

УДК 669.1 (075.8)

**Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов,  
О.И. Качурина, С.В. Дигонский**

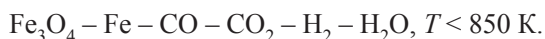
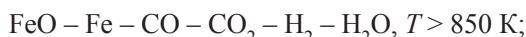
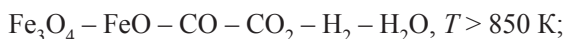
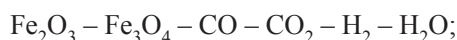
Южно-Уральский государственный университет

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

Процессы восстановления оксидов металлов газообразными и твердыми восстановителями лежат в основе всех металлургических технологий. Актуальность проблемы требует новых исследований, а порой и корректировки известных результатов теоретических и прикладных работ.

Термодинамический анализ процессов восстановления оксидов железа в бинарных газовых фазах  $H_2 - H_2O$  и  $CO - CO_2$  выполнен давно [1]. С весьма высокой точностью определены параметры равновесных состояний для отдельных реакций восстановления оксидов. Однако практически все восстановительные процессы реализуются с участием сложных газовых смесей [2] и многокомпонентных конденсированных фаз. Термодинамический анализ таких систем осложняется протеканием в них десятков химических реакций. Сводку параметров таких равновесий можно представить в виде громоздких таблиц, а графическая интерпретация в литературе отсутствует, хотя в некоторых случаях возможна в виде пространственных диаграмм и их изотермических сечений.

В настоящей работе предлагается системный подход к физико-химической интерпретации равновесных параметров восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа, получающихся при анализе равновесий в системах:

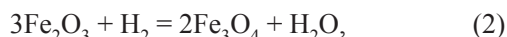


Для таких моновариантных (при заданных  $P$  и  $T$ ) систем в состоянии равновесия возможно бесконечное множество составов равновесной газовой фазы, ограниченных в зависимости от температуры разными интервалами, но при строго определенных для заданной температуры отношениях  $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$  и  $\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}$ .

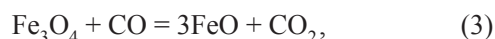
На рис. 1 представлена хорошо известная информация по фазовым равновесиям систем  $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - CO - CO_2$ ;  $Fe_3O_4 - FeO - CO - CO_2$ ;  $FeO - Fe - CO - CO_2$ ;  $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - H_2 - H_2O$ ;  $Fe_3O_4 - FeO - H_2 - H_2O$ ;  $FeO - Fe - CO - CO_2$ ;  $FeO - Fe - H_2 - H_2O$ . Это трехкомпонентные трехфазные невариантные (при постоянных  $P$  и  $T$ ) системы, равновесные параметры которых получаются расчетами равновесия одной из следующих реакций:



$$\Delta_r G_r^\circ (1) = -79\,994 - 34,325T \ln T + 226,305T, \text{ Дж};$$



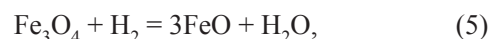
$$\Delta_r G_r^\circ (2) = -43\,594 - 34,325T \ln T + 192,82T, \text{ Дж};$$



$$\Delta_r G_r^\circ (3) = -10\,034 - 38,635T \ln T + 271,78T, \text{ Дж};$$



$$\Delta_r G_r^\circ (4) = -18\,844 - 9,66T \ln T + 86,695T, \text{ Дж};$$



$$\Delta_r G_r^\circ (5) = 26\,546 - 38,635T \ln T + 238,315T, \text{ Дж};$$



$$\Delta_r G_r^\circ (6) = 17\,736 - 9,66T \ln T + 53,23T, \text{ Дж};$$

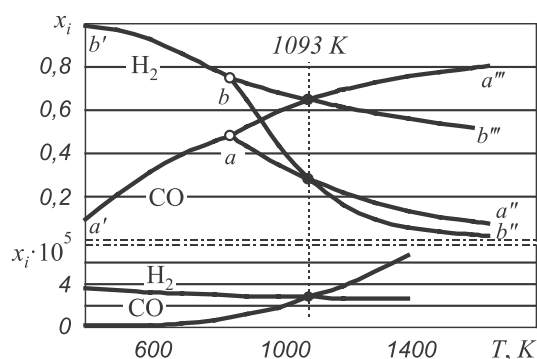


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий при восстановлении оксидов железа газами  $CO$  и  $H_2$ , построенная методом наложения:  $a, b$  – точки четырехфазных равновесий (850 K);  $\bullet$  – точки пересечения кривых (1093 K); штрих-пунктирные линии – смена масштаба для концентраций  $CO$  и  $H_2$



$$\Delta_r G_T^\circ (7) = -21\,785 + 25T, \text{ Дж}, T < 1185 \text{ К};$$



$$\Delta_r G_T^\circ (8) = -21\,484 + 24,75T, \text{ Дж}, T = 1185 - 1650 \text{ К};$$



$$\Delta_r G_T^\circ (9) = 14\,799 - 8,465T, \text{ Дж}, T < 1185 \text{ К};$$



$$\Delta_r G_T^\circ (10) = 15\,096 - 8,715T, \text{ Дж}, T = 1185 - 1650 \text{ К}.$$

Представление параметров восстановления оксидов железа водородом и монооксидом углерода на одном графике (рис. 1) является общепринятой практикой в учебниках [3 – 5] и даже научных монографиях [1]. Параметры линий  $aa'$ ,  $aa''$  и  $aa'''$ , характеризующие равновесия в системах Оксиды – CO – CO<sub>2</sub>, получены расчетами в приближении невысоких давлений ( $P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ ), строгой стехиометричности конденсированных фаз и заторможенности реакции конверсии  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ .

На основании такого графика делаются выводы о восстановительных способностях газов CO и H<sub>2</sub>: при температурах ниже 1093 К «лучшим» восстановителем предлагается считать монооксид углерода, а при температурах выше 1093 К – водород. На самом деле такое сравнение следует проводить на основании результатов расчетов равновесия систем Оксиды железа – Водяной газ. Параметры

равновесия таких систем следует представлять объемной трехмерной диаграммой (рис. 2), из которой видно, что «точки пересечения» линий восстановительных способностей H<sub>2</sub> и CO являются виртуальными.

Для определения параметров равновесий оксидов железа с водяным газом необходимо совместно обсчитывать равновесие двух или трех реакций. Например, параметры трехфазной системы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – FeO – CO – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O определяются расчетом условий равновесия любых двух независимых реакций из трех – реакции (3), реакции (5) и реакции водяного газа:



$$\Delta_r G_T^\circ (11) = 36\,580 - 33,465T, \text{ Дж}.$$

Для четырехфазной системы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – FeO – Fe<sub>α</sub> – CO – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O следует совместно обсчитывать равновесие трех реакций: например, реакций (3), (9) и (11). В последнем случае для определения параметров равновесия необходимо решить систему четырех уравнений ( $T = 850 \text{ К}$ ):

$$\begin{cases} K_{(3)} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} = 1,078; \\ K_{(9)} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = 0,341; \\ K_{(11)} = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} = 0,316; \\ x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} = 1. \end{cases} \quad (12)$$

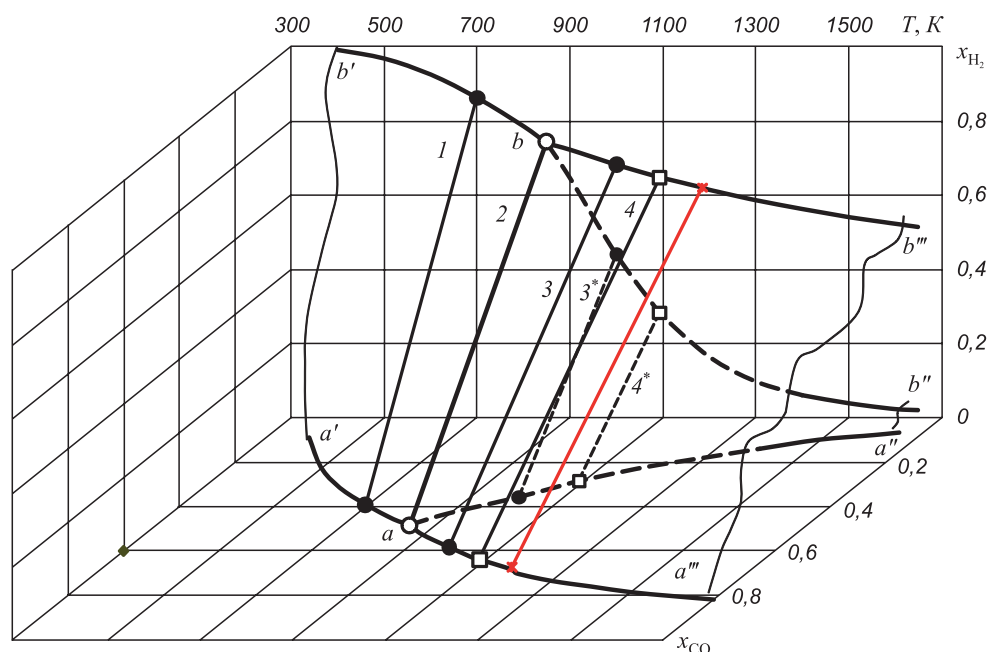


Рис. 2. Реальная диаграмма фазовых равновесий при восстановлении оксидов железа в водяном газе: поверхности:  $a'abb'$  – (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sub>α</sub> – CO – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O);  $aa''b''b''$  – (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + FeO – CO – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O);  $aa'''b'''b'''$  – (FeO + Fe<sub>α</sub>, Fe<sub>γ</sub> – CO – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O); изотермы 1 – 700 К; 2 – 850 К; 3 и 3\* – 1000 К; 4 и 4\* – 1093 К

При решении системы уравнений (12) с четырьмя неизвестными есть такая особенность – существует множество составов газовой фазы, удовлетворяющих величинам констант равновесия. Поэтому решать следует для какого-либо частного случая. Например, задавшись отношением  $\frac{x_{H_2}}{x_{CO}} = 0,7457/0,4810 = 1,5503 = b$  (цифры соответствуют координатам точек *a* и *b* на рис. 1), получим такие параметры равновесного водяного газа:

$$x_{CO} = \frac{1}{b(K_{(9)} + 1) + (K_{(3)} + 1)},$$

$$x_{CO_2} = K_{(3)}x_{CO}, \quad x_{H_2} = bx_{CO}, \quad x_{H_2O} = K_{(9)}x_{H_2},$$

$$x_{CO} = 0,2406; \quad x_{CO_2} = 0,2594; \quad x_{H_2} = 0,3730; \quad x_{H_2O} = 0,1270.$$

Задавшись другим отношением  $\frac{x_{H_2}}{x_{CO}}$ , получим дру-

гие концентрации компонентов равновесного водяного газа, удовлетворяющие константам равновесия  $K_{(3)}$ ,  $K_{(9)}$  и  $K_{(11)}$ . Результаты подобных расчетов представлены на рис. 2 и 3.

На пространственной диаграмме (рис. 2) следует выделить две перпендикулярные плоскости  $T - x_{H_2}$  и  $T - x_{CO}$ , на которых изображены хорошо известные линии, определяющие составы бинарных газовых смесей в системах:

- линии *a'a*, *aa''* и *aa'''* характеризуют системы  $Fe_3O_4 - Fe_\alpha - CO - CO_2$ ,  $Fe_3O_4 - FeO - CO - CO_2$  и  $FeO - Fe_\alpha(Fe_\gamma) - CO - CO_2$ ;
- линии *b'b*, *bb''* и *bb'''* характеризуют системы  $Fe_3O_4 - Fe_\alpha - H_2 - H_2O$ ,  $Fe_3O_4 - FeO - H_2 - H_2O$  и  $FeO - Fe_\alpha(Fe_\gamma) - H_2 - H_2O$ .

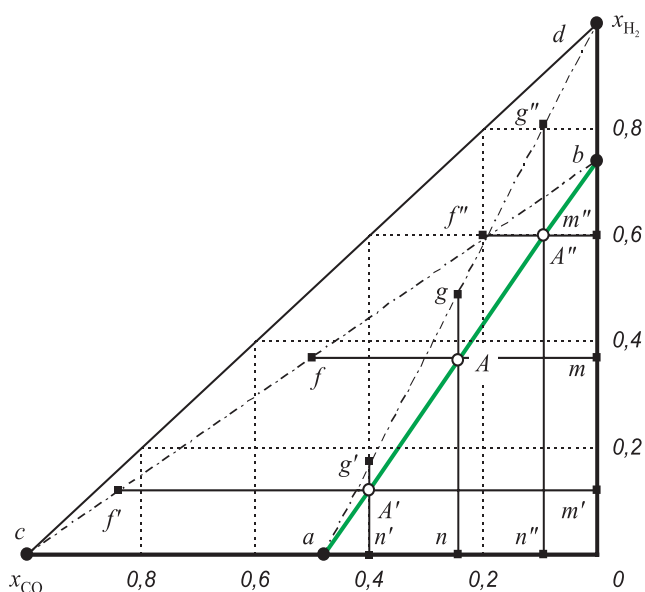
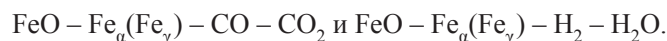
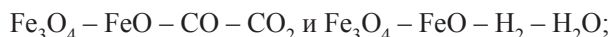
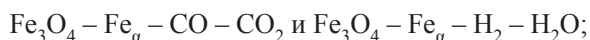


Рис. 3. Демонстрация графического метода определения по изотерме *ab* (850 К) возможных концентраций компонентов водяного газа в равновесной системе  $Fe_3O_4 - FeO - Fe_\alpha - CO - CO_2 - H_2 - H_2O$

Как видно, кривые не пересекаются, поэтому температуру 1093 К (рис. 1) как рубежную, позволяющую сравнивать восстановительные способности водорода и монооксида углерода, следует правильно интерпретировать. Возможные составы равновесного с оксидами железа водяного газа определяются координатами множества точек на поверхностях:

- поверхности *b'bad'* для системы  $Fe_3O_4 - Fe_\alpha - CO - CO_2 - H_2 - H_2O$ ;
- поверхности *bb''a''a* для системы  $Fe_3O_4 - FeO - CO - CO_2 - H_2 - H_2O$ ;
- поверхности *bb'''a'''a* для системы  $FeO - Fe_\alpha(Fe_\gamma) - CO - CO_2 - H_2 - H_2O$ .

Образующие этих поверхностей представляют собой изотермические прямые линии, соединяющие точки, координаты которых определяют равновесные концентрации газов  $CO$  и  $H_2$  для систем



Координаты множества точек изотерм определяют возможные равновесные концентрации  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Например, изотерма *ab* (850 К) получается при пересечении трех поверхностей, а ее точки определяют возможные составы водяного газа, равновесного с тремя твердыми фазами ( $Fe_3O_4 - FeO - Fe_\alpha$ ). На рис. 3 эта изотерма представлена в координатах  $x_{CO} - x_{H_2}$ . Точка *a* определяет состав газовой фазы в равновесной системе  $Fe_3O_4 - FeO - Fe_\alpha - CO - CO_2$  (850 К,  $x_{CO}^* = 0,481$ ,  $x_{CO_2}^* = 0,519$ ; рис. 1), точка *b* – состав газа в равновесной системе  $Fe_3O_4 - FeO - Fe_\alpha - H_2 - H_2O$  (850 К,  $x_{H_2}^* = 0,746$ ,  $x_{H_2O}^* = 0,254$ ; рис. 1). Точка *A* определяет состав равновесного водяного газа ( $x_{CO} = 0,2406$  и  $x_{H_2} = 0,3730$ ), полученный в выше приведенном примере расчета. Для доказательства того, что любая точка на прямой *ab* определяет состав равновесной газовой фазы в системе  $Fe_3O_4 - FeO - Fe_\alpha - CO - CO_2 - H_2 - H_2O$ , и для определения возможного состава газовой фазы необходимо на рис. 3 провести две вспомогательные линии *ad* и *bc*, одна из которых определяет сумму концентраций ( $x_{H_2} + x_{H_2O}$ ), другая – ( $x_{CO} + x_{CO_2}$ ). Если провести через точку *A* две линии *fm* и *gn*, то не сложно показать:

- длина отрезка *gn* равна  $x_{H_2O} + x_{H_2} = 0,5$ , т.е.  $x_{H_2O} = 0,127$ ;
- длина отрезка *fm* равна  $x_{CO_2} + x_{CO} = 0,5$ , т.е.  $x_{CO_2} = 0,2594$ .

Аналогичные построения можно выполнить для любой другой точки (например, точек *A'* и *A''*), и координаты этих точек будут удовлетворять соотношениям в системе уравнений (12). Сказанное для изотермы *ab* справедливо для любой изотермы на рис. 2. Следует отметить такое обстоятельство: наряду с графическим ме-

тодом определения состав равновесного водяного газа можно рассчитывать аналитически по соотношениям, получающимся из уравнений прямых линий  $ab$ ,  $ad$  и  $bc$ :

$$x_{CO} = x_{CO}^* - \frac{x_{CO}^*}{x_{H_2}^*} x_{H_2}, \quad x_{H_2} = x_{H_2}^* - \frac{x_{H_2}^*}{x_{CO}^*} x_{CO},$$

$$x_{H_2} + x_{H_2O} = 1 - \frac{1}{x_{CO}^*} x_{CO}, \quad x_{CO} + x_{CO_2} = 1 - \frac{1}{x_{H_2}^*} x_{H_2}. \quad (13)$$

В этих соотношениях  $x_{H_2}^*$  – равновесная концентрация водорода в системе Оксиды железа –  $H_2$  –  $H_2O$  (рис. 1);  $x_{CO}^*$  – равновесная концентрация монооксида углерода в системе Оксиды железа –  $CO$  –  $CO_2$  (рис. 1). Следовательно, определять параметры равновесия в сложных системах Оксиды железа – Водяной газ достаточно просто на основании информации о равновесиях в простых системах.

Таким образом, в рамках сделанных упрощающих допущений, в атмосфере водяного газа и  $CO$ , и  $H_2$  участвуют в восстановлении оксидов  $Fe_3O_4$  и  $FeO$  (рис. 2) при любых температурах. При этом концентрации  $x_{CO}$  и  $x_{H_2}$  изменяются в широком интервале от нуля до максимальных значений ( $x_{CO}^*$ ) и ( $x_{H_2}^*$ ), равных равновесным концентрациям в системах Оксиды –  $CO$  –  $CO_2$  и Оксиды –  $H_2$  –  $H_2O$ .

УДК 669.046:536.45:533.9

**И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева**

Сибирский государственный индустриальный университет

## МОДЕЛЬНО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ

### Общие вопросы моделирования взаимодействия плазменного и сырьевого потоков

Сопоставление различных технологий получения порошков тугоплавких соединений свидетельствует о том, что для достижения наноуровня в первую очередь востребованы технологии, основанные на применении высококонцентрированных энергетических потоков для газификации сырья и формирования целевого продукта при объемной конденсации из газовой фазы. Среди подобных технологий плазменный способ отличается сравнительной простотой реализации и является наиболее изученным и конкурентоспособным. Процессы плазменного синтеза условно можно подразделить на три стадии:

1) эволюция исходного сырья, включающая его движение в потоке газа-теплоносителя, нагрев и фазовые переходы;

**Выводы.** Параметры фазовых равновесий при восстановлении оксидов железа водородом и монооксидом углерода, совместно присутствующими в газовой фазе, необходимо представлять пространственной диаграммой, приведенной на рис. 2. При восстановлении оксидов железа смесью, содержащей  $CO$  и  $H_2$ , оба газа принимают участие в восстановлении в соответствии с величинами констант равновесий реакций восстановления и реакции водяного газа.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. Реакции между газообразными и твердыми фазами. – 2-е изд., испр. и доп. – Свердловск: ГНТИ, Свердловское отд., 1962. – 673 с.
2. Бондаренко Б.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 286 с.
3. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа: учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
4. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов: учебн. пос. для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
5. Теория металлургических процессов: учебн. пос. для вузов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.

© 2012 г. Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов,  
Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурин, С.В. Дигонский  
Поступила 29 августа 2011 г.

- 2) химические реакции, т.е. сам синтез;
- 3) формирование дисперсного продукта (конденсация, коалесценция, кристаллизация, коагуляция).

На завершенность первой стадии, являющейся в случае использования дисперсного сырья лимитирующей и определяющей в связи с этим количественный выход целевого продукта, существенные ограничения накладывают высокие скорости движения реагирующих сред, составляющие 30 – 60 м/с в каналах трехструйных прямоточных реакторов в зависимости от рабочих параметров плазмотронов и тем самым способствующие сокращению времени ( $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  с) пребывания сырья при температурах перехода его в паровую фазу. В связи с этим из всех факторов (теплофизических и термодинамических свойств плазмы и сырья, соотношения массовых расходов плазмообразующего газа и сырья, начальной температуры плазмы, конструктивных особенностей реактора, удель-