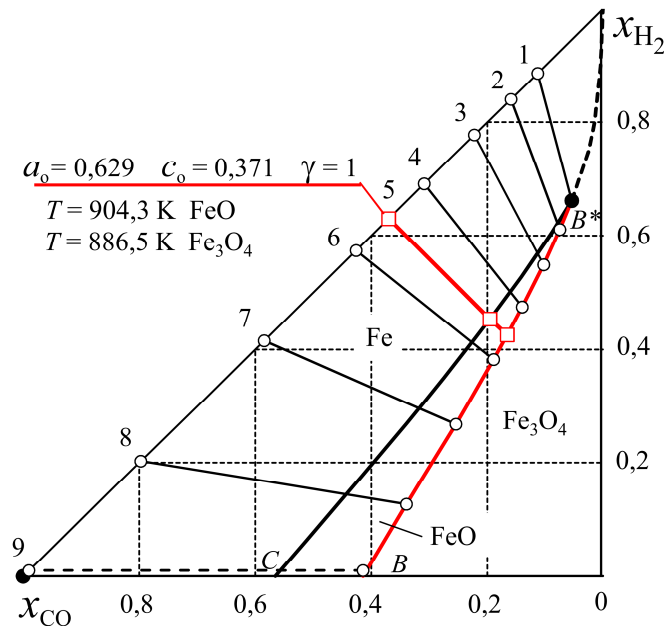
Таблица 4
Количество восстановленного железа в отсутствии расхода углерода при переходе исходной системы FeO – H₂ (a₀) – CO (c₀) – C в равновесную FeO – Fe_α – H₂ (a) – H₂O (b) – CO (c) – CO₂ (d) – C; $(a + b + c + d) = (a_0 + c_0) = 1$ моль, $a_0 = [1 - K_2K_4(1 + K_1)]$

T, К	850	870	890	904,3	910	930	940	950	~ 955
a ₀	0,8868	0,8219	0,7251	0,6290	0,5834	0,3792	0,2468	0,0845	0,0004
c ₀	0,1132	0,1781	0,2749	0,3710	0,4166	0,6208	0,7532	0,9155	0,9996
a ₀ /c ₀	7,8339	4,6138	2,6380	1,6954	1,4004	0,6109	0,3276	0,0983	0,0004
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x	0,0588	0,0893	0,1331	0,1754	0,1950	0,2811	0,3355	0,3765	0,4023
z	0,2255	0,2166	0,1976	0,1754	0,1641	0,1098	0,0728	~ 0	~ 0
a	0,6613	0,6053	0,5275	0,4536	0,4193	0,2693	0,1742	0,0628	~ 0
b	0,2255	0,2166	0,1976	0,1754	0,1641	0,1099	0,0726	0,0267	~ 0
c	0,0545	0,0890	0,1418	0,1956	0,2216	0,3397	0,4179	0,5116	0,5652
d	0,0588	0,0893	0,1331	0,1754	0,1950	0,2811	0,3355	0,3989	0,4344
n _{Fe}	0,2843	0,3059	0,3307	0,3508	0,3591	0,3909	0,4083	0,3454	0,3284
γ	3,8377	2,4256	1,4845	1,000	0,8416	0,3911	0,2163	~ 0	~ 0
γ*	0,4902	0,5257	0,5627	0,5900	0,6009	0,6403	0,6604	0,6808	0,6911
α _{H₂}	0,7933	0,7081	0,5974	0,5000	0,4569	0,2811	0,1783	~ 0	~ 0

Примечания: $a = a_0 + y - z = x_{H_2}$, $b = z - y = x_{H_2O}$, $c = c_0 + y - x = x_{CO}$, $d = x = x_{CO_2}$, $n_{Fe} = x + z$; $\gamma = z/x$, $\gamma^* = \gamma/C$, $C = a_0/c_0$.



а)



б)

Рис. 8. Концентрации исходных смесей ($H_2 - CO$), при которых нагревание оксида не изменяет общее количество газа: а) FeO , координаты точек 1 (850 К) ... 10 (955 К), см. табл. 1; б) Fe_3O_4 , координаты точек 1 (850 К) ... 9 (917 К)

до FeO и FeO до Fe . Расчет полного расхода углерода y по уравнению (10) может быть проверен на основании очевидного утверждения, что весь газифицированный по двум реакциям (2) и (3) углерод переходит в газовую фазу в виде CO и CO_2 (см. табл. 1, 3, 4):

$$\sum n_C = \sum n_i^{газ} \cdot x_{CO} + \sum n_i^{газ} \cdot x_{CO_2} = y.$$

На рис. 9 приведены вычисленные полные расходы углерода для разных систем $FeO - H_2(a_0) - CO(c_0) - C$ при температурах 850...955 К.

Удельные расходы $y^* = y / \sum n_{Fe} = y / (x + z)$ представлены на рис. 11. Удельные затраты углерода меньше единицы, как это следует

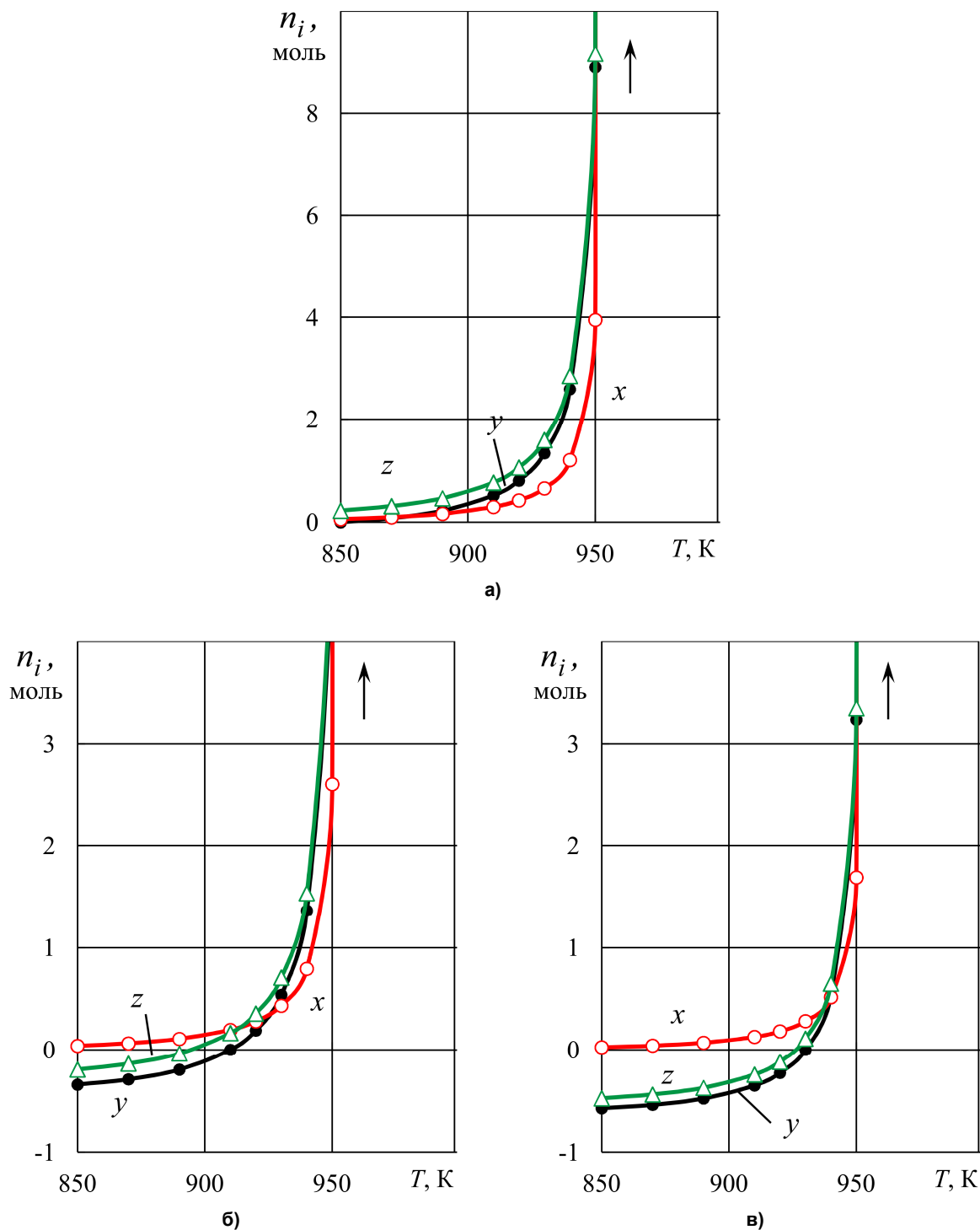


Рис. 9. Количества железа, восстановленного водородом (z), монооксидом углерода (x) и количества затраченного углерода (y) при нагревании исходных систем FeO – H₂ (a_0) – CO (c_0) – C:

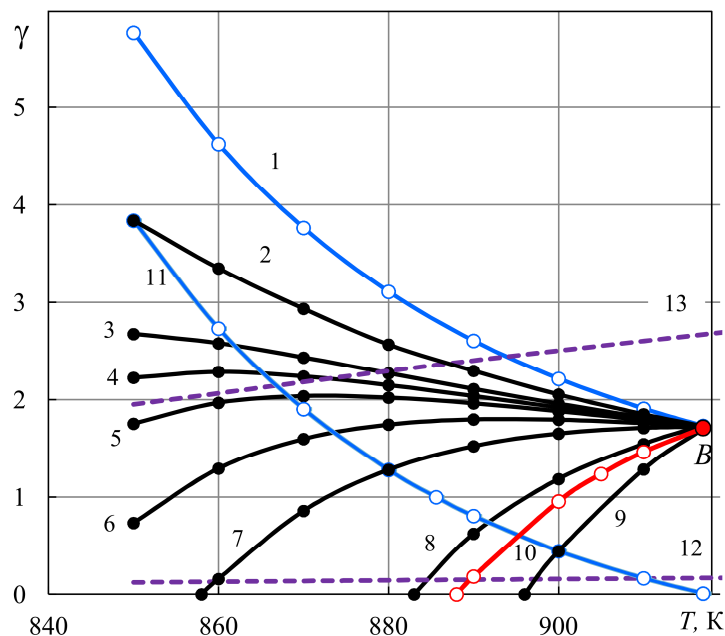


Рис. 10. Соотношение восстановительных способностей H_2 и CO по отношению к Fe_3O_4 при нагревании различных исходных систем: « $Fe_3O_4 - H_2(a_0 \text{ моль}) - C$ » – линия 1, работа [1]; « $Fe_3O_4 - H_2(a_0 \text{ моль}) - CO(c_0 \text{ моль}) - C$ » с разными количествами H_2 и CO : 2 – $a_0/c_0 = 0,8868/0,1132$, 3 – $0,83/0,17$, 4 – $0,81/0,19$, 5 – $0,79/0,21$, 6 – $0,75/0,25$, 7 – $0,6911/0,3089$, 8 – $0,55/0,45$, 9 – $0,4154/0,5846$; « $Fe_3O_4 - Fe - H_2O(b_0 \text{ моль}) - C$ » – линия 10, не опубликовано; « $Fe_3O_4 - H_2(a_0^* \text{ моль}) - CO(c_0^* \text{ моль}) - C$ » – линия 11 при отношениях a_0^*/c_0^* , обеспечивающих неизменность количества газа; « $Fe_3O_4 - H_2(a_0 \text{ моль}) - CO(c_0 \text{ моль})$ », $a_0/c_0 = 1/4$ и $4/1$ – линии 12 и 13, [3]

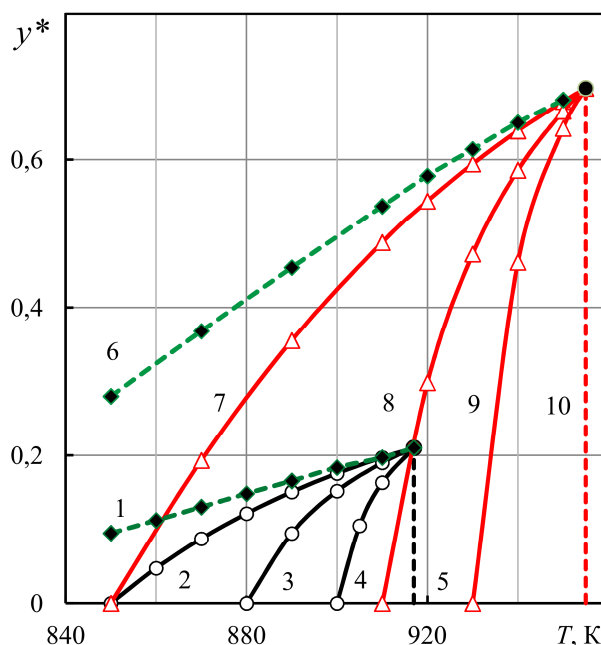
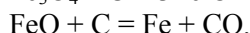
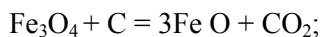


Рис. 11. Удельный расход углерода на восстановление оксидов железа: линия 1 – нагревание системы « $Fe_3O_4 - H_2 - C$ », работа [1], 2 – « $Fe_3O_4 - H_2(0,8868) - CO(0,1132 \text{ моль}) - C$ », 3 – « $Fe_3O_4 - H_2(0,6611) - CO(0,3389 \text{ моль}) - C$ », 4 – « $Fe_3O_4 - H_2(0,4154) - CO(0,5846 \text{ моль}) - C$ », 5 – « $Fe_3O_4 - CO - C$ » работа [4]; линия 6 – нагревание системы « $FeO - H_2 - C$ », работа [1], 7 – « $FeO - H_2(0,8868) - CO(0,1132 \text{ моль}) - C$ », 8 – « $FeO - H_2(0,5834) - CO(0,4166 \text{ моль}) - C$ », 9 – « $FeO - H_2(0,37892) - CO(0,6208 \text{ моль}) - C$ », 10 – « $FeO - CO - C$ » работа [4]

ожидать из стехиометрии реакций прямого восстановления:



При 917 К удельный расход углерода на восстановление Fe₃O₄ до FeO составляет не менее 0,21 моль С/моль Fe₃O₄. При температуре 955 К удельный расход углерода на восстановление FeO до Fe составляет около 0,697 моль С/моль FeO или 0,697 · 12/55,847 = 0,150 г С/г Fe.

Выводы

1. Для систем Fe₃O₄ – H₂(a₀) – CO(c₀) – С и FeO – H₂(a₀) – CO(c₀) – С существуют такие сочетания температуры T* и C* = (a₀/c₀)* (независимо от абсолютных величин a₀ и c₀), при которых после изотермической выдержки в равновесных состояниях сумма чисел молей компонентов образовавшегося водяного газа равна (a₀ + c₀). Это означает, что углерод не расходуется на восстановление оксида. При нагревании исходной системы до температур ниже T* происходит выделение сажистого углерода. Это приводит к торможению процессов восстановления, так как и H₂ и CO расходуются на процессы, обратные реакциям газификации углерода. Следовательно, наблюдаемое в экспериментах отрицательное влияние выделения сажистого углерода на процессы восстановления объясняется не только кинетическими торможениями. При нагревании до температур выше T* существенно повышается интенсивность восстановления, расходуются углерод и имеет место своеобразная «восстановительно-газификационная карусель», приводящая к экспоненциальному возрастанию расхода углерода и количества продуктов реакций.

2. Термодинамическая оценка соотношения восстановительной способности H₂ и CO для оксидов железа в присутствии углерода показала изменение её в пределах от γ = 5,76 до 0 в интервале температур 850...955 К в зависимости от исходного состава смеси (H₂–CO). Показано, что величина γ может уменьшаться, увеличиваться или не зависеть от температуры. Это противоречит общепри-

нятому утверждению о равенстве восстановительных способностей H₂ и CO при 1093 К и возрастании восстановительной способности H₂ с повышением температуры – информация основана на пересечении кривых наложенных диаграмм фазовых равновесий систем «оксиды – CO – CO₂» и «оксиды – H₂ – H₂O».

3. В закрытой системе Fe₃O₄ – H₂(a₀) – CO(c₀) – С полное восстановление Fe₃O₄ до FeO возможно при температуре ~ 917 К, если в исходной газовой фазе отношения (a₀/c₀) < 7,83. В закрытой системе FeO – H₂(a₀) – CO(c₀) – С полное восстановление FeO до Fe возможно при температуре ~ 955 К, если в исходной газовой фазе отношения (a₀/c₀) < 7,83. При этом начальные количества водорода и оксида СО могут быть весьма незначительными.

4. Удельный расход углерода при восстановлении Fe₃O₄ до FeO составляет 0,21 моль С/моль Fe₃O₄, а при восстановлении FeO до Fe составляет 0,697 моль С/моль FeO. Для восстановления Fe₃O₄ до Fe удельный расход углерода составляет:

$$0,210 + 3 \cdot 0,697 = 2,3 \text{ моль С/3 моль Fe}$$

или

$$2,3 \cdot 12/3 \cdot 55,847 = 0,165 \text{ г С/г Fe.}$$

Литература

1. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода / Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов и др. – Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 4. – С. 12–17. DOI: 10.3103/S0967091213040153

2. Михайлов, Г.Г. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа / Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина. – Металлы. – 2014. – № 2. – С. 10–15.

3. Гольдштейн Н.Л. Водород в доменном процессе / Н.Л. Гольдштейн. – М.: Металлургия, 1971. – 208 с.

4. Дигонский, С.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом / С.В. Дигонский, В.В. Тен. – Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 11 (79). – С. 45–55.

Кузнецов Юрий Серафимович, канд. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; kuznetcovys@susu.ru.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ru.

Качурина Ольга Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; kachurinaoi@susu.ru.

Поступила в редакцию 15 мая 2017 г.

DOI: 10.14529/met170401

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF REDUCTION OF FERROUS OXIDE IN GASEOUS MIXTURE (CO–H₂) IN THE PRESENCE OF CARBON

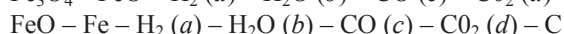
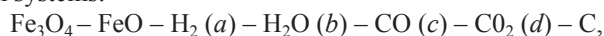
Yu.S. Kuznetsov, kuznetcovys@susu.ru,

G.G. Mikhailov, mikhailovgg@susu.ru,

O.I. Kachurina, kachurinaoi@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The features of the processes of reduction of iron oxides Fe₃O₄ to FeO and FeO to Fe in gas mixtures H₂ (a₀) – CO (c₀) in contact with carbon are discussed when heated to temperatures of 850–955 K at a pressure of 1 atm. The total amount of gases in the initial mixture was set (a₀ + c₀) = 1 mol, and the ratio a₀/c₀ varied from 1/0 to 0/1. The parameters of the resulting equilibrium systems:



are calculated. The conditions for the separation of black carbon and its amount are determined. The parameters of gasification reactions of carbon with water vapor H₂O and dioxide CO₂ are calculated. The total and specific costs of carbon are calculated. The amounts of reduced oxides Fe₃O₄ and FeO are calculated. Based on the results of these calculations, the reduction ratios of H₂ and CO of $\gamma = b/d$ are determined. For the reduction of Fe₃O₄ to FeO and FeO to Fe, this ratio varies from 0 to 5.76 depending on the temperature and the value of a₀/c₀. It is shown that the reduction of Fe₃O₄ to FeO at a temperature of ~ 917 K is characterized by a value of $\gamma = 1.71$ and large amounts of the reduced oxide. The reduction of FeO to Fe at ~955 K is characterized by a value of $\gamma = 2.30$ and a large amount of the reduced oxide.

Keywords: iron oxides, reduction, water gas, gasification of carbon.

References

1. Vyatkin G.P., Mikhailov G.G., Kuznetsov Y.S., Kachurina O.I., Digonskii S.V. [Reduction of Iron Oxides by Wet Gas in the Presence of Carbon]. *Steel in Translation*, 2013, vol. 43, no. 4, pp. 161–167. (in Russ.) DOI: 10.3103/S0967091213040153
2. Mikhailov G.G., Kuznetsov Y.S., Kachurina O.I. [System Analysis of Reduction of Ferrous Oxide]. *Metally*, 2014, no. 2, pp. 10–15. (in Russ.)
3. Gol'dshteyn N.L. *Vodorod v domennom protsesse* [Hydrogen in Blast-Furnace Process]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971. 208 p.

4. Digonskiy S.V., Ten V.V. [Hydrogen in Reduction of Ferrous Oxide by Solid Carbon] *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative Energy and Ecology], 2009, no. 11 (79), pp. 45–55. (in Russ.)

Received 15 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Кузнецов, Ю.С. Термодинамический анализ восстановления оксидов железа в газовых смесях (CO–H₂) в присутствии углерода / Ю.С. Кузнецов, Г.Г. Михайлов, О.И. Качурина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 4. – С. 5–21. DOI: 10.14529/met170401

FOR CITATION

Kuznetsov Yu.S., Mikhailov G.G., Kachurina O.I. Thermodynamic Analysis of Reduction of Ferrous Oxide in Gaseous Mixture (CO–H₂) in the Presence of Carbon. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 5–21. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170401
