

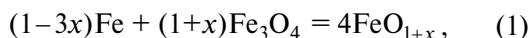
УДК 669.2

А.И. Демидов, И.А. Маркелов

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНЕТИТА И ВЮСТИТА С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ВЮСТИТА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

В предыдущей работе [1] мы опубликовали результаты расчетов равновесной молярной доли монооксида углерода в газовой фазе для реакций восстановления магнетита и вюстита монооксидом углерода по термодинамическим данным справочников [2, 3], в которых приводятся значения функции  $G$  для вюстита состава  $Fe_{0,947}O$ . Использование функции  $G$  для вюстита состава  $Fe_{0,947}O$  в расчетах приводит к значительному расхождению расчетных значений и экспериментальных данных для реакции восстановления магнетита монооксидом углерода при увеличении температуры. Это показывает, что необходимо учитывать изменение состава вюстита и функцию  $G$  для вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом при изменении температуры. Поэтому нами были проведены расчеты значений функции  $G$  для вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом или с железом, с учетом изменения состава вюстита при изменении температуры и равновесной молярной доли монооксида углерода в газовой фазе в процессе взаимодействия магнетита и вюстита с монооксидом углерода.

Вюстит (нестехиометрический оксид железа) образуется при 843 К по эвтектидной реакции [4]

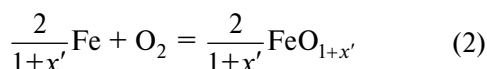


где  $x$  — избыток атомов кислорода на каждый атом железа в вюстите.

С увеличением температуры область гомогенности для вюстита расширяется [5].

Состав вюстита, находящегося в равновесии с железом, отвечает формуле  $FeO_{1+x'}$ , где  $x'$  — избыток атомов кислорода на каждый атом железа.

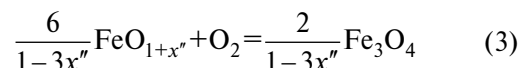
Для расчета изменений стандартной энергии Гиббса реакции



использовали данные о давлении кислорода при равновесии вюстита с железом [6, 7] и значения функций  $G(Fe)$ ,  $G(O_2)$  [2, 3]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Состав вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом, отвечает формуле  $FeO_{1+x''}$ , где  $x''$  — избыток атомов кислорода на каждый атом железа.

Для расчета изменений стандартной энергии Гиббса реакции



использовали данные о давлении кислорода, при котором вюстит находится в равновесии с магнетитом [6–8], и значения функций  $G(Fe_3O_4)$ ,  $G(O_2)$  [2, 3]. Данные о составе вюстита в равновесии с железом и с магнетитом взяты из работы [9]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Затем рассчитывали значения функции  $G$  для вюстита, находящегося в равновесии с железом согласно реакции

$$G(FeO_{1+x'}) = \frac{1+x'}{2} \left[ \Delta G_T^\circ + \frac{2}{1+x'} G(Fe) + G(O_2) \right] \quad (5)$$

и с магнетитом в соответствии с реакцией

$$G(FeO_{1+x''}) = \frac{1-3x''}{6} \left[ \frac{2}{1-3x''} G(Fe_3O_4) - G(O_2) - \Delta G_T^\circ \right]. \quad (6)$$

Используя полученные значения функции  $G$  для вюстита, находящегося в равновесии с железом и магнетитом, термодинамические данные справочников [2, 3], выполнили расчеты равновесной молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе для реакций

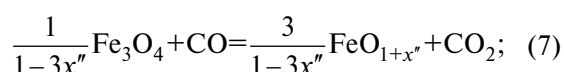


Таблица 1

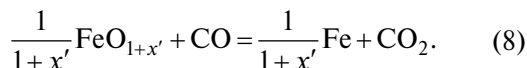
Термодинамические характеристики реакций (2) и (8) и значения функции  $G$  вюстита, равновесного с железом, рассчитанные на основе данных о давлении кислорода [6, 7]

$T, K$	$1 + x'$	$\Delta G_T^\circ$ , по ф-ле (2), кДж	$G(FeO_{1+x'})$ , кДж	$\ln K_p$ по ф-ле (8)	$X_{CO}$	$X_{CO}$ по [9]	$\delta X_{CO}, \%$
<i>Расчет по данным [6]</i>							
873,15	1,0556	-413,59	-352,95	-0,01	0,5026	0,5277	4,76
973,15	1,0515	-401,10	-364,08	-0,32	0,5789	0,5999	3,49
1073,15	1,0491	-388,61	-376,43	-0,57	0,6378	0,6527	2,29
1173,15	1,0485	-376,13	-390,00	-0,77	0,6831	0,6849	0,26
1273,15	1,0479	-362,96	-403,77	-0,90	0,7117	0,7163	0,65
1373,15	1,0485	-349,71	-418,31	-1,01	0,7336	0,7380	0,60
1473,15	1,0491	-336,47	-433,26	-1,10	0,7510	0,7564	0,71
1573,15	1,0503	-323,22	-448,80	-1,18	0,7654	0,7710	0,73
<i>Расчет по данным [7]</i>							
873,15	1,0556	-414,37	-353,36	-0,06	0,5160	0,5277	2,22
973,15	1,0515	-401,65	-364,37	-0,35	0,5872	0,5999	2,12
1073,15	1,0491	-388,73	-376,49	-0,57	0,6392	0,6527	2,07
1173,15	1,0485	-375,62	-389,74	-0,74	0,6775	0,6849	1,09
1273,15	1,0479	-362,43	-403,49	-0,88	0,7066	0,7163	1,36
1373,15	1,0485	-349,37	-418,13	-1,00	0,7306	0,7380	1,00

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакций (3) и (7) и значения функции  $G$  вюстита, равновесного с магнетитом, рассчитанные исходя из данных работ [6–8] о давлении кислорода

$T, K$	$1 + x''$	$\Delta G_T^\circ$ , по ф-ле (3), кДж	$G(FeO_{1+x''})$ , кДж	$\ln K_p$ по ф-ле (7)	$X_{CO}$	$X_{CO}$ по [9]	$\delta X_{CO}, \%$
<i>Расчет по данным [6, 8]</i>							
873,15	1,0705	-409,66	-358,53	0,26	0,4352	0,4484	2,95
973,15	1,0950	-385,76	-378,19	0,63	0,3476	0,3521	1,28
1073,15	1,1120	-361,42	-396,30	0,96	0,2772	0,2809	1,32
1173,15	1,1266	-335,89	-414,40	1,29	0,2151	0,2237	3,84
1273,15	1,1401	-310,44	-432,70	1,58	0,1712	0,1779	3,80
1373,15	1,1530	-284,55	-451,35	1,84	0,1369	0,1404	2,54
1473,15	1,1654	-257,78	-470,39	2,11	0,1083	0,1109	2,30
1573,15	1,1797	-229,77	-490,51	2,39	0,0839	0,0848	1,04
<i>Расчет по данным [7]</i>							
873,15	1,0705	-410,14	-358,47	0,23	0,4435	0,4484	1,10
973,15	1,0950	-386,38	-378,11	0,59	0,3563	0,3521	1,20
1073,15	1,1120	-362,22	-396,21	0,91	0,2863	0,2809	1,92
1173,15	1,1266	-337,70	-414,21	1,20	0,2312	0,2237	3,33



Константы равновесия реакций (7) и (8) по форме записи одинаковы и представляют собой отношение давлений диоксида углерода и монооксида углерода:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) \bar{X} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{общ}} X_{\text{CO}_2}}{P_{\text{общ}} X_{\text{CO}}} = \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}} = \frac{1 - X_{\text{CO}}}{X_{\text{CO}}}. \quad (9)$$

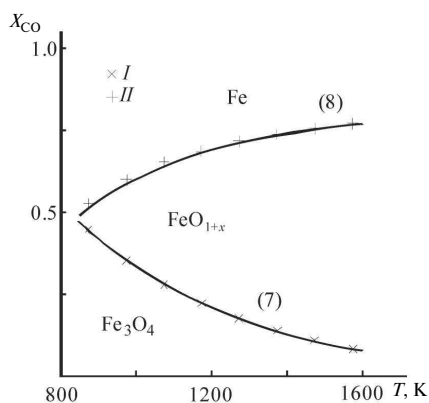
Из соотношения (9) находили молярную долю оксида углерода (II) в газовой фазе и относительную погрешность вычисления молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе:

$$X_{\text{CO}} = \frac{1}{1 + K_p}; \quad (10)$$

$$\delta X_{\text{CO}} = \frac{|X_{\text{CO}} - X_{\text{COэксп}}|}{X_{\text{COэксп}}} 100 = \frac{\Delta X_{\text{CO}}}{X_{\text{COэксп}}} 100, \quad (11)$$

где  $X_{\text{COэксп}}$  — экспериментальные значения молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе [9].

Результаты расчета (по данным о давлении кислорода при равновесии вюстита с железом [6, 7]) изменений стандартной энергии Гиббса реакции (2), функции  $G$  вюстита, равновесного с железом и кислородом, константы равновесия реакции



Зависимости равновесной молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе  $X_{\text{CO}}$  для реакций (7) и (8) от температуры  $T$ , К: Экспериментальные данные для реакций I — взаимодействия магнетита с монооксидом углерода ( $\times$ ) и вюстита с монооксидом углерода ( $+$ )

(8), расчетных значений молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе и относительной погрешности вычисления молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе в интервале температур 873–1573 и 873–1373 К, рассчитанные на основе значений, представлены в табл. 1.

Из данных этой таблицы видно, что наиболее близкие к экспериментальным [9] в интервале температур 873–1073 К значения равновесной молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе получаются на основе значений давления кислорода при равновесии вюстита с железом [7], а в интервале температур 1173–1573 К — при использовании результатов работы [6].

Результаты расчетов исходя из значений давления кислорода при равновесии вюстита с магнетитом [6, 7, 8] изменений стандартной энергии Гиббса реакции (3), функции  $G$  вюстита, равновесного с магнетитом и кислородом, константы равновесия реакции (7), расчетных значений молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе и относительной погрешности вычисления молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе в интервале температур 873–1573 и 873–1173 К представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что при температурах 873, 973 и 1173 К наиболее близкие к экспериментальным значения равновесной молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе получаются исходя из значений давления кислорода при равновесии вюстита с железом [7]. При остальных температурах более точные данные получаются на основе результатов работы [8]. Следует отметить, что расчетные значения равновесной молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе для равновесий вюстита с железом и магнетитом хорошо согласуются с результатами расчетов [10] при температуре 1273 К.

Используя уравнения, на основе которых получены наиболее близкие к экспериментальным значения равновесной молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе, выполнили расчет функции  $G$  вюстита и значений молярной доли оксида углерода (II) в газовой фазе в интервале 900–1600 К. Данные о составе вюстита в равновесии с железом и с магнетитом взяты из справочника [3]. Результаты расчетов представлены на рисунке и в табл. 3, 4.

Полученные значения функции  $G$  вюстита могут быть рекомендованы для расчета значений

Таблица 3

Рекомендуемые значения функции  $G$  вюстита на границе с железом в интервале температур 900–1600 К

$T, K$	$1+x'$	$G(FeO_{1+x'})$ , кДж	$\ln K_p$ по ф-ле (8)	$X_{CO}$
900	1,0542	-356,17	-0,15	0,5372
1000	1,0504	-367,43	-0,42	0,6030
1100	1,0488	-379,94	-0,62	0,6504
1200	1,0483	-393,68	-0,81	0,6920
1300	1,0483	-407,72	-0,93	0,7180
1400	1,0483	-422,17	-1,04	0,7386
1500	1,0492	-437,32	-1,13	0,7552
1600	1,0509	-453,12	-1,20	0,7688

Таблица 4

Рекомендуемые значения функции  $G$  вюстита на границе с магнетитом в интервале температур 900–1600 К

$T, K$	$1+x''$	$G(FeO_{1+x''})$ , кДж	$\ln K_p$ по ф-ле (7)	$X_{CO}$
900	1,0777	-363,86	0,33	0,4184
1000	1,1000	-383,03	0,68	0,3359
1100	1,1164	-401,27	1,06	0,2579
1200	1,1303	-419,09	1,28	0,2184
1300	1,1431	-437,52	1,65	0,1612
1400	1,1551	-456,05	1,91	0,1287
1500	1,1682	-475,44	2,18	0,1014
1600	1,1839	-496,09	2,47	0,0780

изменения энергии Гиббса химических реакций с его участием. Из рисунка видно, что полученные расчетные значения молярной доли оксида углерода(II) для реакций (7) и (8) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Полученные для реакций взаимодействия оксидов железа с монооксидом углерода зависимости равновесной молярной доли моноок-

сида углерода в газовой фазе от температуры хорошо согласуются с экспериментальными результатами, если принять во внимание изменения состава вюстита при изменении температуры на границах с железом и магнетитом. Значения функции  $G$  для вюстита могут быть рекомендованы для расчета значений изменения энергии Гиббса химических реакций с его участием.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов, А.И. Термодинамика взаимодействия оксидов железа с оксидом углерода (II) [Текст] / А.И. Демидов, И.А. Маркелов // ЖПХ.— 2011. Т. 84, № 2.— С. 200–202.
2. Barin, I. Thermochemical properties of inorganic substances [Текст] / I. Barin, O. Knacke / With a hreface by O. Kubaschewski.— Berlin; New York: Springer-Verlag, 1973.— 921 p.
3. Barin, I. Thermochemical properties of inorganic substances. Suppl [Текст] / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski.— Berlin; New York: Springer-Verlag, 1977.— 861 p.
4. Лыкасов, А.А. Физико-химические свойства вюстита и его растворов [Текст] / А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень [и др.] // Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987.— 230 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст]: Справочник в 3 т.: Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997.— 1024 с.
6. Лыкасов, А.А. Упругость диссоциации вюстита

и магнетита [Текст] / А.А. Лыкасов // Тез. докл. V Все-союз. науч. конф. по современным проблемам электроталлургии стали / Под ред. В.Е. Рошина.— Челябинск: Изд-во ЧПИ, 1984.— С. 14–15.

7. O'Neill, H.St.C. Systems Fe-O and Cu-O: Thermodynamic data for the equilibria Fe-«FeO», Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, «FeO»-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Cu<sub>2</sub>O, and Cu<sub>2</sub>O-CuO from emf measurements [Текст] / H.St.C. O'Neill // Am. Mineral.— 1988. Vol. 73, № 5/6.— P. 470–486.
8. Vallet, P. Contribution a l'etude du monoxide de fer solide non-stoechiometrique. Diagramme T-P-X [Текст] / P. Vallet, C. Carel // Mat. Res. Bull.— 1979. Vol. 14, № 9.— P. 1181–1194.
9. Darken, L.S. The system iron — oxygen. I. The wüstite field and related equilibria [Текст] / L.S. Darken, R.W. Gurry // J. Amer. Chem. Soc.— 1945. Vol. 67, № 9.— P. 1398–1412.
10. Esdaile, J.D. Calculation of equilibrium diagrams for direct reduction of iron ore [Текст] / J.D. Esdaile, M. Motlagh // Ironmaking and steelmaking.— 1991. Vol. 18, № 6.— P. 423–430.