

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ГАЗОВЫХ ФАЗ

Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина

Рассчитаны кислородные потенциалы газовых смесей ($H_2 - H_2O$), ($CO - CO_2$), ($H_2 - H_2O - CO - CO_2$). Полученная информация представляется номограммами, позволяющими определять соотношения между $\lg x_{CO_2}/x_{CO}$, $\lg x_{H_2O}/x_{H_2}$, $\lg (p_{O_2}, \text{атм})$ и T . В частности, по номограммам легко можно установить параметры восстановления оксидов железа в рассматриваемых газовых смесях в отсутствии и присутствии углерода.

Ключевые слова: газовая смесь, углерод, кислородный потенциал, оксиды железа, восстановление.

Многие процессы восстановления металлов реализуются с участием сложных газовых смесей, поэтому важна информация об окислительных и восстановительных способностях получаемых тем или иным способом газовых атмосфер. В частности, в одной из опубликованных в последнее время работ на эту тему [4] приводится далеко не полная и неверная информация о кислородных потенциалах различных газовых фаз, образующихся в системе $C - O_2 - H_2$.

Количественной характеристикой окислительной и восстановительной способности газовой фазы является парциальное давление кислорода, либо кислородный потенциал [1–3]:

$$\pi_O = RT \ln[p_{O_2}, \text{атм}].$$

Расчетные формулы кислородного потенциала газовой смеси, содержащей пары воды и диоксид углерода, получаются из равновесия реакций:



$$\lg[p_{\text{O}_2}, \text{атм}] = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - \lg K_p(\text{I}) = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - \frac{25708}{T} + 5,653; \quad (1)$$

$$\lg[p_{\text{O}_2}, \text{атм}] = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - \lg K_p(\text{II}) = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - \frac{29529}{T} + 9,149. \quad (2)$$

Из этих соотношений следует линейная зависимость $\lg p_{\text{O}_2} - \frac{1}{T}$. Такие же уравнения получаются при анализе равновесия реакции горения H_2 и CO . Однако в этом случае на графике в координатах $\lg p_{\text{O}_2} - \frac{1}{T}$ должна быть серия линий, каждая из которых соответствует разным молярным отношениям $\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{O}_2}}$ и $\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{O}_2}}$ в исходных смесях « $\text{H}_2 - \text{O}_2$ » и « $\text{CO} - \text{O}_2$ ». Расчеты

по уравнениям (1) и (2) для разных величин этих отношений показаны на рис. 1. Для одинаковых заданных отношений H_2 и O_2 , CO и O_2 сплошные и пунктирные линии пересекаются при температуре 1093 К, при которой константы равновесия реакций (I) и (II) равны.

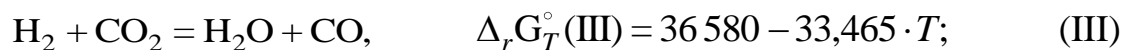
Информативность графиков рис. 1 мала, лучше [5, 6] возможные равновесные параметры выше рассмотренных систем представлять номограммами рис. 2, 3. Номограммы позволяют определить соотношения между $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right)$, $\lg p_{\text{O}_2}$ и T для газовой смеси ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$) и между $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)$,

$\lg p_{\text{O}_2}$ и T для газовой смеси ($\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2$).

Газовая смесь ($\text{CO}_2 - \text{CO}$) характеризуется такой важной особенностью – при соотношениях $x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}$ больших некоторых, зависящих от температуры, величин оксид CO становится термодинамически нестабильным и диссоциирует с образованием сажистого углерода $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$.

В соответствии с правилом фаз Гиббса появление второй фазы в нонвариантной системе ($\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$) фиксируется (при заданных температуре и давлении) состав газовой смеси. Это обстоятельство отмечается линией 7 на рис. 1 и линией *mn* на рис. 3. Точки ниже этих линий определяют параметры не реализующихся состояний газовой фазы ($\text{CO} - \text{CO}_2$).

Для любой сколь угодно сложной газовой смеси, в которой присутствуют CO_2 и CO (или H_2O и H_2) и известны их концентрации, кислородный потенциал вычисляется по уравнениям (1) и (2). В частности равновесные параметры водяного газа ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$) определяются совокупностью номограмм, представленных на рис. 2 и 3. Корреляция между этими номограммами определяется уравнениями, следующими из равновесия реакции водяного газа:



$$K_{\text{III}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}}, \quad \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \cdot K_{\text{III}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}.$$

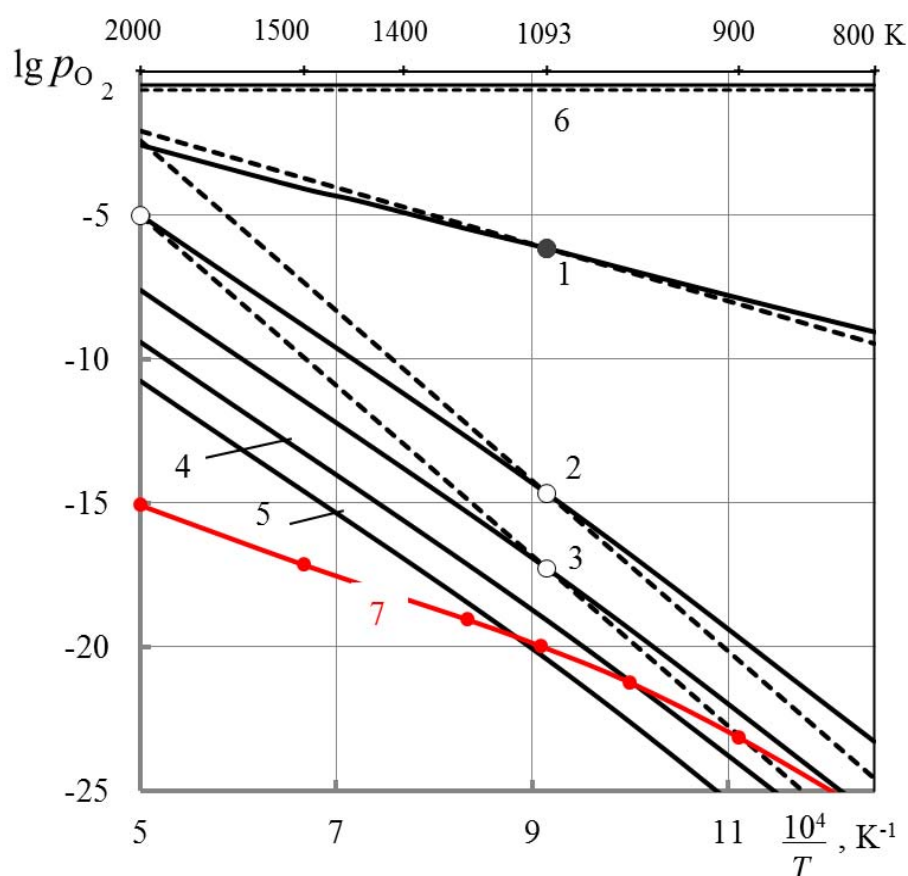


Рис. 1. Зависимость от температуры кислородного потенциала газовых фаз, получающихся при сжигании водорода или оксида углерода: сплошные линии – ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$), пунктирные – ($\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{O}_2$); $n_{\text{H}_2}/n_{\text{O}_2}, n_{\text{CO}}/n_{\text{O}_2}$ в исходных смесях: 1 – 2/1, 2 – 2,05/1, 3 – 3/1, 4 – 10/1, 5 – 50/1, 6 – 1/1; 7 – избыток углерода, система ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{O}_2 - \text{C}$)

Номограммы отражают важную особенность водяного газа – равновесное состояние реализуется при бесконечном множестве сочетаний концентраций его компонентов. Параметры водяного газа кардинально изменяются, если он контактирует с чистым углеродом. В этом случае задача по оценке параметров равновесного состояния решается расчетом совместных равновесий трех возможных в системе реакций:

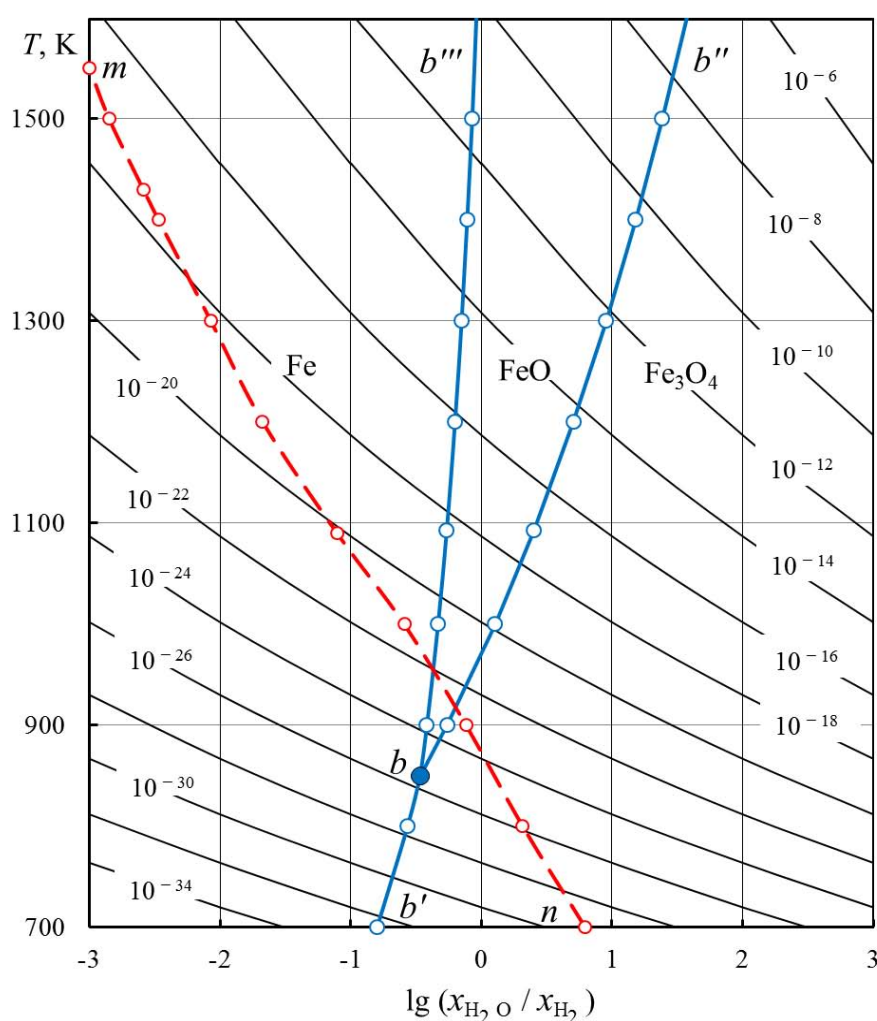
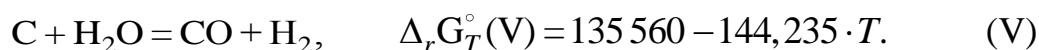
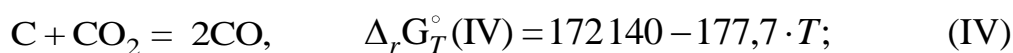


Рис. 2. Номограмма « $\lg \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} - \lg p_{\text{O}_2} - T$ » для водяного газа при 1 атм:
линии bb' , bb'' и bb''' – равновесие газовой смеси ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$)
с твердыми ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$), ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$) и ($\text{FeO} - \text{Fe}$);
точка b – невариантная система « $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \text{Fe} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ »;
линия mn – в присутствии углерода (пояснения в тексте)

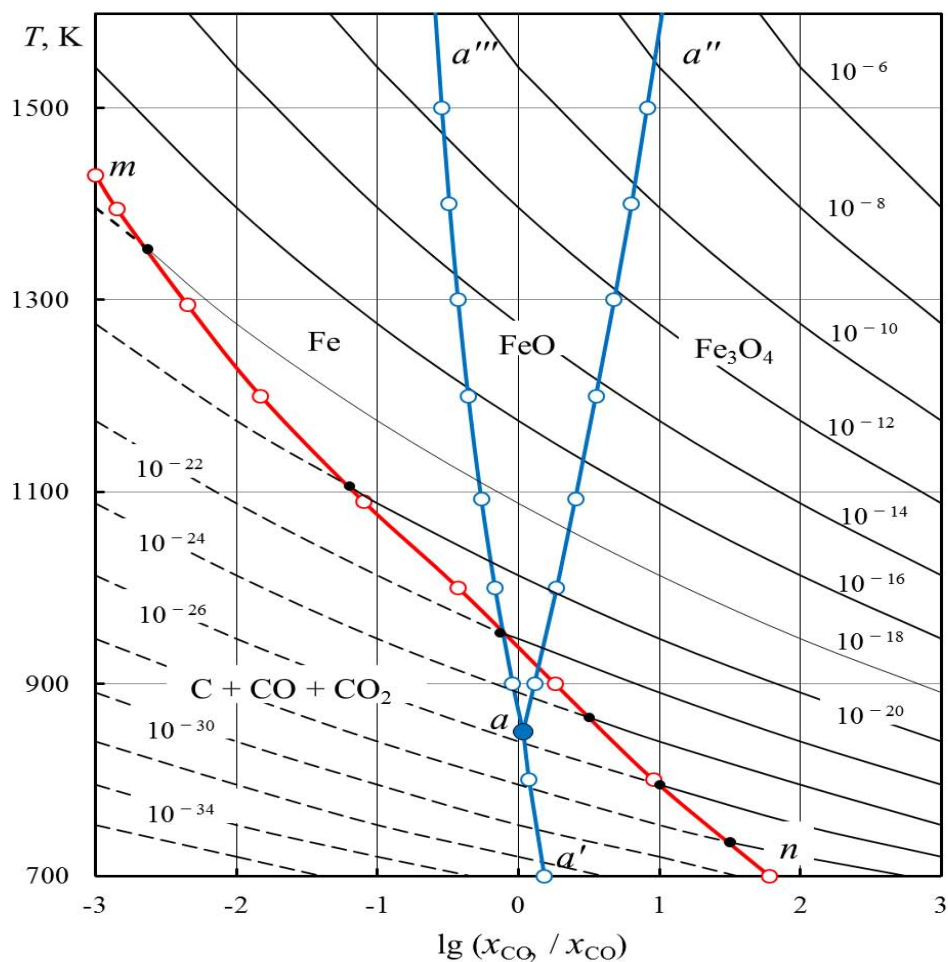


Рис. 3. Номограмма « $\lg x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}} - \lg p_{\text{O}_2} - T$ » для водяного газа при 1 атм: область ниже линии mn – термодинамическая неустойчивость CO; линии aa' , aa'' и aa''' – равновесие газовых смесей (CO – CO₂) с твердыми (Fe₃O₄ – Fe), (Fe₃O₄ – FeO) и (FeO – Fe); точка a – невариантная система «Fe₃O₄ – FeO – Fe – CO – CO₂»

При заданной температуре T и давлении P решаем систему трех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$\begin{cases} K_{\text{III}} = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{H}_2}/x_{\text{H}_2\text{O}}}, \\ K_{\text{IV}} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} \cdot P, \\ \sum x_i = x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2} = 1. \end{cases} \quad (3)$$

Система имеет множество решений, которые проще всего определяют для заданных концентраций какого-либо компонента газовой фазы. Для примера в табл. 1–3 для трех температур представлены результаты расчетов возможных концентраций компонентов водяного газа, равновесного с углеродом.

Из результатов расчетов следует, что реализуются состояния систем:



параметры которых определяются координатами точек в области ниже линии *mn* на рис. 2 и 3.

Рис. 2 и 3 построены для таких интервалов величин T , $\lg \frac{(x_{H_2O})}{(x_{H_2})}$, $\frac{(x_{CO_2})}{(x_{CO})}$

и $\lg p_{O_2}$, чтобы продемонстрировать использование номограмм для определения параметров восстановления твердых оксидов железа в газовых смесях ($H_2 - H_2O - CO_2 - CO$) в отсутствие и присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы.

Таблица 1

Параметры равновесия системы « $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ »
вычисленные
при заданных значениях концентрации CO, $T = 700$ К, 1 атм

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right)$	$\lg \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right)$	$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$
0	0	0	1	–	–	$-\infty$
0,001	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,275	0,720	– 0,4180	0,5682	–31,90
0,003	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,515	0,450	0,0586	1,0414	–30,95
0,005	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,593	0,311	0,2803	1,2601	–30,52
0,007	0,179	0,592	0,222	0,4260	1,4078	–30,22
0,010	0,366	0,495	0,130	0,5807	1,5635	–29,91
0,011	0,443	0,441	0,105	0,6232	1,6050	–29,83
0,012	0,527	0,379	0,083	0,6596	1,6426	–29,75
0,013	0,618	0,307	0,062	0,6947	1,6770	–29,68
0,014	0,717	0,227	0,042	0,7328	1,7094	–29,62
0,016	0,936	0,041	$6,7 \cdot 10^{-3}$	0,7867	1,7672	– 29,50
0,0164	0,9836	0	0	~ 0,7964	1,7780	– 29,48

Таблица 2

Параметры равновесия системы «H₂ – H₂O – CO – CO₂ – C»,
вычисленные
при заданных значениях концентрации CO, T = 1000 К, 1 атм

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$
0	0	0	1	–	–	– ∞
0,001	$5,123 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,9853	–2,426	–3,290	–26,96
0,03	$4,61 \cdot 10^{-4}$	0,0112	0,9588	–1,9325	–1,813	–23,95
0,05	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$1,642 \cdot 10^{-2}$	0,932	–1,7540	–1,5907	–23,56
0,10	$5,12 \cdot 10^{-2}$	$3,045 \cdot 10^{-2}$	0,864	–1,4529	–1,2905	–22,96
0,20	0,0205	0,0513	0,728	–1,1520	–0,9892	–22,36
0,30	0,0461	0,0625	0,591	–0,9757	–0,8134	–22,01
0,40	0,0819	0,0639	0,454	–0,8516	–0,6888	–21,76
0,50	0,1281	0,0557	0,316	–0,7538	–0,5914	–21,56
0,60	0,184	0,0376	0,178	–0,6752	–0,5133	–21,41
0,70	0,251	0,0097	0,0393	–0,6076	–0,4454	–21,27
0,72	0,266	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,0115	–0,5953	–0,4324	–21,25
0,7283	0,2717	0	0	–	–0,4325	–21,24

Таблица 3

Параметры равновесия системы «H₂ – H₂O – CO – CO₂ – C»,
вычисленные
при заданных значениях концентрации CO, T = 1500 К, 1 атм

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$
0	0	0	1	–	–	– ∞
0,001	~ 0	~ 0	0,99899	–5,8173	–6,2915	–23,12
0,03	~ 0	~ 0	0,9699	–4,2922	–4,7665	–20,07
0,05	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,95	–4,1144	–4,5865	–19,71
0,10	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90	–3,8081	–4,2915	–19,12
0,20	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,80	–3,5051	–4,0015	–18,54
0,30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,70	–3,3399	–3,8165	–18,17
0,40	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,60	–3,2099	–3,6865	–17,91
0,50	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,50	–3,1192	–3,5864	–17,71
0,60	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,40	–3,0339	–3,5015	–17,54
0,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,30	–2,9720	–3,4465	–17,43
0,80	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,20	–2,9031	–3,3865	–17,31
0,90	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,10	–2,8539	–3,3415	–17,22
0,9995	$5 \cdot 10^{-4}$	0	0	–	–	–17,14

Линии *aa'* и *bb'* определяют параметры восстановления Fe₃O₄ до Fe при температурах ниже 850 К. Взаимное расположение линий *aa'* и *mn* на рис. 3 подтверждает известный факт, что в системе (CO₂ – CO – C) восстановить

Fe_3O_4 до Fe невозможно. Однако при температурах ниже 850 К восстановить Fe_3O_4 можно в системе ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C}$). Для этого при 700 К, например, в газовой смеси концентрация x_{H_2} должна быть больше $\sim 0,82$, а x_{CO} больше $\sim 0,18$. Создать такую атмосферу на практике весьма сложно.

При температурах выше 850 К линии *aa''* и *bb''* определяют параметры восстановления Fe_3O_4 до FeO. Эти линии делятся на два фрагмента – до ~ 917 К и выше ~ 917 К. В интервале температур 850–917 К восстановить Fe_3O_4 до FeO в системе ($\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C}$) нельзя, это возможно в системе ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C}$). При температурах **выше 917 К** восстановить Fe_3O_4 до FeO можно в атмосфере водяного газа в отсутствие углерода [7].

Аналогичные закономерности характерны для восстановления FeO до Fe, линии *aa'''* и *bb'''*. Эти линии делятся на два фрагмента – ниже и выше ~ 955 К. В интервале температур 850 – 955 К восстановить FeO до Fe в газовой смеси системы ($\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C}$) невозможно. Восстановление FeO до Fe протекает в системе ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C}$). При температурах **выше 955 К** восстановить FeO до Fe можно в атмосфере водяного газа и в отсутствие углерода [7].

Библиографический список

1. Теория металлургических процессов: учебник для вузов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
2. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
3. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
4. Строкина, И.В. Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы $\text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ / И.В. Строкина, Н.Ф. Якушевич // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2011. – № 6. – С. 3–5.
5. Muan, A. Phase equilibria among oxides in steelmaking / A. Muan, E.F. Osborn. – Pergamon Press Limited, New York, 1965.
6. Кузнецов, Ю.С. Равновесие водяного газа с углеродом / Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 14. – № 2. – С. 5–11.
7. Вяткин, Г.П. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа / Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2012. – № 2. – С. 10–13.