

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОДЯНОГО ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА

Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурин

## SYSTEM ANALYSIS OF IRON OXIDE REDUCTION IN WATER GAS ATMOSPHERE IN THE PRESENCE OF CARBON

G.P. Vyatkin, G.G. Mikhailov, Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina

Рассчитаны параметры равновесий, реализующихся при восстановлении оксидов железа в атмосфере водяного газа ( $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) в присутствии углерода. Для графической интерпретации полученных результатов впервые построена пространственная диаграмма, представляющая собой совокупность поверхностей трехфазных равновесий и линий четырехфазных равновесий, точка пересечения которых определяет параметры инвариантного пятифазного равновесия. Установлены составы водяного газа, равновесного со смесями  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}-\text{C}$ ,  $\text{FeO}-\text{C}$ ,  $\text{FeO}-\text{Fe}-\text{C}$ ,  $\text{Fe}-\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}-\text{Fe}-\text{C}$ . Предложен метод графического определения возможных составов водяного газа, равновесного с этими смесями.

*Ключевые слова:* оксиды железа, водяной газ, углерод, фазовые равновесия, пространственная диаграмма.

Parameters of equilibria realizing in iron oxide reduction in water gas atmosphere ( $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) in the presence of carbon are calculated. For graphical interpretation of results a space diagram is first constructed, which is a combination of three-phase equilibria surfaces and four-phase equilibria lines, whose point of intersection determines the parameters of nonvariant five-phase equilibrium. Water gas compositions in equilibrium with  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}-\text{C}$ ,  $\text{FeO}-\text{C}$ ,  $\text{FeO}-\text{Fe}-\text{C}$ ,  $\text{Fe}-\text{C}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}-\text{Fe}-\text{C}$  mixtures are defined. A graphical method to find the possible water gas compositions in equilibrium with these mixtures is proposed.

*Keywords:* iron oxides, water gas, carbon, phase equilibria, space diagram.

В работе [1] обсуждались некоторые особенности представления метастабильных параметров равновесия оксидов железа с водяным газом в виде пространственной диаграммы. Метастабильность анализируемых равновесий определяется тем обстоятельством, что при расчетах сознательно игнорировалось присутствие в качестве самостоятельной фазы сажистого углерода, появление которого возможно в результате протекания реакции  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$  при некоторых концентрациях  $\text{CO}$  и при температурах выше 955 К. В настоящей статье излагаются результаты расчетов равновесных параметров систем:

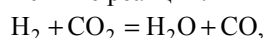
$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{C}$  при температурах ниже 850 К;

$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{C}$  при температурах выше 850 К;

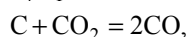
$\text{FeO}-\text{Fe}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{C}$  при температурах выше 850 К.

Предполагается присутствие в таких системах большого избытка углерода в качестве устойчивой самостоятельной фазы, поэтому образование сажистого углерода не должно сказываться на равновесных параметрах систем.

Сначала определим параметры равновесия водяного газа с углеродом в отсутствие оксидов железа. В этом случае при расчетах параметров равновесного состояния следует учитывать две независимые реакции:



$$\Delta_r G_T^\circ(1) = 36\,580 - 33,465T, \text{ Дж}; \quad (1)$$



$$\Delta_r G_T^\circ(2) = 172\,140 - 177,7T, \text{ Дж}. \quad (2)$$

Трехкомпонентная двухфазная система  $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{C}$  при фиксированных температуре и давлении имеет одну степень свободы. Расчеты равновесных концентраций газа базируются на трех уравнениях:

$$K_1 = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{H}_2}/x_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} P; \quad (4)$$

$$\sum x_i = x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2} = 1, \quad (5)$$

где  $x_i$  – молярные доли компонентов газовой фазы;

$K_1$  и  $K_2$  – константы равновесия реакций (1) и (2). Такая система трех уравнений с четырьмя неизвестными имеет множество решений. Для получения частного варианта необходимо задаться каким-либо параметром равновесного состояния системы. Наиболее простые расчетные выражения получаются, если задаться концентрацией  $x_{CO}$  или суммой концентраций  $x_{CO} + x_{CO_2}$ . Например, задавшись величиной  $x_{CO}$ , из уравнения (4) рассчиты-

ваем  $x_{CO_2}$ ,  $x_{CO} + x_{CO_2}$  и отношение  $x_{CO}/x_{CO_2}$ . Затем по уравнению (3) вычисляем отношение  $x_{H_2}/x_{H_2O}$ . И, наконец, по условию нормировки (5), используя  $x_{CO} + x_{CO_2}$ , рассчитываем  $x_{H_2}$  и  $x_{H_2O}$ . Некоторые результаты таких расчетов представлены в табл. 1. Аналогичные расчеты с использованием заданных величин  $x_{CO} + x_{CO_2}$  приводят к таким же результатам (табл. 2 и 3).

Таблица 1

Параметры равновесия системы  $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$  при заданных температурах и давлении 1 атм

$T = 700$ К					$T = 1000$ К					$T = 1500$ К				
$x_{CO}$	$x_{CO_2}$	$x_{H_2O}$	$x_{H_2}$	$x_{CO} + x_{H_2}$	$x_{CO}$	$x_{CO_2}$	$x_{H_2O}$	$x_{H_2}$	$x_{CO} + x_{H_2}$	$x_{CO}$	$x_{CO_2}$	$x_{H_2O}$	$x_{H_2}$	$x_{CO} + x_{H_2}$
0,001	$3,7 \cdot 10^{-2}$	0,275	0,720	0,721	0,05*	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	0,932*	0,982	0,05	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,95	1,00
0,003	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,515	0,450	0,453	0,10*	$5,12 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	0,864*	0,964	0,10	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90	1,00
0,005	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,593	0,311	0,316	0,20*	0,0205	0,0513	0,728*	0,928	0,20	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,80	1,00
0,007	0,179	0,592	0,222	0,229	0,30*	0,0461	0,0625	0,591*	0,891	0,30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,70	1,00
0,010	0,366	0,495	0,130	0,140	0,40*	0,0819	0,0639	0,454*	0,854	0,40	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,60	1,00
0,011	0,443	0,441	0,105	0,116	0,50**	0,1281**	0,0557	0,316*	0,816	0,50	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,50	1,00
0,012	0,527	0,379	0,083	0,095	0,60*	0,184	0,0376	0,178*	0,778	0,60	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,40	1,00
0,013	0,618	0,307	0,062	0,075	0,70*	0,251	0,0097	0,0393*	0,740	0,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,30	1,00
0,014	0,717	0,227	0,042	0,056	0,72*	0,266	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,0115*	0,730	0,80	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,20	1,00
<b>0,0164</b>	<b>0,9836</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,0164</b>	<b>0,7283</b>	<b>0,2717</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,7283</b>	<b>~1</b>	<b>~0</b>	<b>~0</b>	<b>~0</b>	<b>~1,00</b>

Примечания: \* концентрации нанесены на изотерму 1000 К на рис. 1 и 2; \*\* концентрации использованы для расчетов табл. 2; последняя строка – параметры равновесия системы  $CO-CO_2-C$ .

Таблица 2

Параметры равновесия системы  $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$  при 1000 К

$g = x_{CO} + x_{CO_2}$	<b>1</b>	0,75	0,6281	0,5	0,25
$x_{CO}$	<b>0,728</b>	0,5785	0,5000	0,4127	0,2242
$x_{CO_2}$	<b>0,272</b>	0,1715	0,1281	0,0873	0,0258
$x_{H_2O}$	<b>0</b>	0,0423	0,0557	0,0635	0,0549
$x_{H_2}$	<b>0</b>	0,2077	0,3162	0,4365	0,6951

Таблица 3

Параметры равновесия системы  $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$  ( $x_{CO} + x_{CO_2} = 0,5$ )

$T, K$	700	800	900	1000	1093	1100	1200	1300	1400
$x_{CO}$	0,0116	0,0689	0,2299	0,4127	0,4797	0,4819	0,4960	0,4989	0,4997
$x_{CO_2}$	0,4884	0,4311	0,2701	0,0873	0,0203	0,0181	0,0040	0,0011	$3,45 \cdot 10^{-4}$
$x_{H_2O}$	0,4076	0,2943	0,1657	0,0635	0,0202	0,0185	0,0057	0,0020	$8,33 \cdot 10^{-4}$
$x_{H_2}$	0,0924	0,2057	0,3343	0,4365	0,4798	0,4815	0,4943	0,4980	0,4992
$x_{CO} + x_{H_2}$	0,104	0,2746	0,5642	0,8492	0,9595	0,9634	0,9903	0,9969	0,9989

Параметры равновесий в системе  $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$  можно представить пространственной диаграммой в координатах  $T-x_{CO}-x_{H_2}$  (рис. 1). Фигуративные точки на поверхности  $MLFE$  определяют возможные составы водяного газа, равновесного с графитом. Образующими этой криволинейной поверхности являются изотермические прямые линии. Линии изотермических сечений поверхности  $MLFE$ , которые могут быть представлены проекциями на плоскость  $x_{CO}-x_{H_2}$ , приведены на рис. 2. Для подтверждения линейности изотермических сечений на изотерму 1000 К и на рис. 1, и на рис. 2 нанесены точки, координаты которых представлены в табл. 1–3.

По поводу рис. 2 следует сделать такие замечания. Во-первых, точки на изотермах показывают множество возможных концентраций  $H_2$  и  $CO$ , другими словами, координаты точек на изотермах характеризуют возможные сочетания  $x_{CO}$  и  $x_{H_2}$  в равновесном с графитом водяном газе. Во-вторых, изотермы соединяют точки с координатами  $x_{CO}=0$ ,  $x_{H_2}=1$  с точками, координаты которых определяют  $x_{CO}^*$  – молярную долю  $CO$  в равновесном газе в

системе  $CO-CO_2-C$  – линия  $EF$  на рис. 1 есть кривая Белла – Будуара, координаты точек которой определяются точками пересечения изотерм с осью абсцисс на рис. 2. Таким образом, при заданной температуре  $x_{CO}$  в водяном газе изменяется в пределах от 0 до  $x_{CO}^*$ , тогда как  $x_{H_2}$  – в пределах от 0 до 1. В-третьих, концентрации  $CO_2$  и  $H_2O$  определяются отрезками  $Af$  и  $Ag$  на рис. 2. Очевидно, что

$$nA + Ag = x_{H_2} + x_{H_2O} \quad \text{и} \quad mA + Af = x_{CO} + x_{CO_2}.$$

И, наконец, с повышением температуры сумма  $x_{H_2O} + x_{CO_2}$  стремится к нулю, а сумма  $x_{H_2} + x_{CO}$  – к единице (см. табл. 3), то есть при высоких температурах (выше ~ 1100 К) водяной газ в присутствии графита характеризуется максимальной восстановительной способностью.

При анализе равновесий систем «оксиды железа – водяной газ – графит» следует учитывать, что при заданных давлении и температуре эти системы невариантны и состав газовой фазы должен быть строго фиксирован. Например, для определения параметров равновесия пятикомпонентной пятифазной системы  $Fe_3O_4-FeO-Fe_\alpha-CO-CO_2-H_2-H_2O-C$  при 850 К следует рассчитывать равновесия трех независимых реакций:

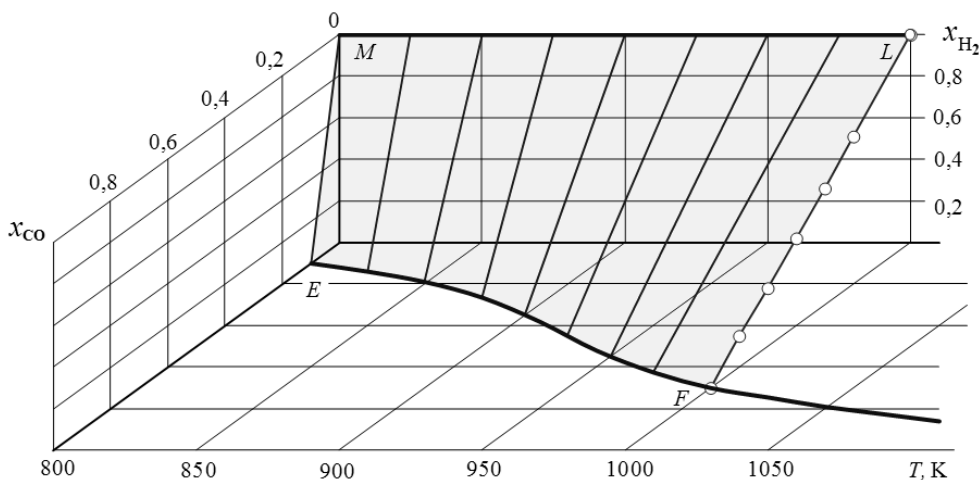


Рис. 1. Параметры равновесия водяного газа с графитом

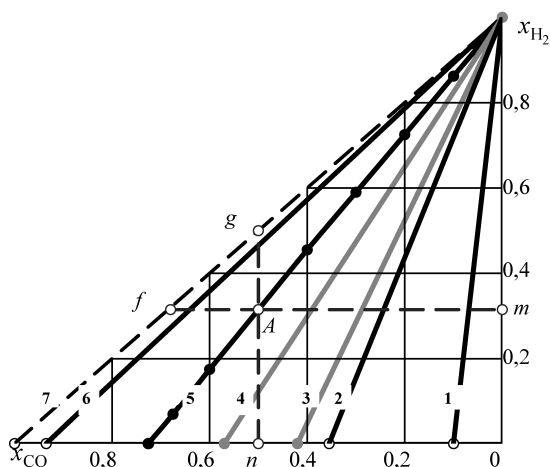
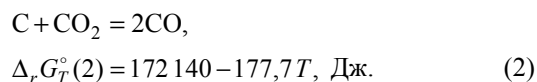
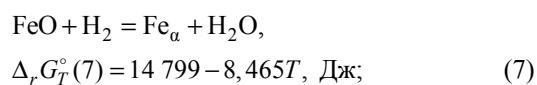
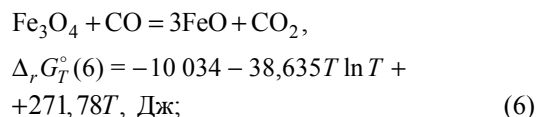


Рис. 2. Возможные концентрации газов-восстановителей в системе  $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ : 1 – 800, 2 – 900, 3 – 917, 4 – 955, 5 – 1000, 6 – 1100, 7 – выше 1300 К ( $x_{CO} + x_{H_2} = 1$ )



Система четырех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$K_6 = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}; \quad K_7 = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}; \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} P; \quad \sum x_i = 1$$

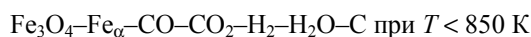
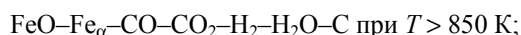
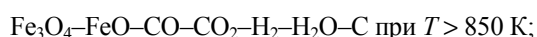
имеет единственное решение:

$$x_{\text{CO}} = \frac{K_6 K_2}{P}; \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{K_6^2 K_2}{P};$$

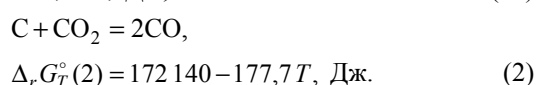
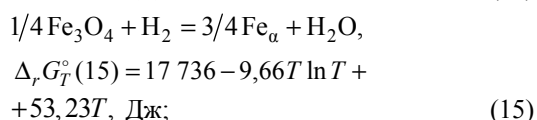
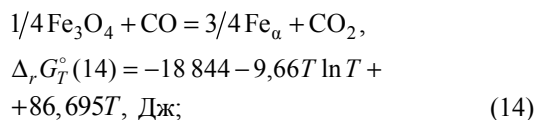
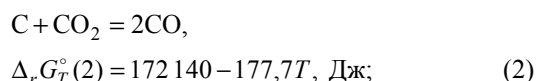
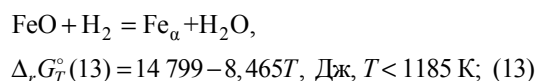
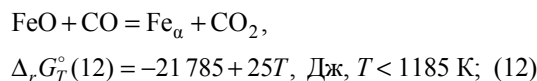
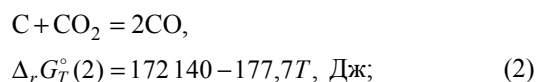
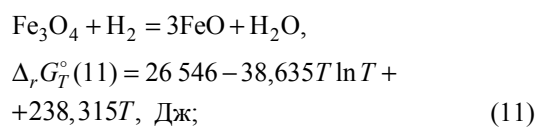
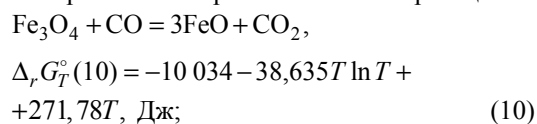
$$x_{\text{H}_2} = \frac{P - K_6 K_2 (K_6 + 1)}{P(K_7 + 1)}; \quad (9)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = K_7 \frac{P - K_6 K_2 (K_6 + 1)}{P(K_7 + 1)}.$$

Аналогично для определения параметров равновесия каждой из четырехкомпонентных четырехфазных систем:



следует решать систему четырех уравнений, рассматривая равновесия трех независимых реакций:



Каждая из этих систем четырех уравнений, как и система (8), имеет единственное решение, определяемое уравнениями, аналогичными уравнениям (9). Результаты расчетов приведены в табл. 4–6 и на рис. 4 и 5. Эти рисунки согласуются с известным графиком, представляющим параметры устойчивости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}$  в газовой смеси  $\text{CO--CO}_2$  в присутствии углерода (рис. 3).

Пространственная диаграмма (рис. 4) определяет равновесные параметры устойчивости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}$  в атмосфере водяного газа в присутствии углерода. Заметим здесь, что криволинейная поверхность  $MGLFDCE$ , на которой лежат политермические линии  $AB$ ,  $BC$ ,  $BD$  и  $EF$ , соответствует поверхности  $MLFE$  на рис. 1. Для пояснения диаграммы проанализируем график, получающийся при проекции политермических линий  $AB$ ,  $BC$ ,  $BD$  и  $EF$  объемной диаграммы на плоскость  $x_{\text{CO}} - x_{\text{H}_2}$  (рис. 5). Важнейшими параметрами, определяющими устойчивость  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}$ , являются температура и концентрации в газовой фазе восстановителей  $x_{\text{CO}}$  и  $x_{\text{H}_2}$ . Прямые линии 4–10 на рис. 5 представляют собой изотермы 850...1000 К (аналогичные таковым на рис. 2). Как было сказано в пояснениях к рис. 2, линии-изотермы соеди-

Таблица 4

Параметры равновесия в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--FeO--BГ--C}$  при давлении 1 атм

T, К	850	860	870	880	890	900	910	917
$x_{\text{CO}}$	0,0545	0,0751	0,1029	0,1399	0,1892	0,2543	0,3395	0,4143
$x_{\text{CO}_2}$	0,0588	0,0842	0,1196	0,1689	0,2370	0,3308	0,4580	0,5731
$x_{\text{H}_2}$	0,6613	0,6109	0,5498	0,4749	0,3826	0,2684	0,1265	0,0077
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	0,2254	0,2298	0,2277	0,2163	0,1912	0,1471	0,0760	0,0049

Примечание. Выше ~ 917 К (644 °С) в уравнениях (9) второе слагаемое числителей становится больше единицы и решения не имеют физического смысла.

Таблица 5

Параметры равновесия в системе FeO-Fe<sub>α</sub>-BГ-C при давлении 1 атм

T, K	850	870	890	910	920	930	940	950	955
x <sub>CO</sub>	0,0545	0,0891	0,1418	0,2217	0,2751	0,3399	0,4179	0,5118	0,5655
x <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0,0588	0,0889	0,1332	0,1951	0,2347	0,2812	0,3356	0,3991	0,4345
x <sub>H<sub>2</sub></sub>	0,6613	0,6050	0,5274	0,4192	0,3502	0,2691	0,1739	0,0625	- 5·10 <sup>-5</sup>
x <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0,2254	0,2170	0,1976	0,1640	0,1400	0,1098	0,0726	0,0226	- 2·10 <sup>-5</sup>

Примечание. Выше ~ 955 К в уравнениях (9) второе слагаемое числителей становится больше единицы и решения не имеют физического смысла.

Таблица 6

Параметры равновесия в системе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>α</sub>-BГ-C при давлении 1 атм

T, K	850	830	800	750	700	650	600	550
x <sub>CO</sub>	0,0545	0,0315	0,0131	0,00261	4,17·10 <sup>-4</sup>	5,0·10 <sup>-5</sup>	4,32·10 <sup>-6</sup>	2,4·10 <sup>-7</sup>
x <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0,0588	0,0352	0,0152	0,00348	6,36·10 <sup>-4</sup>	9,1·10 <sup>-5</sup>	9,5·10 <sup>-6</sup>	6,7·10 <sup>-7</sup>
x <sub>H<sub>2</sub></sub>	0,6613	0,7048	0,7477	0,7901	0,8204	0,8480	0,8753	0,9019
x <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0,2254	0,2285	0,2240	0,2038	0,1786	0,1518	0,1247	0,0981

Примечание. При температурах ниже ~ 700 К концентрации CO и CO<sub>2</sub> исчезающе малы, а концентрация водорода велика.

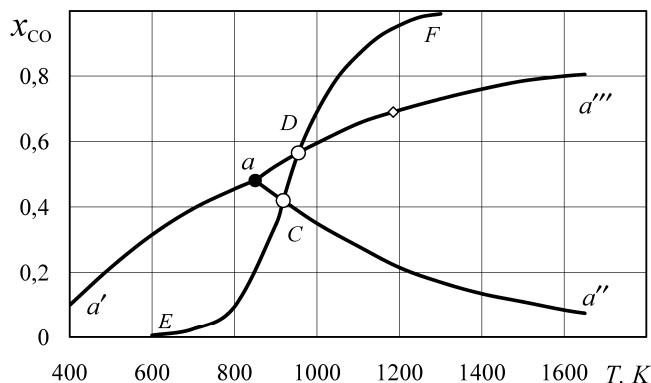


Рис. 3. Параметры равновесия в системе оксиды железа-CO-CO<sub>2</sub>-C: точка C – T = 917 К, x<sub>CO</sub> = 0,419, x<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,581; точка D – T = 955 К, x<sub>CO</sub> = 0,5654, x<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,4346

няют точку x<sub>CO</sub> = 0 и x<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 с точками, координаты которых определяются параметрами равновесия реакции газификации углерода. Точки пересечения линий 3 и 4 (изотермы 917 и 955 К) на рис. 5 с осью x<sub>CO</sub> соответствуют координатам точки C (x<sub>CO</sub> = 0,418 и x<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,582) и точки D (x<sub>CO</sub> = 0,565 и x<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,435) и на рис. 3, и на рис. 4. Любые другие точки на изотермах определяют параметры устойчивости Fe<sub>α</sub>, FeO+Fe<sub>α</sub>, FeO, FeO+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Как видно (см. рис. 5), эти параметры зависят от температуры.

Это можно показать расчетами, например, для 910 К (табл. 7, линия 7 на рис. 5 и линия GJ на рис. 4). Эта изотерма соединяет точку G с координатами x<sub>CO</sub> = 0 и x<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 и точку J с координатами x<sub>CO</sub> = 0,385, x<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,615, которая характеризуют равновесие реакции (2) при температуре 910 К. Точка пересечения n изотермы с линией 2 (BC)

соответствует концентрациям x<sub>CO</sub> = 0,3395 и x<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,1265 в водяном газе, равновесном со смесью FeO + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и графитом (табл. 4). Точка пересечения h изотермы с линией 1 (BD) соответствует концентрациям x<sub>CO</sub> = 0,2217 и x<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,4192 в водяном газе, равновесном с FeO + Fe<sub>α</sub> и графитом (табл. 5). Любая точка на изотерме 910 К при x<sub>CO</sub> < 0,2217 и x<sub>H<sub>2</sub></sub> > 0,4192 определяет параметры устойчивости Fe<sub>α</sub>; любая точка при 0,3395 > x<sub>CO</sub> > 0,2217 и 0,1265 < x<sub>H<sub>2</sub></sub> < 0,4192 – параметры устойчивости FeO; при 0,3395 < x<sub>CO</sub> = 0,385 и 0,1265 > x<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0 – устойчивость Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Концентрации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O вычисляются по уравнениям:

$$x_{CO_2} = \frac{x_{CO}^2}{K_2}; \quad x_{H_2O} = 1 - (x_{CO} + x_{CO_2} + x_{H_2}).$$

Таким образом, впервые представлена поли-термическая пространственная диаграмма фазовых

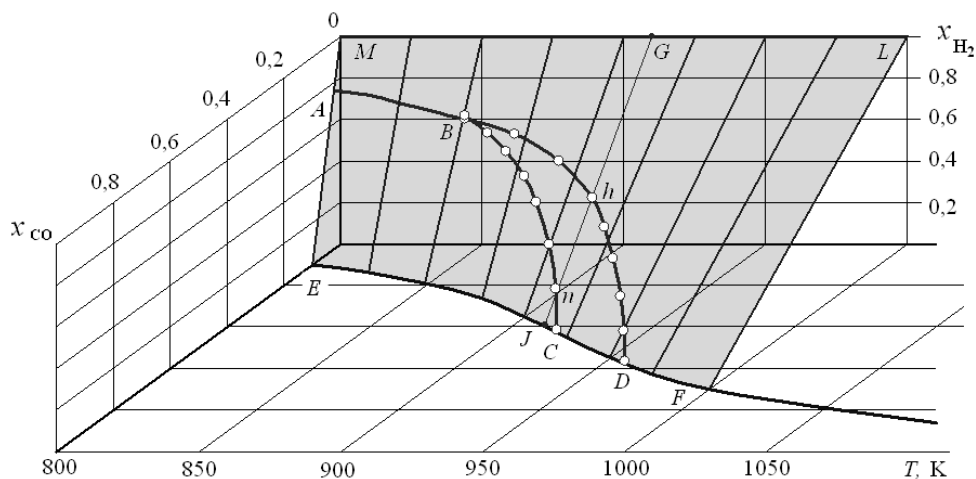


Рис. 4. Параметры равновесий в системах  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO-B-G-C}$  (линия  $BC$ ),  $\text{FeO-Fe}_\alpha\text{-B-G-C}$  (линия  $BD$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_\alpha\text{-B-G-C}$  (линия  $AB$ ) и  $\text{CO-CO}_2\text{-C}$  (линия  $ECDF$ ) при давлении 1 атм

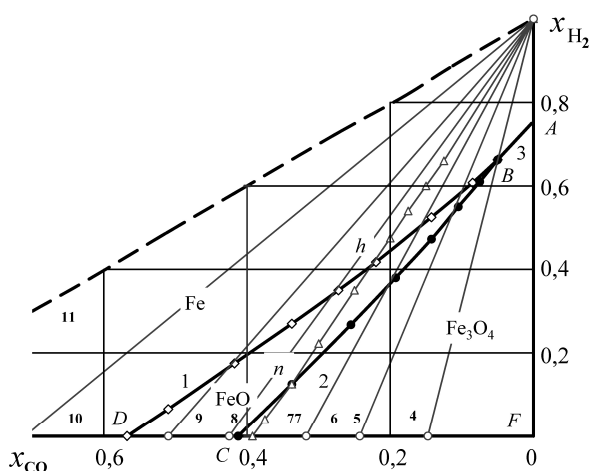


Рис. 5. Концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в системах  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO-B-G-C}$  (линия 2,  $BC$ ),  $\text{FeO-Fe}_\alpha\text{-B-G-C}$  (линия 1,  $BD$ ) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_\alpha\text{-B-G-C}$  (линия 3,  $AB$ ); изотермы: 4 – 850, 5 – 870, 6 – 900, 7 – 910, 8 – 920, 9 – 940; 10 – 1000, 11 – > 1300 К ( $x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} = 1$ )

Результаты расчета концентрации восстановителей  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в водяном газе, равновесном с графитом и оксидами железа при 910 К и общем давлении 1 атм

Таблица 7

Концентрации	Устойчивость				
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$ (точка $n$ )	$\text{FeO}$	$\text{FeO} + \text{Fe}$ (точка $h$ )	$\text{Fe}$
$x_{\text{CO}}$	> 0,3395	0,3395	0,3395–0,2217	0,2217	< 0,2217
$x_{\text{H}_2}$	> 0,1265	0,1265	0,1265–0,4192	0,4192	> 0,4192

равновесий при восстановлении оксидов железа водяным газом в присутствии углерода (см. рис. 4). Поверхность  $ABCJE$  на этой диаграмме определяет параметры устойчивости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; поверхность  $BDC$  определяет параметры устойчивости  $\text{FeO}$ ; поверхность  $MGLFDVA$  – параметры устойчивости железа. Для определения этих параметров можно воспользоваться проекцией линий поверхности на плоскость  $x_{\text{CO}} - x_{\text{H}_2}$  (см. рис. 5). На этом рисунке в области  $ABCF$  заданы температуры и концентрации компонентов водяного газа, при которых в присутствии углерода устойчива оксидная фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В области  $BCD$  заданы параметры устойчи-

вости  $\text{FeO}$ , а в области выше и левее линии  $ABD$  – параметры устойчивости  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  и жидкого железа. Следует отметить, что металл насыщен углеродом (активность углерода по Раулю равна единице), а граница между ферритом и аустенитом, насыщенными углеродом, определяется изотермой 1011 К.

На метастабильной диаграмме фазовых равновесий при восстановлении оксидов железа в атмосфере водяного газа в отсутствие углерода, как это было показано в работах [1, 2], области устойчивости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  и железа объемные и границы между областями представляют собой поверхности. В присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы пространственные области вырож-

даются в поверхность, а границы между ними – в линии.

Следует отметить такую закономерность – устойчивость  $Fe_o$ , FeO,  $Fe_3O_4$  в водяном газе в контакте с твердым углеродом возрастает с *повышением* концентрации водорода при одновременном *понижении* концентрации монооксида, но при повышении суммарной концентрации этих газов.

Для количественной оценки восстановительных способностей CO и  $H_2$ , присутствующих в газовой фазе, по рекомендациям автора монографии [3] следует сравнивать количества кислорода, отобранного у оксидов этими восстановителями. Для этого, кроме приведенной в настоящей работе информации, необходимо задавать количественное соотношение восстановителей в исходной газовой смеси CO– $H_2$ , так как соотношение восстановительных способностей зависит не только от температуры.

#### **Заключение**

1. Впервые построены пространственная диаграмма фазовых равновесий, реализующихся при восстановлении оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода, и их проекции.

2. Рассчитаны координаты политермических поверхностей, на которых заданы составы водяного газа, равновесного со смесями твердых фаз:  $Fe_3O_4$ –C,  $Fe_3O_4$ –Fe(C)–C,  $Fe_3O_4$ –FeO–C, FeO–C, FeO–Fe(C)–C и Fe(C)–C.

3. Разработанные методики могут быть использованы при анализах фазовых равновесий водяного газа с оксидами других металлов в отсутствии и присутствии углерода.

#### **Литература**

1. 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.
2. К термодинамике процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа / Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина. – Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2011. – Вып. 17. – № 36 (253). – С. 33–38.
3. Гольдштейн, Н.Л. Водород в доменном процессе / Н.Л. Гольдштейн. – М: Металлургия, 1971. – 208 с.

*Поступила в редакцию 15 марта 2012 г.*