

УДК 544.32

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА 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. Химический процесс, сопровождающийся восстановлением железа из гематита, моделировался посредством компьютерного программного комплекса Терра (продукт МГТУ им. Н.Э. Баумана). В роли восстановителей принимали углерод, водород и метан. Варьируя расход восстановителей и температуру процесса, определяли равновесные концентрации компонентов системы. Изменение этих концентраций на границах отдельных температурных областей расценивалось как результат прохождения в них соответствующих химических реакций. В то же время было отмечено, что реакции невариантного типа начинаются и заканчиваются при одних и тех же фиксированных температурах. Расчеты показали, что преобразование $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ во всех случаях было термодинамически возможно при температурах, превышающих 65 °С. Следовательно, при рабочих температурах печи оно будет реализовано без осложнений. Вторая стадия восстановления также проходила по единой схеме $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$, минуя участие в ней оксида FeO. Температура начала восстановления железа компонентами C, H₂ и CH₄ составила соответственно 680, 350 и 520 °С. При этом имело место только прямое восстановление железа указанными компонентами. Попытка зафиксировать факт косвенного восстановления, используя в качестве восстановителя оксид углерода, оказалась безуспешной даже при его большом расходе. Оксид углерода разлагался при низких температурах по реакции Белла-Будуара. Поэтому железо восстанавливалось посредством «сажистого» углерода, т. е. также прямым методом. В завершающей стадии углеродотермического процесса в зависимости от состава системы может произойти образование карбида железа при 720 °С с возможным последующим преобразованием его обратно в железо, а также вторичное окисление железа с образованием вюстита. Активное участие в этих реакциях принимает диоксид углерода. На основании результатов расчетов химических процессов при высоких температурах была дана численная оценка восстановительной (или окислительной) эффективности всех элементов и компонентов системы Fe–O–C–H. Это позволило с высокой степенью достоверности прогнозировать фазовый состав продуктов реакций при максимальной температуре процесса (1500 °С).

Ключевые слова: химическая реакция, восстановление железа, гематит, магнетит, оксид углерода, диоксид углерода, фазовая диаграмма, доменная печь.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-842-847

Химические реакции, возникающие при восстановлении железа из железорудного сырья, изучались ранее в основном при исследовании процесса доменной плавки чугуна [1 – 5]. Полученная информация использовалась также при анализе многих аналогичных внедоменных процессов [6, 7] и связанных с ними технологий (металлизация окатышей [8], отжиг порошков железа [9] и др.). Основные выводы, полученные при этом, заключались в следующем:

- восстановление железа осуществляется последовательно по схеме акад. А.А. Байкова: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$, однако при пониженных температурах допускалась схема $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ [1, 2];

- имеет место как прямое углеродотермическое восстановление железа по реакции $FeO + C = Fe + CO$, так и не прямое (косвенное) по реакции $FeO + CO = Fe + CO_2$.

Проверка этих положений в данной работе выполнялась путем компьютерного моделирования с использованием метода, условно именуемого «многокомпонентным термодинамическим анализом» (МТА). В отличие

от традиционного термодинамического анализа, здесь в число основных параметров процесса включались не только температура T и давление газа P , но и суммы атомных масс N_j по каждому j -му химическому элементу системы. Такой подход позволял привлекать к анализу большое, в принципе неограниченное число химических соединений, но получать при этом всегда однозначные решения [10]. Достоверность такого анализа всецело зависела от полноты и достоверности справочной информации базы данных.

Однозначность решений подтверждается, например, при оценке состояния газовой фазы по известному уравнению $PV = NRT$, где R – газовая постоянная, V – объем газа. Очевидно, что уравнение содержит именно три независимых параметра состояния, учитываемые здесь как P , T и N .

Техническая реализация данного метода может быть различной. Раньше успешно применялся «константный» вариант его [11, 12] с использованием базы данных [13]. В этом случае «активные» компоненты

расчетной системы устанавливались в зависимости от текущих значений их констант диссоциации и конденсации. В настоящее время принят «энергетический» вариант, отбор активных компонентов в котором выполняется в ходе поиска максимума энтропии системы [14]. Поэтому в данной работе все расчеты выполнялись с помощью программного комплекса Терра [15]. База данных комплекса прошла текущее обновление в 2013 г. из базы ИВТАНТермо [16].

Методика расчетов включала следующие пункты:

– задавались параметры системы P , T и N_j , при этом параметры P и N_j считались постоянными ($P = 0,1013$ МПа, $N_j = \text{const}$ в соответствии с законом сохранения массы элемента);

– выполнялись расчеты мольного состава компонентов системы n_i при варьировании температуры t в диапазоне 25 – 1500 °С с шагом 50 °С;

– на графиках $n_i = f(t)$ выделялись области с интенсивным ростом или спадом содержания компонентов, при этом каждая такая область представлялась как область протекания соответствующей реакции и правильность идентификации области проверялась балансом мольного расхода реагентов с мольным приходом продуктов реакций в ней;

– сводный баланс по всем температурным областям представлял собой краткую характеристику химического процесса в целом.

Таким образом, главная отличительная особенность метода МТА состояла в том, что химические реакции не «предполагались», а «вычислялись». Другие особенности данного алгоритма:

– параметры N_j не будут постоянными величинами, если имеют место стоки продуктов реакций из агрегата до завершения химического процесса, в этом случае каждая стадия процесса анализируется отдельно [17];

– температурные зависимости компонентов реакций $n_i = f(t)$ внутри своих температурных областей в данной работе не рассматриваются, можно лишь сказать, что все они имеют «сигмоидный» тип, характерный, например, для реакции газификации углерода $C + CO_2 = 2CO$ [1 – 5];

– реакции невариантного типа, в отличие от всех прочих, начинаются и заканчиваются при фиксированных температурах, при этом наиболее простой способ определения вариантности реакции w будет по формуле $w = J - c$ [18], где J – число химических элементов, c – число конденсированных компонентов;

– рассчитанные температуры процесса приводятся в градусах Цельсия, как это принято в технической литературе по доменному производству.

Первоначально была предпринята попытка оценить эффективность применения четырех восстановителей: углерода (кокса), оксида углерода, водорода и метана (основного компонента природного газа). Варьируя расходы восстановителей n_i , определяли расчетным путем, какие железосодержащие фазы образуются при 1500 °С, т. е. при максимальной температуре чугуна перед выпуском из печи (табл. 1). Впрочем, практически те же самые результаты можно получить и для температур 1300 – 1400 °С, так как фазовый состав продуктов реакций в этом температурном диапазоне относительно стабильный.

Из табл. 1 следует, что в углеродотермическом процессе при значениях параметра $n = 2,5 - 3$ образуется фаза «чистого» железа, при $n < 2,5$ дополнительно образуются (или сохраняются) кислородсодержащие фазы, а при $n > 3$ образуются углеродсодержащие фазы. Интересно, что в последнем случае расходные характеристики восстановления железа углеродом и метаном становятся идентичными. По-видимому водород, со-

Таблица 1

Железосодержащие продукты реакций при 1500 °С

Table 1. Iron-containing reaction products at 1500 °C

Номер	Система	Реагенты	Параметр n и параметр $\bar{n} = nI$ (в знаменателях) при образовании железосодержащих фаз					Прочие параметры	
			FeO	FeO + Fe	Fe	Fe + Fe ₃ C	Fe ₃ C	n_0	$I = 2,5/n_0$
1	Fe–O–C	Fe ₂ O ₃ + nC	≤ 0,8	0,9 – 2,4	2,5 – 3,0	3,1 – 3,6	≥ 3,7	2,5	1
2		Fe ₂ O ₃ + nCO	$\frac{\leq 4,1}{\leq 0,8}$	$\frac{4,2 - 12,3}{0,8 - 2,5}$	$\frac{\geq 12,4}{\geq 2,5}$	–	–	12,4	0,2
3	Fe–O–H	Fe ₂ O ₃ + nH_2	$\frac{\leq 1,8}{\leq 0,8}$	$\frac{1,9 - 5,5}{0,9 - 2,5}$	$\frac{\geq 5,6}{\geq 2,5}$	–	–	5,6	0,45
4	Fe–O–C–H	Fe ₂ O ₃ + nCH_4	$\frac{\leq 0,4}{\leq 0,8}$	$\frac{0,5 - 1,2}{0,9 - 2,3}$	$\frac{1,3 - 3,0}{2,5}$	3,1 – 3,6	≥ 3,7	1,3	1,9
5		*Fe ₂ O ₃ + $\bar{n}Re$	≤ 0,8	0,9 – 2,4	2,5 – 3,0	3,1 – 3,6	≥ 3,7	–	–

*Re – восстановитель произвольного типа.

держатся в метане, перестает «работать» при высоких расходах метана.

Эффективности восстановителей при невысоких расходах ($n < 2,5$) чрезвычайно различаются, и поэтому необходима методика для единообразной оценки их. Если значение параметра $n_0 = 2,5$ для углерода поделить на аналогичные значения других восстановителей, то в итоге получим значения нового параметра I , характеризующего восстановительную активность данного восстановителя по сравнению с таковой для углерода (см. табл. 1). Теперь можно утверждать, что восстановительная активность метана примерно вдвое больше активности углерода, а активность водорода вдвое ее меньше. При использовании единого скорректированного показателя $\bar{n} = nI$ значения расходных характеристик для всех восстановителей становятся практически одинаковыми.

Одновременно было отмечено, что активность метана можно представить аддитивной суммой активностей его составляющих: $I_{CH_4} = I_C + 2I_{H_2} = 1 + 2 \cdot 0,45 = 1,9$. Если аналогичным образом установить восстановительные активности и для прочих компонентов и элементов системы, то в итоге получим следующую сводку их численных значений (отрицательные значения параметра I свидетельствуют о соответствующей окислительной способности этих компонентов):

Компоненты, элементы	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	H ₂ O	C	O	H
Параметр I	0,20	-0,60	1,90	0,45	-0,35	1,00	-0,80	0,23

Теперь очевидно, что расход любой смеси восстановителей \bar{n} можно определять в едином углеродном эквиваленте на основании информации о значениях параметра I для соответствующих химических элементов системы. Так, для термодинамической системы Fe–C–O–H с исходным элементным составом $\{2, n_C, n_O, n_H\}$ будет справедливым уравнение

$$\begin{aligned} \bar{n} &= I_C n_C + I_O (n_O - 3) + I_H n_H = \\ &= n_C - 0,8(n_O - 3) + 0,23n_H. \end{aligned} \quad (1)$$

Однако для определения фазового состава продуктов реакций по уравнению (1) все равно требуется обращение к табл. 1. Поэтому более удобным в этом случае будет получение нужного решения при заданных значениях относительных концентраций элементов $x_i = \frac{n_i}{n_C + n_O + n_H}$ с помощью фазовой диаграммы на рис. 1. Средняя погрешность прогнозирования фазового состава системы при 1500 °C как по уравнению (1), так и по фазовой диаграмме, не превышает 5 %.

Другой важный и наиболее дискутируемый вопрос связан с определением химического механизма восстановления железа. В табл. 2 приводятся реакции, рассчитанные для четырех ранее рассмотренных

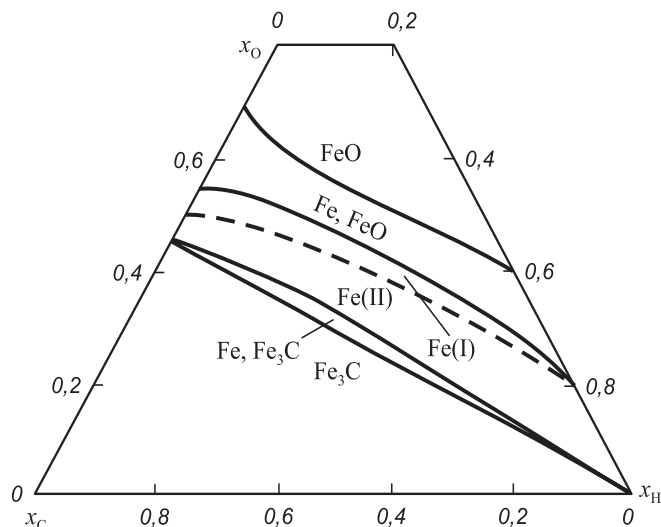


Рис. 1. Фазовая диаграмма железосодержащих продуктов реакций при 1500 °C

Fig. 1. Phase diagram of iron-containing reaction products at 1500 °C

химических процессов с эквивалентными расходами восстановителей $\bar{n} = 2,5 - 3$ моля. Очевидно, что стадия $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ будет легко проходить в реальных процессах, поскольку она термодинамически возможна уже при крайне низких температурах. А следующая стадия восстановления во всех процессах должна идти по схеме $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$, исключая участие в ней оксида FeO (что, впрочем, допускается авторами работы [2]). При этом магнетит взаимодействует с углеродом, водородом и метаном только прямым способом. Температура восстановления углеродом составляет 680 °C (в работе [19] – 682 °C). Экспериментально подтверждено, что температура восстановления по аналогичной реакции $Fe_3O_4 + 2C = 3Fe + 2CO_2$ составляет 650 °C [20]. Расчетные температуры начала восстановления железа водородом и метаном – 350 и 520 °C соответственно.

Методом МТА не удалось зафиксировать факт косвенного восстановления железа оксидом углерода даже при его больших расходах. Из табл. 2 следует, что он полностью разлагается при обычных температурах с образованием «сажистого» углерода по реакции Белла-Будуара (2.4). Восстановление железа производится этим углеродом по реакции (2.5), т. е. тоже прямым методом. Однако общее балансовое уравнение этого химического процесса формально выглядит как обычное уравнение косвенного восстановления железа, что часто приводит к ошибочным выводам о механизме его восстановления из оксидов газowymi восстановительными смесями.

Избыточный углерод, образовавшийся по реакции (2.4), снова обращается в оксид углерода по обратной реакции (2.6), создавая тем самым десять избыточных молей CO. Но если исходное количество CO сократить хотя бы на 1 моль, то восстановление железа углеродом станет неполным. Точно так же при восста-

Химические реакции восстановления железа

Table 2. Chemical reactions of iron reduction

Номер	Химический процесс (при 25 – 1500 °С)	Химические реакции			
		t, °С	Наименование	Номер	w
1	$Fe_2O_3 + 2,5C = 2Fe + 0,5CO_2 + 2CO$	65	$Fe_2O_3 + 1/6C = 2/3Fe_3O_4 + 1/6CO_2$	(2.1)	0
		680	$2/3Fe_3O_4 + 11/6C = 2Fe + 5/6CO_2 + CO$	(2.2)	0
		680 – 800	$0,5C + 0,5CO_2 = CO$	(2.3)	1
2	$Fe_2O_3 + 13CO = 2Fe + 3CO_2 + 10CO$	≤ 25	$13CO = 6,5C + 6,5CO_2$	(2.4)	1
		65	$Fe_2O_3 + 1/6C = 2/3Fe_3O_4 + 1/6CO_2$	(2.5)	0
		300 – 680	$4,5C + 4,5CO_2 = 9CO$	(2.6)	1
		680	$2/3Fe_3O_4 + 8/3C = 2Fe + 8/3CO$	(2.7)	0
3	$Fe_2O_3 + 6H_2 = 2Fe + 3H_2O + 3H_2$	≤ 25	$Fe_2O_3 + 1/3H_2 = 2/3Fe_3O_4 + 1/3H_2O$	(2.8)	1
		350 – 1050	$2/3Fe_3O_4 + 8/3H_2 = 2Fe + 8/3H_2O$	(2.9)	1
4	$Fe_2O_3 + 1,5CH_4 = 2Fe + 0,25CO_2 + 1,25CO + 1,25H_2O + 1,75H_2$	≤ 25	$Fe_2O_3 + 1/6CH_4 = 2/3Fe_3O_4 + 1/6C + 1/3H_2O$	(2.10)	1
		520 – 680	$2/3Fe_3O_4 + 2/3CH_4 = 2Fe + 2/CO_2 + 4/3H_2O$	(2.11)	2

новлении водородом необходимо иметь три избыточных моля H_2 . Эти на первый взгляд «балластные» массы действуют подобно катализаторам процесса – сами непосредственно в восстановительных реакциях не участвуют, но обеспечивают успешное их протекание.

Завершение углеродотермического процесса при температурах 680 – 1500 °С тоже имеет ряд особенностей. В табл. 3 приведен расчет химических реакций, идущих при расходах углерода $\bar{n} = 2 – 3,5$ моля. Здесь так же, как и при низких температурах, периодически

наблюдаются так называемые «неактивные периоды», когда все реакции практически прекращают идти. При температуре выше 1000 °С по реакции (3.2) образуется востит вследствие вторичного окисления диоксидом углерода железа, ранее восстановленного углеродом по реакции (3.1). При расходе $\bar{n} = 3$ моля восстановленное железо обращается в карбид железа по реакции (3.5), но потом снова восстанавливается по реакции (3.6), т. е. в этом случае роль диоксида углерода оказывается положительной. Однако при дальнейшем повышении

Химические реакции углеродотермического восстановления железа

Table 3. Chemical reactions of carbon-thermal iron reduction

Номер	Химический процесс (при 25 – 1500 °С)	Химические реакции (при 680 – 1500 °С)			
		t, °С	Наименование	Номер	w
1	$Fe_2O_3 + 2C = 1,5Fe + 0,5FeO + 0,5CO_2 + 1,5CO$	680	$2/3Fe_3O_4 + 16/9C = 2Fe + 8/9CO_2 + 8/9CO$	(3.1)	0
		680 – 1000	Неактивный период		
		1000 – 1500	$0,5Fe + 0,5CO_2 = 0,5FeO + 0,5CO$	(3.2)	1
2	$Fe_2O_3 + 2,5C = 2Fe + 0,5CO_2 + 2CO$	680	$2/3Fe_3O_4 + 11/6C = 2Fe + 5/6CO_2 + CO$	(3.3)	0
		800 – 1500	Неактивный период		
3	$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$	680	$2/3Fe_3O_4 + 11/6C = 2Fe + 5/6CO_2 + CO$	(3.4)	0
		720	$2Fe + 2/3C = 2/3Fe_3C$	(3.5)	0
		720 – 1150	$2/3Fe_3C + 2/3CO_2 = 2Fe + 4/3CO$	(3.6)	1
		1150 – 1500	Неактивный период		
4	$Fe_2O_3 + 3,5C = 0,5Fe + 0,5Fe_3C + 3CO$	680	$2/3Fe_3O_4 + 11/6C = 2Fe + 5/6CO_2 + CO$	(3.7)	0
		720	$2Fe + 2/3C = 2/3Fe_3C$	(3.8)	0
		720 – 900	$2/3C + 2/3CO_2 = 4/3CO$	(3.9)	1
		900 – 1500	$1/3Fe_3C + 1/6CO_2 = 0,5Fe + 1/3CO$	(3.10)	1

расхода углерода до $\bar{n} = 3,5$ моля свободный диоксид углерода в первую очередь взаимодействует по реакции (3.9) с углеродом, ранее недоиспользованным по реакциям (3.7), (3.8). Поэтому расход его по реакции (3.10) становится недостаточным для полной ликвидации карбида железа.

Результаты анализа углеродотермического процесса восстановления железа обобщены схемой на рис. 2. Здесь так же, как на рис. 1, символами Fe(I) и Fe(II) обозначены соответственно фазы железа, восстановленного однократно (углеродом) и двукратно (углеродом и диоксидом углерода).

Переход к анализу термодинамической системы Fe–O–C–H, дополнительно учитывающей влажность исходных материалов, не вносит принципиальных изменений в приведенную схему восстановления железа, но присутствие в системе водорода вызвало появление новых реакций, а именно реакции паровой газификации углерода, реакции водяного газа, а также реакций образования и последующего разложения метана [21].

Выводы. Разработана методика для определения химических реакций в термодинамических системах с заданным элементным химическим составом.

Определены основные химические реакции, возникающие при восстановлении железа углеродом, оксидом углерода, водородом и метаном. Дана численная оценка эффективности этих восстановителей.

Предложен алгоритм, позволяющий прогнозировать фазовый состав продуктов восстановления при 1500 °С.

Приведена схема, показывающая последовательность восстановления железа в углеродотермическом процессе.

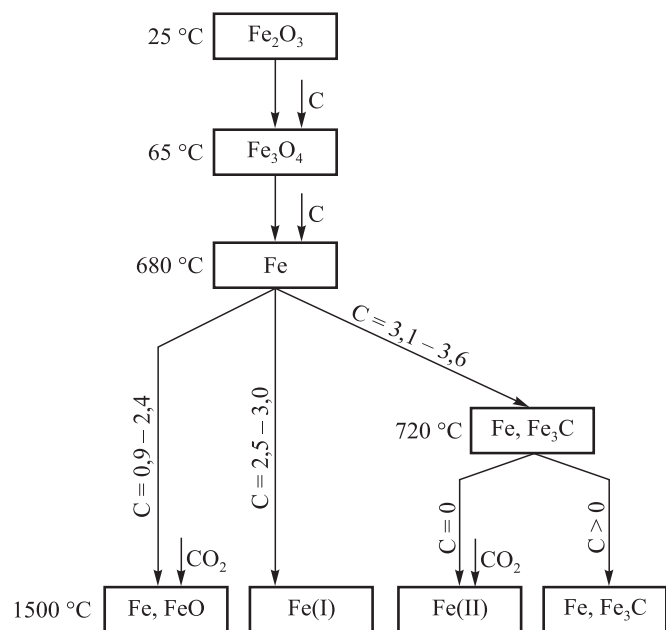


Рис. 2. Схема углеродотермического восстановления железа из гематита

Fig. 2. Scheme of carbon-thermal iron reduction from hematite

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. – М.: ИКЦ Академкнига, 2005. – 768 с.
2. Металлургия чугуна / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев, Ю.С. Юсфин и др. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 774 с.
3. Pawlow M.A. Metallurgie des Roheisens. Band 3. – Berlin: VEB Verlag Technik, 1953. – 576 p.
4. Peacey J.G., Davenport W.G. Blast Furnace. Theory and Practice. – New York: Pergamon, 1979. – 266 p.
5. Sohn H.Y., Sridhar S., Aune R.E. etc. Fundamentals of Metallurgy. – Cambridge: Boca Raton, 2005. – 589 p.
6. Zhou X.L., Du Z.N. The introduction of COREX process development // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 774 – 776. P. 1430 – 1433.
7. Mouer A. etc. The Lion Group & MIDREX Experience: Operational Aspects of Lion’s MIDREX HDRI/HBI Plant // Direct from MIDREX. 2nd Quarter, 2009. P. 3 – 7.
8. Ünal H., Turgut E., Atapek S., Alkan A. Direct reduction of ferrous oxides to form an iron-rich alternative charge material // High Temperature Materials and Processes. 2015. Vol. 34. No. 8. P. 751–756.
9. Jones W.D. Fundamental Principles of Powder Metallurgy. – London: Edward Arnold Ltd, 1960. – 1032 p.
10. Зельдович Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс // Журнал физической химии. 1938. Т. 11. № 5. С. 685 – 687.
11. Brinkley S.R. Calculation of equilibrium composition of systems of many constituents // Journal of Chemical Physics. 1947. Vol. 15. No. 2. P. 107 – 110.
12. Бердников В.И. Машинный расчет химического равновесия в многокомпонентных системах // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 4. С. 120 – 122.
13. Gurvich L.V., Veitz I.V. etc. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th ed. in 5 vols. – New York: Hemisphere Pub. Co., 1989.
14. White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // Journal of Chemical Physics. 1958. Vol. 28. No. 5. P. 751 – 755.
15. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс ТЕРРА, редакция 6.3 (электронный ресурс). – М.: МГТУИМ. Н.Э. Баумана, 2013.
16. Gurvich L.V., Iorish V.S. etc. IVTANTHERMO – a thermodynamic database and software system for the personal computer. – CRC Press Inc., Boca Raton, 1993.
17. Бердников В.И. Применение балансового термодинамического анализа к исследованию механизма восстановления кремния в ферросплавной печи // Сталь. 1991. № 2. С. 42 – 45.
18. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. О применении правила фаз к анализу металлургических процессов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 12. С. 3 – 6.
19. Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И., Чернуха А.С. Анализ фазовых равновесий в системе «оксиды железа – углерод – CO – CO₂» // Вестник ЮУрГУ. Серия Металлургия. 2013. Т. 13. № 1. С. 6 – 13.
20. Третьяков В.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Изд. МГУ: Наука, 2006. – 400 с.
21. Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. 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) // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 1. С. 69 – 79.

Поступила в редакцию 1 июля 2019 г.
После доработки 23 июня 2020 г.
Принята к публикации 16 октября 2020 г.

CHEMICAL REACTIONS DURING IRON REDUCTION FROM OXIDES

V.I. Berdnikov¹, Yu.A. Gudim²

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

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The chemical process, accompanied by iron reduction from hematite, was modeled by computer program complex TERRA (product of MGTU im. N.E. Bauman). Carbon, hydrogen and methane were used as reducing agents. By varying the costs of reducing agents and process temperatures, equilibrium concentrations of the system components were determined. Change in these concentrations at the boundaries of individual temperature regions was regarded as a result of the passage of appropriate chemical reactions in them. At the same time, it was noted that the nonvariant type reactions begin and end at the same fixed temperatures. Calculations have shown that the conversion of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ in all cases was thermodynamically possible at temperatures exceeding 65 °C. Therefore, at operating temperatures of the furnace it will be implemented without complications. The second stage of reduction also took place under a single scheme $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, bypassing the participation of FeO oxide. The temperatures of beginning of iron reduction by components C, H₂ and CH₄ were respectively 680, 350 and 520 °C. In this case, there was only a direct reduction of iron by these components. An attempt to fix the fact of indirect reduction, using carbon monoxide as a reducing agent, was unsuccessful even with a large consumption of it. Carbon monoxide decomposed at low temperatures by the Bell-Boudoir reaction. Therefore, later iron was restored by means of “soot” carbon and that is also a direct method. In the final stage of the carbon thermal process, depending on the system composition, formation of iron carbide at 720 °C can occur with the possible subsequent conversion back to iron, as well as secondary oxidation of iron to form wustite. Carbon dioxide takes an active part in these reactions. Based on the results of calculations of chemical processes at high temperatures, a numerical assessment of the reducing (or oxidative) efficiency of all elements and components of the Fe–O–C–H system was given. This made it possible to predict with a high degree of reliability the phase composition of the reaction products at maximum process temperature (1500 °C).

Keywords: chemical reaction, iron reduction, hematite, magnetite, carbon monoxide, carbon dioxide, phase diagram, blast furnace.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-842-847

REFERENCES

- Voskoboynikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *Obshchaya metallurgiya* [General Metallurgy]. Moscow: IKTs Akademkniga, 2005, 768 p. (In Russ.).
- Vegman E.F., Zherebin B.N., Pokhvisnev A.N., Yusfin Yu.S. etc. *Metallurgiya chuguna* [Metallurgy of Cast Iron]. Moscow: IKTs Akademkniga, 2004, 774 p. (In Russ.).
- Pawlow M.A. *Metallurgie des Roheisens*. Band 3. Berlin: VEB Verlag Technik, 1953, 576 p. (In Germ.).
- Peacey J.G., Davenport W.G. *Blast Furnace. Theory and Practice*. New York: Pergamon, 1979, 266 p.
- Sohn H.Y., Sridhar S., Aune R.E. etc. *Fundamentals of Metallurgy*. Cambridge: Boca Raton, 2005, 589 p.
- Zhou X.L., Du Z.N. The introduction of COREX process development. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 774-776, pp. 1430–1433.
- Mouer A. etc. The Lion Group & MIDREX Experience: Operational Aspects of Lion’s MIDREX HDRI/HBI Plant. *Direct from MIDREX*. 2nd Quarter, 2009, pp. 3–7.
- Ünal H., Turgut E., Atapek S., Alkan A. Direct reduction of ferrous oxides to form an iron-rich alternative charge material. *High Temperature Materials and Processes*. 2015, vol. 34, no. 8, pp. 751–756.
- Jones W.D. *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*. London: Edward Arnold Ltd, 1960, 1032 p.
- Zel’dovich Ya.B. Proof of uniqueness of the solution of action mass law equations. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1938, vol. 11, no. 5, pp. 685–687. (In Russ.).
- Brinkley S.R. Calculation of equilibrium composition of systems of many constituents. *Journal of Chemical Physics*. 1947, vol. 15, no. 2, pp. 107–110.
- Berdnikov V.I. Computer calculation of chemical equilibrium in multicomponent systems. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1984, no. 4, pp. 120–122. (In Russ.).
- Gurvich L.V., Veitz I.V. etc. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*. In 5 vols. New York: Hemisphere Pub. Co., 1989.
- White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures. *Journal of Chemical Physics*. 1958, vol. 28, no. 5, pp. 751–755.
- Trusov B.G. *Baza dannykh i programnyi kompleks Terra, redaktsiya 6.3 (elektronnyi resurs)* [Database and Program Complex TERRA, edition 6.3, (information service)]. Moscow: MGTU im. N.E. Bauman, 2013. (In Russ.).
- Gurvich L.V., Iorish V.S. etc. *IVTANTHERMO – a thermodynamic database and software system for the personal computer*. CRC Press Inc., Boca Raton, 1993.
- Berdnikov V.I. Adaptation of the balance thermodynamic analysis to the mechanism of silicon reduction in a ferroalloy furnace. *Stal’*. 1991, no. 2, pp. 42–45. (In Russ.).
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. On Gibbs phase rule application to metallurgical process analysis. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 12, pp. 3–6. (In Russ.).
- Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I., Chernukha A.S. Analysis of phase equilibria in the system “iron oxides – carbon – CO – CO₂”. *Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 6–13. (In Russ.).
- Tret’yakov V.D., Putlyayev V.I. *Vvedenie v khimiyu tverdogfaznykh materialov* [Introduction to Chemistry of Solid-Phase Materials]. Moscow: Izd. MGU: Nauka, 2006, 400 p. (In Russ.).
- Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Redox properties of the gas phase (On the article of Strokina I.V., Yakushevich N.F. Changes in redox properties of gaseous phase of C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 6, pp. 3–5). *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 1, pp. 69–79. (In Russ.).

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 July 1, 2019

Revised June 23, 2020

Accepted October 16, 2020