

РАВНОВЕСИЕ ВОДЯНОГО ГАЗА С УГЛЕРОДОМ

Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина

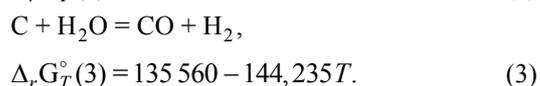
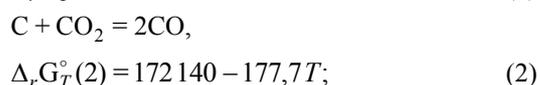
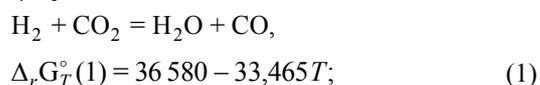
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Рассчитанные возможные параметры равновесия водяного газа с углеродом представлены поверхностью пространственной диаграммы в координатах $x_{\text{CO}} - x_{\text{H}_2} - T$, которую можно дополнить графиком проекций изотермических сечений поверхности на плоскость составов $x_{\text{CO}} - x_{\text{H}_2}$. Рассмотрены различные способы получения газовой атмосферы, кислородный потенциал которой позволяет восстанавливать оксиды металлов. Наиболее технологически простым способом получения восстановительной по отношению к оксиду металла газовой смеси является нагревание водяного пара в контакте с углеродом. В этом случае состав получающегося водяного газа определяется только температурой нагрева. Максимальная концентрация водорода достигает $x_{\text{H}_2} \approx 0,5$ при нагревании $\text{H}_2\text{O}-\text{C}$ до ~ 900 К, а при нагревании до температур выше 1100 К получается смесь газов-восстановителей с равными концентрациями $x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2} = 0,5$. При нагревании в контакте с углеродом смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ получается водяной газ, в котором уменьшается концентрация H_2 и увеличивается концентрация CO . Газовую атмосферу ($\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$) любого состава можно получить нагреванием в контакте с углеродом смесей (H_2-CO). Образование CO_2 происходит в результате реакции диссоциации CO , а паров воды – в результате реакции $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$.

Предложена методика количественной оценки газификации углерода парами воды H_2O и диоксидом CO_2 . Расчетами показано, что в зависимости от состава исходной газовой смеси и температуры реакции газификации $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ и $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ могут протекать в прямом и обратном направлениях.

Ключевые слова: водяной газ; углерод; параметры равновесия; условия получения; кислородный потенциал.

Водяной газ ($\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2$) является основой газовых атмосфер в металлургических технологиях. Особенности равновесия реакции водяного газа в приближении линейной зависимости стандартного изменения энергии Гиббса реакции от температуры обсуждались в работе [1]. Параметры водяного газа изменяются, если он находится в равновесии с углеродом. В этом случае задача по оценке параметров равновесного состояния решается расчетом равновесий любых двух независимых реакций из трех возможных в системе ($\Delta_r G_T^\circ$, Дж):



Появление второй фазы при неизменном числе компонентов приводит к изменению вариантности системы:

$$c = k + 2 - \phi = 3 + 2 - 2 = 3.$$

Если заданы и не изменяются давление и температура, число степеней свободы

$$c = k - \phi = 3 - 2 = 1.$$

Следовательно, равновесные характеристики сис-

темы $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{C}$ можно определить, лишь задав какой-либо один равновесный параметр. Возможны несколько вариантов решения задачи.

Рассмотрим для примера вариант расчета совместных равновесий реакций (1) и (2). Здесь следует отметить следующее обстоятельство. В «простой» двухкомпонентной двухфазной системе $\text{C}-\text{CO}_2-\text{CO}$ при постоянной температуре и заданном давлении 1 атм строго фиксируется не только соотношение $x_{\text{CO}}^2/x_{\text{CO}_2} = K_2$, но и концентрации и отношение концентраций $x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}$ (табл. 1).

Приведенная в последней строке табл. 1 информация позволяет определить температуру восстановления оксидов металлов в системе $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{C}$. Условие восстановления оксида определяется неравенством $(\lg p_{\text{O}_2})_{\text{CO}-\text{CO}_2-\text{C}} < (\lg p_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$. Например, для оксида Fe_3O_4 это неравенство выполняется при температуре выше 917 К, а для оксида FeO – выше 955 К [2].

В системе $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{C}$ фиксируются соотношения $K_1 = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}$, $K_2 = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}}$, а

также соотношение $K_3 = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_2}{K_1}$. Однако

Таблица 1

Концентрации компонентов и окислительный потенциал
равновесной с углеродом газовой смеси (CO₂–CO) при 1 атм

| T, К | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 |
|--------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| K ₂ , атм | 2,73·10 ⁻⁴ | 0,0110 | 0,1956 | 1,952 | 12,82 | 61,53 | 232 | 724 | 1940 |
| x _{CO} | 0,0164 | 0,0995 | 0,3552 | 0,7283 | 0,9322 | 0,9843 | 0,9957 | 0,9986 | 0,9995 |
| x _{CO₂} | 0,9836 | 0,9005 | 0,6448 | 0,2717 | 0,0678 | 0,0157 | 0,0043 | 0,0014 | 0,0005 |
| -lg p _{O₂} | 29,48 | 25,85 | 23,14 | 21,24 | 19,97 | 19,05 | 18,30 | 17,65 | 17,14 |

отношение концентраций x_{CO}/x_{CO_2} , как это следует из правила фаз, изменяется. Следовательно, изменяется и отношение x_{H_2}/x_{H_2O} – в соответствии с равновесием реакции водяного газа (1). С одной стороны, это означает, что для расчета параметров равновесной системы необходимо кроме температуры и давления задавать еще какой-либо параметр, например, концентрацию любого компонента равновесного водяного газа. С другой стороны, это означает, что состав водяного газа может быть любым, но в некотором зависящем от температуры интервале. Покажем это конкретными расчетами.

При заданных температуре T и давлении P решаем систему трех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$K_1 = \frac{x_{CO} x_{H_2O}}{x_{CO_2} x_{H_2}} = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0(1)}{RT}};$$

$$K_2 = \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} P = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0(2)}{RT}}; \quad (4)$$

$$\sum x_i = x_{CO} + x_{H_2O} + x_{CO_2} + x_{H_2} = 1.$$

Если задавать концентрацию, например, x_{CO} равновесной газовой смеси, то решение системы уравнений (4) будет таким:

$$x_{CO_2} = \frac{x_{CO}^2}{K_2};$$

$$x_{H_2O} = \frac{1 - x_{CO} - x_{CO_2}}{\frac{1}{K_1} x_{CO_2} + 1}; \quad (5)$$

$$x_{H_2} = \frac{1 - x_{CO} - \frac{x_{CO}^2}{K_2}}{1 + \frac{K_1 x_{CO}}{K_2}}.$$

Замечание. Такие же расчетные уравнения получаются, если оценивать совместные равновесия других двух независимых реакций (1) и (3).

Для примера в табл. 2 для трех температур и давления 1 атм представлены результаты расчетов по соотношениям (5) возможных концентраций компонентов водяного газа, равновесного с углеродом. Следует отметить два обстоятельства. Во-первых, возможные равновесные концентрации

CO₂ монотонно увеличиваются, а концентрации H₂ с ростом x_{CO} уменьшаются, тогда как изменение x_{H_2O} характеризуются максимумом. Во-вторых, задаваемая молярная доля x_{CO} не может быть больше некоторого значения, определяемого равновесием реакции газификации углерода (см. табл. 1). Расчеты при задаваемых x_{CO} , превышающих приведенные в табл. 1 величины, дают не имеющие физического смысла (отрицательные) концентрации H₂O и H₂.

Возможные параметры равновесия систем H₂–H₂O–CO–CO₂–C можно представить пространственной диаграммой в координатах x_{CO} – x_{H_2} – T (рис. 1). На рис. 1 показаны возможные концентрации H₂ и CO в равновесной системе H₂–H₂O–CO–CO₂–C при температурах в интервале 800...1000 К, причем точки, характеризующие возможные сочетания x_{CO} , x_{H_2} при разных температурах, располагаются на криволинейной поверхности *MLFE*. Линия *FE* на плоскости x_{CO} – T определяет максимальные концентрации CO в равновесном водяном газе (см. табл. 1). На изотерме *LF* точками показаны некоторые результаты расчетов, которые в табл. 2 выделены жирным курсивом. Пространственную диаграмму можно дополнить графиком, показывающим проекции изотермических сечений поверхности *MLFE* на плоскость составов x_{CO} – x_{H_2} (рис. 2). Изотермы соединяют точку с координатами $x_{CO} = 0$, $x_{H_2} = 1$ с точками, координаты которых определяют состав равновесного газа в двухкомпонентной двухфазной системе CO–CO₂–C, линия *EF* на рис. 1. Изотермические линии являются образующими криволинейной поверхности *MLFE*, любая точка которой определяет возможные концентрации H₂ и CO в равновесном с углеродом водяном газе.

Внешне проекции изотерм на рис. 2 похожи на прямые линии. Однако эти линии, строго говоря, нельзя считать прямыми. Действительно, уравнение

$$x_{H_2} = \frac{1 - x_{CO} - \frac{x_{CO}^2}{K_2}}{1 + \frac{K_1 x_{CO}}{K_2}} \quad (5^*)$$

Таблица 2

 Параметры равновесия системы $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ при заданных температурах и 1 атм, вычисленные при заданных значениях концентрации CO

| x_{CO} | $T = 700 \text{ K}$ | | | | | | $T = 1000 \text{ K}$ | | | | | | $T = 1500 \text{ K}$ | | | | | | |
|----------|---------------------|------------|---------------------|--------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------|--------------------|----------|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|----------|---------------------|---------------------|-----------|--------------------|
| | x_{CO_2} | x_{H_2O} | x_{H_2} | $x_{CO} + x_{H_2}$ | x_{CO} | x_{CO_2} | x_{H_2O} | x_{H_2} | $x_{CO} + x_{H_2}$ | x_{CO} | x_{CO_2} | x_{H_2O} | x_{H_2} | $x_{CO} + x_{H_2}$ | x_{CO} | x_{CO_2} | x_{H_2O} | x_{H_2} | $x_{CO} + x_{H_2}$ |
| | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 0,001 | $3,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,275 | 0,720 | 0,721 | 0,05 | $1,281 \cdot 10^{-3}$ | $1,642 \cdot 10^{-2}$ | 0,932 | 0,982 | 0,05 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | $7,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,95 | 1,00 | 0,05 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | $7,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,95 | 1,00 |
| 0,003 | $3,3 \cdot 10^{-2}$ | 0,515 | 0,450 | 0,453 | 0,10 | $5,123 \cdot 10^{-3}$ | $3,045 \cdot 10^{-2}$ | 0,864 | 0,964 | 0,10 | $5,1 \cdot 10^{-6}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,90 | 1,00 | 0,10 | $5,1 \cdot 10^{-6}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,90 | 1,00 |
| 0,005 | $9,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,593 | 0,311 | 0,316 | 0,20 | 0,0205 | 0,0513 | 0,728 | 0,928 | 0,20 | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,80 | 1,00 | 0,20 | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,80 | 1,00 |
| 0,007 | 0,179 | 0,592 | 0,222 | 0,229 | 0,30 | 0,0461 | 0,0625 | 0,591 | 0,891 | 0,30 | $4,6 \cdot 10^{-5}$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,70 | 1,00 | 0,30 | $4,6 \cdot 10^{-5}$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,70 | 1,00 |
| 0,010 | 0,366 | 0,495 | 0,130 | 0,140 | 0,40 | 0,0819 | 0,0639 | 0,454 | 0,854 | 0,40 | $8,2 \cdot 10^{-5}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,60 | 1,00 | 0,40 | $8,2 \cdot 10^{-5}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,60 | 1,00 |
| 0,011 | 0,443 | 0,441 | 0,105 | 0,116 | 0,50 | 0,1281 | 0,0557 | 0,316 | 0,816 | 0,50 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | 0,50 | 1,00 | 0,50 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | 0,50 | 1,00 |
| 0,012 | 0,527 | 0,379 | 0,083 | 0,095 | 0,60 | 0,184 | 0,0376 | 0,178 | 0,778 | 0,60 | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,40 | 1,00 | 0,60 | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,40 | 1,00 |
| 0,013 | 0,618 | 0,307 | 0,062 | 0,075 | 0,70 | 0,251 | 0,0097 | 0,0393 | 0,740 | 0,70 | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,30 | 1,00 | 0,70 | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,30 | 1,00 |
| 0,014 | 0,717 | 0,227 | 0,042 | 0,056 | 0,72 | 0,266 | $2,92 \cdot 10^{-3}$ | 0,0115 | 0,730 | 0,80 | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,20 | 1,00 | 0,80 | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,20 | 1,00 |
| 0,016 | 0,936 | 0,041 | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,022 | 0,7283 | 0,2717 | 0 | 0 | 0,7283 | 0,90 | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,10 | 1,00 | 0,90 | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,10 | 1,00 |
| 0,0164 | 0,9836 | 0 | 0 | 0,0164 | | | | | | 0,9995 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0 | 0 | 1,00 | 0,9995 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0 | 0 | 1,00 |

 Примечание. Концентрации H_2 и CO при 1000 K, выделенные жирным курсивом, показаны точками на рис. 1.

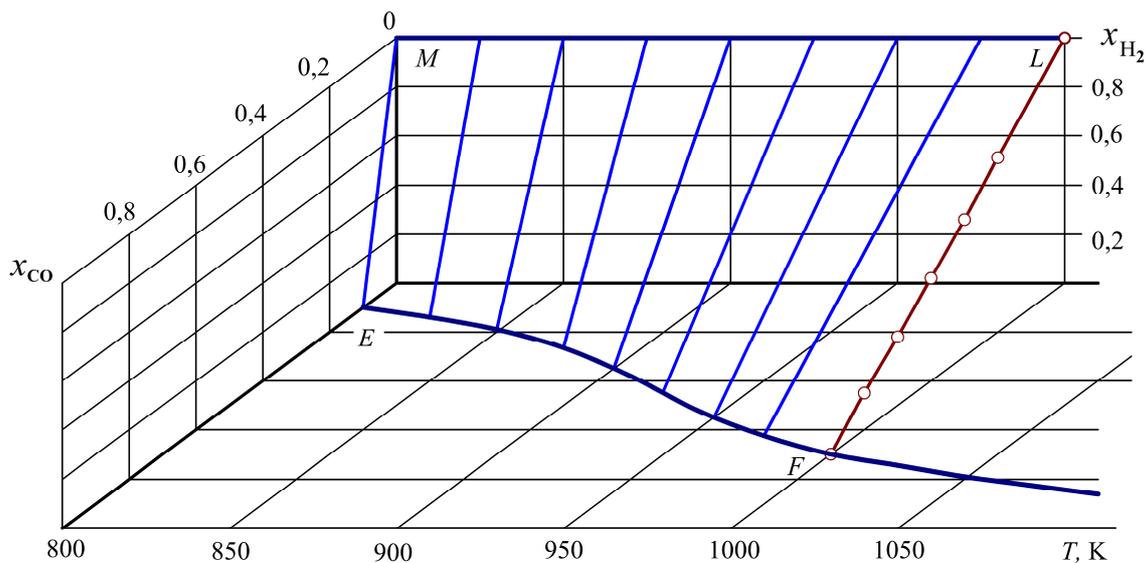


Рис. 1. Параметры равновесия водяного газа с углеродом: точки на изотерме 1000 К – вычисленные концентрации H₂ и CO (табл. 2)

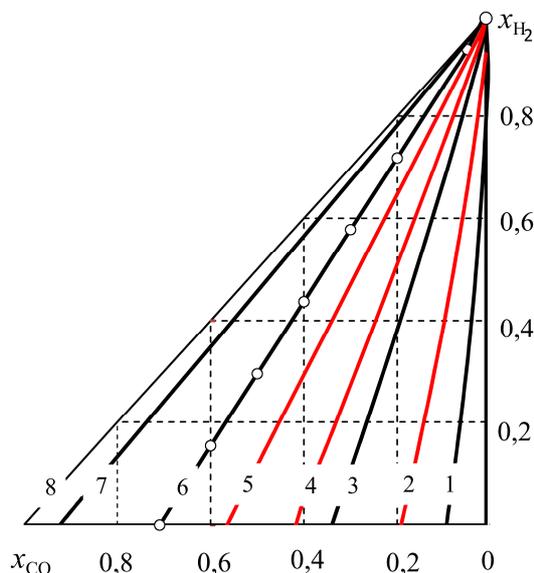


Рис. 2. Концентрации газов H₂ и CO в системах H₂-H₂O-CO-CO₂-C: линия 1 – 800; 2 – 850; 3 – 900; 6 – 1000; 7 – 1100; 8 – выше 1300 К; 4 – 917; 5 – 955 К. Точки – концентрации x_{CO} и x_{H₂} для 1000 К приведены в табл. 2

определяет нелинейные соотношения между x_{CO} и x_{H₂}. Аппроксимация этих зависимостей линейными функциями характеризуются такими коэффициентами корреляции при разных температурах:

- 1500 К – R² = 1;
- 1000 К – R² = 1;
- 923 К – R² = 0,999;
- 850 К – R² = 0,977;
- 700 К – R² = 0,304.
- 1100 К – R² = 1;
- 950 К – R² = 1;
- 900 К – R² = 0,997;
- 800 К – R² = 0,902;

Можно с достаточной достоверностью соотношения между x_{H₂} и x_{CO} при температурах выше 850 К считать линейными и определять такими уравнениями:

$$\frac{x_{CO}}{1 - x_{H_2}} = \frac{x_{CO}^*}{1};$$

$$1 - x_{H_2} = \frac{x_{CO}}{x_{CO}^*};$$

$$x_{H_2} = 1 - \frac{1}{x_{CO}^*} x_{CO},$$
(6)

где x_{CO}^{*} – концентрации CO, определяющие равновесия системы C-CO-CO₂. Как видно из рис. 2 и табл. 2 при температурах выше 1100 К суммарная концентрация восстановителей (x_{CO} + x_{H₂}) в водяном газе, равновесном с графитом, близка к единице.

Представленными расчетами показано, что равновесие водяного газа с углеродом может реализоваться при бесконечном множестве сочетаний концентраций его компонентов. В практических технологиях процессы восстановления оксидов металлов чаще всего осуществляются в многокомпонентных газовых смесях в присутствии углерода. В зависимости от исходных параметров реальной технологии можно получать газовые атмосферы строго контролируемого состава. Приведем здесь расчеты составов водяного газа в равновесных состояниях «H₂ (*a* моль) – H₂O (*b* моль) – CO (*c* моль) – CO₂ (*d* моль) – C», получающихся такими различными способами:

1) при нагревании до заданной температуры паров воды в контакте с углеродом – нагревание исходной системы

«H₂O (*b*₀ моль) – C»;

2) при нагревании исходной системы

«H₂O (*b*₀ моль) – CO₂ (*d*₀ моль) – C»;

3) при нагревании исходной системы

«H₂ (*a*₀ моль) – CO (*c*₀ моль) – C».

Способ 1. Нагревание исходной системы

«H₂O (*b*₀ моль) – C»

Этот способ представляет, по нашему мнению, наибольший практический интерес, так как в промышленных технологиях создать атмосферу водяного газа технически проще и с наименьшими затратами можно в результате нагревания паров воды в контакте с углеродом. Рассчитаем параметры перехода исходной системы «H₂O (*b*₀ моль) – C» в равновесие «H₂ (*a*) – H₂O (*b*) – CO (*c*) – CO₂ (*d* моль) – C», используя термодинамические характеристики двух независимых реакций газификации углерода (2) и (3). При изотермической выдержке исходной системы «H₂O (*b*₀ моль) – C» образуются в результате протекания реакции (3) газы H₂ и CO, газ CO₂ образуется по реакции водяного газа (1), что провоцирует реакцию (2). Представим исходное и равновесное состояния системы:

| | | | | | | | | |
|-----------------------|------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|---|---|---|
| | $C + CO_2 = 2CO$ | | | | $C + H_2O = CO + H_2$ | | | |
| Исходное состояние | – | – | <i>b</i> ₀ | – | – | – | – | – |
| Равновесное состояние | <i>d</i> | <i>c</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>a</i> | – | – | – |

Равновесные количества газов определяем решением системы уравнений с учетом баланса по водороду $b_0 = b + a$ и кислороду $b_0 = b + 2d + c$:

$$K_3 = \left(\frac{ac}{b\Sigma}\right); K_2 = \left(\frac{c^2}{d\Sigma}\right); \Sigma = a + b + c + d. \quad (7)$$

Так как уравнений три, а неизвестных четыре, то возможно, например, такое решение, когда величины *c*, *b* и *d* выражаются через *a*:

$$c = \frac{a^2 K_1}{2(b_0 - a) + a K_1}; b = b_0 - a; d = \frac{a - c}{2}. \quad (8)$$

Тогда, варьируя задаваемую величину *a*, опреде-

ляем такое её значение, при котором вычисленные величины *c*, *b* и *d* и концентрации:

$$x_{H_2} = \frac{a}{\Sigma}; x_{H_2O} = \frac{b}{\Sigma}; x_{CO} = \frac{c}{\Sigma}; x_{CO_2} = \frac{d}{\Sigma} \quad (9)$$

удовлетворяют трем константам равновесия *K*₁, *K*₂ и *K*₃. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Например, из приведенных в табл. 3 результатов расчетов для 1000 К получаем для изменений энергии Гиббса реакций:

$$\Delta_r G_T (2) = \Delta_r G_T^0 (2) + RT \ln \left(\frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} \right) =$$

$$= 172\,140 - 177,7 \cdot 1000 + 8314 \cdot \ln \frac{0,3652^2}{0,0683} \approx 0;$$

$$\Delta_r G_T (3) = \Delta_r G_T^0 (3) + RT \ln \left(\frac{x_{CO} x_{H_2}}{x_{H_2O}} \right) =$$

$$= 135\,560 - 144235 + 8314 \cdot \ln \frac{0,3652 \cdot 0,5019}{0,0646} \approx 0;$$

$$\Delta_r G_T (1) = \Delta_r G_T^0 (1) + RT \ln \left(\frac{x_{H_2O} x_{CO}}{x_{H_2} x_{CO_2}} \right) =$$

$$= 36\,580 - 33\,465 + 8314 \cdot \ln \frac{0,0646 \cdot 0,3652}{0,5019 \cdot 0,0683} \approx 0.$$

Равенство нулю изменений энергии Гиббса реакций свидетельствует о равновесии всех трех возможных в системе реакций.

Из результатов термодинамических расчетов следует, что составы газовой смеси, получающейся при любой изотермической выдержке разных количеств паров воды (*b*₀) в контакте с углеродом, представляется одной политермической линией, соединяющей точку *N* с координатами $x_{H_2O} = 1$ и точку *M* с координатами $x_{H_2} = x_{CO} = 0,5$ (рис. 3).

Для каждой температуры получается **одно единственное равновесное состояние**, не зависящее от количества воды. Протекание реакций газификации приводит к заметному увеличению количества газов в системе. Из сравнения величин $\lg p_{O_2}$ для получающейся газовой фазы и, например, для оксида железа FeO следует, что восстановление FeO до Fe в газовой смеси, полученной нагреванием H₂O–C, возможно при температурах выше ~ 900 К.

Образование водяного газа при нагревании паров воды в контакте с углеродом является следствием протекания двух реакций газификации. При изотермической выдержке исходной системы образуются в результате протекания реакции (3) газы H₂ и CO, диоксид углерода CO₂ может образоваться по двум реакциям:



Apriori следует ожидать, что углерод расходуется по реакции (3) и образуется сажистый углерод в результате диссоциации CO. Можно определить вклад

Таблица 3

Параметры равновесной системы « $H_2(a) - H_2O(b) - CO(c) - CO_2(d)$ моль) – С», получающейся при нагревании исходной системы « $H_2O(1$ моль) – С», 1 атм

| T, K | 700 | 850 | 900 (0,5) | 900 (1) | 900 (2) | 1000 | 1100 | 1300 | 1500 |
|-----------------------|--------|--------|-----------|---------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| a | 0,3059 | 0,6265 | 0,36325 | 0,7265 | 1,4530 | 0,8860 | 0,9641 | 0,9959 | 0,9992 |
| b | 0,6941 | 0,3735 | 0,1368 | 0,2735 | 0,5470 | 0,1140 | 0,0359 | 0,0041 | 0,0008 |
| c | 0,0069 | 0,1313 | 0,1304 | 0,2608 | 0,5216 | 0,6447 | 0,8988 | 0,9916 | 0,9987 |
| d | 0,1495 | 0,2476 | 0,1164 | 0,2328 | 0,4657 | 0,1207 | 0,0326 | 0,0022 | 0,0003 |
| Σ | 1,1564 | 1,3789 | 0,7468 | 1,4937 | 2,9873 | 1,7653 | 1,9315 | 1,9937 | 1,9989 |
| x_{H_2} | 0,2645 | 0,4543 | 0,4864 | 0,4864 | 0,4864 | 0,5019 | 0,4991 | 0,4994 | 0,4999 |
| x_{H_2O} | 0,6003 | 0,2709 | 0,1831 | 0,1831 | 0,1831 | 0,0646 | 0,0186 | 0,0021 | 0,0004 |
| x_{CO} | 0,0059 | 0,0953 | 0,1746 | 0,1746 | 0,1746 | 0,3652 | 0,4653 | 0,4974 | 0,4996 |
| x_{CO_2} | 0,1293 | 0,1795 | 0,1559 | 0,1559 | 0,1559 | 0,0683 | 0,0170 | 0,0011 | 0,0001 |
| $x_{H_2} + x_{CO}$ | 0,2705 | 0,5496 | 0,6610 | 0,6610 | 0,6610 | 0,8671 | 0,9645 | 0,9969 | 0,9995 |
| x_{H_2}/x_{CO} | 44,50 | 4,7698 | 2,7856 | 2,7856 | 2,7856 | 1,3743 | 1,0726 | 1,0043 | 1,0005 |
| $\lg p_{O_2}$ | -30,36 | -25,04 | -23,76 | -23,76 | -23,76 | -21,84 | -20,57 | -18,89 | -17,68 |
| $(\lg p_{O_2})_{FeO}$ | - | -25,52 | -23,74 | | | -20,72 | -18,24 | -14,42 | -11,63 |

Примечания: Для 900 К расчет выполнен при заданных величинах $b_0 = 2; 1$ и $0,5$ моль.

Кислородные потенциалы для системы $FeO-Fe-O_2$ определены по данным, приведенным в работе [2].

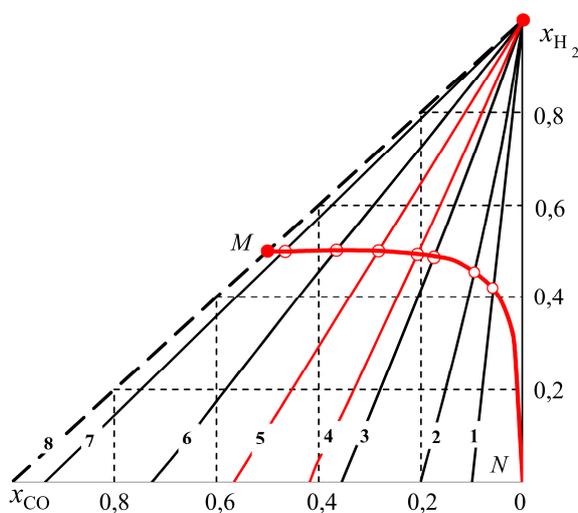


Рис. 3. Параметры равновесия (линия NM) систем $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$, получающихся после нагревания смеси H_2O-C : $T = 800$ (1), 850 (2), 900 (3), 917 (4), 955 (5), 1000 (6), 1100 (7), 1700 К (8)

каждой из реакций (2) и (3) в общий расход углерода при нагревании исходной системы H_2O-C :

| | | | | |
|-----------------------|------------------|-----------------------|---------|--------|
| | $C + CO_2 = 2CO$ | $C + H_2O = CO + H_2$ | | |
| Исходное состояние | - | - | b_0 | - |
| Равновесное состояние | d | c | b | a |
| Равновесное состояние | s | $y-2s$ | b_0-y | $y-2s$ |

Здесь в первой строке после уравнений реакций показано количество паров воды в исходном состоя-

нии. Во второй строке – количества газов в системе после нагревания паров воды в контакте с углеродом до какой-либо температуры. В третьей строке – то же самое с учетом вклада каждой из реакций газификации в образовании равновесной газовой фазы:

y – количество углерода, *вступившего* в реакцию (3);

s – количество углерода, *образовавшегося* по реакции



Тогда константы равновесия реакций при $P = 1$ атм и условие нормировки:

$$K_3 = \frac{y(y-2s)}{(b_0-y)\Sigma};$$

$$K_2 = \frac{(y-2s)^2}{s\Sigma};$$

$$\Sigma = a + b + c + d = b_0 + y - s.$$

Решение этой системы уравнений приводит к таким расчетным формулам:

$$s = \frac{y(b_0 - y)}{\frac{K_2}{K_3}y + 2(b_0 - y)}; \quad (10)$$

$$a = y; \quad b = b_0 - y; \quad d = s; \quad c = y - 2s.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 4. Равновесные параметры газовой фазы, приведенные в этой таблице, абсолютно совпадают с параметрами, полученными расчетами по уравнениям без детализации расхода углерода. Кроме того, из результатов расчетов следует, что с повышением температуры увеличивается до единицы ($b_0 = 1$ моль) количество углерода, вступившего в реакцию газификации (3). Получающийся по этой реакции оксид СО разлагается с образованием CO_2 и сажистого углерода и это снижает общий расход углерода на газификацию. С повышением температуры уменьшается до нуля количество получающегося сажистого углерода, по реакции разложения монооксида СО:

$$\text{при } T \rightarrow \sim 1700 \text{ К, } y = n_C(3) \rightarrow 1, s = n_C(2^*) \rightarrow 0, \sum n_C = y - s \rightarrow 1, \Sigma \rightarrow 2 \text{ моль.}$$

Для любого другого исходного количества паров воды b_0 моль:

$$\text{при } T \rightarrow \sim 1700 \text{ К, } y = n_C(3) \rightarrow b_0, s = n_C(2^*) \rightarrow 0, \sum n_C = y - s \rightarrow b_0, \Sigma \rightarrow 2b_0.$$

Таким образом, с повышением температуры все возрастающую роль в газификации углерода играют пары воды и при температурах выше ~ 1100 К получается практически бинарная газовая смесь ($\text{CO} - \text{H}_2$) с равными концентрациями компонентов.

Способ 2. Нагревание исходной системы « H_2O (b_0 моль) – CO_2 (d_0 моль) – С»

В исходной системе соотношения количеств H_2O и CO_2 могут быть любыми. Возможен расчет равновесия при 1 атм с детализацией расхода углерода по реакциям (2) и (3):



| | | | | | |
|-----------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----|
| Исходное состояние | d_0 | – | b_0 | – | – |
| Равновесное состояние | $d_0 + s$ | $y - 2s$ | $b_0 - y$ | $y - 2s$ | y |

Решение системы трех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$K_3 = \frac{y(y-2s)}{(b_0-y)\Sigma};$$

$$K_2 = \frac{(y-2s)^2}{(d_0+s)\Sigma};$$

$$\Sigma_* = b_0 + d_0 + y - s$$

дает следующие соотношения для расчетов:

$$s = \frac{y \left(b_0 - y - \frac{K_2}{K_3} d_0 \right)}{\frac{K_2}{K_3} y + 2(b_0 - y)}; \quad (11)$$

$$a = y; \quad b = b_0 - y; \quad d = d_0 + s; \quad c = y - 2s,$$

Таблица 4

Параметры равновесия систем $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$, получающихся при нагревании исходной системы « H_2O (1 моль) – С», давление 1 атм

| T, К | 700 | 850 | 900 | 917 | 955 | 1000 | 1100 | 1300 | 1500 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| $y = n_C(3)$ | 0,3059 | 0,6265 | 0,7265 | 0,7582 | 0,8231 | 0,8860 | 0,9640 | 0,9960 | 0,9993 |
| $s = n_C(2)$ | 0,1495 | 0,2476 | 0,2328 | 0,2199 | 0,1789 | 0,1207 | 0,0327 | 0,0021 | 0,00023 |
| $\sum n_C = y - s$ | 0,1564 | 0,3789 | 0,4937 | 0,5383 | 0,6442 | 0,7653 | 0,9313 | 0,9939 | 0,9990 |
| a, моль | 0,3059 | 0,6265 | 0,7265 | 0,7582 | 0,8231 | 0,8860 | 0,9640 | 0,9960 | 0,9993 |
| b, моль | 0,6941 | 0,3735 | 0,2735 | 0,2418 | 0,1769 | 0,1140 | 0,0360 | 0,0040 | 0,0007 |
| c, моль | 0,0069 | 0,1313 | 0,2608 | 0,3184 | 0,4652 | 0,6447 | 0,8986 | 0,9918 | 0,9988 |
| d, моль | 0,1495 | 0,2476 | 0,2328 | 0,2199 | 0,1789 | 0,1207 | 0,0327 | 0,0021 | 0,00023 |
| Σ , моль | 1,1564 | 1,1389 | 1,4937 | 1,5383 | 1,6442 | 1,7653 | 1,9313 | 1,9939 | 1,9991 |
| V, л | 66,38 | 96,11 | 110,23 | 115,7 | 128,8 | 144,8 | 174,2 | 212,6 | 245,9 |
| x_{H_2} | 0,2645 | 0,4543 | 0,4864 | 0,4929 | 0,5007 | 0,5019 | 0,4991 | 0,4994 | 0,4999 |
| $x_{\text{H}_2\text{O}}$ | 0,6003 | 0,2709 | 0,1831 | 0,1573 | 0,1076 | 0,0646 | 0,0186 | 0,0021 | 0,0004 |
| x_{CO} | 0,0059 | 0,0953 | 0,1746 | 0,2069 | 0,2829 | 0,3652 | 0,4653 | 0,4974 | 0,4996 |
| x_{CO_2} | 0,1293 | 0,1795 | 0,1559 | 0,1429 | 0,1088 | 0,0683 | 0,0170 | 0,0011 | 0,0001 |
| $\lg p_{\text{O}_2}$ | –30,36 | –25,04 | –23,76 | –23,37 | –22,60 | –21,84 | –20,57 | –18,89 | –17,68 |
| $(\lg p_{\text{O}_2})_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ | – | –25,52 | –23,43 | –22,74 | – | –19,84 | –15,43 | –12,21 | –8,69 |
| $(\lg p_{\text{O}_2})_{\text{FeO}}$ | – | –25,52 | –23,74 | – | –22,0 | –20,72 | –18,24 | –14,42 | –11,63 |

которые при $d_0 = 0$ превращаются в уравнения (10) для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}$.

Для примера результаты расчетов по уравнениям (11) для одной температуры 900 К приведены в табл. 5 и на рис. 4. Как и прежде параметры равновесного состояния определяются точками пересечения правых фрагментов полученных кривых $N1, N2, N3$ и др. с изотермой 6, определяющей возможные концентрации CO и H_2 в равновесной системе «водяной газ – углерод». Левые фрагменты $1M_1, 2M_2, 3M_3$ и др. реализуются при нагрева-

ниях « $\text{H}_2\text{O} (b_0) - \text{CO}_2 (d_0) - \text{C}$ » до температур выше 900 К. При некотором увеличении общего количества газа соотношение $x_{\text{CO}}^2/x_{\text{CO}_2}$ фиксировано, а отношение концентраций $x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}$ изменяется. С увеличением отношения d_0/b_0 точка пересечения перемещается по изотерме 6 вниз, то есть в равновесной газовой смеси молярная доля водорода x_{H_2} снижается от 0,4864 при $d_0 = 0$ (отсутствие в исходной смеси CO_2) до нуля в отсутствии в исходной смеси паров воды, $b_0 = 0$.

Таблица 5
Параметры равновесия систем $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{C}$, получающихся при нагревании до 900 К исходной системы « $\text{H}_2\text{O} (1 \text{ моль}) - \text{CO}_2 (d_0) - \text{C}$ », 1 атм

| b_0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
|--------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| d_0 | 0 | 0,5 | 0,845 | 1 | 2 | 3 | 9 | 9 |
| $y = n_C (3)$ | 0,7265 | 0,6635 | 0,6427 | 0,6360 | 0,6108 | 0,5990 | 0,5789 | 0 |
| $s = n_C (2)$ | 0,2328 | 0,0875 | 0 | -0,0368 | -0,2678 | -0,4907 | -1,7982 | -1,9432 |
| $\sum n_C = y - s$ | 0,4937 | 0,5760 | 0,6427 | 0,6728 | 0,8786 | 1,0897 | 2,3771 | 1,9432 |
| a , моль | 0,7265 | 0,6635 | 0,6427 | 0,6360 | 0,6108 | 0,5990 | 0,5789 | 0 |
| b , моль | 0,2735 | 0,3365 | 0,3573 | 0,3640 | 0,3892 | 0,4010 | 0,4211 | 0 |
| c , моль | 0,2608 | 0,4884 | 0,6414 | 0,7096 | 1,1463 | 1,5804 | 4,1754 | 3,8865 |
| d , моль | 0,2328 | 0,5875 | 0,8456 | 0,9632 | 1,7322 | 2,5093 | 7,2018 | 7,0668 |
| \sum , моль | 1,4937 | 2,0759 | 2,4870 | 2,6728 | 3,8786 | 5,0897 | 12,3772 | 10,9533 |
| V , л | 110,23 | 153,2 | 183,54 | 197,3 | 286,2 | 375,6 | 913,4 | 808,4 |
| x_{H_2} | 0,4864 | 0,3196 | 0,2584 | 0,2379 | 0,1575 | 0,1177 | 0,0468 | 0 |
| $x_{\text{H}_2\text{O}}$ | 0,1831 | 0,1621 | 0,1437 | 0,1362 | 0,1003 | 0,0788 | 0,0340 | 0 |
| x_{CO} | 0,1746 | 0,2352 | 0,2579 | 0,2655 | 0,2956 | 0,3105 | 0,3373 | 0,3551 |
| x_{CO_2} | 0,1559 | 0,2830 | 0,3400 | 0,3604 | 0,4466 | 0,4930 | 0,5819 | 0,6449 |
| $\lg p_{\text{O}_2}$ | -23,76 | -23,50 | -23,42 | -23,40 | -23,30 | -23,32 | -23,19 | -23,14 |

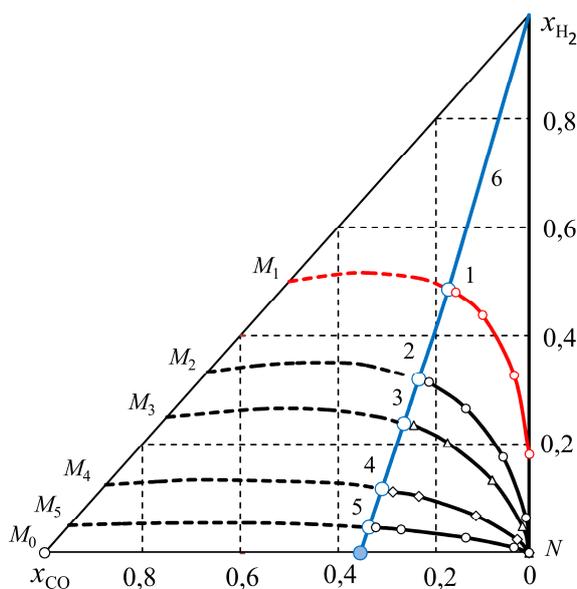
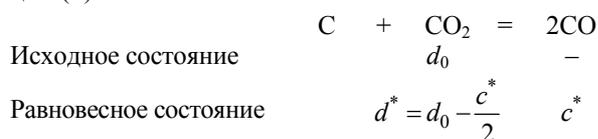


Рис. 4. Параметры перехода системы « $\text{H}_2\text{O} (b_0 = 1 \text{ моль}) - \text{CO}_2 (d_0) - \text{C}$ » в равновесие (точки 1–5) при нагревании до 900 К: линии $N1 - d_0 = 0$; $N2 - d_0 = 0,5$; $N3 - d_0 = 1$; $N4 - d_0 = 3$; $N5 - d_0 = 9$ моль, MM_0 – чистый диоксид CO_2 ; линия 6 – изотерма 900 К (см. рис. 2); пунктирные линии – состояния, реализующиеся при $T > 900$ К

Физическая химия и физика металлургических систем

Для определения параметров состояния, получающегося при нагревании исходной системы «CO₂(d₀)–С», рассчитывается равновесие реакции (2):



$$\Sigma_* = d^* + c^* = d_0 + \frac{c^*}{2};$$

$$K_2 = \frac{(c^*)^2}{d_0^2 - \frac{(c^*)^2}{4}}; \quad (12)$$

$$c^* = 2d_0 \sqrt{\frac{K_2}{4 + K_2}}.$$

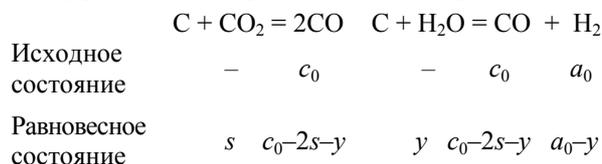
Для примера в последнем столбце табл. 5 приведены результаты расчета для 900 К и d₀ = 9 моль.

Таким образом, нагреванием смеси (H₂O–CO₂) разного состава в контакте с углеродом можно получить водяной газ, концентрация водорода в котором меньше величин, определяемых линией NM. Например, нагреванием до 900 К можно получить водяной газ, в котором концентрации компонентов изменяются в пределах: x_{H₂} – от 0,4864 до 0; x_{H₂O} – от 0,1831 до 0; x_{CO} – от 0,1746 до 0,3551; x_{CO₂} – от 0,1831 до 0,6449.

Способ 3. Нагревание исходной системы «H₂(a₀ моль) – CO (c₀ моль) – С»

Этим способом можно получить атмосферу водяного газа любого состава. Количества H₂ и

CO могут быть любыми, а состав исходной смеси (H₂–CO) представляется точками на диагонали «(x_{CO} = 1) – (x_{H₂} = 1)». Образование диоксида углерода CO₂ при изотермической выдержке смеси (H₂–CO) происходит в результате реакции диссоциации 2CO = C + CO₂, а паров воды – в результате реакции водяного газа H₂ + CO₂ = H₂O + CO. Поэтому рассчитываем равновесия тех же реакций:



Решение системы трех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$K_3 = \frac{(a_0 - y)(c_0 - 2s - y)}{y\Sigma};$$

$$K_2 = \frac{(c_0 - 2s - y)^2}{s\Sigma};$$

$$\Sigma_* = a_0 + c_0 - s - y$$

дает такие расчетные уравнения:

$$s = \frac{y(c_0 - y)}{\frac{K_2 a_0}{K_3} + y \left(2 - \frac{K_2}{K_3} \right)};$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{(a_0 - y)}{\Sigma}; \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y}{\Sigma};$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{(c_0 - 2s - y)}{\Sigma}; \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{s}{\Sigma}.$$

Результаты расчетов по этим уравнениям приведены в табл. 6 и на рис. 5.

Таблица 6

Параметры перехода исходной системы «H₂(a₀ моль) – CO (c₀ моль) – С» в равновесия при изотермической выдержке 900 К (K₂ = 0,1956; K₃ = 0,4638), 1 атм

| | | | | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a ₀ | 3 | 1,8571 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| c ₀ | 1 | 1 | 1 | 1,1665 | 2 | 3 | 7 | 19 | 19 |
| (x _{H₂}) _{исх} | 0,75 | 0,65 | 0,50 | 0,4616 | 0,333 | 0,25 | 0,125 | 0,05 | 0 |
| y = n _C (3) | 0,4624 | 0,3823 | 0,2735 | 0,2890 | 0,3366 | 0,3640 | 0,4010 | 0,4210 | 0 |
| s = n _C (2) | 0,1246 | 0,1703 | 0,2328 | 0,2889 | 0,5876 | 0,9632 | 2,5094 | 7,2014 | 7,4488 |
| Σn _C = y – s | 0,3378 | 0,2120 | 0,0407 | 0 | –0,2510 | –0,5992 | –2,1084 | –6,7804 | –7,4488 |
| a | 2,5376 | 1,4748 | 0,7265 | 0,7110 | 0,6634 | 0,6360 | 0,5989 | 0,5790 | 0 |
| b | 0,4624 | 0,3823 | 0,2735 | 0,2890 | 0,3366 | 0,3640 | 0,4010 | 0,4210 | 0 |
| c | 0,2884 | 0,2772 | 0,2608 | 0,2997 | 0,4883 | 0,7096 | 1,5802 | 4,1762 | 4,1024 |
| d | 0,1246 | 0,1703 | 0,2328 | 0,2889 | 0,5876 | 0,9632 | 2,5094 | 7,2014 | 7,4488 |
| Σ | 3,4129 | 2,3046 | 1,4936 | 1,5886 | 2,0759 | 2,6728 | 5,0895 | 12,3776 | 11,5512 |
| V | 251,88 | 170,07 | 110,23 | 117,24 | 153,20 | 197,25 | 375,61 | 913,41 | 852,5 |
| x _{H₂} | 0,7435 | 0,6400 | 0,4864 | 0,4475 | 0,3196 | 0,2380 | 0,1177 | 0,0468 | 0 |
| x _{H₂O} | 0,1355 | 0,1659 | 0,1831 | 0,1819 | 0,1621 | 0,1362 | 0,0788 | 0,0340 | 0 |
| x _{CO} | 0,0845 | 0,1202 | 0,1746 | 0,1887 | 0,2352 | 0,2655 | 0,3105 | 0,3373 | 0,3551 |
| x _{CO₂} | 0,0365 | 0,0739 | 0,1559 | 0,1819 | 0,2830 | 0,3603 | 0,4930 | 0,5819 | 0,6449 |
| lg p _{O₂} | –24,39 | –24,08 | –23,76 | –23,69 | –23,50 | –23,40 | –23,26 | –23,19 | –23,14 |

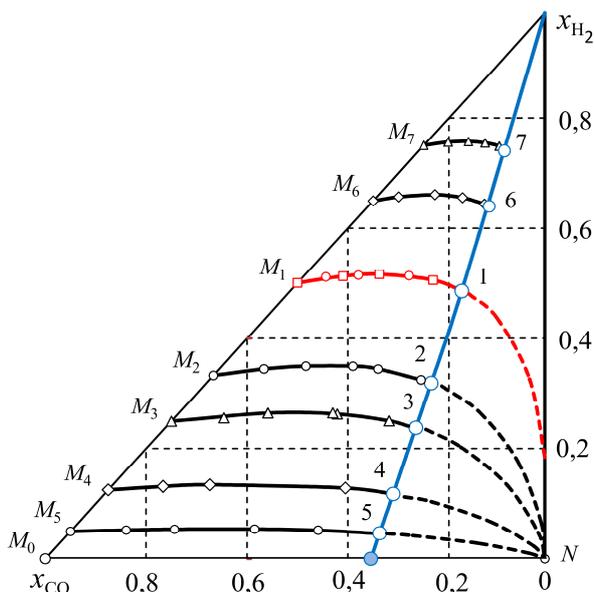


Рис. 5. Параметры перехода системы «H₂ (a₀ моль) – CO (c₀ моль) – C» в равновесие (точки 1–7) при нагревании до 900 К:
 M₁1 – a₀ = 1, c₀ = 1, 50 % H₂; M₂2 – a₀ = 1, c₀ = 2, 33,3 % H₂;
 M₃3 – a₀ = 1, c₀ = 3, 25 % H₂; M₄4 – a₀ = 1, c₀ = 7, 12,5 % H₂;
 M₅5 – a₀ = 1, c₀ = 19, 5 % H₂; M₆6 – a₀ = 1,8571, c₀ = 1, 65 % H₂;
 M₇7 – a₀ = 3, c₀ = 1, 75 % H₂.
 Пунктирные линии – не реализуемые состояния

Как видно из рис. 5, параметры перехода систем H₂–CO–C при нагревании до 900 К представляются левыми фрагментами линий M₁...M₇ (штриховые линии на рис. 4), а координаты точек пересечения линий M₁...M₅ с изотермой 900 К полностью совпадают с точками пересечения с

этой изотермой линий M₁...M₅, определяющих параметры перехода систем H₂O–C и H₂O–CO₂–C при нагревании до 900 К (пунктирные линии на рис. 5 и сплошные линии на рис. 4).

В табл. 7 показано как изменяются параметры равновесия при нагревании исходных систем

Таблица 7

Параметры перехода исходной системы «H₂ (a₀ моль) – CO (c₀ моль) – C» в равновесия при изотермических выдержках, 1 атм

| a ₀ | a ₀ = 1, c ₀ = 1, (x _{H₂}) _{исх} = 0,5 | | | | a ₀ = 1, c ₀ = 3, (x _{H₂}) _{исх} = 0,25 | | | |
|---|--|--------|---------|---------|---|---------|---------|---------|
| | 850 | 900 | 950 | 1000 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
| T, К | 850 | 900 | 950 | 1000 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
| y = n _C (3) | 0,3735 | 0,2735 | 0,1849 | 0,1140 | 0,4830 | 0,3640 | 0,2539 | 0,1614 |
| s = n _C (2) | 0,2476 | 0,2328 | 0,1851 | 0,1207 | 1,0763 | 0,9632 | 0,7622 | 0,5094 |
| ∑n _C = y – s | 0,1259 | 0,0407 | -0,0002 | -0,0067 | -0,5933 | -0,5992 | -0,5083 | -0,3480 |
| a | 0,6265 | 0,7265 | 0,8151 | 0,8860 | 0,5170 | 0,6360 | 0,7461 | 0,8386 |
| b | 0,3735 | 0,2735 | 0,1849 | 0,1140 | 0,4830 | 0,3640 | 0,2539 | 0,1614 |
| c | 0,1313 | 0,2608 | 0,4449 | 0,6447 | 0,3644 | 0,7096 | 1,2216 | 1,8198 |
| d | 0,2476 | 0,2328 | 0,1851 | 0,1207 | 1,0763 | 0,9632 | 0,7622 | 0,5094 |
| ∑ | 1,3789 | 1,4936 | 1,6300 | 1,7654 | 2,4407 | 2,6728 | 2,9838 | 3,3292 |
| V | 96,11 | 110,23 | 126,98 | 144,76 | 170,12 | 197,25 | 232,44 | 272,99 |
| x _{H₂} | 0,4543 | 0,4864 | 0,5001 | 0,5019 | 0,2118 | 0,2380 | 0,2500 | 0,2519 |
| x _{H₂O} | 0,2709 | 0,1831 | 0,1134 | 0,0646 | 0,1979 | 0,1362 | 0,0851 | 0,0485 |
| x _{CO} | 0,0953 | 0,1746 | 0,2730 | 0,3651 | 0,1493 | 0,2655 | 0,4094 | 0,5465 |
| x _{CO₂} | 0,1795 | 0,1559 | 0,1135 | 0,0684 | 0,4410 | 0,3603 | 0,2555 | 0,1531 |
| lg p _{O₂} | -25,04 | -23,76 | -22,70 | -21,84 | -24,65 | -23,40 | -22,34 | -21,49 |
| (lg p _{O₂}) _{Fe₃O₄} | -25,52 | -23,43 | - | -19,84 | -25,52 | -23,43 | - | -19,84 |
| (lg p _{O₂}) _{FeO} | -25,52 | -23,74 | -22,15 | -20,72 | -25,52 | -23,74 | -22,15 | -20,72 |

«H₂ (1 моль) – CO (1 моль) – C» и «H₂ (1 моль) – CO (3 моль) – C» до разных температур. С повышением температуры мало изменяется концентрация водорода и заметно повышается концентрация CO. При этом примерно на три порядка увеличивается равновесное давление кислорода, однако восстановительные способности получающейся газовой фазы по отношению к монооксиду железа при ~ 900 и ~ 920 К, соответственно, сохраняются.

Выводы

1. Нагреванием паров воды H₂O, смесей (H₂O–CO₂) и (H₂–CO) в контакте с углеродом можно получить газовую смесь (H₂–H₂O–CO–CO₂), в которой возможно восстановление оксидов металлов. Самым эффективным, технологически простым и дешевым способом получения нужной газовой смеси является нагревание паров воды в контакте с углеродом, (H₂O–C).

2. Предложена методика термодинамических расчетов составов газовой смеси и расхода углерода на процессы газификации. Эта методика может быть полезной для термодинамических расчетов процессов восстановления оксидов металлов, введенных в рассмотренные системы.

3. Полученные данные позволяют обоснованно оценить роли окислительной газификации углерода диоксидом CO₂ и парами H₂O. Авторы работы [3], по нашему мнению, некорректно судят о несоответствии кинетических особенностей газификации углерода термодинамическим предпосылкам. Причина этого состоит в том, что авторы определяют термодинамическую возможность газификации величинами стандартных изменений энергии Гиббса реакций (2) и (3), то есть по суще-

ству константами равновесия, и не учитывают исходные состояния. Результаты термодинамических расчетов для 900 К (см. табл. 5) показывают, что расход углерода по двум реакциям газификации существенно зависит от соотношения исходных количеств H₂O и CO₂. Например, при молярном соотношении H₂O и CO₂ 1 : 0,845 = ~ 1,183 углерод газифицируется только парами воды:

$$y = n_C(3) = 0,6427; \quad s = n_C(2) = 0 \text{ моль.}$$

Если молярное соотношение H₂O и CO₂ в исходной смеси больше 1,183, расход углерода по реакции (3) $y = n_C(3)$ незначительно увеличивается до 0,7265 моль в отсутствии CO₂. При этом увеличивается выделение сажистого углерода по реакции $2CO = C + CO_2$. Если же молярное соотношение H₂O и CO₂ меньше 1,183, $y = n_C(3)$ незначительно уменьшается, тогда как существенно увеличивается количество углерода, вступившего в реакцию газификации (2).

Литература

1. Кузнецов, Ю.С. Термодинамический анализ реакции водяного газа / Ю.С. Кузнецов, Г.Г. Михайлов, О.И. Качурина. – Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2014. – Т. 14, № 1. – С. 5–11.

2. Михайлов, Г.Г. Анализ фазовых равновесий в системе «оксиды железа – углерод – CO – CO₂» / Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина, А.С. Чернуха. – Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 6–13.

3. Гришин, А.М. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H₂O и CO₂ / А.М. Гришин, В.К. Симонов, И.С. Щеглова. – Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 7. – С. 64–67.

Кузнецов Юрий Серафимович, канд. техн. наук, профессор кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; kuznetcovys@susu.ac.ru.

Качурина Ольга Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; oivk2013@mail.ru.

Поступила в редакцию 25 декабря 2014 г.

DOI: 10.14529/met150404

EQUILIBRIUM OF WATER GAS WITH CARBON

Yu.S. Kuznetsov, kuznetcovys@susu.ac.ru,

O.I. Kachurina, oivk2013@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The calculated possible parameters of equilibrium of water gas with carbon are presented in the form of spatial (3-dimensional) diagram in coordinates “ $x_{CO} - x_{H_2} - T$ ”. It can be supplemented with a graph of isothermal projections of isothermal section surfaces onto the plane “ $x_{CO} - x_{H_2}$ ”. Different ways of obtaining gas

atmosphere with oxygen potential sufficient to reduce metal oxides are explored. The most technological method of obtaining gas mixture capable of reducing metal oxides is heating water vapour in contact with carbon. In this case the resulting water gas composition is determined by heating temperature only. Maximum concentration of hydrogen x_{H_2} reaches 0.5 when “H₂O – C” is heated to ~900 K, and heating to temperatures above 1100 K produces a mixture of reducing gas agents with equal concentrations $x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2} = 0.5$. Heating gas mixtures “H₂O – CO₂” in contact with carbon produces water gas with reduced concentration of H₂ and increased concentration of CO. Gas atmosphere (H₂ – H₂O – CO – CO₂) of any composition can be obtained by heating mixtures “H₂ – CO” in contact with carbon. Formation of CO₂ occurs as a result of the dissociation reaction of CO and water vapor by the reaction H₂O + CO = H₂ + CO₂. A technique of quantification of the carbon gasification with water vapor H₂O carbon dioxide CO₂ is presented. Calculations showed that gasification reactions C + CO₂ = 2CO and C + H₂O = CO + H₂ can occur both forth and back depending on the composition of the initial gas mixtures and temperature.

Keywords: water gas; carbon; parameters of equilibrium; conditions of obtaining; oxygen potential.

References

1. Kuznetsov Yu.S., Mikhailov G.G., Kachurina O.I. [Thermodynamic Analysis of the Water Gas Reaction]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 5–11. (in Russ.)
2. Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I., Chernukha A.S. [Analysis of Phase Equilibria in the System “Iron Oxide – Carbon – CO – CO₂”]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 6–13. (in Russ.)
3. Grishin A.M., Simonov V.K., Scheglova I.S. [About Disparity of Kinetic Conformities to Law to Thermodynamics Preconditions of Reactions of Carbon Gasification by H₂O and CO₂]. *Izvestiya VUZ. Chernaya metallurgiya*, 2013, no. 7, pp. 64–67. (in Russ.)

Received 25 December 2014

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Кузнецов, Ю.С. Равновесие водяного газа с углеродом / Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 30–41. DOI: 10.14529/met150404

FOR CITATION

Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Equilibrium of Water Gas with Carbon. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 30–41. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150404