



УДК 544.32  
DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-75-77



## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОКСИДОВ ВОДОРОДОМ

*В. И. Бердников<sup>1</sup>, Ю. А. Гудим<sup>2</sup>*

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

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

**Аннотация.** Водород используется в основном при восстановительном отжиге порошка железа, получаемого методом распыления жидкого металла водой. Химические аспекты этого процесса моделировали посредством программного комплекса Терра 6.3. В частности, анализировали термодинамическую систему Fe–O–H в широком диапазоне температур и расходов водорода. Из проведенного анализа следовало, что основными примесными соединениями распыленного порошка будут не гидраты железа, а оксид Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако он не может существовать в атмосфере водорода и преобразуется в оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при низкой температуре. Поэтому основной реакцией по восстановлению железа будет реакция Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub> = 3Fe + 4H<sub>2</sub>O, завершающаяся при 910 °С. Показано, что эту температуру можно значительно снизить при столь же значительном повышении расхода водорода. Учет этого фактора может быть полезен при отработке режима отжига порошка.

**Ключевые слова:** порошок железа, распыление порошка, водород, химическая реакция, оксиды железа, термодинамическая система, моделирование процесса

**Для цитирования:** Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа из оксидов водородом // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 75–77. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-75-77>

## CHEMICAL REACTIONS DURING IRON REDUCTION FROM OXIDES WITH HYDROGEN

*V. I. Berdnikov<sup>1</sup>, Yu. A. Gudim<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> LLC Industrial Company "Technology of Metals" (63, Kosareva str., Chelyabinsk 454018, Russian Federation)

<sup>2</sup> South Ural State University (76, Lenina ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)

**Abstract.** Hydrogen is mainly used in the reduction annealing of iron powder obtained by spraying liquid metal by water. The chemical aspects of this process were modeled using the TERRA 6.3 software package. In particular, the Fe–O–H thermodynamic system has been analyzed in a wide range of temperatures and hydrogen consumption. The analysis has shown that the main impurity compounds of the sprayed powder will not be iron hydrates, but Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide. But it cannot exist in the atmosphere of hydrogen and is converted to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide at a low temperature. Therefore, the main reaction for iron reduction will be Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub> = 3Fe + 4H<sub>2</sub>O, which ends at 910 °C. It is shown that this reaction temperature can be significantly reduced with an equally significant increase in hydrogen consumption. Taking this factor into account can be useful when working out the powder annealing mode.

**Keywords:** iron powder, powder spraying, hydrogen, chemical reaction, iron oxides, thermodynamic system, process modeling

**For citation:** Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions during iron reduction from oxides with hydrogen. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 75–77. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-75-77>

Водород является активным восстановителем железа из оксидов. Однако для получения железа путем прямого восстановления его из гематита обычно используется более дешевый газообразный восстановитель – природный газ. Поэтому основное применение водород находит при восстановительном отжиге порошка железа с целью получения высококачественной железосодержащей продукции [1]. Наиболее распространенный вариант такой технологии состоит в следующем:

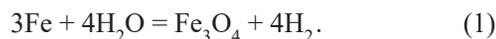
– распыление струи жидкого железа (стали) высоконапорной струей воды с последующим охлаждением порошка железа также в воде;

– отжиг обезвоженного порошка железа в среде водорода.

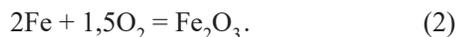
Основные моменты химического процесса при прохождении указанных операций моделировали посредством программного комплекса Терра 6.3 [2]. При этом анализировали термодинамическую систему Fe–O–H

при заданном ее составе, температуре и постоянном атмосферном давлении.

В результате установлено, что капли железа, распыленного водой в химически инертной среде (азот, аргон), окисляются с образованием магнетита по реакции



Однако при распылении водой в воздушной среде железо окисляется непосредственно кислородом воздуха до гематита по реакции

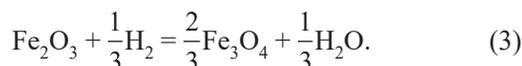


Следует отметить, что типичная атмосферная коррозия железа во влажной среде происходит по иному химическому механизму, сопровождающемуся образованием гидратов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [3].

Таким образом, на восстановительный отжиг водородом будет поступать железный порошок, содержащий на поверхностях гранул пленки из оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Общее содержание кислорода в распыленном железе обычно составляет 0,5 – 1,0 %, а после отжига в водороде снижается до 0,1 % и ниже. Максимальная температура отжига во избежание спекания порошка не должна превышать 1200 °С.

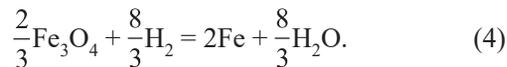
Результаты анализа химического процесса отжига порошка в широком диапазоне расходов водорода обобщены в таблице.

Прежде всего, установлено, что гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  крайне нестабилен в среде водорода и уже при обычной температуре разлагается по реакции

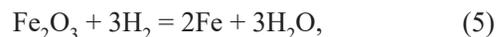


Однако реально эта реакция будет проходить в начальной стадии отжига порошка по мере создания необходимых кинетических условий.

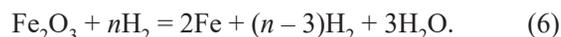
Также подтверждается факт нестабильности вюстит-та  $\text{FeO}$  при низких температурах процесса [4]. В данном случае вюстит появляется лишь при температуре выше 910 °С и при низком расходе водорода. Таким образом, восстановление железа здесь происходит напрямую из магнетита по реакции



Исходя из этого, можно полагать, что химический процесс отжига порошка в целом происходит согласно балансовому уравнению



являющемуся суммой уравнений (3) и (4). Это уравнение при произвольных расходах водорода  $n$  принимает вид:



Очевидно, что «балластная» составляющая водорода в количестве  $(n - 3)$  моля непосредственно в восстановлении железа не участвует, но, как это следует из приведенных данных, а также из данных работы [5], активно способствует снижению температуры восстановления железа.

Этот эффект может быть численно охарактеризован зависимостью

$$\xi = \frac{1}{1 + \frac{4}{n^3} \exp(E)}; E = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}, \quad (7)$$

где  $\xi$ ,  $\Delta_r G^\circ$  – координата [6] и энергия Гиббса реакции (4) соответственно;  $T$ ,  $R$  – температура и универсальная газовая постоянная соответственно.

### Характеристика химического процесса в системе Fe–O–H

#### Characteristics of the chemical process in Fe–O–H system

Реагенты, моли		Температуры формирования железосодержащих фаз, °С				Продукты реакций (при 1200 °С), моли			
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$	$\text{FeO} + \text{Fe}$	$\text{Fe}$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
1	3	<420	420 – 910	>910	–	1,4	0,6	1,4	1,6
	6	<330	330 – 910	910 – 1000	>1000	–	2	3	3
	7,5	<310	310 – 810	–	>810	–		4,5	
	10	<290	290 – 660	–	>660	–		7	
	50	<190	190 – 340	–	>340	–		47	
	500	<70	70 – 170	–	>170	–		497	
	5000	<30	30 – 70	–	>70	–		4997	

Для удобства выполнения расчетов численную величину приведенной энергии Гиббса  $E(T)$  целесообразно аппроксимировать полиномом  $E'(t)$ , аргументом которого будет температура  $t$ , заданная в градусах Цельсия:

$$E'(t) = 24,94 - 7,537x + 0,810x^2 - 0,0302x^3;$$

$$x = \frac{t}{100}. \quad (8)$$

С помощью параметра  $\xi$  можно отслеживать полностью прохождения реакции (4) в различных рабочих диапазонах расхода водорода:

$n$	6	7,5	10	50	500
$t, ^\circ\text{C}$	330–910	310–810	290–660	190–340	70–170
$\xi(t)$	0,02–0,97	0,02–0,98	0,03–0,98	0,05–0,95	0,05–0,95

Минимальный расход водорода, необходимый для отжига с полнотой  $\xi$  при температуре отжига  $t$ , определится согласно уравнениям (6) и (7) как

$$n_{\min} = \sqrt[3]{4 \left( \frac{\xi}{1-\xi} \right) \exp[E'(t)]}. \quad (9)$$

После осушки отработанного газа будет оставаться  $\left( \frac{n-3}{n} \right) \cdot 100\%$  водорода, годного для повторного использования.

Процесс восстановления железа по реакциям (3), (4) не зависит от величины давления газа, поскольку общее число молей газовых компонентов  $n$  не изменяется по ходу реакций [6].

## Выводы

Магнетит в атмосфере водорода показал себя более стойким оксидом в сравнение с вюститом и гематитом. Однако и он в весьма большом объеме водорода также фактически прекращает существование. Единственно стабильной фазой здесь будет только фаза, состоящая из «чистого» железа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## REFERENCES

1. Гиршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные технологии в порошковой металлургии. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2010. 385 с.
2. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс TERRA, редакция 6.3 (электронный ресурс). М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
3. The Rusting Process (information service). URL: <http://www.docbrown.info/page03/Reactivitya.htm>
4. Spreitzer D., Schenk J. Reduction of iron oxides with hydrogen – A Review // *Steel Research Int.* 2019. Vol. 90. No. 10. Article 1900108. <https://doi.org/10.1002/srin.201900108>
5. Zieliński J., Zglinicka I., Znak L., Kaszukur Z. Reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with hydrogen // *Applied Catalysis A: General.* 2010. Vol. 381. No. 1–2. P. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>
6. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции в процессах газификации углерода // *Известия вузов. Черная металлургия.* 2019. Т. 62. № 9. С. 705–712. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-705-712>
1. Girshov V.L., Kotov S.A., Cemenko V.N. *Modern Technologies in Powder Metallurgy.* St. Petersburg: Izd-vo Politekhn. Un-ta, 2010, 385 p. (In Russ.)
2. Trusov B.G. *Database and Program Complex TERRA, edition 6.3* (information service). Moscow: Bauman St. Tech. Univ., 2013. (In Russ.)
3. *The Rusting Process* (information service). Available at URL: <http://www.docbrown.info/page03/Reactivitya.htm>
4. Spreitzer D., Schenk J. Reduction of iron oxides with hydrogen. *Steel Research Int.* 2019, vol. 90, no. 10, article 1900108. <https://doi.org/10.1002/srin.201900108>
5. Zieliński J., Zglinicka I., Znak L., Kaszukur Z. Reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with hydrogen. *Applied Catalysis A: General.* 2010, vol. 381, no. 1–2, pp. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>
6. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions in processes of carbon gasification. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2019, vol. 62, no. 9, pp. 705–712. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-705-712>

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Виктор Иванович Бердников**, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник, ООО Промышленная компания «Технология металлов»  
**E-mail:** [berdnikov-chel@mail.ru](mailto:berdnikov-chel@mail.ru)

**Viktor I. Berdnikov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Senior Researcher, LLC Industrial Company "Technology of Metals"  
**E-mail:** [berdnikov-chel@mail.ru](mailto:berdnikov-chel@mail.ru)

**Юрий Александрович Гудим**, д.т.н., профессор, Южно-Уральский государственный университет

**Yurii A. Gudim**, Dr. Sci. (Eng.), Prof., South Ural State University

Поступила в редакцию 28.02.2020  
 После доработки 29.02.2020  
 Принята к публикации 25.12.2020

Received 28.02. 2020  
 Revised 29.02. 2020  
 Accepted 25.02. 2020