

УДК 669.1(075.8)

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ ФАЗ

(По поводу публикации И. В. Строкиной и Н.Ф. Якушевича.

Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы C–O₂–H₂.

Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 3 – 5)

Кузнецов Ю.С., к.т.н., профессор кафедры физической химии (kuznetcovys@susu.ac.ru)

Качурина О.И., к.хим.н., доцент кафедры неорганической химии (oivk2013@mail.ru)

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. В системе «H₂–O₂–C» при повышенных температурах в общем случае в результате протекания двух обратимых реакций газификации углерода и реакции водяного газа образуется газовая смесь (H₂–H₂O–CO–CO₂). В такой смеси весьма низкую концентрацию кислорода, образующегося в результате диссоциации H₂O и CO₂, принято определять величиной lg(p_{O₂}, атм). В любой газовой смеси, содержащей H₂O и (или) CO₂, эта величина рассчитывается по уравнениям:

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм}] = 2 \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25\,708}{T} + 5,563; \quad \lg[p_{O_2}, \text{ атм}] = 2 \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29\,529}{T} + 9,149.$$

В работе выполнен термодинамический анализ возможных композиций системы «H₂–O₂–C»: (H₂–H₂O); (CO–CO₂); (CO–CO₂–C); (H₂O–CO₂–O₂); (H₂–CO–C); (H₂–H₂O–CO–CO₂) и (H₂–H₂O–CO–CO₂–C) при температурах 700–1500 К и общем давлении 1 атм.

Результаты анализа представляются двумя номограммами в координатах $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \lg p_{O_2} - T$ и $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \lg p_{O_2} - T$. С использованием

номограмм и справочной информации по упругостям диссоциации оксидов металлов можно оценить окислительно-восстановительные способности газовых смесей по отношению к этим оксидам. В системах (CO–CO₂) без водорода, получающихся при сжигании CO, возможно образование сажистого углерода. Этим объясняется существование на соответствующей номограмме ограниченной области составов газовой фазы и величин lg p_{O₂}, и, следовательно, ограничивает возможности восстановления оксидов некоторых металлов в системах (CO–CO₂–C). Введение в систему водорода позволяет получать газовые смеси с любым сколь угодно низким давлением кислорода, а, значит, делает термодинамически вероятным восстановление оксида любого металла. Возможны различные по экономической целесообразности способы введения водорода в системы – от использования чистого водорода до получения газовых смесей в результате взаимодействия паров воды с углеродом. В первом случае в системе (MeO–C–H₂) восстановление оксида водородом активирует реакцию газификации углерода парами воды, реакцию водяного газа, реакцию восстановления монооксидом углерода и реакцию газификации диоксидом углерода. Во втором случае возможно получение при температурах выше 1300 К практически чистой газовой смеси (H₂–CO). Проанализирована целесообразность представления полученной информации трехмерной диаграммой, построенной на концентрационном треугольнике «H₂–O₂–C». Учет реакций образования метана приводит к заметным изменениям равновесных параметров газовых смесей лишь при температурах ниже примерно 900 К.

Ключевые слова: водород, кислород, углерод, оксиды водорода, углерода, водяной газ, оксиды железа, диссоциация паров воды и диоксида углерода, кислородный потенциал, сажистый углерод.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-69-79

Восстановление металлов практически всегда происходит с участием сложных газовых смесей. В литературе достаточно много публикаций о влиянии газовых фаз на существующие высокотемпературные процессы [1–4], низкотемпературные процессы подготовки руды [5–10] и переработки металлургических отходов. Повышенное внимание к свойствам газовых атмосфер требуется при организации процессов бескоксового получения металла и малотоннажных процессов восстановления с использованием кокса и водяного пара [11–14]. Возможна кор-

ректировка фазового состава керамических материалов обработкой их газами при низких температурах [15]. Поэтому важны технологии целенаправленного получения газовых смесей нужного состава [16–18] и количественная оценка их окислительно-восстановительных свойств. Продолжаются поиски и способов информативной, по возможности простой, графической иллюстрации равновесных параметров газовых атмосфер.

В частности, авторы работ [19–20] окислительно-восстановительные свойства газовых фаз, образуя-

щихся при нагревании системы $C-O_2-H_2$, представляют линейными графиками в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ и проекциями изобар кислорода на концентрационный треугольник. Авторы приводят не полную, трудно «читаемую» по приведенным графикам, иногда и неверную информацию об окислительно-восстановительных свойствах газовых атмосфер. При нагревании различных композиций системы $C-O_2-H_2$, в зависимости от соотношения исходных количеств веществ, возможно образование существенно отличающихся по природе, составу и свойствам равновесных газовых фаз.

1. Простая система $H_2-H_2O-O_2$ образуется при нагревании в отсутствие углерода смеси H_2 и O_2 . В этом случае, в зависимости от соотношения исходных количеств кислорода и водорода, давления (далее рассматривается частный случай $P = 1$ атм) и температуры образуются различные газовые смеси, окислительно-восстановительные свойства которых принято характеризовать величиной $\lg(p_{O_2}, \text{ атм})$. Расчетная формула для этой величины получается из анализа равновесия диссоциации паров воды:

$$\begin{aligned} 2H_2O &= 2H_2 + O_2, \\ \Delta_r G_T^\circ(I) &= 492\,230 - 108,24T, \\ K_p(I) &= \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^2 p_{O_2}; \\ \lg[p_{O_2}, \text{ атм}] &= 2 \lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right) + \lg K_p(I) = \\ &= 2 \lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right) - \frac{25\,708}{T} + 5,653. \end{aligned} \quad (I)$$

Здесь и далее изменение энергии Гиббса определено в Дж [21–22]. Такое же уравнение получается при анализе горения водорода, протекающего при нагревании смеси H_2-O_2 . На графике в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ должна быть серия линий, каждая из которых соответствует разным молярным отношениям $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ в нагреваемой исходной смеси H_2-O_2 . Результаты расчетов по уравнению (1) для разных отношений $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ показаны сплошными линиями 1–6 на рис. 1. Линия 1 для частного случая $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}} = 2$ соответствует и равновесию реакции диссоциации (I). Даже небольшой избыток водорода, по сравнению со стехиометрическим составом исходной смеси, приводит к заметному понижению окислительной способности получающейся газовой фазы. Причем этот эффект существенно увеличивается с понижением температуры. Например, при 800 К в ре-

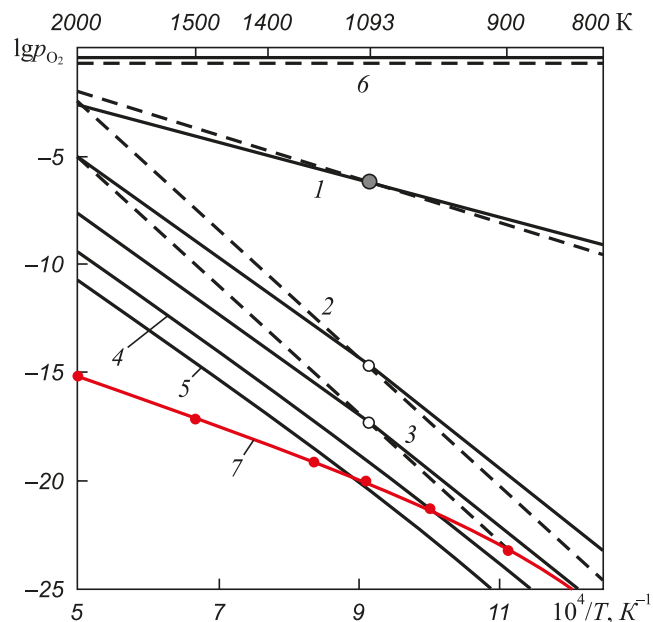


Рис. 1. Зависимость от температуры кислородного потенциала газовых фаз, образующихся при сжигании водорода (сплошные линии) и оксида углерода (штриховые линии):

$\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}, \frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$ в исходных смесях:
1 – 2/1; 2 – 2,05/1; 3 – 3/1; 4 – 10/1; 5 – 50/1; 6 – 1/1;
7 – система $(CO-CO_2-O_2-C)$

Fig. 1. The temperature dependence of oxygen potential of the gas phases at combustion of hydrogen (solid lines) and carbon monoxide (dashed lines)

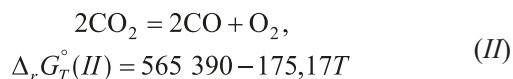
$\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}, \frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$ in the original mix:
1 – 2/1; 2 – 2,05/1; 3 – 3/1; 4 – 10/1; 5 – 50/1; 6 – 1/1;
7 – $(CO-CO_2-O_2-C)$ system

зультате повышения отношения $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ с 2 до 2,05 величина $\lg(p_{O_2}, \text{ атм})$ понижается примерно с –9 до –23, тогда как при 2000 К – лишь на два порядка. Это объясняется существенным смещением влево равновесия экзотермической реакции горения водорода с повышением температуры.

2. При термодинамическом анализе газовых фаз, образующихся в системе «C–O₂», следует рассматривать два варианта:

- газовые фазы «CO₂–CO–O₂», получающиеся в результате горения CO в исходной смеси «CO–O₂» разного состава;
- газовые фазы в системах «CO₂–CO–O₂–C» при избытке углерода.

В первом случае из равновесия реакции диссоциации



получается расчетная формула для кислородного потенциала

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм}] = 2 \lg \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right) + \lg K_p(II) =$$

$$= 2 \lg \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right) - \frac{29\,529}{T} + 9,149. \quad (2)$$

На графике в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ должна быть серия прямых линий для разных молярных отношений $\frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$. Расчеты по уравнению (2) показаны штриховыми линиями 1 – 3, 6 на рис. 1. Для одинаковых заданных отношений $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ и $\frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$ сплошные и штриховые линии пересекаются при температуре 1093 К ($1/T = 9,15 \cdot 10^{-4}$), при которой константы равновесия реакций (I) и (II) равны.

В случае избытка углерода расчет $\lg p_{O_2}$ образовавшейся газовой фазы системы « CO_2-CO-O_2-C » выполняется по той же формуле (2), в которой отношение $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$ определяется равновесием реакции газификации углерода

$$C + CO_2 = 2CO, \quad (III)$$

$$\Delta_r G_T^\circ(2) = 172\,140 - 177,7T;$$

$$K_p(III) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(III)}{RT}} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}},$$

$$x_{CO} = 0,5K_p \left(\sqrt{1 + \frac{4}{K_p}} - 1 \right). \quad (3)$$

В присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы, концентрации оксидов CO, CO_2 и отношение $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$ в равновесной газовой фазе зависят только от температуры, и для системы « CO_2-CO-O_2-C » на графике в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ должна быть одна линия 7 (см. рис. 1). Незначительная кривизна этой линии определяется наличием точки перегиба на кривой Будуара. Ниже линии 7 определяются не реализующиеся при нагревании смеси ($CO-O_2$) состояния.

На первом рисунке в работе [19] приводятся кислородные потенциалы «...реакций (?) $2C + O_2 = 2CO$ и $C + O_2 = CO_2$...», тогда как следует говорить о кислородном потенциале газовой смеси. При избытке углерода кислородный потенциал равновесной системы « CO_2-CO-O_2-C » определяется равновесием реакции (III). Поэтому на первом рисунке работы [19] кривые 1 и 2 не имеют физического смысла, а кривая 3 рассчитана неверно.

Информация о кислородных потенциалах рассмотренных систем может быть представлена номограммами, предложенными А. Муаном и Е. Осборном [23]. Они определяют соотношения между $\lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right)$, $\lg p_{O_2}$ и T

для смесей ($H_2-H_2O-O_2$) и между $\lg \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right)$, $\lg p_{O_2}$ и T для смесей (CO_2-CO-O_2) (рис. 2, 3). На рис. 3 линия mn определяет параметры термодинамической неустойчивости оксида CO из-за разложения с выделением сажаистого углерода. Эта же линия определяет параметры газовой смеси (CO_2-CO-O_2) в присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы – кривая Будуара. Номограммы могут быть построены в любом масштабе и для любых интервалов температур и составов газовых смесей. Здесь номограммы построены для таких интервалов, чтобы продемонстрировать их использование для определения параметров восстановления оксидов железа.

3. Кислородный потенциал смеси « $H_2-H_2O-CO-CO_2$ » в отсутствии твердого углерода рассчитывается

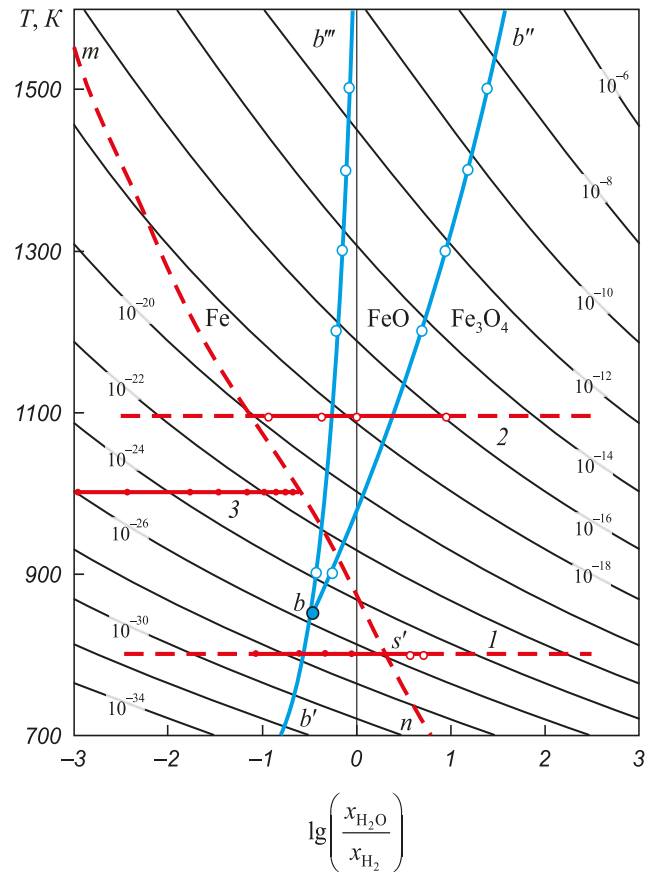


Рис. 2. Номограмма $\lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right) - \lg p_{O_2} - T$ для смеси (H_2-H_2O) при 1 атм: линии bb' , bb'' и bb''' – равновесие смеси (H_2-H_2O) с (Fe_3O_4-Fe), (Fe_3O_4-FeO) и ($FeO-Fe$); точка b – система $Fe_3O_4-FeO-Fe-H_2-H_2O$; линия mn – в присутствии углерода

Fig. 2. Nomogram $\lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right) - \lg p_{O_2} - T$ for the (H_2-H_2O) mixture at 1 atm: lines bb' , bb'' and bb''' – equilibrium (H_2-H_2O) with the solid (Fe_3O_4-Fe), (Fe_3O_4-FeO) and ($FeO-Fe$); point b – system $Fe_3O_4-FeO-Fe-H_2-H_2O$; line mn – in the presence of carbon

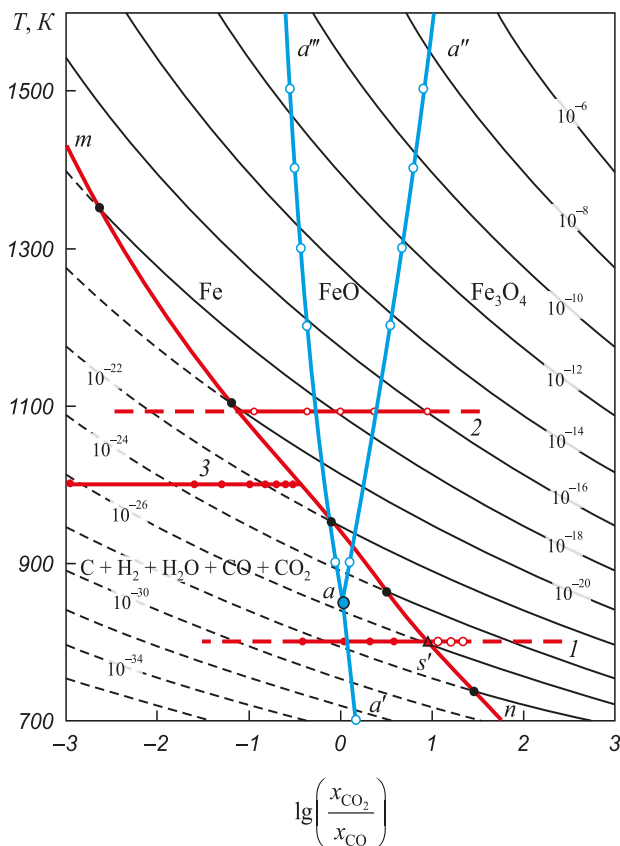
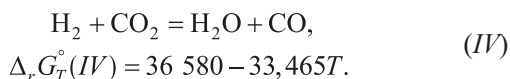


Рис. 3. Номограмма $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - \lg p_{\text{O}_2} - T$ для смеси (CO–CO₂) при 1 атм:
линии aa' , aa'' и aa''' – равновесие смеси (CO–CO₂) с (Fe₃O₄–Fe), (Fe₃O₄–FeO) и (FeO–Fe); точка a – невариантная система Fe₃O₄–FeO–Fe–CO–CO₂; область ниже линии mn – термодинамическая неустойчивость CO

Fig. 3. Nomogram $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - \lg p_{\text{O}_2} - T$ for the mixture (CO–CO₂) at 1 atm:

lines aa' , aa'' and aa''' – equilibrium mixtures (CO–CO₂) with (Fe₃O₄–Fe), (Fe₃O₄–FeO) and (FeO–Fe); point a – nonvariant system Fe₃O₄–FeO–Fe–CO–CO₂; the area below the line mn is the thermodynamic instability of the CO

по уравнениям (1) и (2), в которых отношения $\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}$ и $\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}$ определяются равновесием реакции водяного газа:



Константу равновесия этой реакции можно записать в виде:

$$K(IV) = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}} = K(IV) \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (4)$$

Последнее уравнение иллюстрирует важную особенность равновесия реакции водяного газа – для любой температуры возможно множество концентраций компонентов водяного газа, удовлетворяющих соотношениям (4) (рис. 4).

Водяной газ нужного состава может быть получен нагреванием различных по природе и составу исходных систем. Для примера, в табл. 1 для температуры 800 К, а также в табл. 2 и на рис. 5 для 1093 К представлены результаты расчетов возможных составов водяного газа, получающегося нагреванием исходных смесей (H₂, a_0 моль + CO₂, d_0 моль). Кислородные потенциалы водяного газа показаны линией 1 (800 К) и линией 2 (1093 К) на номограммах (см. рис. 2, 3). На графике

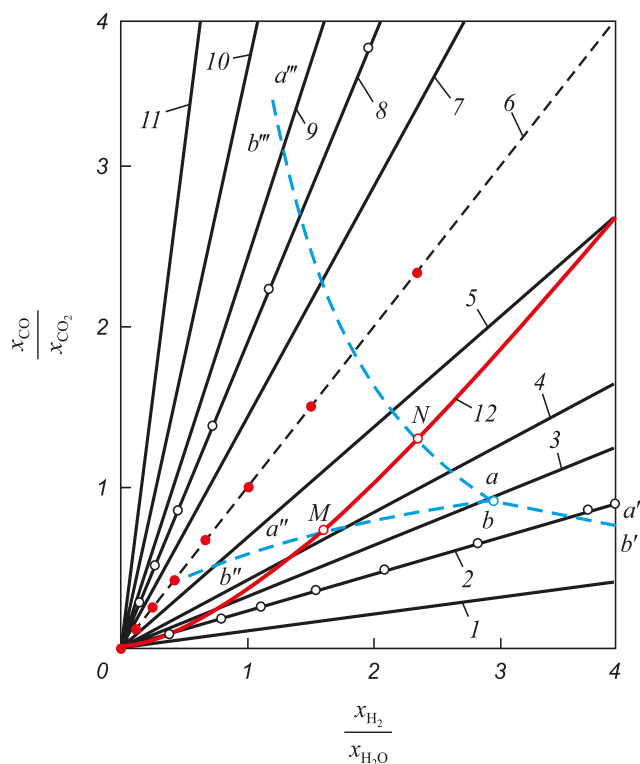


Рис. 4. Соотношения между $\frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}}$ и $\frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}$

равновесного водяного газа:
1 – 700, 2 – 800 (см. табл. 1), 3 – 850, 4 – 900, 5 – 1000, 6 – 1093, 7 – 1200, 8 – 1300 (см. табл. 3), 9 – 1400, 10 – 1600, 11 – 2000 К; линии aa' (bb'), aa'' (bb''), aa''' (bb''') – равновесия газовых фаз со смесями (Fe₃O₄–Fe), (Fe₃O₄–FeO), (FeO–Fe); точка a (b) – невариантная система Fe₃O₄–FeO–Fe–H₂–H₂O–CO–CO₂; линия 12 – выделение сажи углерода; точки M и N – восстановление Fe₃O₄ до FeO и FeO до Fe

Fig. 4. The relationship between $\frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}}$ and $\frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}$

of equilibrium water gas:
1 – 700, 2 – 800 (table. 1), 3 – 850, 4 – 900, 5 – 1000, 6 – 1093, 7 – 1200, 8 – 1300 (table. 3), 9 – 1400, 10 – 1600, 11 – 2000 K; line aa' (bb'), aa'' (bb''), aa''' (bb''') – equilibrium gas phase with a mixture of (Fe₃O₄–Fe), (Fe₃O₄–FeO), (FeO–Fe); point a (b) – nonvariant system Fe₃O₄–FeO–Fe–H₂–H₂O–CO–CO₂; line 12 – separation of soot carbon; point M and N – the reduction of Fe₃O₄ to FeO and FeO to Fe

Таблица 1

Параметры водяного газа, получающегося нагреванием до 800 К при 1 атм исходных смесей (H_2, a_0 моль + CO_2, d_0 моль), линия 1 на рис. 2 и 3

Table 1. The parameters of water gas obtained by heating to 800 K at 1 atm of the initial mixtures ($H_2 a_0$ mol + $CO_2 d_0$ mol), line 1 on Fig. 2 and 3

$\frac{a_0}{d_0}$	9/1	7/3	5/5	3/7	1,4/8,6	1/9	0,7/9,3	0,5/9,5
$x_{CO} = x_{H_2O}$	0,0724	0,142	0,1618	0,1420	0,0920	0,0724	0,0549	0,0417
x_{H_2}	0,8276	0,558	0,3382	0,1580	0,0482	0,0276	0,0151	0,00835
x_{CO_2}	0,0276	0,158	0,3382	0,5580	0,7678	0,8276	0,8751	0,908
$\lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right)$	-1,058	-0,594	-0,320	-0,046	+0,281	+0,419	+0,561	+0,698
$\lg \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right)$	-0,419	+0,046	+0,320	+0,594	+0,921	+1,058	+1,202	+1,338
$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$	-28,60	-27,67	-27,12	-26,58	-25,92	-25,64	-25,36	-25,09

Таблица 2

Возможные параметры равновесия водяного газа, 1093 К, линия 2 на рис. 2 и 3

Table 2. Possible parameters of the equilibrium of water gas, 1093 K, line 2 on Fig. 2 and 3

$\frac{a_0}{d_0}$	9/1	7/3	5/5	3/7	1/9
$x_{CO} = x_{H_2O}$	0,09	0,21	0,25	0,21	0,09
x_{H_2}	0,81	0,49	0,25	0,09	0,01
x_{CO_2}	0,01	0,09	0,25	0,49	0,81
$\lg \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} \right)$	-0,954	-0,368	0	0,368	0,954
$\lg \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right)$	-0,954	-0,368	0	0,368	0,954
$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$	-19,78	-18,60	-17,87	-17,13	-15,96

в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ результаты расчетов для температур 800 – 2000 К представлены серией прямых линий, соответствующих разным отношениям $\frac{a_0}{d_0}$ (рис. 6).

В работе [1] для реакции (?) водяного газа приводится лишь одна линия 6, положение которой к тому же определено неверно, так как не может равновесное давление кислорода в водяном газе быть близким к 1 атм.

В водяном газе возможно выделение сажистого углерода при сочетаниях температуры и состава, определяемых линиями *mn* на номограммах. Например, при нагревании смеси ($H_2 - CO_2$) до 800 К выделение углерода происходит, если соотношение $\left(\frac{a_0}{d_0} \right) > \frac{1,4}{8,6}$ (столбец от-

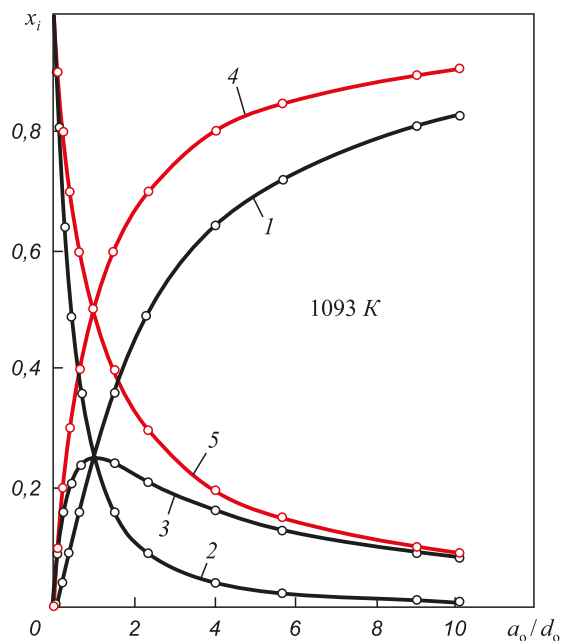


Рис. 5. Равновесные параметры водяного газа, полученного нагреванием исходной смеси (H_2, a_0 моль + CO_2, d_0 моль) до 1093 К: 1 – x_{H_2} ; 2 – x_{CO_2} ; 3 – x_{CO} ; 4 – x_{H_2O} ; 5 – $(x_{H_2O} + x_{CO_2})$

Fig. 5. Equilibrium parameters of water gas obtained by heating the initial mixture (H_2, a_0 mol + CO_2, d_0 mol) to 1093 K: 1 – x_{H_2} ; 2 – x_{CO_2} ; 3 – x_{CO} ; 4 – x_{H_2O} ; 5 – $(x_{H_2O} + x_{CO_2})$

мечен жирным курсивом в табл. 1). Действительно, при 1 атм, в соответствии с уравнением (3), константа равновесия реакции диссоциации $K(III^*) = 90,7 \text{ атм}^{-1}$ соответствует концентрациям CO и CO_2 $K(III^*) = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}^2} = \frac{0,7678}{0,092^2} = 90,7$. На номограммах это состояние помечено точками s' (см. рис. 2, 3).

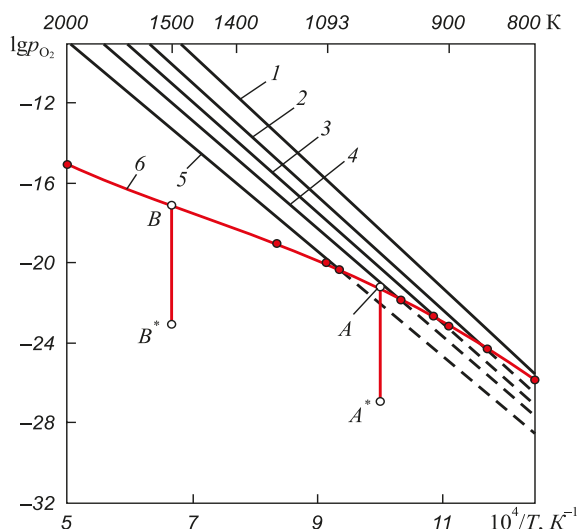


Рис. 6. Возможные значения $\lg(p_{O_2}, \text{атм})$ газовой фазы ($H_2-H_2O-CO-CO_2$):

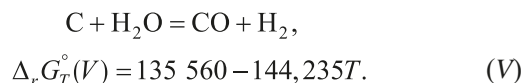
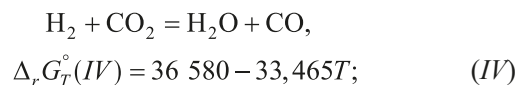
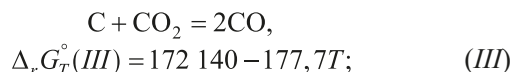
линия 1 – $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{\text{исх}} = 1/9, 2-3/7, 3-5/5, 4-7/3, 5-9/1$;

линия 6 – предельные максимальные величины $\lg p_{O_2}$ в системах ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$): линия AA^* – 1000 К (см. табл. 3); линия BB^* – 1500 К (см. табл. 4)

Fig. 6. Possible values of $\lg(p_{O_2}, \text{атм})$ of gas phase ($H_2-H_2O-CO-CO_2$):

line 1 – $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{\text{исх}} = 1/9, 2-3/7, 3-5/5, 4-7/3, 5-9/1$; line 6 – the maximum limit value $\lg p_{O_2}$ in the systems ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$): the line AA^* – 1000 K, tabl. 3; BB^* – 1500 K, tabl. 4

4. Последние возможные системы « $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ » с весьма малыми концентрациями кислорода получаются при большом избытке углерода. Для определения равновесных параметров рассчитывается совместное равновесие двух независимых реакций из трех возможных в системе [24]:



Для примера в табл. 3 и 4 приведены результаты расчетов для двух температур.

Для водяного газа в присутствии углерода кривые Будуара mn присутствуют на обеих номограммах (см. рис. 2, 3). Возможные равновесные параметры систем « $H_2-H_2O-CO-CO_2$ » в отсутствии углерода в качестве самостоятельной фазы зависят от температуры и состава газа и определяются множеством точек правее и выше линии mn , например правые фрагменты изотермических линий 1 и 2. Множество точек левее и ниже линий mn определяют возможные параметры водяного газа в присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы, например линии 3 определяют параметры систем « $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ » при 1000 К. На рис. 6 эти параметры представляются вертикальной линией AA^* .

Линии mn на рис. 2 и 3 (а также соответствующие им линия 7 на рис. 1, линия 12 на рис. 4, линия 6 на рис. 6) определяют предельные максимальные величины $\lg p_{O_2}$ в системах ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$), либо предельные минимальные величины $\lg p_{O_2}$ в системах ($H_2-H_2O-CO-CO_2$). Это свидетельствует о существенной роли реакций газификации углерода (III) и (V) в получении газовых атмосфер с очень высоким восстановительным потенциалом.

В заключение обсудим предложение авторов работы [19] по представлению параметров состояния систем « $C-O_2-H_2$ » пространственной диаграммой, пост-

Таблица 3

Параметры системы « $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ », 1000 К, 1 атм, линия 3 на рис. 2 и 3, точки A и A* на рис. 6

Table 3. Settings of « $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ » system, 1000 K, 1 atm, line 3 on Fig. 2 and 3, points A and A* on Fig. 6

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	$5,123 \cdot 10^{-7}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,9986	–2,4260	–3,2900	–26,96 m. A*
0,10	$5,120 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	0,8644	–1,4529	–1,2905	–22,96
0,20	0,0205	0,0513	0,7282	–1,1520	–0,9892	–22,36
0,30	0,0461	0,0625	0,5914	–0,9757	–0,8134	–22,01
0,40	0,0819	0,0639	0,4542	–0,8516	–0,6888	–21,76
0,50	0,1281	0,0557	0,3162	–0,7538	–0,5914	–21,56
0,60	0,1840	0,0376	0,1784	–0,6752	–0,5133	–21,41
0,7283	0,2717	0	0	–	–0,4325	–21,24 m. A

Параметры системы «H₂–H₂O–CO–CO₂–C», 1500 К, 1 атм, В и В* на рис. 6Table 4. Settings of “H₂–H₂O–CO–CO₂–C” system, 1500 K, 1 atm, and В and В* on Fig. 6

x_{CO}	x_{CO_2}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)$	$\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм})$
0	0	0	1	–	–	–∞
0,05	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,95	–4,1144	–4,5865	–19,71 <i>m. В*</i>
0,10	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90	–3,8081	–4,2915	–19,12
0,30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,70	–3,3399	–3,8165	–18,17
0,50	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,50	–3,1192	–3,5864	–17,71
0,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,30	–2,9720	–3,4465	–17,43
0,90	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,10	–2,8539	–3,3415	–17,22
0,9995	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0	0	–	–	–17,14 <i>m. В</i>

роенной на концентрационном треугольнике. На рис. 7 пространственная диаграмма разбита на три области, представляющие собой разные призмы:

- трехгранная призма на треугольнике H₂O–CO₂–O₂ (область I);
- трехгранная призма на треугольнике H₂–CO–C (область II);
- четырехгранная призма на четырехугольнике H₂O–CO₂–CO–H₂ (III).

Проще всего описывается область II – газовая смесь H₂ и CO любого состава в контакте с избытком углерода. Она характеризуется отсутствием газообразного кислорода и максимальной восстановительной способностью при любой температуре $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм}) = -\infty$ (рис. 8).

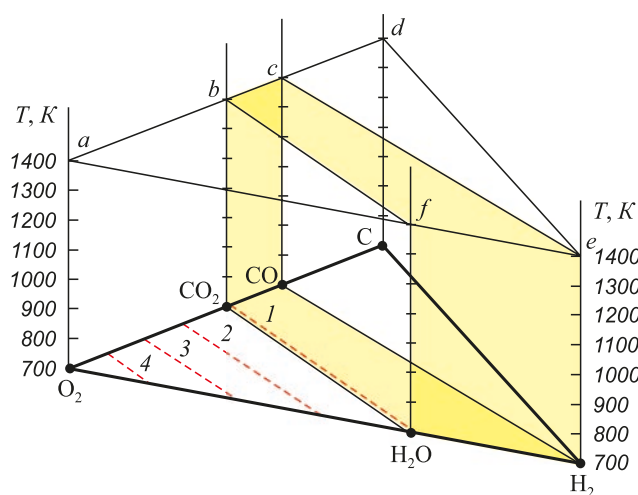


Рис. 7. Пространственная диаграмма системы C–O₂–H₂:
1 – $\lg(p_{\text{O}_2})$ определяется диссоциацией H₂O и CO₂;
2, 3, 4 – $\lg(p_{\text{O}_2}) = -0,602, -0,301, -0,125$

Fig. 7. Spatial diagram of the system C–O₂–H₂:
1 – $\lg(p_{\text{O}_2})$ is determined by dissociation of H₂O and CO₂;
2, 3 and 4 – $\lg(p_{\text{O}_2}) = -0,602, -0,301, -0,125$

Характеристики области I (газовая смесь H₂O, CO₂ и O₂) также достаточно просты. В этой газовой смеси кислородный потенциал определяется одинаковыми линиями при любой температуре. На рис. 7 и 8 показаны $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм})$ для смесей с концентрациями кислорода 25, 50 и 75 % (мол). Восстановительная способность таких смесей весьма низкая и определяется соотношением упругостей диссоциации оксидов металлов и парциального давления кислорода.

В присутствии углерода параметры системы не могут определяться точками области I, поэтому

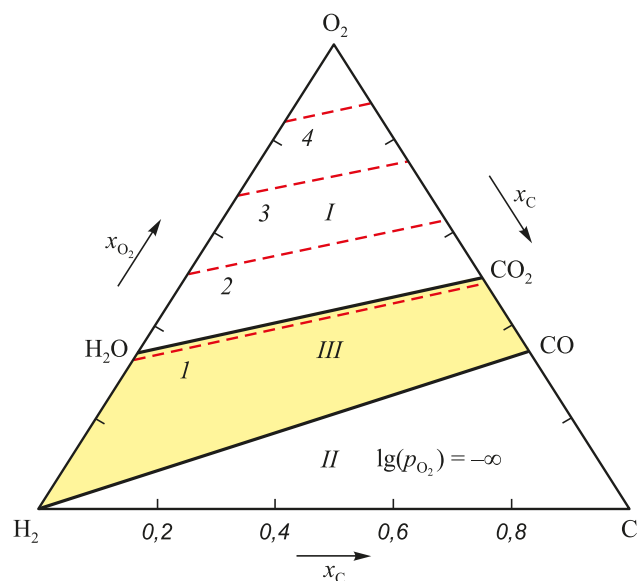


Рис. 8. Кислородные потенциалы газовых смесей H₂O–CO₂–O₂ (область I) и систем H₂–CO–C (II):
1 – $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм})$ определяется диссоциацией H₂O и CO₂;
2, 3, 4 – $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм}) = -0,602, -0,301, -0,125$ при любых T

Fig. 8. Oxygen potentials of gas mixtures (H₂O–CO₂–O₂) (region I) and (H₂–CO–C) (II):
1 – $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм})$ is determined by dissociation of H₂O and CO₂;
2, 3 and 4 – $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм}) = -0,602, -0,301$ and $-0,125$ at any T

авторами работы [19] на четвертом рисунке приведена принципиально неверная информация.

Сложнее определяются параметры области III, характеризующие возможные состояния водяного газа ($\text{H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2$). Они зависят от состава газовой фазы, температуры и наличия углерода в качестве самостоятельной фазы.

В отсутствии углерода в качестве самостоятельной фазы возможные параметры водяного газа определяются точками области, ограниченной двумя криволинейными поверхностями. Одна из них определяется диссоциацией оксидов газовой смеси $\text{H}_2\text{O--CO}_2$. Эта криволинейная поверхность практически совпадает с вертикальной плоскостью *bknf* (рис. 7, 9), так как при 700 – 1500 К из-за диссоциации оксидов присутствуют незначительные количества CO и H_2 . Другая криволинейная поверхность, ограничивающая возможные параметры водяного газа, определяется присутствием избытка углерода. Эта поверхность *skme* рассчитывается (см. табл. 3 и 4) и показана на рис. 9 с изотермическими сечениями. Проекция изотермических сечений этой поверхности на концентрационный треугольник (рис. 10) характеризуются линиями, соединяющими точку H_2 с точками, определяющими составы равновесного газа в системах ($\text{CO--CO}_2\text{--C}$). Например, точка *t* пересечения изотермы 1000 К с проекцией *hk* линии Будуара *ktc* определяет параметры системы (C--CO--CO_2): $x_{\text{CO}} = 0,7283$, $x_{\text{CO}_2} = 0,2717$, $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм}) = -21,24$ (последняя строка табл. 3).

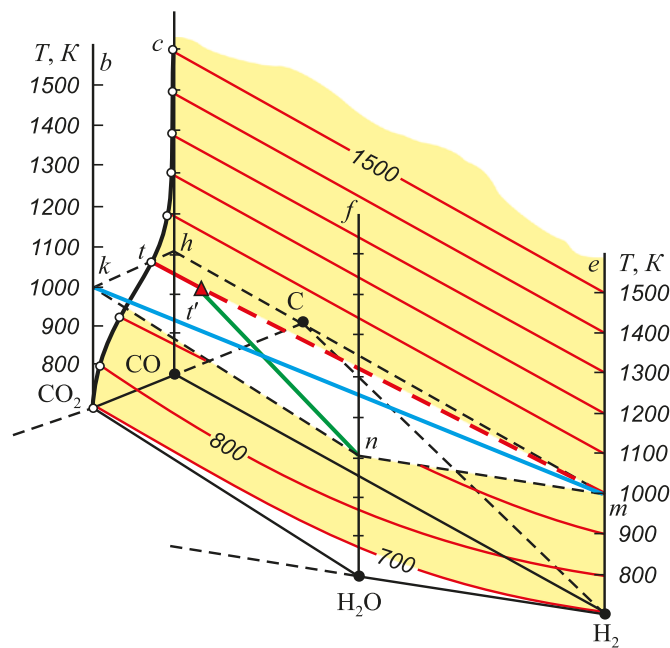


Рис. 9. Поверхность параметров системы ($\text{H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$) и изотермическое (1000 К) сечение *tmnk* области возможных составов водяного газа в отсутствии углерода

Fig. 9. The surface of the system ($\text{H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$) and isothermal (1000 K) cross section *tmnk* of the region of possible compositions of water gas in the absence of carbon

Параметры газа, равновесного с углеродом при 1000 К, изменяются в пределах:

$$\begin{aligned} x_{\text{CO}} &= 0,7283 \rightarrow 0, x_{\text{CO}_2} = 0,2717 \rightarrow 0, \\ x_{\text{H}_2} &= 0 \rightarrow 1, x_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \rightarrow \sim 0,0639 \rightarrow 0, \\ \lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм}) &= -21,24 \rightarrow -\infty \text{ (см. табл. 3)}. \end{aligned}$$

Многообразие возможных составов и кислородных потенциалов газовой фазы определяется тем, что она может быть получена нагреванием разных по составу исходных бинарных и тройных смесей системы ($\text{H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2$). Каждый случай характеризуется своей поверхностью в области III. Рассмотрим здесь два примера.

На рис. 9 показана плоскость *hknm* изотермического 1000 К сечения области III, а на рис. 11 – проекция этого сечения на концентрационный треугольник. Множество точек части этой плоскости *tknm* определяют возможные параметры водяного газа. В частности, линия *mk* определяет параметры водяного газа, получающегося нагреванием до 1000 К исходной смеси ($\text{H}_2\text{--CO}_2$) разного состава. Совокупность линий *mk* для разных температур образует криволинейную поверхность, определяющую параметры водяного газа, который получается при нагревании исходных газовых смесей ($\text{H}_2\text{--CO}_2$) разного состава. Линия *mk* не пересекает линию *tm* (рис. 11), которая определяет составы газа системы « $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$ » при 1000 К (см. табл. 3). Следовательно, в водяном газе не образуется сажастый углерод. Это характерно для температур выше ~940 К. Положение и вид линии *tm* зависит от температуры нагрева. Если температура выше 1000 К, линия *tm* остается практически прямой и смещается «вниз» вплоть до совмещения с линией квазибинарного

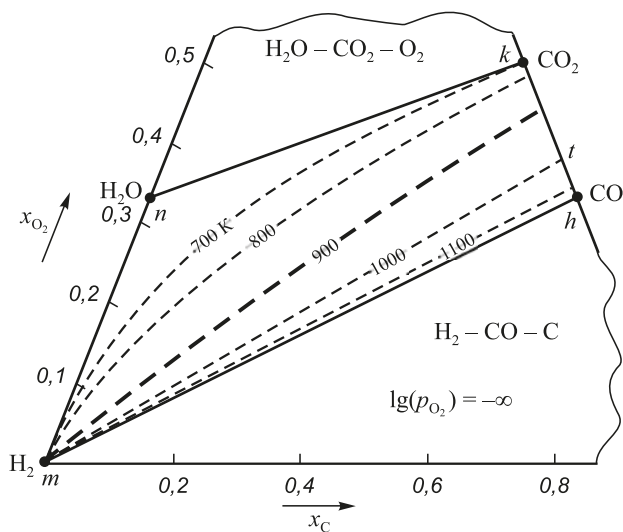


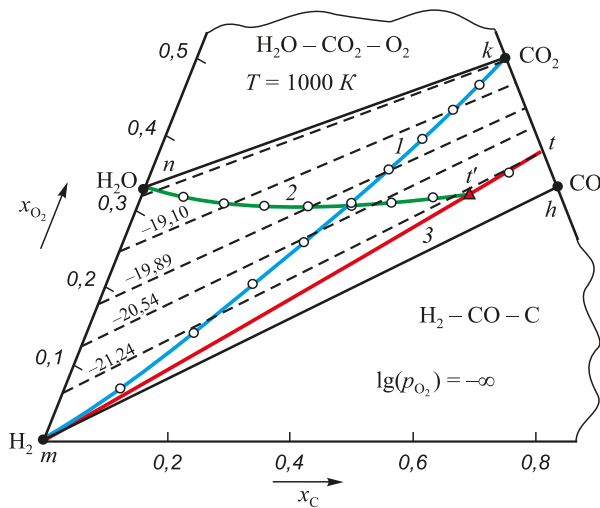
Рис. 10. Возможные параметры водяного газа, равновесного с углеродом

Fig. 10. Possible parameters of the water gas in equilibrium with carbon

сечения H_2-CO (рис. 10). Если температура нагревания исходной смеси (H_2-CO_2) ниже ~ 940 К, линия tm искривляется, смещается «вверх» и пересекает линию mk (рис. 10, 12). Следовательно, в водяном газе образуется сажаистый углерод. На рис. 12 показаны результаты расчетов параметров газа при изотермической выдержке 800 К (см. табл. 1). Точка s' определяет состав газа, в котором появляется сажаистый углерод.

При нагревании смеси ($CO-H_2O$) до любой температуры возможно образование сажаистого углерода при определенном составе исходной смеси: при $1000\text{ К} \left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}} \right)_{исх} = 0,7575/0,2425$, при $800\text{ К} \left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}} \right)_{исх} = 0,353/0,647$. Это показано на рис. 11 и 12. Так, при нагревании до 800 К смеси ($CO-H_2O$) с отношением $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}} \right)_{исх} < 0,353/0,647$ образуется водяной газ, пара-

метры которого определяются линией nt' и в котором не выделяется сажаистый углерод. Если же до 800 К нагревать смеси (H_2-CO) с отношением $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}} \right)_{исх} > 0,353/0,647$, то образуется метастабильный газ, параметры которого определяются линией $t'h$. Мож-



$$\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - p_{\text{O}_2} - T; \lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - p_{\text{O}_2} - T.$$

Для оценки возможных взаимодействий металлов и оксидов с газовыми смесями, содержащими CO_2 и H_2O , следует на номограммы нанести линии, характеризующие реакции диссоциации или восстановления оксидов металлов [25, 26].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Грачев В.А. Термодинамическая характеристика взаимодействия фаз при плавке чугуна в условиях температурных флуктуаций // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 5. С. 391 – 397.
2. Калистов С.В., Андреев И.А., Плохов С.В. Физико-химическая модель процесса науглероживания металлического расплава при получении синтетического чугуна // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 5. С. 27 – 30.
3. Донсков Е.Г., Лялюк В.П., Донсков Д.Е. Некоторые особенности влияния условий доменной плавки на степень прямого восстановления железа // Сталь. 2014. № 2. С. 9 – 11.
4. Шакиров М.К., Жибинова И.А., Шакиров К.М., Протопопов Е.В. Термодинамический анализ реакций восстановления оксидов железа и марганца в условиях сталеплавильных процессов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 6. С. 3 – 8.
5. Физико-химические и теплофизические основы производства железорудных окатышей / В.М. Абзалов, В.А. Горбачев, С.Н. Евстюгин и др. – Екатеринбург: МИЦ, 2015. – 335 с.
6. Страхов В.М., Аникин А.Е., Строкина И.В. и др. Получение металлизированных окатышей с использованием буроугольного полукокса // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 20 – 25.
7. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А., Ходосов И.Е. Разработка основ энергоэффективных процессов металлургической с использованием термодинамического моделирования // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 4. С. 237 – 244.
8. Амдур А.М., Лхамсүрэн М., Благин Д.В., Павлов В.В. Поведение серы при металлургической железорудных концентратов углем // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 8. С. 8 – 11.
9. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П., Гольцев В.А. Изучение процессов окисления в железорудных материалах при низких температурах // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 474 – 480.
10. Матюхин В.И., Дудко В.А., Журавлев С.Я. Исследование особенностей обжига сидеритов в шахтной печи // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2017. № 4 (1408). С. 26 – 33.
11. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 11(79). С. 45 – 55.

12. Дигонский С.В. Карботермическое восстановление оксидного сырья в неравновесных химических системах // Технология металлов. 2008. № 8. С. 3 – 7.
13. Пат. 2111271 С1 РФ. Способ получения металлов из их сульфидов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов; заявл. 22.10.96, опубл. 20.05.98. Бюл. изобретений. 1998. № 14.
14. Пат. 2033431 С1 РФ. Способ получения металлов / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, В.Е. Горбовский; заявл. 02.04.91, опубл. 20.04.95. Бюл. изобретений. 1991. № 11.
15. Теплов О.А. Кинетика низкотемпературного восстановления магнетитовых концентратов водородом // Металлы. 2012. № 1. С. 14 – 30.
16. Дубинин А.М., Маврин С.П. Оптимальные параметры паровой газификации углей в газогенераторе с заторможенным циркуляционным псевдоожиженным слоем // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 11. С. 773 – 780.
17. Подгородецкий Г.С., Третьяк А.А., Горбунов В.Б., Полулях Л.А. Перспективы использования политопливного газогенератора в практике работы доменных цехов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 12. С. 879 – 885.
18. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H_2O и CO_2 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 64 – 67.
19. Строкина И.В., Якушевич Н.Ф. Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы $\text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 3 – 5.
20. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Определение параметров окислительно-восстановительных процессов в системе $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 13 – 18.
21. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
22. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
23. Muan A., Osborn E.F. Phase equilibria among oxides in steelmaking. – New York: Pergamon Press Limited, 1965.
24. Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Равновесие водяного газа с углеродом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2015. Т. 14. № 2. С. 5 – 11.
25. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2012. Т. 18. № 15. С. 53 – 59.
26. Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа // Металлы. 2014. № 2. С. 10 – 15.

Поступила 2 октября 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 1, PP. 69–79.

REDOX PROPERTIES OF THE GAS PHASE

(On the article of Strokina I.V., Yakushevich N.F.)

Changes in redox properties of gaseous phase of $\text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ system.

Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2011, no. 6, pp. 3–5)

Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$) gas mixture is produced in the $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{C}$ system at elevated temperatures in the common case by the result of the occurrence of two reversible reactions of carbon gasification and water gas reaction. In the mixture, very low concentrations of oxygen from dissociation of H_2O and CO_2 , are determined by $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{atm})$. In

any gas mixture containing H_2O and (or) CO_2 , this value is calculated according to the equations:

$$\lg[p_{\text{O}_2}, \text{atm}] = 2 \lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - \frac{25\,708}{T} + 5,563;$$

$$\lg[p_{\text{O}_2}, \text{atm}] = 2 \lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - \frac{29\,529}{T} + 9,149.$$

In the work, thermodynamic analysis was performed for the possible compositions of the system H_2-O_2-C : (H_2-H_2O), ($CO-CO_2$), ($CO-CO_2-C$), ($H_2O-CO_2-O_2$), (H_2-CO-C), ($H_2-H_2O-CO-CO_2$) and ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$) at the temperature of 700–1500 K and at a total pressure of 1 atm. The results of the analysis are represented in two nomograms in coordinates:

$$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \lg p_{O_2} - T \text{ and } \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \lg p_{O_2} - T.$$

With the use of nomograms and reference information on the pressure of dissociation of metal oxides it is possible to assess the redox ability of gas mixtures relative to these oxides. In systems ($CO-CO_2$) with no hydrogen, resulting by CO combustion, the formation of sooty carbon is possible. This explains the existence on nomogram of a limited range of compositions of the gas phase and the values of $\lg p_{O_2}$, and therefore limits the reduction of oxides of some metals in ($CO-CO_2-C$) systems. An introduction of hydrogen to the system allows to obtain a gas mixture with any arbitrarily low oxygen pressure, and therefore makes it thermodynamically possible to reduce the oxide of any metal. There are various (by economic feasibility) methods of hydrogen introduction into the systems – from the use of pure hydrogen to obtaining a gas mixture by the interaction of water vapor with carbon. In the first case, in ($MeO-C-H_2$) system the oxide reduction by hydrogen activates the gasification reaction of carbon with water vapor, water gas reaction, reduction reaction by carbon monoxide and the gasification reaction with carbon dioxide. In the second case, it is possible to obtain substantially pure gas mixture of (H_2-CO) at temperatures higher than 1300 K. The feasibility of information presentation as the in a three-dimensional diagram based on a concentration triangle H_2-O_2-C was analyzed. Consideration of the reactions of methane formation leads to noticeable changes in the equilibrium parameters of gaseous mixtures only at temperatures below about 900 K.

Keywords: hydrogen, oxygen, carbon oxides, hydrogen oxide, carbon, water gas, iron oxides, dissociation of water vapor and carbon dioxide, oxygen potential, soot carbon.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-69-79

REFERENCES

- Grachev V.A. Thermodynamic characteristics of phase interaction during melting of cast iron under conditions of temperature fluctuations. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 5, pp. 391–397. (In Russ.).
- Kalistov S.V., Andreev I.A., Plokhov S.V. Physico-chemical model for metal melt carburization process at synthetic cast iron production. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 5, pp. 27–30. (In Russ.).
- Donskov E.G., Lyalyuk V.P., Donskov D.E. Influence of blast-furnace conditions on the direct reduction of iron. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 2, pp. 132–135.
- Shakirov M.K., Zhibinova I.A., Shakirov K.M., Protopopov E.V. Thermodynamic analysis of iron and manganese oxides reduction under conditions of steelmaking processes. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 6, pp. 3–8. (In Russ.).
- Abzalov V.M., Gorbachev V.A., Evstyugin S.N. etc. *Fiziko-khimicheskie i teplofizicheskie osnovy proizvodstva zhelezorudnykh okatyshei* [Physicochemical and thermophysical foundations for the production of iron ore pellets]. Ekaterinburg: MITs, 2015, 335 p. (In Russ.).
- Strakhov V.M., Anikin A.E., Strokina I.V., Yakushevich N.F., Pheoktistov A.V. Production of reduced pellets from lignite semicoke. *Coke and Chemistry*. 2015, vol. 58, no. 1, pp. 18–22.
- Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Khodosov I.E. Development of the principles of energy efficient processes of metallization using thermodynamic modeling. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 4, pp. 237–244. (In Russ.).
- Amdur A.M., Lkhamsuren M., Blagin D.V., Pavlov V.V. The behaviour of sulfur during metallization of iron-ore concentrates by coal. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 8, pp. 8–11. (In Russ.).
- Melamud S.G., Yur'ev B.P., Gol'tsev V.A. Study of the oxidation process in iron-ore materials at temperate and high temperatures. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 474–480. (In Russ.).
- Matyukhin V.I., Dudko V.A., Zhuravlev S.Ya. Study of siderites firing in a shaft furnace. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2017, no. 4 (1408), pp. 26–33. (In Russ.).
- Digonskii S.V., Ten V.V. Role of hydrogen in the reduction of metal oxides by solid carbon. *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2009, no. 11(79), pp. 45–55. (In Russ.).
- Digonskii S.V. Carbothermic reduction of the oxide raw material in chemical nonequilibrium systems. *Tekhnologiya metallov*. 2008, no. 8, pp. 3–7. (In Russ.).
- Digonskii S.V., Dubinin N.A., Kravtsov E.D. *Sposob polucheniya metall-ov iz ikh sul'fidov* [Method of obtaining metals from their sulphides]. Patent RF no. 2111271 S1. *Byulleten' izobretenii*. 1998, no. 14. (In Russ.).
- Digonskii V.V., Digonskii S.V., Gorbovskii V.E. *Sposob polucheniya metallov* [Method of obtaining metals]. Patent RF no. 2033431 S1. *Byulleten' izobretenii*. 1991, no. 11. (In Russ.).
- Teplov O.A. Kinetics of the low-temperature hydrogen reduction of magnetite concentrates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, vol. 2012, no. 1, pp. 8–21.
- Dubinin A.M., Mavrin S.P. Optimal parameters of the steam coal gasification in the gasifier with damped circulating fluidized bed. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 11, pp. 773–780. (In Russ.).
- Podgorodetskii G.S., Tretyak A.A., Gorbunov V.B., Polulyakh L.A. Perspective use of poly-fuel gas generator in practice of blast-furnace shops. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 12, pp. 879–885. (In Russ.).
- Grishin A.M., Simonov V.K., Shcheglova I.S. On the disparity of kinetic laws to thermodynamics preconditions of reactions of carbon gasification by H_2O and CO_2 . *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 7, pp. 64–67. (In Russ.).
- Strokina I.V., Yakushevich N.F. Changes in redox properties of gaseous phase of $C-O_2-H_2$ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 6, pp. 3–5. (In Russ.).
- Yakushevich N.F., Strokina I.V., Polyakh O.A. Parameter determination of oxidation and reduction processes in $Fe-C-O_2-H_2$ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 8, pp. 13–18. (In Russ.).
- Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: ID MISiS, 2009, 520 p. (In Russ.).
- Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations on the theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
- Muan A., Osborn E.F. *Phase equilibria among oxides in steelmaking*. New York: Pergamon Press Limited, 1965.
- Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Equilibrium of water gas and carbon. *Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2015, vol. 14, no. 2, pp. 5–11. (In Russ.).
- Vyatkin G.P., Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. System analysis of reduction processes of iron oxides in the water gas in the presence of carbon. *Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2012, vol. 18, no. 15, pp. 53–59. (In Russ.).
- Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. System analysis of the reduction of iron oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, vol. 2014, no. 2, pp. 179–184.

Information about the authors:

Yu.S. Kuznetsov, Cand. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Physical Chemistry (kuznetcovys@susu.ac.ru)

O.I. Kachurina, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair "Inorganic Chemistry" (oivk2013@mail.ru)

Received October 2, 2015