

УДК 544.32

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ ИЗ ОКСИДОВ

*Бердников В.И.¹, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)
Гудим Ю.А.², д.т.н., профессор*

¹ООО Промышленная компания «Технология металлов»
(454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)

²Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Основной компонент природного газа – метан CH_4 , состоящий из двух активных восстановителей железа – углерода и водорода. Ранее компьютерным моделированием было установлено, что восстановление железа из магнетита углеродом начинается при 680°C , а восстановление его водородом – при 350°C . В данной работе показано, что начало восстановления железа метаном следует ожидать при температуре 530°C . Однако для природного газа, полученного из газоконденсатных месторождений и содержащего до 10 % тяжелых углеводородов и примесей, указанная температура возрастает до 550°C . При использовании природного газа совместно с кислородом в соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ температура начала восстановления также возрастает до 620°C . Кроме того, предложена расчетная формула для системы $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$, позволяющая прогнозировать образование «чистой» фазы железа при 1500°C на основании химического состава восстановительной газовой смеси.

Ключевые слова: природный газ, восстановление железа, бескоксая металлургия, компьютерное моделирование, химические реакции, температура процесса, критерий восстановления.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-1-84-86

Основной компонент природного газа – метан CH_4 . Концентрация его в газовых месторождениях может достигать 99 % и выше [1]. Поэтому оценочный расчет восстановления железа с участием природного газа можно выполнять, полагая газ полностью состоящим из метана.

Природный газ используется в качестве восстановителя в бескоксой металлургии [2, 3], а также как добавка к дутью в доменной плавке [4]. Представляет интерес установить, как ведет себя этот газ в технологических процессах.

Данный анализ проводили посредством компьютерного моделирования термодинамической системы $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ с фиксированными мольными содержаниями химических элементов $\{n_{\text{Fe}}, n_{\text{O}}, n_{\text{C}}, n_{\text{H}}\}$. Расчеты выполняли на программном комплексе Терра [5] с базой данных, дополнительно обновленной из базы ИВ-ТАНТермо [6] в 2013 г.

Общее балансовое уравнение восстановления железа природным газом из гематита имеет вид:



Вид продуктов реакции зависит от расхода метана m и от температуры процесса. С целью единообразной оценки результаты реакций сравнивали при температуре 1500°C , соответствующей полному завершению твердофазной стадии восстановления. В этом случае

можно использовать следующий ранее установленный критерий восстановления (при $n_{\text{Fe}} = 2$):

$$R = -0,2 - 1,6n_{\text{O}} + 2n_{\text{C}} + 0,45n_{\text{H}}. \quad (2)$$

Если $R = 0:1$, то железосодержащая фаза при 1500°C будет формироваться в виде «чистого» железа. При $R < 0$ дополнительно образуется фаза из «недовосстановленного» железа в форме вюститита FeO , а при $R > 1$ – фаза «перевосстановленного» железа в форме карбида Fe_3C . Таким образом, полное восстановление железа будет происходить при расходах метана, соответствующих значениям коэффициента $m = 1,35 \div 1,60$ в уравнении (1). Далее принимаем $m = 1,5$ (что соответствует значению параметра $R = 0,70$) и определяем химические реакции, происходящие в системе $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}-\text{H} = \{2, 3, 1,5, 6\}$ в диапазоне рабочих температур процесса (см. таблицу).

Преобразование гематита в магнетит по реакции (3.1) неосуществимо при обычной температуре из-за ограничений кинетического характера, поэтому оно произойдет при более высокой температуре (и, возможно, по несколько иной реакции). Преобразование магнетита в железо по реакции (3.3) должно проходить в диапазоне температур $530 - 670^\circ\text{C}$. В целом на восстановление железа из оксидов расходуется только около половины исходного метана. Остальной метан будет реализован при прохождении следующих реакций: раз-

Химические реакции в системе Fe–O–C–H = {2, 3, 1,5, 6}

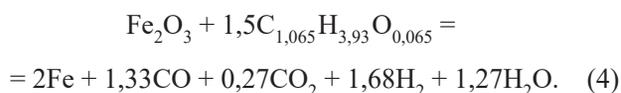
Chemical reactions in the system Fe–O–C–H = {2, 3, 1,5, 6}

Температура, °C	Химическая реакция	Номер реакции
<25	$\frac{1}{6}(6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} + 2\text{H}_2\text{O})$	(3.1)
25 – 200	Неактивный период	
200 – 530	$\frac{7}{12}(\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2)$	(3.2)
530 – 670	$\frac{2}{3}(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4 = 3\text{Fe} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$	(3.3)
580 – 630	$\frac{3}{4}(\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2)$	(3.4)
670 – 900	$\frac{1}{12}(\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 = 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O})$	(3.5)
900 – 1500	$\frac{1}{6}(\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O})$	(3.6)
Итоговое балансовое уравнение процесса		
25 – 1500	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{CH}_4 = 2\text{Fe} + 1,25\text{CO} + 0,25\text{CO}_2 + 1,75\text{H}_2 + 1,25\text{H}_2\text{O}$	(3.7)

ложение метана с образованием «сажистого» углерода по реакции (3.2), паровая газификация этого углерода по реакции (3.4) и дожигание остатка метана по реакции (3.5). Химический процесс завершится реакцией водяного газа (3.6). Эта реакция присутствует практически во всех содержащих углерод и водород системах при температурах выше 900 °C.

Из анализа уравнений реакций следует, что восстановление железа осуществляется путем прямого контакта метана с оксидами железа. Кроме того, оксид углерода CO не выступает в роли реагента-восстановителя, а является лишь отходом реакций (3.4) – (3.7). Также отмечено отсутствие вюстита FeO в качестве промежуточного продукта восстановления, что, в прочем, допускается другими исследователями [4].

Природный газ, извлекаемый из газоконденсатных месторождений, содержит около 10 % тяжелых углеводородов и примесей [1]. Типичный состав такого газа, % (объем.): 89 CH₄; 4 C₂H₆; 1 C₃H₈; 0,5 C₄H₁₀; 1 N₂; 4,5 CO₂, т. е. один моль газа содержит 1,065 моля углерода, 3,93 моля водорода и 0,09 моля кислорода. Восстановление железа этим газом с прежним расходом ($m = 1,5$) будет описываться термодинамической системой Fe–O–C–H = {2, 3,14, 1,6, 5,9}, характеризоваться параметром восстановления $R = 0,63$ и итоговым балансовым уравнением процесса

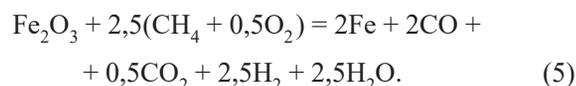


Очевидно, что в этом сорте газа содержание углерода больше, а содержание водорода меньше, чем в метане. В результате производится больше углеродсодержащих продуктов реакций и меньше водородсодержащих, а главная реакция по восстановлению железа из магне-

тита (3.3) будет проходить при более высоких температурах процесса – 550 – 700 °C.

Различная активность водорода и углерода в роли восстановителей отмечалась ранее и при анализе других термодинамических систем. Так, восстановление железа водородом из магнетита в системе Fe–O–H должно происходить в диапазоне 350 – 800 °C, а восстановление его углеродом в системе Fe–O–C по реакции невариантного типа должно начинаться и заканчиваться при 680 °C.

Иногда природный газ вдувают в агрегат совместно с техническим кислородом [3]. Для смеси с соотношением компонентов CH₄:O₂ = 2:1 будут иметь место следующие характеристики процесса: состав Fe–O–C–H = {2, 5,5, 2,5, 10}, параметр восстановления $R = 0,50$ и балансовое уравнение процесса



Восстановление железа из магнетита в этом технологическом варианте будет происходить в диапазоне температур 620 – 800 °C.

Выводы. Метан в составе природного газа может рассматриваться как самостоятельный и независимый восстановитель железа. Тяжелые углеводороды, также содержащиеся в природном газе, несущественно изменяют его восстановительные свойства. Показано, что восстановление железа природным газом осуществляется примерно в тех же температурных областях, что и при восстановлении железа углеродом или водородом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Справочник химика. Т. 6. – Л.: Изд-во «Химия», Ленинградское отделение, 1967. – 1011 с.

2. Sarangi A., Sarangi B. *Alternative routes to iron making*. 2nd ed. – New Delhi: Raj Press, 2016.
3. Direct from MIDREX. 2nd Quarter. 2009. P. 3 – 9.
4. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. *Общая металлургия*. – М.: ИКЦ Академкнига, 2005. – 768 с.
5. Трусов Б.Г. *База данных и программный комплекс TERRA*, редакция 6.3 [Электронный ресурс]. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
6. Gurvich L.V., Iorish V.S. etc. *IVTANTHERMO – a thermodynamic database and software system for the personal computer*. Boca Raton: CRC Press Inc., 1993.

Поступила в редакцию 16 октября 2019 г.
После доработки 16 октября 2019 г.
Принята к публикации 28 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 1, pp. 84–86.

CHEMICAL REACTIONS AT REDUCTION OF IRON FROM OXIDES BY NATURAL GAS

V.I. Berdnikov¹, Yu.A. Gudim²

¹LLC Industrial Company “Technology of Metals”, Chelyabinsk, Russia

²South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The main component of natural gas is methane CH₄, that is, a component consisting of two active reducing agents for iron – carbon and hydrogen. Previously, computer simulations have found that the reduction of iron from magnetite with carbon begins at 680 °C, and its reduction with hydrogen – at 350 °C. In this paper it is shown that the beginning of the reduction of iron with methane should be expected at a temperature of 530 °C. However, this temperature for natural gas, obtained from gas condensate fields and containing up to 10 % of heavy hydrocarbons and impurities, increases to 550 °C. When using natural gas together with oxygen in the ratio CH₄:O₂ = 2:1, temperature of the beginning of reduction also increases to 620 °C. In addition, a calculation formula was proposed for Fe–O–C–H system, which allows predicting the formation of a “pure” phase of iron at 1500 °C based on the chemical composition of the reducing gas mixture.

Keywords: natural gas, iron reduction, coke-free metallurgy, computer modeling, chemical reactions, process temperature, reduction criterion.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-1-84-86

REFERENCES

1. *Spravochnik khimika: T. 6* [Chemist’s handbook: Vol. 6]. Leningrad: Izd-vo Khimiya, 1967, 1011 p. (In Russ.).
2. Sarangi A., Sarangi B. *Alternative routes to iron making*. 2nd ed. New Delhi: Raj Press, 2016.
3. Mauer A. *Direct from MIDREX*. 2nd Quarter, 2009, pp. 3–9
4. Voskoboinikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *Obshchaya metallurgiya* [General metallurgy]. Moscow: IKTs Akademkniga, 2005, 768 p. (In Russ.).
5. Trusov B.G. *Baza dannykh i programmnyi kompleks TERRA 6.3* [Database and program complex TERRA, ed. 6.3]. Electronic resource. Moscow: MGTU im. N.E. Bauman, 2013. (In Russ.).
6. Gurvich L.V., Iorish V.S. etc. *IVTANTHERMO – a thermodynamic database and software system for the personal computer*. Boca Raton: CRC Press Inc., 1993.

Information about the authors:

V.I. Berdnikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher (berdnikov-chel@mail.ru)

Yu.A. Gudim, Dr. Sci. (Eng.), Professor

Received October 16, 2019

Revised October 16, 2019

Accepted October 27, 2019