



УДК 669.2

А.И. Демидов, И.А. Маркелов

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ВОДОРОДОМ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ВЮСТИТА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

A.I. Demidov, I.A. Markelov

THERMODYNAMICS OF INTERACTION OF IRON OXIDES WITH HYDROGEN TAKING INTO ACCOUNT THE CHANGING OF WUSTITE COMPOSITION WITH TEMPERATURE

В статье проведены расчеты изменения стандартной энергии Гиббса реакций взаимодействия оксидов железа с водородом в интервале температур 900–1600 К на 1 моль атомов исходных веществ и равновесной молярной доли водорода в газовой фазе; полученные результаты проанализированы.

ТЕРМОДИНАМИКА. ВОССТАНОВЛЕНИЕ. ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА. ВЮСТИТ. ВОДОРОД. ТЕМПЕРАТУРА.

In this paper, values for the standard Gibbs free energy and the hydrogen mole fraction in the gas phase of the reactions of interaction of iron oxides with hydrogen were calculated in the temperature range 900–1600 K. The results were compared with the experimental data reported in the literature.

THERMODYNAMICS. REDUCTION. IRON OXIDES. WUSTITE. HYDROGEN. TEMPERATURE.

В работе [1] нами были рассчитаны значения равновесной молярной доли водорода в газовой фазе для реакций восстановления магнетита и вюстита водородом в интервале температур 900–1600 К. При этом считали, что состав вюстита в равновесии как с железом, так и с магнетитом отвечает формуле $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Учет изменения состава вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом или с железом, при изменении температуры позволил получить более близкие к экспериментальным данным значения равновесной молярной доли монооксида углерода в газовой фазе для реакций взаимодействия оксидов железа с монооксидом углерода [2].

Поэтому нами был проведен термодинамический анализ реакций взаимодействия оксидов железа с водородом в интервале температур 900–1600 К с учетом изменения состава вюстита при изменении температуры.

Состав трехкомпонентной системы Fe–O–H удобно изображать, пользуясь треугольником Гиббса — Розенбома [3] (рис. 1). В этом случае

термодинамический расчет реакций взаимодействия оксидов железа с водородом целесообразно проводить по сечениям концентрационного треугольника, проведенным из угла водорода на

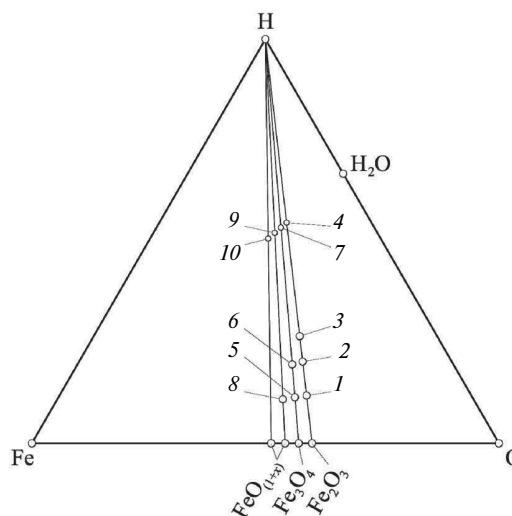


Рис. 1. Концентрационный треугольник Fe–O–H с координатами реакций (1)–(10)

сторону Fe–O, на составы, соответствующие оксидам железа, при этом в каждом сечении отношение кислорода к железу остается постоянным. Составы вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом ($\text{FeO}_{(1+x')}$) или с железом ($\text{FeO}_{(1+x)}$), обозначены общим символом $\text{FeO}_{(1+x)}$.

С увеличением температуры изменяется состав вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом ($\text{FeO}_{(1+x')}$) или с железом ($\text{FeO}_{(1+x)}$),

поэтому положение составов системы, отвечающих реакциям (2), (3), (5), (6) и (8)–(10), о которых речь пойдет дальше, на концентрационном треугольнике Fe–O–H тоже меняется, но незначительно. Составы системы Fe–O–H, отвечающие реакциям (1)–(10), приведены в табл. 1.

Расчет изменения стандартной энергии Гиббса реакций проводили на 1 моль атомов исходных веществ, как это было выполнено в работах [4, 5].

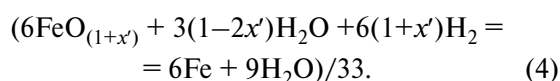
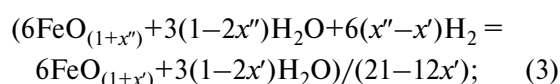
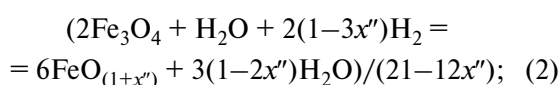
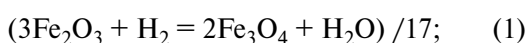
Таблица 1

Составы системы Fe–O–H, отвечающие реакциям (1)–(10)

Элемент	Содержание, %, элементов системы Fe–O–H, отвечающее реакциям (1)–(10), при разных температурах T									
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
$T = 900 \text{ K}$										
O	52,94	44,85	44,23	27,27	46,87	46,11	26,67	50,72	25,46	25,33
Fe	35,29	29,90	29,48	18,18	35,16	34,58	20,00	47,07	23,62	24,02
H	11,77	25,25	26,29	54,55	17,97	19,31	53,33	2,21	50,92	50,65
$T = 1000 \text{ K}$										
O	52,94	45,46	44,13	27,27	47,62	45,99	26,67	50,02	25,58	25,30
Fe	35,29	30,30	29,42	18,18	35,71	34,49	20,00	45,47	23,26	24,09
H	11,77	24,24	26,45	54,55	16,67	19,52	53,33	4,51	51,16	50,61
$T = 1100 \text{ K}$										
O	52,94	45,91	44,09	27,27	48,18	45,94	26,67	49,58	25,67	25,29
Fe	35,29	30,61	29,39	18,18	36,14	34,45	20,00	44,41	22,99	24,12
H	11,77	23,48	26,52	54,55	15,68	19,61	53,33	6,01	51,34	50,59
$T = 1200 \text{ K}$										
O	52,94	46,30	44,07	27,27	48,67	45,92	26,67	49,26	25,74	25,29
Fe	35,29	30,87	29,38	18,18	36,51	34,44	20,00	43,59	22,78	24,13
H	11,77	22,83	26,55	54,55	14,82	19,64	53,33	7,15	51,48	50,58
$T = 1300 \text{ K}$										
O	52,94	46,67	44,07	27,27	49,13	45,92	26,67	49,00	25,81	25,29
Fe	35,29	31,12	29,38	18,18	36,85	34,44	20,00	42,87	22,58	24,13
H	11,77	22,21	26,55	54,55	14,02	19,64	53,33	8,13	51,61	50,58
$T = 1400 \text{ K}$										
O	52,94	47,02	44,07	27,27	49,57	45,92	26,67	48,76	25,87	25,29
Fe	35,29	31,35	29,38	18,18	37,18	34,44	20,00	42,22	22,39	24,13
H	11,77	21,63	26,55	54,55	13,25	19,64	53,33	9,02	51,74	50,58
$T = 1500 \text{ K}$										
O	52,94	47,41	44,10	27,27	50,06	45,95	26,67	48,55	25,93	25,30
Fe	35,29	31,61	29,40	18,18	37,54	34,46	20,00	41,56	22,20	24,11
H	11,77	20,98	26,50	54,55	12,40	19,59	53,33	9,89	51,87	50,59
$T = 1600 \text{ K}$										
O	52,94	47,89	44,14	27,27	50,66	46,01	26,67	48,32	26,01	25,31
Fe	35,29	31,93	29,43	18,18	37,99	34,50	20,00	40,82	21,97	24,08
H	11,77	20,18	26,43	54,55	11,35	19,49	53,33	10,86	52,02	50,61

Исходные данные для расчетов взяты из справочника [6]. Значения функции G для вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом ($\text{FeO}_{(1+x'')}$) или с железом ($\text{FeO}_{(1+x')}$), с учетом изменения состава вюстита при изменении температуры взяты из работы [2].

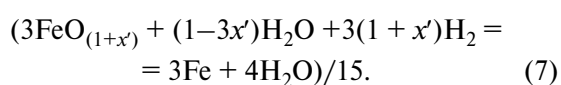
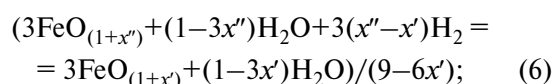
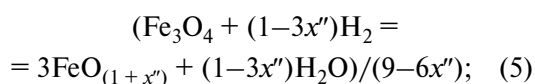
Уравнения реакций восстановления оксида железа (III) водородом на 1 моль атомов исходных веществ могут быть записаны следующим образом:



В уравнении реакции (1) отношение кислорода к железу равно 1,500. Для сохранения в уравнениях реакций (2)–(4) отношения кислорода к железу, равного 1,500, продукты реакций (1)–(3) приняты исходными веществами соответственно для реакций (2)–(4). Как видно из табл. 2, изменения стандартной энергии Гиббса реакции (1) в указанном интервале температур отрицательны, следовательно, равновесие реакции сдвинуто в сторону образования продуктов реакций. Изменения стандартной энергии Гиббса реакций (2) и (3) становятся отрицательными при температурах выше соответственно 900 и 1100 К, следовательно, равновесие реакций сдвигается в сторону образования продуктов реакций. Изменения

стандартной энергии Гиббса реакции (4) в указанном интервале температур положительны, следовательно, равновесие реакции сдвинуто в сторону исходных веществ.

Уравнения реакций восстановления оксида железа (III, II) водородом следующие:



В уравнении реакции (5) отношение кислорода к железу равно 1,333. Для сохранения в уравнениях реакций (6) и (7) отношения кислорода к железу, равного 1,333, продукты реакций (5) и (6) приняты исходными веществами соответственно для реакций (6) и (7). Из табл. 3 видно, что изменения стандартной энергии Гиббса реакций (5) и (6) становятся отрицательными при температурах выше соответственно 900 и 1100 К, следовательно, равновесие реакций сдвигается в сторону образования продуктов реакций. Изменения стандартной энергии Гиббса реакции (7) в указанном интервале температур положительны, значит, равновесие реакции сдвинуто в сторону исходных веществ.

Уравнения реакций восстановления вюстита водородом выглядят следующим образом:

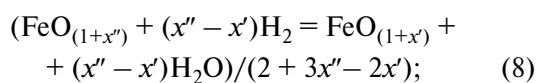


Таблица 2

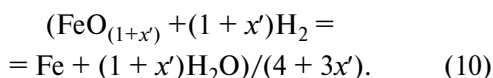
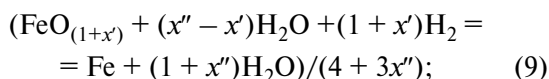
Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (1)–(4) в интервале температур 900–1600 К

T, К	1 + x'	1 + x''	$\Delta G_{(1)}$, кДж/моль	$\Delta G_{(2)}$, кДж/моль	$\Delta G_{(3)}$, кДж/моль	$\Delta G_{(4)}$, кДж/моль
900	1,0542	1,0777	-4,72	0,23	0,21	1,27
1000	1,0504	1,1000	-5,21	-0,24	0,16	1,10
1100	1,0488	1,1164	-5,67	-0,71	0,10	0,91
1200	1,0483	1,1303	-6,12	-1,05	-0,18	0,79
1300	1,0483	1,1431	-6,57	-1,47	-0,27	0,60
1400	1,0483	1,1551	-7,00	-1,80	-0,44	0,42
1500	1,0492	1,1682	-7,44	-2,09	-0,63	0,25
1600	1,0509	1,1839	-7,86	-2,31	-0,88	0,08

Таблица 3

Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (5–10) в интервале температур 900–1600 К

T, К	$\Delta G^\circ_{(5)}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(6)}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(7)}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(8)}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(9)}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(10)}$, кДж/моль
900	0,28	0,24	1,40	0,33	1,65	1,68
1000	-0,28	0,18	1,21	0,24	1,41	1,46
1100	-0,83	0,12	1,00	0,15	1,15	1,21
1200	-1,24	-0,21	0,87	-0,26	0,99	1,04
1300	-1,74	-0,32	0,66	-0,40	0,75	0,80
1400	-2,13	-0,51	0,46	-0,63	0,52	0,56
1500	-2,48	-0,74	0,27	-0,89	0,30	0,33
1600	-2,74	-1,03	0,09	-1,22	0,10	0,11

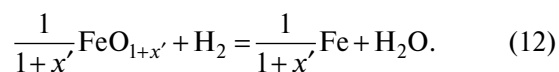
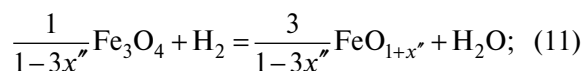


В уравнении реакции (8) отношение кислорода к железу постоянно при данной температуре. Для сохранения в уравнениях реакций (9) и (10) отношения кислорода к железу, равного $(1 + x'')$, продукты реакций (8) и (9) приняты исходными веществами соответственно для реакций (9) и (10). Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, равновесие реакции (8) восстановления вюстита в большей степени

сдвигается в сторону образования продуктов реакции при температуре выше 1100 К. Изменения стандартной энергии Гиббса реакций (9) и (10) с увеличением температуры уменьшаются, но остаются положительными, следовательно, равновесие реакций сдвинуто в сторону исходных веществ.

Запишем реакции (5) и (10) таким образом:



Чтобы константы равновесия по форме записи были одинаковыми и представляли собой

Таблица 4

Значения констант равновесия и равновесной молярной доли водорода в газовой фазе для реакций (11) и (12)

T, К	Значения констант и молярной доли H ₂					
	в реакции (11)			в реакции (12)		
	1 + x'	lnK _p	x _{H₂}	1 + x''	lnK _p	x _{H₂}
900	1,0542	-0,41	0,6009	1,0777	-0,89	0,7085
1000	1,0504	0,40	0,4005	1,1000	-0,69	0,6666
1100	1,0488	1,16	0,2381	1,1164	-0,52	0,6279
1200	1,0483	1,68	0,1577	1,1303	-0,41	0,6020
1300	1,0483	2,30	0,0915	1,1431	-0,29	0,5723
1400	1,0483	2,76	0,0593	1,1551	-0,19	0,5473
1500	1,0492	3,21	0,0389	1,1682	-0,10	0,5261
1600	1,0509	3,63	0,0258	1,1839	-0,03	0,5080

отношение давлений воды, находящейся в газообразном состоянии, и водорода

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{общ}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{общ}} x_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = \frac{1 - x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}},$$

рассчитали значения равновесной молярной доли водорода в газовой фазе для указанных реакций

$$x_{\text{H}_2} = \frac{1}{1 + K_p}.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 4 и на рис. 2.

Как видно из рис. 2, расчетные значения равновесной молярной доли водорода в газовой фазе хорошо согласуются с экспериментальными данными, если учитывать изменение состава вюстита при изменении температуры. Для получения металлического железа в интервале температур

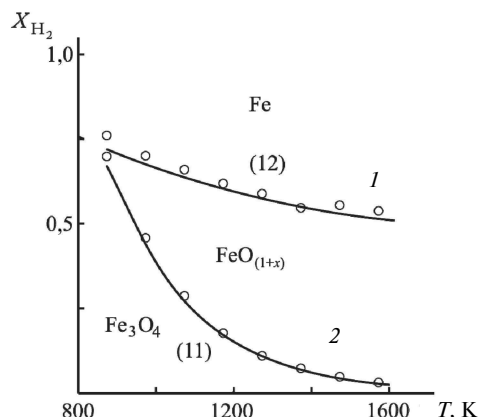


Рис. 2. Зависимости равновесной молярной доли x_{H_2} водорода в газовой фазе для реакций (11) и (12) от температуры T , К, — соответственно кривые 1 и 2 (○ — экспериментальные данные [7])

900–1600 К необходимо, чтобы молярная доля водорода в газовой фазе была выше указанных значений для реакции (12) (см. табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов, А.И. Термодинамика образования оксидов железа и их восстановление водородом [Текст] / А.И. Демидов, И.А. Маркелов // Журнал прикл. химии. — 2010. — Т. 83. Вып. 4. — С. 234–238.
2. Демидов, А.И. Термодинамика взаимодействия магнетита и вюстита с монооксидом углерода с учетом изменения состава вюстита при изменении температуры [Текст] / А.И. Демидов, И.А. Маркелов // Научно-техн. ведомости СПбГПУ. — 2013. № 1(166). — С. 166–169.
3. Аносов, В.Я. Краткое введение в физико-химический анализ [Текст] / В.Я. Аносов. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — 124 с.
4. Демидов, А.И. Термодинамика взаимодействия

углерода с кислородом [Текст] / А.И. Демидов, И.А. Маркелов // Журнал прикл. химии. — 2005. — Т. 78, № 4. — С. 721–724.

5. Демидов, А.И. Термодинамика горения топлива у фурм доменной печи [Текст] / А.И. Демидов, И.А. Маркелов // Журнал прикл. химии. — 2005. — Т. 78, № 9. — С. 1565–1567.

6. Barin, I. Thermochemical properties of Inorganic Substances [Текст] / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. — New York: Springer-Verlag, 1973. — 921 p.

7. Доменное производство: Справ. изд. В 2 т. Т. 1. Подготовка руд и доменный процесс / Под ред. Е.Ф. Вегмана. — М.: Metallurgia, 1989. — 469 с.

REFERENCES

1. Demidov, A.I. Termodinamika obrazovaniia oksidov zheleza i ikh vosstanovlenie vodorodom [Tekst] / A.I. Demidov, I.A. Markelov // Zh. prikl. khimii. — 2010. — T. 83. Vyp. 4. — S. 234–238. (rus.)
2. Demidov A.I., Markelov I.A. Termodinamika vzaimodeistviia magnetita i vjustita s monooksidom ugleroda s uchetom izmeneniia sostava viustita pri izmenenii temperatury [Tekst] // Nauchno-tekhn. vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovanie. — 2013. — № 1(166). S. 166–169. (rus.)

3. Anosov, V.Ia. Kratkoe vvedenie v fiziko-khimicheskiy analiz [Tekst] / V.Ia. Anosov. — M.: Izd-vo AN SSSR, 1959. — 124 s. (rus.)

4. Demidov, A.I. Termodinamika vzaimodeistviia ugleroda s kislorodom [Tekst] / A.I. Demidov, I.A. Markelov // Zh. prikl. khimii. — 2005. — T. 78, № 4. — S. 721–724. (rus.)

5. Demidov, A.I. Termodinamika goreniiia topliva u furm domenoii pechi [Tekst] / A.I. Demidov, I.A. Markelov // Zh. prikl. khimii. — 2005. — T. 78, № 9. — S. 1565–1567. (rus.)

6. **Barin, I.** Thermochemical properties of Inorganic Substances [Text] / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski.— New York: Springer-Verlag, 1973.— 921 p.

7. *Domennoe proizvodstvo: Sprav. izd. V 2 t. T. 1. Podgotovka rud i domennyi protsess* [Tekst] / Pod red. E.F. Vegmana.— M.: Metallurgii, 1989. 469 s. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ /AUTHORS

ДЕМИДОВ Александр Иванович — доктор химических наук профессор кафедры физико-химии и технологий микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: demidov1902@gmail.com
DEMIDOV Aleksandr I. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: demidov1902@gmail.com

МАРКЕЛОВ Илья Александрович — аспирант кафедры физико-химии и технологий микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: markelov-ia@yandex.ru
MARKELOV Илья А. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: markelov-ia@yandex.ru