

А.М. Гришин, канд. техн. наук, доц., доц. кафедры теории металлургических процессов и химии, e-mail: hryshyn@i.ua

А.А. Надточий, канд. техн. наук, доц., доц. кафедры теории металлургических процессов и химии, e-mail: Nadtochiy08@ukr.net

В.А. Петренко, д-р техн. наук, проф., проф. кафедры интеллектуальной собственности, e-mail: petrenko_v@email.ua

Национальная металлургическая академия Украины (НМетАУ), Днепр, Украина

Физико-химический анализ комплексного восстановления Cr_2FeO_4 с участием метана

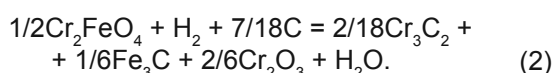
В работе представлены результаты термодинамического анализа комплексного восстановления хромита железа с участием метана при температурах, исключающих расплавление шихты. Рассмотрены некоторые возможные физико-химические модели восстановления. Термодинамически более вероятен процесс восстановления хромита железа метаном без диспропорционирования (при T выше 800 K). Восстановление хромита смесями ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) и ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) способствует развитию конверсии CH_4 при наличии каталитической поверхности, каковой может выступать $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Сделан вывод о термодинамической предпочтительности реакций конверсии метана при температуре выше ~ 953 K, то есть в области восстановления хромита железа. По предложенной методике выполнен расчет температуры начала восстановления Cr_2FeO_4 метаном на первом и втором этапах восстановления. Рассчитан равновесный состав газовой фазы для реакции восстановления хромита метаном в случае непостоянства отношения углерод- и водородсодержащих газов (параметр n). На параметр n влияют два противоположных процесса – реакция газификации углерода, которая приводит к уменьшению параметра n , и распад метана, который способствует увеличению содержания водородсодержащих газов. Предложена методика и выполнен расчет параметра n для восстановления хромита железа метаном, по полученным данным построены температурные зависимости параметра n для первого и второго этапов восстановления хромита при условии стехиометрического соотношения $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O}$. При дефиците углерода реализуется более сложная схема, которая характеризуется различной степенью завершения процесса в зависимости от соотношения C/O . Выполнено термодинамическое моделирование системы Cr-Fe-C-O-H для вариантов восстановления хромита железа смесями метана с водяным паром и диоксидом углерода. Показано, что равновесная газовая фаза при $T > 1173$ K имеет высокий восстановительный потенциал, что дает возможность использовать отходящий газ в технологическом процессе. Подтверждена принципиально возможная схема организации процесса с использованием неконвертированного природного газа.

Ключевые слова: хромит железа, природный газ, комплексное восстановление, карбид хрома, термодинамическое моделирование.

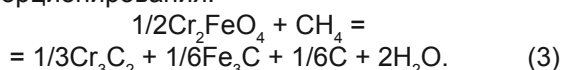
Постановка проблемы. Разработка физико-химических основ получения многокомпонентных губчатых лигатур с низким содержанием углерода на основе природных либо техногенных материалов является актуальной задачей. Промышленное производство таких материалов требует привлечение сырого либо конвертированного природного газа, основным компонентом которого является метан (CH_4). Использование метана в металлургии, в том числе в процессе восстановления хрома из сложных систем, было предметом многочисленных исследований [1, 2]. Метан уже при низких температурах на твердых поверхностях способен диспропорционировать [3, 4] по реакции:



Продукты реакции (1) обеспечивают восстановление хромита железа:



Возможно также восстановление хромита железа «сырым» метаном, то есть без предварительного диспропорционирования:



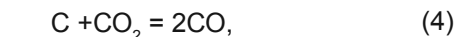
Следует отметить, что реакция (3) при $T > 823$ K термодинамически более вероятна, однако, при этих температурах метан диспропорционирует (1). Авторы работы [5] считают, что восстанавливающим агентом является углерод, доставляемый газообразными углеродсодержащими молекулами и радикалами, например, C_3O_2 , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH и др. к поверхности зерен хромита. Таким образом, термодинамический анализ сведен к углеродотермическому восстановлению хромита, что не отражает реальную картину процесса. Например, при $T > 895$ K возможна паровая и углекислотная конверсия природного газа, что благоприятствует газовому восстановлению.

Изложение основных материалов исследования. Анализируемая система Cr-Fe-C-O-H пятикомпонентная, имеет 2 степени свободы и равновесие системы задается двумя параметрами T и P_{Σ} . Для расчета равновесного состава газовой фазы, при $T \leq T_p$, где T_p – температура начала паровой газификации карбида, был использован алгоритм, описанный в работе [6], результаты расчетов близки к полученным авторами статьи данным для восстановления оксида хрома метаном.

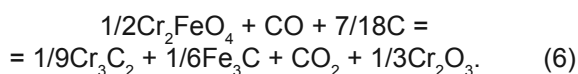
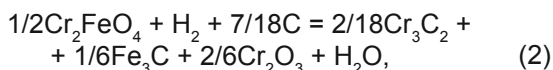
Переход от газового к комплексному восстановлению термодинамически возможен при достижении температуры начала паровой газификации

углеродистого восстановителя ($C_{\text{тв}}$ либо карбид). Соотношение равновесных давлений компонентов газовой фазы зависит от температуры, общего давления и выбранного отношения α/β , где $\beta = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CH}_4}$, $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 - \beta$. При этом необходимо иметь в виду, что отношения α/β будет изменяться по ходу процесса, что будет проанализировано ниже.

Адекватно описать первый этап процесса комплексного восстановления хромита метаном позволяет совокупность реакций:

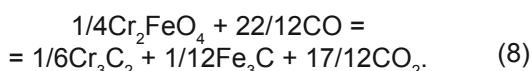
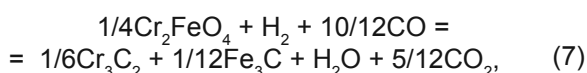


а так же реакций, получающих свое развитие после образования H_2 и CO :



Примем, что система имеет некоторый дефицит углерода – это позволит проанализировать процесс на всех этапах. Используя приведенный в работе [6] алгоритм, были рассчитаны T_p хромита с участием метана для первого этапа, полученные данные представлены в табл. 1. Здесь же приведены температуры начала восстановления оксида хрома метаном и комплексного восстановления Cr_2O_3 . Сопоставление приведенных данных показывает близость температур начала восстановления Cr_2O_3 метаном и комплексного восстановления. При восстановлении хромита железа температура значительно ниже, что косвенно подтверждает последовательность восстановления железа и далее хрома.

При $T > T_p$ свободный углерод термодинамически неустойчив и не участвует в процессе восстановления Cr_2FeO_4 , тогда система описывается реакциями газового восстановления хромита:



В рассматриваемом диапазоне температур анализируемая система имеет 3 степени свободы. При заданных значениях $P_{\Sigma} = 1$ и соотношении α/β равновесие является безвариантным в условиях избранной температуры. Расчет равновесного состава газовой фазы выполнен на базе реакций (8) и (7) (см. [6]):

$$K_8 = P_{\text{CO}_2}^{17/12} / P_{\text{CO}}^{22/12} = \frac{(\alpha - P_{\text{CO}})^{17/12}}{P_{\text{CO}}^{22/12}}; K_8^{12/17} = \frac{\alpha - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}^{22/17}},$$

откуда получим:

$$X + K_8^{12/17} \cdot X^{22/17} - \alpha = 0,$$

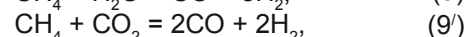
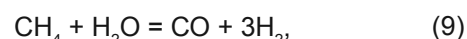
где $X = P_{\text{CO}}$. Равновесное давление диоксида углерода находим по разности $(\alpha - P_{\text{CO}})$.

Используя полученные значения P_{CO} и P_{CO_2} , можно определить равновесное отношение $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$:

$$K_7 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}^{5/12}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}^{10/12}}; \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = K_7 \cdot \frac{P_{\text{CO}}^{10/12}}{P_{\text{CO}_2}^{5/12}} = A,$$

$$\text{откуда } P_{\text{H}_2\text{O}} = A \cdot P_{\text{H}_2}.$$

Равновесную концентрацию CH_4 рассчитаем, используя реакции конверсии метана:



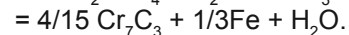
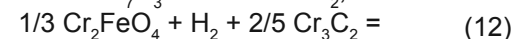
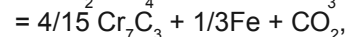
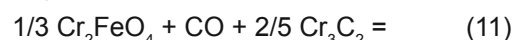
$$P_{\text{CH}_4} = \beta - (1 + A) \cdot P_{\text{H}_2}; \frac{P_{\text{H}_2}^2}{\beta - (1 + A) \cdot P_{\text{H}_2}} =$$

$$= K_9' \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = B; P_{\text{H}_2}^2 + B \cdot (1 + A) \cdot P_{\text{H}_2} - B \cdot \beta = 0.$$

При условии начального дефицита углерода в шихте (О/С меньше стехиометрического), на определенной стадии процесса весь углерод израсходован, и роль восстановителя, при достижении необходимой температуры, переходит к карбиду Cr_3C_2 . Таким образом, включается второй этап восстановления: $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Fe}$. Возможность сохранения карбида железа на этом этапе термодинамически исключена, так как уровень концентрации CO_2 и H_2O , необходимый для газификации Cr_3C_2 , будет, безусловно, окислительным для Fe_3C . Газификация Cr_3C_2 за счет CO_2 и H_2O можно представить реакциями:



Комплексное восстановление хромита на втором этапе, при $T \leq T_p$, описывается реакциями:



Однако строго термодинамически необходимо учитывать и степень незавершенности восстановления на первом этапе, что определяет состав кислородсодержащей фазы. При этом реакции (11) и (12)

Таблица 1

Термодинамически разрешенная температура начала восстановления Cr_2FeO_4 до $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Fe}_3\text{C}$ в зависимости от α

α	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
T, K	1233,9	1262,0	1281,2	1296,0	1308,0	1318,3	1327,3	1335,1	1342,1	1345,4
1)	1276,2	1305,4	1325,5	1340,8	1353,4	1363,9	1373,1	1381,3	1388,6	1392,0
2)	1275,6	1304,9	1324,9	1340,2	1352,7	1363,7	1372,5	1380,7	1388,1	1391,5

1) – восстановление Cr_2O_3 метаном; 2) – комплексное восстановление Cr_2O_3

Термодинамически разрешенная температура начала восстановления Cr_2FeO_4 до $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Fe}$ в зависимости от α

α	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
T, K	1316,2	1342,2	1359,8	1373,5	1384,3	1393,7	1401,7	1408,8	1415,2	1418,2
1)	1445,0	1479,4	1502,7	1521,0	1535,7	1548,2	1559,1	1568,7	1577,4	1581,4
2)	1445,1	1479,4	1502,9	1520,9	1535,7	1548,3	1559,1	1568,8	1577,4	1581,4

1) – восстановление Cr_2O_3 метаном; 2) – комплексное восстановление Cr_2O_3

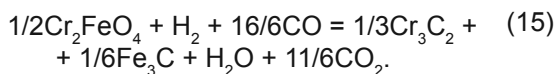
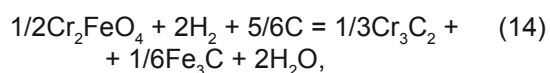
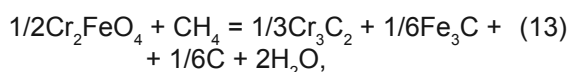
необходимо записать иначе, однако, в этой части работы авторы статьи используют приведенную форму записи уравнений. Расчет T_p и равновесного состава газовой фазы для второго этапа восстановления хромита железа метаном выполнен по приведенному выше алгоритму. Результаты представлены в табл. 2.

Необходимо отметить, что приведенные уравнения реакций для второго этапа, равно как и для первого, носят условный характер. Восстановление хромита железа метаном будет сопровождаться образованием и участием в процессе совместных карбидов – $(\text{Cr}, \text{Fe})_n\text{C}_m$, для которых отсутствуют термодинамические данные. Образующееся в ходе восстановления железо, после достижения максимального уровня замещения хрома в тригональном карбиде, и далее, не будет инертно к процессам, протекающим в системе. Возможно появление металлической фазы, в виде твердого раствора хрома в железе (Fe-Cr), что термодинамически облегчает течение реакций (11) и (12). Появление твердого металлического раствора термодинамически возможно, если этот процесс более предпочтителен, чем образование карбидов с участием хрома.

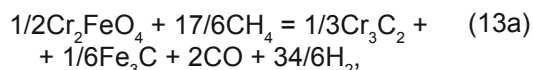
Превышение температуры над T_p для второго этапа делает термодинамически неустойчивым карбид Cr_3C_2 , и равновесный состав газовой фазы рассчитывается по аналогии с первым этапом.

В данной работе третий этап не рассматривается, так как, по расчетам авторов статьи, твердофазное восстановление хромита железа карбидом Cr_7C_3 , точнее $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, требует высоких температур, что приведет к появлению жидкой фазы.

Проведенный выше анализ основывается на представлении о предварительном распаде метана на углерод и водород (реакция (1)), что может не соответствовать реальной картине процесса. Формально, в зависимости от физико-химической модели, возможны три варианта процесса:



Первый – восстановление «сырым» метаном, второй – продуктами распада и третий – продуктами конверсии метана. Термодинамически более вероятен первый – восстановление метаном без диспропорционирования (при T выше $\sim 800\text{K}$). Однако, возможен и иной вариант реализации реакции (13):



для которого основная роль восстановителя отводится углероду. Этот вариант имеет большую термодинамическую вероятность, чем (13). Таким образом, представления о физико-химической модели процесса должны предшествовать термодинамическому анализу. Представляют интерес некоторые публикации [7, 8], связанные с изучением возможности осуществления конверсии метана кислородом оксида, результатом которой было получение «синтез-газа» при умеренных температурах ($700\text{--}800^\circ\text{C}$). Восстановление Cr_2FeO_4 и конверсия (либо диспропорционирование) метана – это два сложно сопряженных звена, определяющих физико-химическую модель процесса в целом. Учитывая высокую чувствительность этих реакций к внешним и внутренним факторам, сложно выбрать один вариант процесса твердофазного восстановления оксида метаном.

По результатам приведенных исследований [7, 8], восстановление оксидов железа метаном сопровождалось значительным загрязнением продукта сажистым углеродом, образование которого отмечалось при появлении $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Авторами было исследовано восстановление оксидов железа смесями $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, что позволяло значительно снизить отложение сажистого углерода, а равновесный газ содержал до 70 % ($\text{H}_2 + \text{CO}$) при максимальной степени восстановления. При восстановлении Cr_2FeO_4 метаном углерод может появляться до начала восстановления хрома и активность его высокая, что позитивно повлияет на процесс. Однако этот аспект требует дополнительного исследования. Восстановление хромита смесями ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) и ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) будет способствовать развитию конверсии CH_4 , при наличии каталитической поверхности, каковой может выступать $\text{Fe}_{\text{мет}}$ и процесс будет приближаться к реакции (15). Возможна также и реакция газификации сажистого углерода за счет CO_2 либо H_2O , однако термодинамическую предпочтительность имеют реакции конверсии. На рис. 1,а представлены температурные зависимости энергии Гиббса реакций диспропорционирования и конверсии метана, а также газификации углерода.

Эти данные позволяют сделать вывод о термодинамической предпочтительности реакций конверсии метана при температуре выше $\sim 953\text{K}$, то есть в области восстановления хромита железа, это свидетельствует о возможности восстановления по реакции (15). Конверсия метана кислородом оксида термодинамически более вероятна, чем углекислотная и паровая. Однако весьма сложно определить ее модель, так как процесс представляет собой сложное

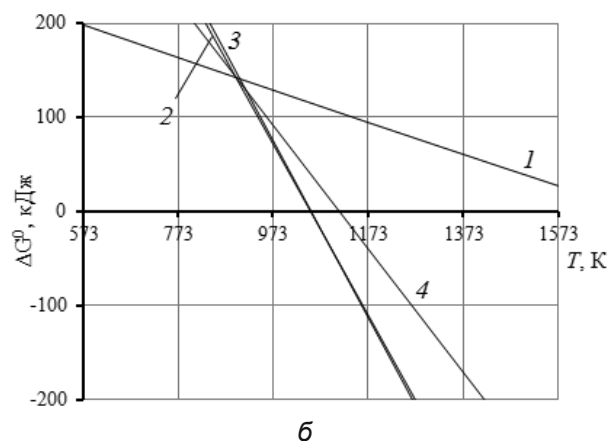
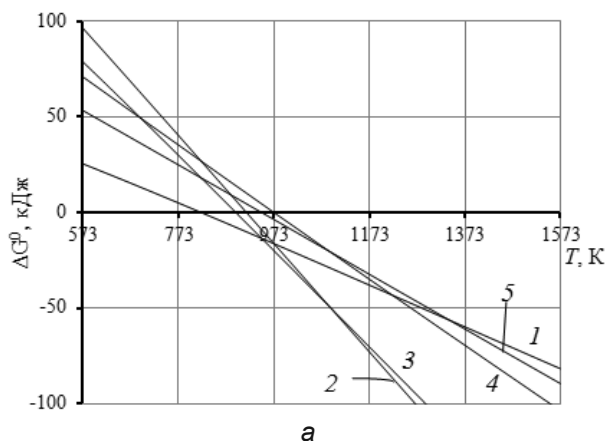
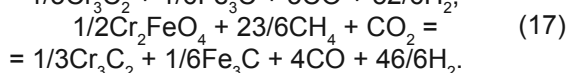
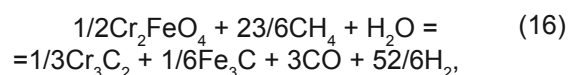


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса для реакций: а) 1 – $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$; 2 – $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; 3 – $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$; 4, 5 – газификация углерода CO_2 и H_2O и б) 1, 2, 3, 4 – реакции (13), (16), (17) и (13а), соответственно

сопряжения адсорбционно-химических и диффузионных звеньев, реализация которых зависит от многих факторов, не являющихся постоянными в течение процесса.

Восстановление смесями можно представить реакциями:



Анализируя вероятность реакций (16) и (17), а также (13) и (13а), можно отметить, что наиболее вероятно протекание процесса по реакциям (16) и (17) (рис. 1, б), которые имеют практически равную термодинамическую вероятность. Газообразные продукты восстановления хромита смесями обладают высоким восстановительным потенциалом, что дает возможность использовать их в дальнейшем.

Восстановление Cr_2FeO_4 метаном можно условно разделить на два периода: до появления металлического железа и после. Для диспропорционирования метана или его конверсии необходима каталитическая поверхность, роль которой может выполнять образующееся металлическое железо. На первом периоде, до образования $\text{Fe}_{\text{мет}}$, восстановление возможно за счет CH_4 , а также продуктов частичного диспропорционирования мета-

на ($\text{C} + \text{H}_2$). Термодинамически более предпочтительно восстановление за счет CH_4 . Однако, как уже отмечалось, нет четкого представления о модели такого взаимодействия, в частности конверсии метана кислородом оксида, что затрудняет термодинамический анализ.

Авторами статьи выполнено термодинамическое моделирование системы в параметрах, соответствующих реакциям (16) и (17). Результаты, представленные на рис. 2, отображают компоненты, значения которых более 0,1 кмоль.

Результаты моделирования позволяют сделать некоторые выводы. В целом оба варианта по многим компонентам имеют, качественно, близкую термодинамическую картину. Также в обоих вариантах равновесная концентрация водорода высокая, что, вероятно, свидетельствует о большей термодинамической предпочтительности восстановителя – углерода. Равновесная газовая фаза при $T > 1173\text{K}$ имеет высокий восстановительный потенциал ($\text{H}_2 + \text{CO} \approx 15$ кмоль), что дает возможность использовать отходящий газ в технологическом процессе.

Восстановление хромита железа метаном, равно как и других оксидов, можно рассматривать как процесс с участием водород- и углеродсодержащих газов. Отношение между ними определяется параметром

$$n = \frac{\text{H}_2}{\text{C}} = \frac{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4}}, \quad \text{значение которого из-}$$

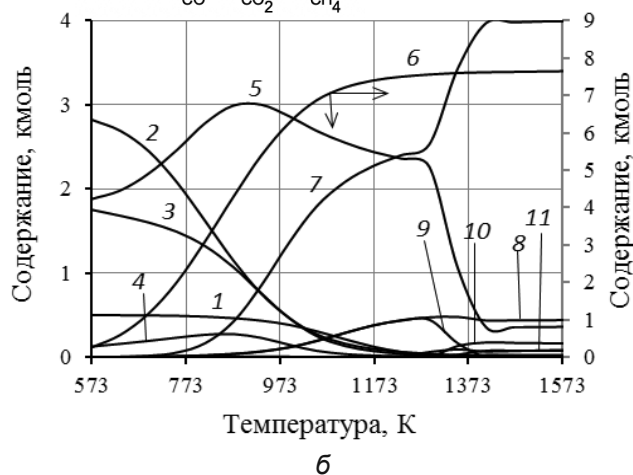
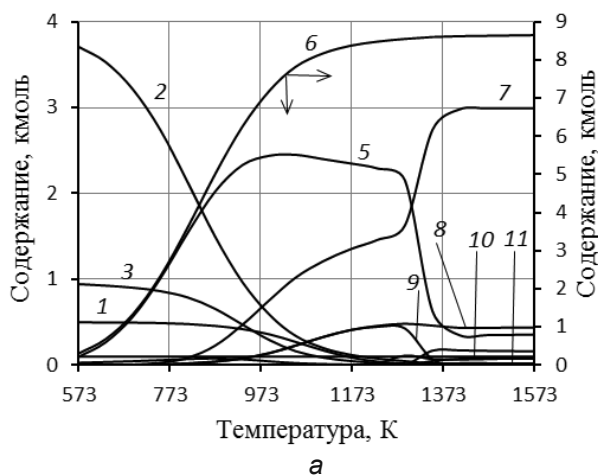
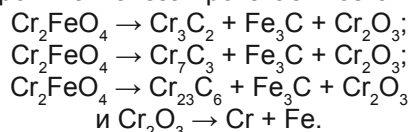


Рис. 2. Термодинамическое моделирование системы Cr-Fe-O-C-H при восстановлении: а – смесью ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) и б – смесью ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), где: 1 – Cr_2FeO_4 ; 2 – CH_4 ; 3 – H_2O ; 4 – CO_2 ; 5 – C ; 6 – H_2 ; 7 – CO ; 8 – Fe ; 9 – Cr_2O_3 ; 10 – Cr_3C_2 ; 11 – Cr

меняется в течение процесса и зависит от T , P , стадии процесса и других факторов. Знание закономерностей изменения этой величины позволит глубже понять термодинамические основы процесса восстановления сложных оксидов. В данной части работы акцент был сделан на анализ условий процесса восстановления хромита, влияющих на параметр n . На состав равновесной газовой фазы в значительной мере оказывает влияние исходный состав газа. В целом для пятикомпонентной системы Cr-Fe-O-C-H равновесие устанавливается между пятью фазами: Cr_2FeO_4 , Cr_3C_2 , Fe_3C , углеродом и газовой фазой. Система имеет две степени свободы, и равновесный состав ее газовой фазы может быть однозначно задан любой парой параметров: T , P и n . Развитие реакции газификации углерода приводит к уменьшению параметра n , в то время как распад метана способствует увеличению содержания водородсодержащих газов. Таким образом, на параметр n влияют два противоположных процесса, а значение параметра определяется температурой при $P = \text{const}$, либо давлением при $T = \text{const}$. Значение n остается постоянным при отсутствии газификации углерода и распада метана. Вместе с тем при восстановлении сложного оксида, Cr_2FeO_4 , параметр n , вероятно, изменяется также в зависимости от этапа процесса, что требует детального анализа.

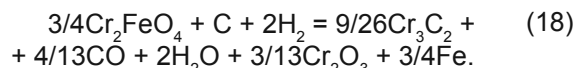
Расчет величины n для первого этапа выполнен на основе независимых реакций, определяющих равновесие системы Cr-Fe-O-C-H, а именно (1), (2), (5), (6) и (9). Образующийся по реакции (1) углерод имеет активность, равную единице. Для процесса восстановления Cr_2FeO_4 метаном, значение параметра n находится в диапазоне $\infty > n > 0$ в зависимости от условий. Крайние значения параметр принимает для варианта комплексного восстановления с участием CO либо H_2 . Приведенная система уравнений для реакций (1), (2), (5), (6) и (9) справедлива для стехиометрического отношения $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O}$. При отклонении от стехиометрии, дефиците восстановителя, восстановление хромита железа протекает поэтапно:



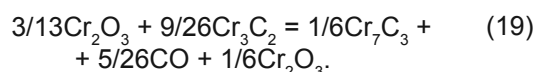
Начало каждого этапа термодинамически возможно при определенной температуре, а роль углеродистого восстановителя последовательно переходит по схеме $\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$. Также следует отметить, что при восстановлении Cr_2FeO_4 образуются совместные карбиды – $(\text{Cr,Fe})_n\text{C}_m$, для которых отсутствуют термохимические данные. Вместе с тем, учитывая, что на начальной стадии восстанавливается преимущественно железо хромита, первый этап может завершаться образованием Cr_2O_3 либо, что более вероятно, $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Восстановленное железо при наличии в системе углерода и высокого равновесного давления CO превращается в Fe_3C , который может растворять в себе небольшое количество атомов хрома, образуя легированный цементит. Сверх равновесные атомы хрома (по отношению к легированному цементиту) образуют карбид, кото-

рый служит основой формирования совместного карбида – $(\text{Cr,Fe})_n\text{C}_m$. На завершающей стадии первого этапа легированный цементит может выступать как восстановитель, одновременно с углеродом, подтверждением этого может служить близость температур начала восстановления Cr_2FeO_4 углеродом и карбидом железа. Водород участвует в процессе как восстановитель, а также совместно с CO_2 в газификации карбида (либо углерода) водяным паром.

Отклонение от стехиометрии приводит к различной степени завершенности процесса (% ω). Так при $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O} = 1$ и отношении $\text{H}_2/\text{C} = 2$, что соответствует метану, восстановление в исследуемом температурном диапазоне реализуется на первом этапе по реакции:



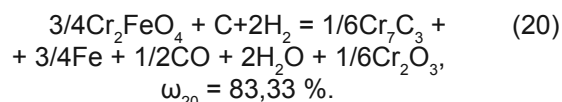
На втором этапе взаимодействие осуществляется между оставшимся оксидом хрома углеродом карбидной фазы и водородом. Однако, исходя из постоянного отношения $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O}$, равное 1, водород весь израсходован на первом этапе. Таким образом, на втором этапе взаимодействие осуществляется по реакции:



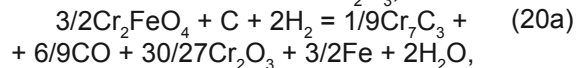
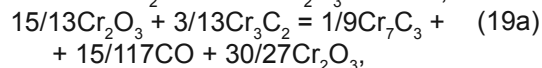
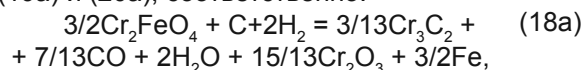
Достигаемые степени восстановления на первом и втором этапах составляют: $\omega_{18} = 76,92\%$; $\omega_{19} = 27,78\%$.

Причем довосстановление по кислороду на втором этапе составляет $\omega = 6,41\%$ и тогда $\omega_{\Sigma} = 83,33\%$.

При восстановлении сразу до Cr_7C_3 по реакции:



Уменьшение отношения $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O}$ до 1/2 приводит к снижению степени восстановления на каждом этапе и в целом. В продуктах первого этапа соотношение C/O составляет 1,13, то есть, исходя из постоянства $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O} = 1/2$, на втором этапе водорода не должно быть. Взаимодействие на первом, втором этапах и сразу до Cr_7C_3 осуществляется по реакциям (18а), (19а) и (20а), соответственно:



$$\omega_{18а} = 41,94\%, \quad \omega_{19а} = 3,70\%, \quad \omega_{20а} = 44,08\%.$$

Довосстановление по кислороду на втором этапе составит $\omega = 2,14\%$ и $\omega_{\Sigma} = 41,94 + 2,14 = 44,08\%$.

Присутствие в системе карбида железа термодинамически маловероятно, атомы железа участвуют в формировании совместных железо-хромистых карбидов. По оценкам авторов [9], примерно 18 % железа путем изоморфного замещения войдет в состав этого карбида, а оставшееся железо, совместно с атомами хрома, формируют металлическую фазу, либо образуют совместный карбид – $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$,

имеющий более высокую степень замещения хрома железом.

Расчет равновесного состава газовой фазы выполнен на основе выражений для констант равновесия реакций (1), (2), (5), (6) и (9), общего давления системы, а также выбранного варианта организации процесса: $T, n = \text{const}$ либо $P, T = \text{const}$. В данном случае мы не ограничиваем систему заданными величинами α и β , что позволяет рассчитать значение параметра n в зависимости от температуры. Выражение для расчета n приведено выше.

$$K_1 = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}; K_9 = \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}; K_2 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}; K_6 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}},$$

$$P_{\Sigma} = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4}.$$

Для варианта $T = \text{const}$ и $n = \text{const}$ решение системы уравнений позволяет получить выражения для расчета равновесного состава газовой фазы:

$$P_{CO} = \frac{K_9 \cdot K_2}{K_1}; P_{CO_2} = \frac{K_9 \cdot K_2 \cdot K_6}{K_1};$$

$$P_{H_2O} = K_2 \cdot P_{H_2}; P_{CH_4} = \frac{P_{H_2}^2}{K_1};$$

$$(n-2) \cdot P_{H_2}^2 - K_1(K_2+1) \cdot P_{H_2} + n \cdot K_9 \cdot K_2(K_6+1) = 0.$$

При выборе в качестве независимых параметров T, P_{Σ} выражения для расчета равновесных парциальных давлений газов имеют вид:

$$P_{CO} = \frac{K_9 \cdot K_2}{K_1}; P_{CO_2} = \frac{K_9 \cdot K_2 \cdot K_6}{K_1};$$

$$P_{H_2O} = K_2 \cdot P_{H_2}; P_{CH_4} = \frac{P_{H_2}^2}{K_1};$$

$$P_{H_2} = -\frac{K_1(K_2+1)}{2} + \sqrt{\frac{K_1^2 \cdot (K_2+1)^2}{4} + K_1 \cdot P_{\Sigma} - K_9 \cdot K_2 \cdot (K_6+1)}.$$

Причем положительное значение P_{H_2} реализуется при $P_{\Sigma} > \frac{K_9 \cdot K_2 \cdot (K_6+1)}{K_1}$, что соответствует $P_{\Sigma} > (P_{CO} + P_{CO_2})$.

В рассматриваемом случае параметр n зависит от температуры и общего давления в системе. Полученные результаты расчета равновесного состава газа и параметра n для первого этапа ($T \leq T_p$) представлены на рис. 3 и 4.

Как уже отмечалось выше, на параметр n влияют два противоположных звена процесса восстановления: распад метана (конверсия) и газификация углерода. Увеличение водородсодержащих газов в низкотемпературной зоне обеспечивает распад метана, при температуре более $\sim 1320\text{K}$ доминирует процесс газификации углерода, что выражается в снижении параметра n . Следует отметить, что температура смены доминирующего процесса достаточно близка к температуре начала комплексного восстановления хромита железа и если не учитывать конверсию метана, то приведенное выше обоснование изменения параметра подтверждается термодинамическими данными, представленными на рис. 1, а.

Паровая либо углекислотная конверсия метана термодинамически более предпочтительна, чем газификация углерода либо распад метана, начиная с $T \sim 923\text{K}$ (см. рис. 1, а), но это не находит своего проявления в зависимости: $n = f(T)$.

Таким образом, на параметр n влияют не только приведенные выше звенья, но и более сложный комплекс факторов, ведущая роль среди которых вероятно занимает приоритетное участие углерода либо водорода в процессе восстановления. Не следует также исключать прямое взаимодействие метана с кислородом оксида самостоятельно, либо при участии CO_2 и H_2O (реакции (13), (13а), (16) и (17)), что требует отдельного исследования.

Расчет равновесного состава газовой фазы выполнен при $n \neq \text{const}$ и для $P_{\Sigma} = 1; 2$. Характер температурных зависимостей компонентов газовой фазы (P_i) близок к варианту восстановления оксида хрома метаном при $n = \text{const}$ [6], однако есть некоторые количественные расхождения.

При температурах, превышающих T_p , свободный углерод нестабилен и не участвует в равновесии реакций комплексного восстановления Cr_2FeO_4 . Поэтому описанные ранее реакции (2) и (6) восстановления хромита железа приобретают следующий вид:

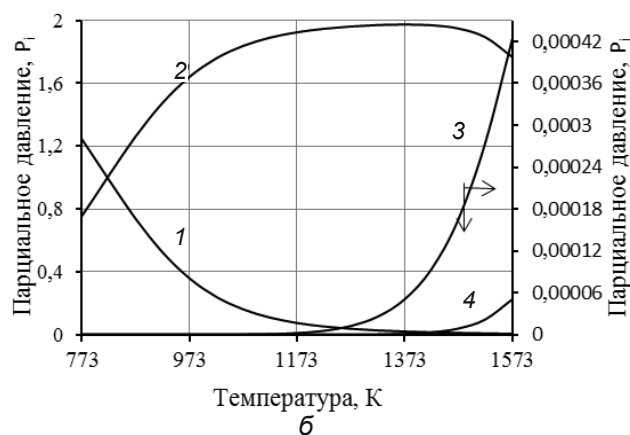
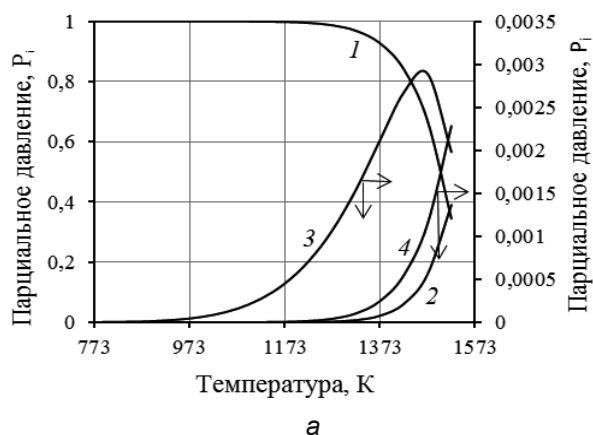


Рис. 3. Равновесный состав газовой фазы восстановления хромита железа метаном на этапе $Cr_2FeO_4 \rightarrow Cr_3C_2 + Fe_3C$ при а) $T = \text{const}, P_{\Sigma} = 1$ и б) $T = \text{const}, P_{\Sigma} = 2$, где: 1 – CH_4 ; 2 – H_2 ; 3 – H_2O ; 4 – CO

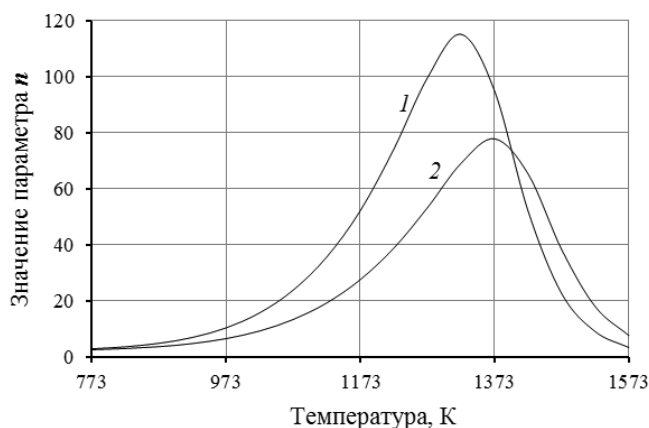
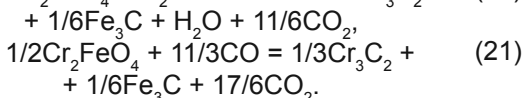
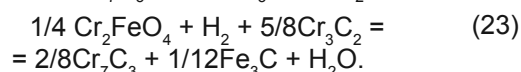
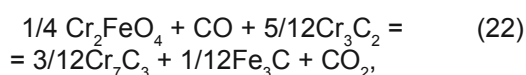


Рис. 4. Значение параметра n для первого этапа восстановления хромита железа метаном: 1 – $P_{\Sigma} = 1$; 2 – $P_{\Sigma} = 2$

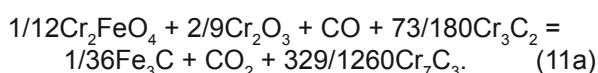


В рассматриваемом диапазоне температур анализируемая система имеет 3 степени свободы, и равновесный состав газовой фазы функционально зависит от T , P_{Σ} и n . Расчет равновесного состава газовой фазы для рассматриваемого варианта, по приведенной схеме, весьма сложный, так как выражения для констант равновесия реакций (15) и (21) имеют дробные показатели степени, и в данной работе расчет не выполнялся.

На втором этапе рассматриваемого процесса $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ в качестве твердого восстановителя выступает карбид Cr_3C_2 . Началу возможной газификации его за счет CO_2 и H_2O отвечает развитие реакций (10) и ранее приведенной (5). Они служат фундаментом для звеньев газового восстановления:



Однако использование реакции в такой записи может не соответствовать реальной картине процесса, так как на первом этапе происходит восстановление в основном железа, и невосстановленным может оставаться $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Если принять соотношение по кислороду между Cr_2FeO_4 и Cr_2O_3 , равное 2, то уравнение (11) принимает вид:



Таким образом, конечная форма записи реакций (11) и (12), при $\text{C}/\text{H}_2 = \text{const}$, определяется величиной отклонения от стехиометрии, а также составом образующейся карбидной фазы. В рамках данной работы эти особенности не учитывались.

Для расчета равновесного состава газовой фазы второго этапа восстановления хромита железа метаном, при $T \leq T_p$, были использованы реакции 11, 12 (либо 11a) совместно с (10) и (5). Система пятикомпонентная, содержит пять фаз и имеет две степени свободы (аналогично как для первого этапа). В систе-

ме отсутствует метан, так как реакция (1) протекает до конца, учитывая полное расходование углерода по реакции (2) и (6) и переходом функции углеродистого восстановителя к карбиду Cr_3C_2 . Газовая фаза состоит из H_2 , CO , H_2O и CO_2 и для расчета используем систему четырех уравнений, решение которой совместно с $P_{\Sigma} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ позволяет получить численные значения парциальных давлений компонентов газовой фазы и рассчитать параметр n :

$$K_{12} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}; K_{11} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}; K_{10} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}; K_5 = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}.$$

При выборе в качестве независимых параметров T , P_{Σ} выражения для расчета равновесных парциальных давлений газов имеют вид:

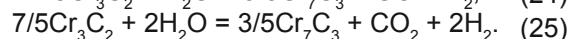
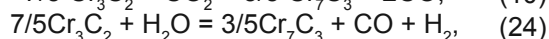
$$P_{\text{CO}} = K_5 \cdot K_{10} \cdot K_{12}; P_{\text{CO}_2} = K_5 \cdot K_{10} \cdot K_{12} \cdot K_{11};$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{P_{\Sigma} - (K_5 \cdot K_{10} \cdot K_{12}) - (K_5 \cdot K_{10} \cdot K_{12} \cdot K_{11})}{(1 + K_{12})};$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} \cdot K_{12}.$$

Полученные данные, а также значение параметра n представлены на рис. 5 и 6. При превышении температуры над T_p карбид термодинамически неустойчив, и расчет равновесного состава газовой фазы выполняется аналогично, как и для первого этапа.

На втором этапе восстановления из выбранных авторами статьи реакций (5), (10), (11) и (12) только звено газификации карбида приводят к изменению параметра n по реакциям:



При температурах второго этапа термодинамически более предпочтительна реакция (10), которая увеличивает долю углеродсодержащих газов, что приводит к уменьшению параметра n (рис. 5). Данные о равновесном составе газовой фазы (рис. 5) также указывают на возрастание доли CO и CO_2 , при снижении доли H_2 и H_2O . Снижение парциального давления H_2O при $T > 1463\text{K}$ (рис. 5) можно объяснить возрастанием доли водяного пара в процессе газификации, однако, оно сопровождается и дальнейшим снижением P_{H_2} , что связано с участием водорода в восстановлений. В целом же снижение параметра n свидетельствует о том, что анализируемая система смещается в сторону углеродотермии, для которой $n = 0$.

Реализация процесса на последующих этапах требует высоких температур, что может приводить к появлению жидких фаз, и в рамках данной работы не исследовалась.

Выводы

Таким образом, выполнен термодинамический анализ восстановления хромита железа метаном.

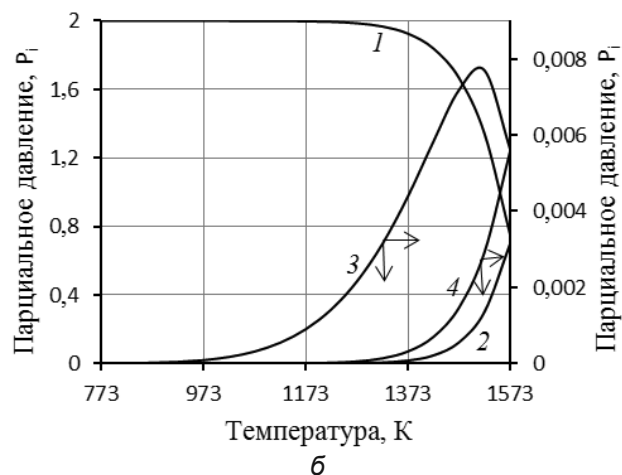
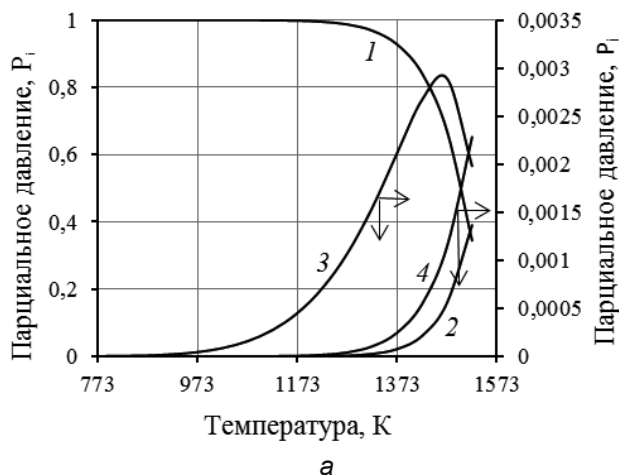


Рис. 5. Равновесный состав газовой фазы восстановления хромита железа метаном на этапе $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Fe}_3\text{C}$ при а) $T = \text{const}$, $P_\Sigma = 1$ и б) $T = \text{const}$, $P_\Sigma = 2$; 1 – H_2 , 2 – CO , 3 – H_2O , 4 – CO_2

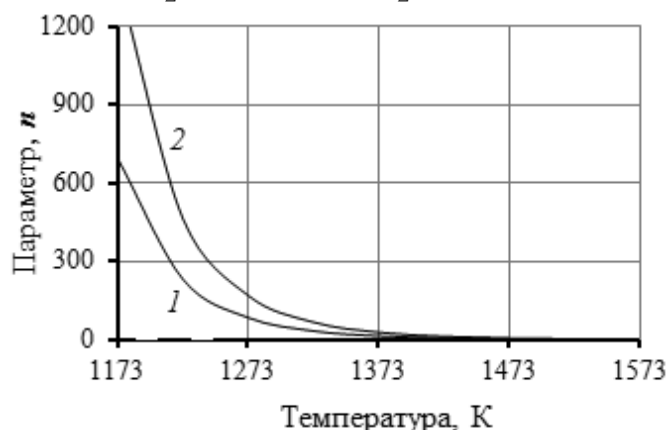
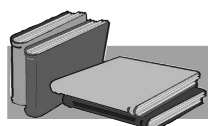


Рис. 6. Значение параметра n для второго этапа восстановления хромита железа метаном: 1 – $P_\Sigma = 1$; 2 – $P_\Sigma = 2$

Рассчитаны температуры начала восстановления и равновесный состав газовой фазы на первом и втором этапах восстановления. Показано, что восстановление хромита железа термодинамически более вероятно через предварительную конверсию метана. Восстановление смесями ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) и ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) более предпочтительно, чем чистым метаном. Выполнено термодинамическое моделирование указанных систем, рассчитан состав газа и изменение параметра n для первого и второго этапов восстановления хромита железа.

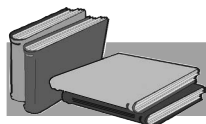
В заключение следует отметить, что полученные результаты свидетельствуют о наличии термодинамических предпосылок комплексного восстановления хромита железа с участием неконвертированного природного газа.



ЛИТЕРАТУРА

- Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. – К.: Техніка, 1992. – 128 с.
- Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. Губчатые и плавные лигатуры из рудного и техногенного сырья. – Запорожье: Запорожский национальный университет, 2013. – 306 с.
- Веселов В.В., Дорохович В.П. Взаимодействие метана с окислами металлов // Журнал прикладной химии. – 1965. – Т. XXXVIII. – Вып. 10. – С. 2292–2298.
- Меликов К.В., Пишванов В.А., Демиденко Ш.Н. Изучение нагрева природного газа в трубах из нержавеющей стали // Газовая промышленность. – 1969. – № 2. – С. 37–40.
- Сенин А.В. Твердофазное восстановление хромовой руды метаном // Электromеталлургия. – 2013. – № 1. – С. 31–37.
- Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамический анализ газовой-углеродной системы восстановления Cr_2O_3 в твердых фазах с участием метана // Электromеталлургия. – 2016. – № 1. – С. 40–44.
- Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Российский химический журнал (Журнал российского химического общества имени Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – С. 22–31.
- Дорохович В.П. Исследование кинетики восстановления окислов металлов семейства железа метаном. Дис. канд. хим. наук. – Киев: Ин-т газа АН УССР, 1969.
- Нетребко В.В. К вопросу образования карбидов Fe_3C и Fe_7C_3 в высокохромистых чугунах // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту. – 2016. – № 3 (63). – С. 138–144.

Поступила 11.01.2019



REFERENCES

1. Ostriuk, P.N., Gasik, M.M., Pirog, V.D. (1992). Metallurgy of sponge and powder ligatures. Kyiv: Tekhnika, 128 p. [in Russian].
2. Grigor'ev, S.M., Petrishchev, A.S., Kovalev, A.M. (2013). Sponge and fused alloys from ore and technogenic materials. Zaporozh'e: Zaporozhskiy natsionalnyi universitet, 306 p. [in Russian].
3. Veselov, V.V., Dorokhov, V.P. (1965). The interaction of methane with oxides of metals. *Zhurnal prikladnoi khimii. Journal of Applied Chemistry*, Vol. XXXVIII, no. 10, pp. 2292–2298 [in Russian].
4. Melikov, K.V., Pishvanov, V.A., Demidenko, Sh.N. (1969). Study of heating of natural gas in pipes from stainless steel. *Gazovaia promyshlennost'. Gas industry*, no. 2, pp. 37–40 [in Russian].
5. Senin, A.V. (2013). Solid phase reduction of chrome ore with methane. *Elektrometallurgiya. Electrometallurgy*, no. 1, pp. 31–37 [in Russian].
6. Simonov, V.K., Grishin, A.M. (2016). Thermodynamic analysis of gas-coal-thermal reduction of Cr_2O_3 in solid phases with the participation of methane. *Elektrometallurgiya. Electrometallurgy*, no. 1, pp. 40–44 [in Russian].
7. Usachev, N.Ya., Kharlamov, V.V., Belanova, E.P., Starostina, T.S., Krukovskij, I.M. (2008). Oxidizing processing of more subzero alkanes: the state and prospects. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal rossiiskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva. Russian Chemical Journal (Journal of the Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev))*, Vol. LII, pp. 22–31 [in Russian].
8. Dorokhov, V.P. (1969). Research of kinetics of renewal of oxides of metals of family of iron by methane. Extended abstract of candidate's thesis. Kiev: Institut gaza AN USSR [in Russian].
9. Netrebko, V.V. (2016). To the question of formation of carbides of Fe_3C and Fe_7C_3 in high-chromium cast irons. *Nauka ta prohres transportu. Visnyk Dnipropetrovs'koho natsional'noho universytetu zaliznychnoho transportu. Science and progress of transport. Bulletin of the Dnipropetrovsk National University of Railway Transport*, no. 3 (63), pp. 138–144 [in Russian].

Received 11.01.2019

Анотація

О.М. Гришин, канд. техн. наук, доц., доц. кафедри теорії металургійних процесів та хімії, e-mail: hryshyn@i.ua; **А.А. Надточій**, канд. техн. наук, доц., доц. кафедри теорії металургійних процесів та хімії, e-mail: Nadtochiy08@ukr.net; **В.О. Петренко**, д-р техн. наук, проф., проф. кафедри інтелектуальної власності, e-mail: petrenko_v@email.ua

Національна металургійна академія України (НМетАУ), Дніпро, Україна

Фізико-хімічний аналіз комплексного відновлення Cr_2FeO_4 за участю метану

В роботі представлено результати термодинамічного аналізу комплексного відновлення хроміту заліза за участю метану при температурах, що виключають розплавлення шихти. Розглянуто деякі можливі фізико-хімічні моделі відновлення. Термодинамічно більш ймовірний процес відновлення хроміту заліза метаном без диспропорціонування (при T вище 800 K). Відновлення хроміту сумішами ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) і ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) сприяє розвитку конверсії CH_4 при наявності каталітичної поверхні, якою може виступати $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Зроблено висновок про термодинамічну перевагу реакцій конверсії метану при температурі вище ~ 953 K, тобто в області відновлення хроміту заліза. За запропонованою методикою виконано розрахунок температури початку відновлення Cr_2FeO_4 метаном на першому і другому етапах відновлення. Розрахований рівноважний склад газової фази для реакції відновлення хроміту метаном у разі нестачі співвідношення вуглець- і воденьвмісних газів (параметр n). На параметр n впливають два протилежні процеси – реакція газифікації вуглецю, яка призводить до зменшення параметра n , і розпад метану, який сприяє збільшенню вмісту воденьвмісних газів. Запропоновано методику та виконано розрахунок параметра n для відновлення хроміту заліза метаном, за отриманими даними побудовано температурні залежності параметра n для першого і другого етапів відновлення хроміту за умови стехіометричного співвідношення $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O}$. При дефіциті вуглецю реалізується більш складна схема, яка характеризується різним ступенем завершення процесу в залежності від співвідношення C/O . Виконано термодинамічне моделювання системи Cr-Fe-C-O-H для варіантів відновлення хроміту заліза сумішами метану з водяною парою і діоксидом вуглецю. Показано, що рівноважна газова фаза при $T > 1173$ K має високий відновлювальний потенціал, що дає можливість використовувати газ, що відходить, в технологічному процесі. Підтверджено принципово можливу схему організації процесу з використанням неконвертованого природного газу.

Ключові слова

Хроміт заліза, природний газ, комплексне відновлення, карбід хрому, термодинамічне моделювання.

A.M. Grishin, Candidate of Engineering Sciences, Docent, Associate Professor at the Department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry, e-mail: hryshyn@i.ua; **A.A. Nadtochij**, Candidate of Engineering Sciences, Docent, Associate Professor at the Department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry, e-mail: Nadtochiy08@ukr.net; **V.A. Petrenko**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Professor at the Department of Intellectual Property, e-mail: petrenko_v@email.ua

National Metallurgical Academy of Ukraine (NMetAU), Dnipro, Ukraine

Physical and chemical analysis of complex restoration of Cr_2FeO_4 with participation of methane

The paper presents the results of a thermodynamic analysis of the complex reduction of iron chromite with the participation of methane at temperatures precluding the charge melting. Some possible physicochemical recovery models are considered. The process of iron chromite reduction by methane without disproportionation is more likely thermodynamically (at T above 800 K). Reduction of chromite with mixtures ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) and ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) contributes to the development of the conversion of CH_4 in the presence of a catalytic surface, which can be Fe_{mel} . It was concluded that the thermodynamic preference is given to methane conversion reactions at temperatures above ~ 953 K, that is, in the reduction of iron chromite. According to the proposed method, the temperature of the onset of the reduction of Cr_2FeO_4 by methane was calculated at the first and second stages of the reduction. The equilibrium composition of the gas phase is calculated for the reduction of chromite by methane in the case of inconstancy of the ratio of carbon and hydrogen containing gases (parameter n). Parameter n is influenced by two opposite processes – by carbon gasification reaction, which leads to a decrease in parameter n , and methane decomposition, which increases the content of hydrogen-containing gases. A method is proposed and the parameter n is calculated to reduce iron chromite by methane, according to the data obtained, the temperature dependences of the parameter n were constructed for the first and second stages of chromite reduction under the condition of the stoichiometric ratio $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O}$. With carbon deficiency, a more complex scheme is used, which is characterized by varying degrees of process completion depending on the C/O ratio. Thermodynamic modeling of the Cr-Fe-C-O-H system was performed for the variants of reducing chromite of iron with methane mixtures with water vapor and carbon dioxide. It is shown that the equilibrium gas phase at $T > 1173\text{K}$ has a high reduction potential, which makes it possible to use the exhaust gas in the process. A fundamentally possible scheme of organization of the process using non-converted natural gas has been confirmed.

Iron chromite, natural gas, complex reduction, chromium carbide, thermodynamic modeling.