

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 546.26 + 544.41:544.342-13

DOI: 10.14529/met180401

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $H_2 - O_2 - C$

Ю.С. Кузнецов¹, О.И. Качурина¹, Е.М. Малютина¹, Г.П. Вяткин¹,
В.Я. Гольдштейн², В.Г. Дукмасов¹, Б.А. Чаплыгин¹, Б.Г. Пластинин

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия,

² ЗАО «Ферросплав», г. Челябинск, Россия

В гетерогенной смеси « $H_2 - O_2 - C$ » при повышенных температурах в результате протекания реакций окисления, реакции водяного газа и двух реакций газификации углерода образуется газовая смесь ($H_2 - H_2O - CO - CO_2$). В работе выполнен термодинамический анализ возможных процессов, протекающих при температурах 700–1500 К в системе « $H_2 - O_2 - C$ ». Определены равновесные параметры получающихся газовых композиций – их состав и окислительно-восстановительные свойства.

В любой газовой смеси, содержащей H_2O и (или) CO_2 , весьма низкую концентрацию кислорода, образующегося в результате диссоциации H_2O и CO_2 , принято определять величиной $Ig(p_{O_2}, \text{атм})$. При заданном общем давлении эта величина рассчитывается по составу газовой смеси и справочной информации по реакциям диссоциации H_2O или CO_2 . Результаты выполненного анализа представляются двумя номограммами. Такие номограммы, во-первых, являются наглядным, альтернативным табличному, способом представления весьма обширной информации по свойствам сложных газовых атмосфер. Во-вторых, с использованием номограмм и справочной информации по упругостям диссоциации оксидов металлов можно оценить параметры восстановления этих оксидов.

В бинарных газовых смесях ($CO - CO_2$) и в водяном газе ($H_2 - H_2O - CO - CO_2$) при определенных сочетаниях состава и температуры возможно образование сажи углерода. Этим объясняется существование ограничений при температурах ниже ~ 1100 К в получении водяного газа с любыми концентрациями компонентов.

Возможны различные по технологической и экономической целесообразности способы получения газовых смесей. В частности, при нагревании паров воды в контакте с избытком углерода до ~ 1100 К получается практически чистая эквимольная смесь ($H_2 - CO$) с высоким восстановительным потенциалом. Введение в эту систему водорода позволяет получить газовые смеси с чрезвычайно низким давлением кислорода, и это делает *термодинамически* возможным восстановление оксида любого металла.

Проанализирована целесообразность представления полученной информации трехмерной диаграммой, построенной на концентрационном треугольнике « $H_2 - O_2 - C$ ». Учет реакций образования метана приводит к заметным изменениям равновесных параметров газовых смесей лишь при температурах ниже примерно 900 К.

Ключевые слова: водород, кислород, углерод, оксиды водорода и углерода, водяной газ, диссоциация паров воды и диоксида углерода, кислородный потенциал, сажистый углерод.

Важнейшие металлургические процессы восстановления металлов практически всегда осуществляются с использованием твердого углерода и газовых фаз, основой которых является водяной газ $H_2 - H_2O - CO - CO_2$. В реальных технологиях, например [1–8], создаются оптимальные параметры процессов восстановления металлов: избыток углерода (кокса), температура, состав газовой смеси. Любой процесс получения металлов из окси-

дов связан с приготовлением восстановительной газовой смеси [9–13]. Выбор способа приготовления смеси должен базироваться на результатах термодинамического анализа системы $H_2 - O_2 - C$ при повышенных температурах [9]. Результаты анализа вместо многочисленных громоздких таблиц можно представить различными номограммами [14] либо пространственной диаграммой, построенной на концентрационном треугольнике $H_2 - O_2 - C$ [9].

Физическая химия и физика металлургических систем

Точки области I на концентрационном треугольнике (рис. 1) определяют возможные концентрации компонентов смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{O}_2$. Штриховые линии 1, 2 и 3 определяют газовые смеси, концентрации кислорода в которых равны 75, 50 и 25 мол. %. Область II определяет возможные параметры состояния водяного газа. Квазибинарное сечение nk , определяющее концентрацию смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$,

следует при повышенных температурах считать условной линией, разделяющей области I и II. На самом деле в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ из-за диссоциации H_2O и CO_2 присутствуют незначительные количества O_2 , H_2 , CO и тем большие, чем выше температура. Штриховая линия 4, положение которой зависит от температуры, определяет состав водяного газа со следами H_2 , CO и O_2 .

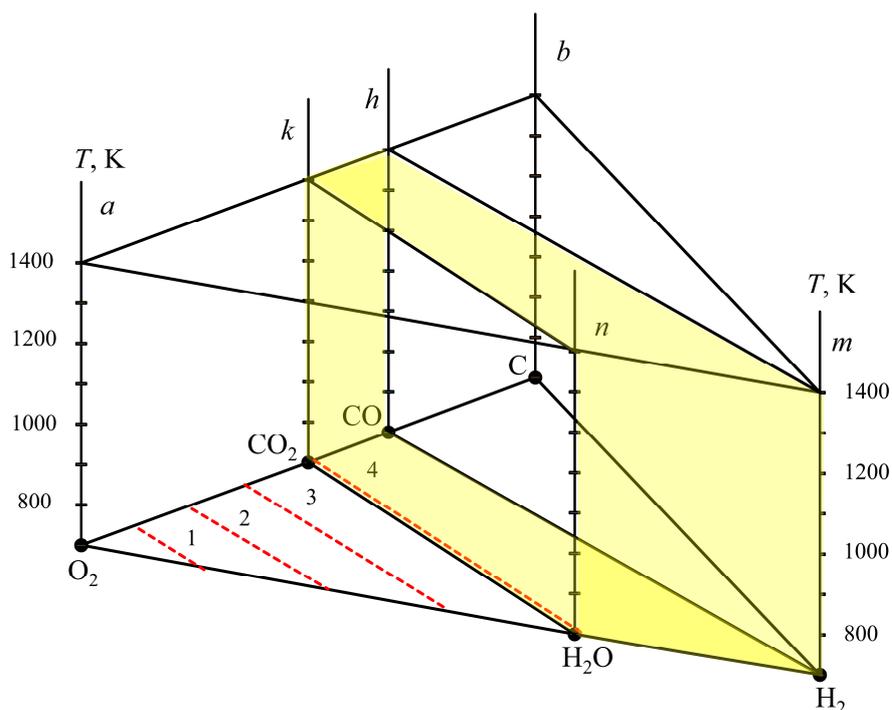


Рис. 1а. Пространственная диаграмма системы $\text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ для интервала температур 700–1400 К

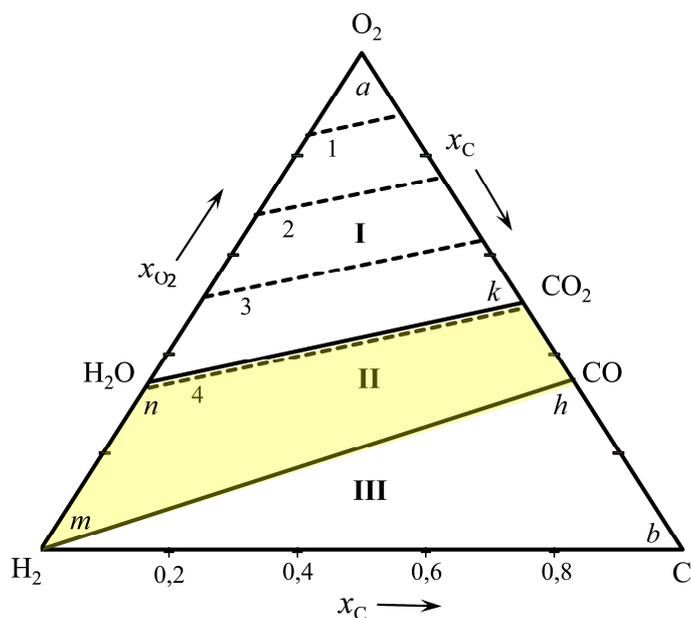
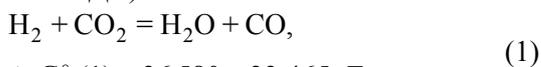


Рис. 1б. Концентрационный треугольник системы $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{C}$

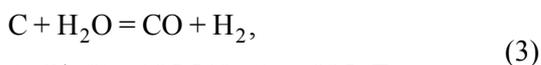
Нижняя граница области II тоже не совпадает с линией квазибинарного сечения mh . Положение этой границы зависит от температуры и при температурах ниже 1100 К несовпадение границы с линией mh весьма существенно. Для определения положения этой граничной линии следует рассчитать возможные параметры равновесия водяного газа с углеродом $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$. Эти параметры должны определяться совместными равновесиями реакции водяного газа и двух реакций газификаций углерода (стандартное изменение энергии Гиббса здесь и далее определяется в Дж):



$$\Delta_r G_T^{\circ}(1) = 36\,580 - 33,465 \cdot T;$$



$$\Delta_r G_T^{\circ}(2) = 172\,140 - 177,7 \cdot T;$$



$$\Delta_r G_T^{\circ}(3) = 135\,560 - 144,235 \cdot T.$$

Из этих трех реакций лишь две независимые – любая из них может быть получена комбинацией двух других. Если рассматривать совместные равновесия, например, двух независимых реакций (1) и (2), то получаем систему трех расчетных уравнений с четырьмя неизвестными:

$$K_1 = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} = \frac{x_{H_2O} \cdot x_{CO}}{x_{H_2} \cdot x_{CO_2}} = e^{-\frac{\Delta_r G_T^{\circ}(1)}{RT}}; \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} \cdot P = e^{-\frac{\Delta_r G_T^{\circ}(2)}{RT}}; \quad (5)$$

$$\sum x_i = x_{CO} + x_{H_2O} + x_{CO_2} + x_{H_2} = 1. \quad (6)$$

В соответствии с правилом фаз Гиббса такая трехкомпонентная двухфазная система при фиксированном давлении и заданной температуре имеет одну степень свободы

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

Следовательно, для решения системы трех уравнений необходимо задавать какой-либо параметр равновесной системы. Если задать концентрацию CO, получаем такие уравнения для расчетов x_{CO_2} , x_{H_2O} и x_{H_2} при заданной концентрации x_{CO} и $P = 1$ атм:

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

$$x_{H_2O} = \frac{1 - x_{CO} - x_{CO_2}}{A + 1}; \quad (7)$$

$$x_{H_2} = \frac{1 - x_{CO} - (x_{CO}^2/K_2)}{1 + (x_{CO}/K_3)};$$

$$\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{x_{CO}}{x_{CO_2}} = A.$$

В соответствии с методом комбинирования реакция (3) получается вычитанием уравнения реакции (1) из уравнения реакции (2), то есть отношение констант K_2/K_1 равно константе равновесия K_3 .

Для примера в табл. 1–3 приведены результаты расчетов возможных составов равновесного с углеродом водяного газа для трех температур 800, 1000 и 1500 К, а на рис. 2 штриховыми линиями приведены нижние границы области II для шести температур в интервале 700–1500 К. Эти штриховые линии являются проекциями на концентрационный треугольник следов пересечения изотермиче-

Таблица 1

Параметры равновесия систем « $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ »,
вычисленные при заданных концентрациях CO, $T = 800$ К, 1 атм

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$
0	0	0	1	–	–	$-\infty$
0,01	$9,07 \cdot 10^{-3}$	0,199	0,9610	–1,6839	–0,0424	–27,85
0,02	$3,63 \cdot 10^{-2}$	0,2768	0,6069	–0,3819	0,2584	–27,25
0,03	$8,16 \cdot 10^{-2}$	0,3409	0,5475	–0,22058	0,4346	–26,89
0,05	0,2267	0,3684	0,3549	0,0162	0,6564	–26,45
0,0571	0,2959	0,3511	0,2959	0,0743	0,7145	–26,33
0,07	0,4442	0,2877	0,1981	0,1621	0,8025	–26,16
0,08	0,5802	0,2121	0,1277	0,2203	0,8605	–26,04
0,09	0,7344	0,1143	0,0612	0,2716	0,9117	–25,94
0,0920	0,7678	0,0920	0,0482	0,28907	0,9215	–25,92
0,0996	0,9004	0	0	–	0,9560	–25,85

Таблица 2

Параметры равновесия систем «H₂ – H₂O – CO – CO₂ – C»,
вычисленные при заданных концентрациях CO, T = 1000 К, 1 атм

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$
0	0	0	1	–	–	–∞*
0,001	$5,12 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,9953	–2,426	–3,290	–26,96
0,03	$4,61 \cdot 10^{-4}$	0,0112	0,9588	–1,9325	–1,813	–23,95
0,05	$1,28 \cdot 10^{-3}$	0,0164	0,932	–1,7540	–1,5907	–23,56
0,10	$5,12 \cdot 10^{-3}$	0,0305	0,864	–1,4529	–1,2905	–22,96
0,20	0,0205	0,0513	0,728	–1,1520	–0,9892	–22,36*
0,30	0,0461	0,0625	0,591	–0,9757	–0,8134	–22,01
0,40	0,0819	0,0639	0,454	–0,8516	–0,6888	–21,76*
0,50	0,1281	0,0557	0,316	–0,7538	–0,5914	–21,56
0,60	0,1844	0,0376	0,178	–0,6752	–0,5133	–21,41*
0,70	0,251	0,0097	0,0393	–0,6076	–0,4454	–21,27
0,7283	0,2717	0	0	–	–0,4325	–21,24*

* Информация приведена на рис. 5 линиями 5–9.

Таблица 3

Параметры равновесия системы «H₂ – H₂O – CO – CO₂ – C»,
вычисленные при заданных концентрациях CO, T = 1500 К, 1 атм

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$
0	0	0	1	–	–	–∞*
0,05	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,95	–4,1144	–4,5865	–19,71
0,10	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90	–3,8081	–4,2915	–19,12*
0,20	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,80	–3,5051	–4,0015	–18,54
0,30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,70	–3,3399	–3,8165	–18,17*
0,40	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,60	–3,2099	–3,6865	–17,91
0,50	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,50	–3,1192	–3,5864	–17,71*
0,60	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,40	–3,0339	–3,5015	–17,54
0,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,30	–2,9720	–3,4465	–17,43*
0,80	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,20	–2,9031	–3,3865	–17,31
0,90	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,10	–2,8539	–3,3415	–17,22*
0,9995	$5 \cdot 10^{-4}$	0	0	–	–	–17,14*

* Информация приведена на рис. 2 линиями 1–7.

скими плоскостями криволинейной поли-термической поверхности (рис. 3), определяющей состав водяного газа в равновесии с углеродом. Слева все изотермы сходятся в точке *m*, первые строки табл. 1–3. Справа изотермы пересекают линию *hk* в точках, координаты которых определяют концентрацию смеси CO₂ – CO, равновесной с углеродом, последние строки табл. 1–3. Каждая из множества точек на таких изотермах определяет возможный состав водяного газа, равновесного с углеродом. При температуре 1500 К в водяном газе, равновесном с

углеродом, концентрации H₂O и CO₂ практически равны нулю и нижняя граница области II совпадает с квазибинарным сечением *mh*. Штриховые линии, соединяющие точки граничных линий с точкой *b*, являются конодами, соответствующими строго определенным величинам кислородных потенциалов газов (расчет приведен ниже). Концы конод определяют природу и состав равновесных фаз. На рис. 2 показаны коноды для температуры 1500 К (табл. 3), на рис. 4 – для 800 К (табл. 1) и на рис. 5 – для 1000 К (табл. 2).

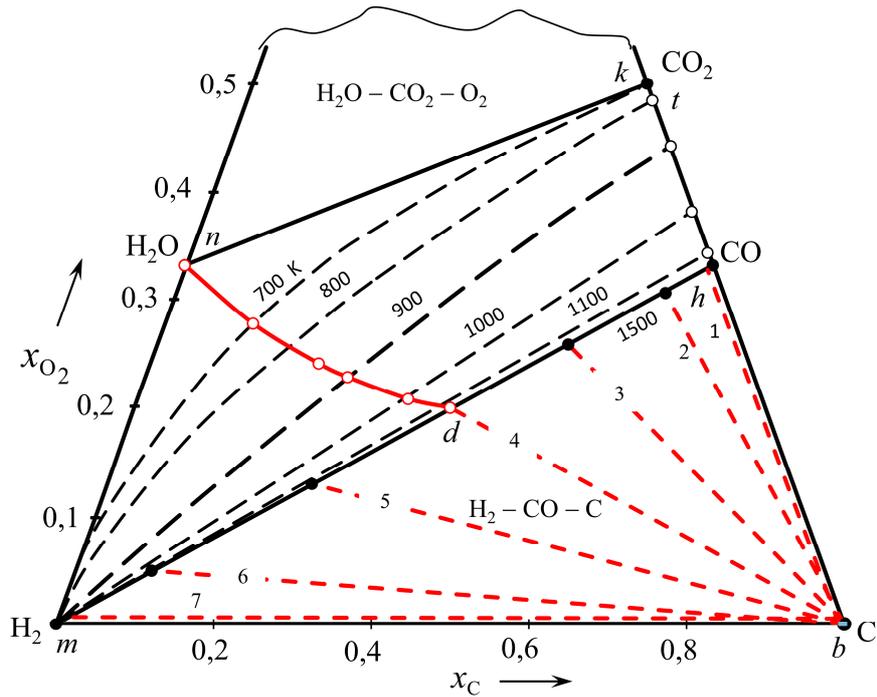


Рис. 2. Изотермы параметров водяного газа, равновесного с углеродом: изотермы 700–1500 К определяют нижние границы области II; линии 1–7 определяют кислородный потенциал водяного газа, равновесного с углеродом при 1500 К, $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -17,14$ (1), $-17,22$ (2), $-17,49$ (3), $-17,71$ (4), $-18,17$ (5), $-19,12$ (6) и $-\infty$ (7), табл. 3; линия nd – параметры водяного газа, получающегося при нагревании паров воды в контакте с избытком углерода, табл. 8

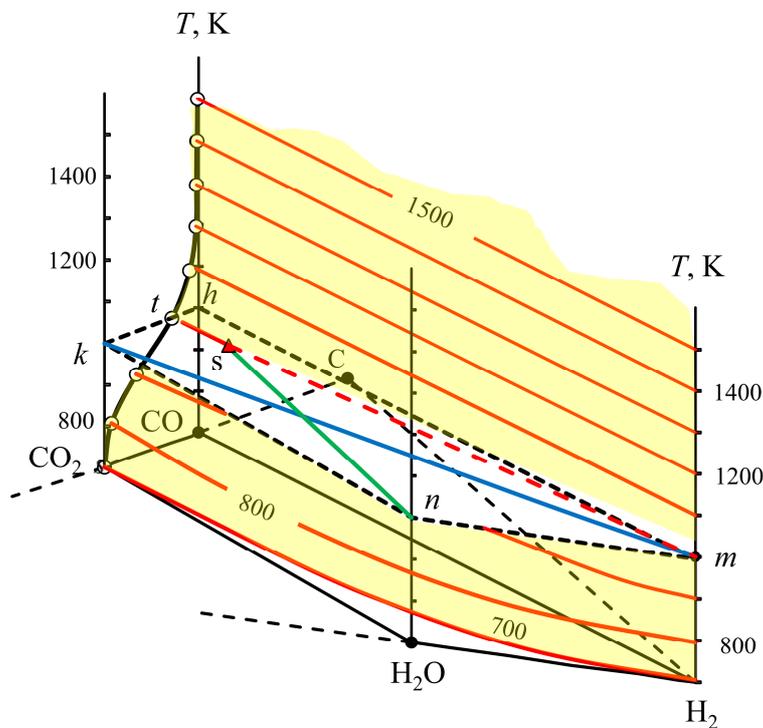


Рис. 3. Поверхность параметров системы ($H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$): $tmnkt$ – область возможных составов водяного газа в отсутствии углерода при 1000 К, линия km – составы водяного газа, получающегося из ($H_2 - CO_2$), линия ns – составы водяного газа, получающегося из ($H_2O - CO$)

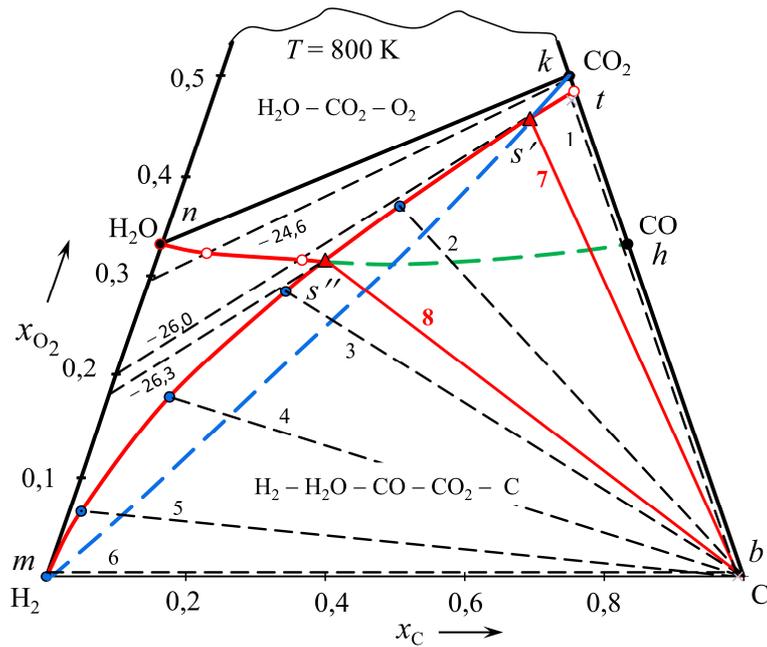


Рис. 4. Примеры возможных параметров водяного газа при 800 К: линия ks' – газ получается нагреванием исходных смесей ($H_2 - CO_2$) состава $a_0/d_0 = 0,14/0,86$ (точка s'), $1/9$, CO_2 ; линия ns'' – газ получается нагреванием исходных смесей ($CO - H_2O$), $c_0/b_0 = 0,353/0,647$ (точка s''), $3/7$, $1/9$, H_2O ; коноды 1–6 определяют кислородный потенциал водяного газа, равновесного с углеродом, $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -25,85$ (1), $-26,04$ (2), $-26,89$ (3), $-27,25$ (4), $-27,85$ (5) и $-\infty$ (6); конода 7 определяет кислородный потенциал водяного газа, получающегося из смеси ($H_2 - CO_2$) и равновесного с углеродом, $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -25,92$; конода 8 определяет кислородный потенциал водяного газа, получающегося из смеси ($H_2O - CO$) и равновесного с углеродом, $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -26,33$

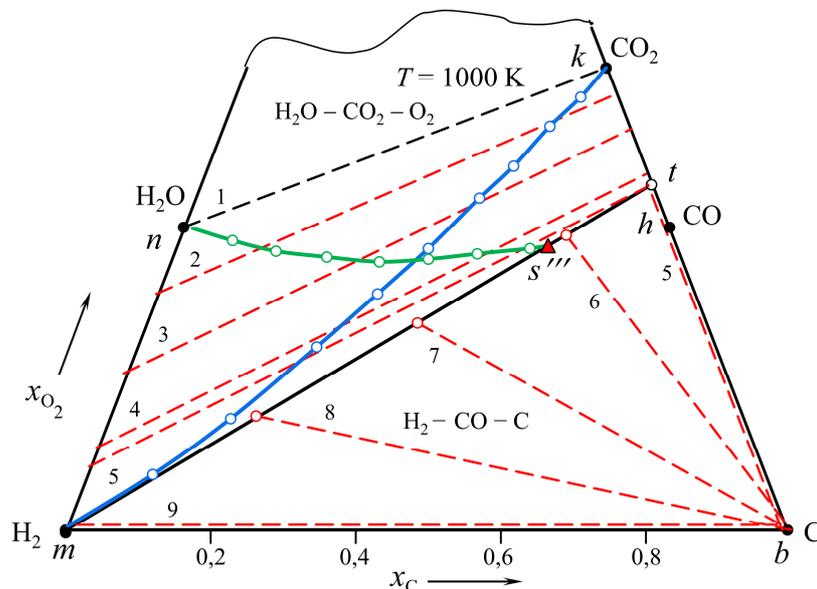


Рис. 5. Параметры водяного газа при 1000 К: линия mt – граница областей II и III определяет возможные параметры систем « $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ »; линии 1–5 определяют возможные составы и кислородный потенциал газа, $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -6,7$ (1), -19 (2), -20 (3), -21 (4) и $-21,24$ (5); линии 6–9 определяют кислородный потенциал водяного газа, равновесного с углеродом $-21,41$ (6), $-21,76$ (7), $-22,369$ (8) и $-\infty$ (9); линия mk – газ получается нагреванием исходных смесей ($H_2 - CO_2$); линии $ns'''t$ – газ получается нагреванием смесей ($H_2O - CO$)

Возможно множество способов получения водяного газа нагреванием какой-либо исходной системы. Каждый из них позволяет получить газ строго определенного состава, но нет единого способа, позволяющего получить водяной газ любого **равновесного** состава. Проиллюстрируем это несколькими примерами.

Пример 1 – получение водяного газа нагреванием до 800 и 1000 К смесей $H_2 - CO_2$ разного состава. Стандартная процедура расчета состоит в следующем:

	H_2	$+ CO_2$	$= H_2O$	$+ CO$
Исходный состав	a_0	d_0	–	–
Равновесный состав	$(a_0 - x)$	$(d_0 - x)$	x	x

Здесь a_0 и d_0 – числа молей H_2 и CO_2 в исходной смеси, x – количества продуктов. При расчетах положим $(a_0 + d_0) = 1$ моль, тогда величины

$$a = (a_0 - x), d = (d_0 - x), b = x \text{ и } c = x$$

будут определять и количества и молярные доли компонентов равновесного водяного газа. Получаем для равновесия реакции (1)

$$K_1 = \frac{x^2}{(a_0 - x)(d_0 - x)}. \quad (8)$$

Решение этого квадратного уравнения (при $K_1 \neq 1$) таково:

$$x_{CO} = x_{H_2O} = -\frac{0,5 \cdot K_1}{1 - K_1} \pm \sqrt{\frac{K_1 \cdot a_0 \cdot d_0}{1 - K_1} + \left(\frac{0,5 \cdot K_1}{1 - K_1}\right)^2}; \quad (9)$$

$$x_{H_2} = (a_0 - x);$$

$$x_{CO_2} = (d_0 - x).$$

Физический смысл имеет один из двух корней решения квадратного уравнения, причем для $K_1 < 1$ перед квадратным корнем следует ставить знак «+», а для $K_1 > 1$ – знак «-». При $K_1 = 1$ (1093 К) из уравнения (8) получаем

$$x = \frac{a_0 \cdot d_0}{a_0 + d_0}. \quad (9^*)$$

Результаты расчетов, табл. 4 и 5, линии **mk** на рис. 4 и 5 следует скорректировать из-за протекания реакции диссоциации



В водяном газе, получающемся при нагревании до 800 К смесей состава $a_0/d_0 \leq 0,14/0,86$ (выделено жирным курсивом в табл. 4), реализуются состояния, определяемые фрагментом **ks'** линии **mk** на рис. 4. При нагревании смесей с $a_0/d_0 > 0,14/0,86$ происходит выделение сажистого углерода и реализуются состояния, определяемые линией **s'm** (табл. 1). При нагревании до 1000 К смесей $H_2 - CO_2$ любого состава выделение сажистого углерода не происходит, линия **mk** на рис. 5.

Таблица 4

Возможные (курсив) параметры равновесия водяного газа, получающегося при нагревании смесей (H_2, a_0 моль + CO_2, d_0 моль) до 800 К

$\frac{a_0}{d_0}$	$\frac{0,8}{0,2}$	$\frac{0,6}{0,4}$	$\frac{0,4}{0,6}$	$\frac{0,2}{0,8}$	<i>0,14/0,86</i>	<i>0,1/0,9</i>
$x_{CO} = x_{H_2O}$	0,1153	0,1570	0,1570	0,1153	<i>0,0920</i>	<i>0,0724</i>
x_{H_2}	0,6848	0,4430	0,2430	0,0848	<i>0,0482</i>	<i>0,0276</i>
x_{CO_2}	0,0848	0,2430	0,4430	0,6848	<i>0,7678</i>	<i>0,8276</i>
$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$	Состояния не реализуются				<i>-25,92</i>	<i>-25,64</i>

Таблица 5

Параметры равновесия водяного газа, получающегося при нагревании смесей (H_2, a_0 моль + CO_2, d_0 моль) до 1000 К

$\frac{a_0}{d_0}$	$\frac{0,9}{0,1}$	$\frac{0,8}{0,2}$	$\frac{0,6}{0,4}$	$\frac{0,4}{0,6}$	$\frac{0,2}{0,8}$	$\frac{0,1}{0,9}$
$x_{CO} = x_{H_2O}$	0,0866	0,1498	0,2183	0,2183	0,1498	0,0866
x_{H_2}	0,8134	0,6502	0,3817	0,1817	0,0502	0,0134
x_{CO_2}	0,0134	0,0502	0,1817	0,3817	0,6502	0,8134
$\lg(p_{O_2}, \text{атм})$	-22,00	-21,33	-20,54	-19,89	-19,10	-18,44

Таблица 6

Возможные (курсиве) параметры равновесия водяного газа, получающегося при нагревании смесей (H₂O, b₀ моль – CO, c₀ моль) до 800 К

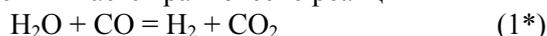
$\frac{c_0}{b_0}$	$\frac{0,8}{0,2}$	$\frac{0,6}{0,4}$	$\frac{0,4}{0,6}$	<i>0,353/0,647</i>	<i>0,3/0,7</i>	<i>0,2/0,8</i>	<i>0,1/0,9</i>
$x_{H_2} = x_{CO_2}$	0,1870	0,3179	0,3179	<i>0,2959</i>	<i>0,2636</i>	<i>0,1870</i>	<i>0,0973</i>
x_{CO}	0,6130	0,2820	0,0820	<i>0,0571</i>	<i>0,0364</i>	<i>0,0131</i>	<i>0,0027</i>
x_{H_2O}	0,0130	0,0820	0,2820	<i>0,3511</i>	<i>0,4364</i>	<i>0,6130</i>	<i>0,8027</i>
x_{H_2} / x_{H_2O}	14,328	3,8760	1,127	<i>0,8428</i>	<i>0,604</i>	<i>0,35</i>	<i>0,1212</i>
x_{CO} / x_{CO_2}	3,279	0,887	0,258	<i>0,1930</i>	<i>0,1382</i>	<i>0,0698</i>	<i>0,0277</i>
$lg(p_{O_2}, атм)$	Состояния не реализуются			<i>-26,33</i>	<i>-26,04</i>	<i>-25,45</i>	<i>-24,65</i>

Таблица 7

Параметры водяного газа, образующегося при нагревании до 1000 К смесей (H₂O, b₀ – CO, c₀ моль)

$\frac{c_0}{b_0}$	$\frac{0,9}{0,1}$	<i>0,777/0,223</i>	<i>0,7/0,3</i>	<i>0,5/0,5</i>	<i>0,3/0,7</i>	<i>0,1/0,9</i>
$x_{H_2} = x_{CO_2}$	0,0866	<i>0,1837</i>	<i>0,1931</i>	<i>0,2267</i>	<i>0,1931</i>	<i>0,0866</i>
x_{CO}	0,8134	<i>0,5933</i>	<i>0,5069</i>	<i>0,2733</i>	<i>0,1069</i>	<i>0,0134</i>
x_{H_2O}	0,0134	<i>0,0393</i>	<i>0,1069</i>	<i>0,2733</i>	<i>0,5069</i>	<i>0,8134</i>

Пример 2 – получение водяного газа нагреванием смесей H₂O – CO разного состава. Рассчитывается равновесие реакции



с константой $K_1^* = 1/K_1$ по уравнениям, аналогичным уравнениям (9):

$$x_{CO_2} = x_{H_2} = -\frac{0,5 \cdot K_1^*}{1 - K_1^*} \pm \sqrt{\frac{K_1^* \cdot c_0 \cdot b_0}{1 - K_1^*} + \left(\frac{0,5 \cdot K_1^*}{1 - K_1^*}\right)^2}; \quad (10)$$

$$x_{H_2O} = b_0 - x_{H_2};$$

$$x_{CO} = c_0 - x_{CO_2}.$$

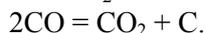
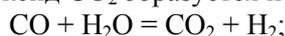
Результаты расчетов по этим уравнениям, табл. 6 и 7, линии **nh** на рис. 4 и 5 тоже следует скорректировать из-за протекания реакции диссоциации



В газе, получающемся при 800 К из смесей состава $c_0/b_0 \leq 0,353/0,647$ (выделено жирным курсивом в табл. 6), реализуются состояния, определяемые фрагментом **ns''** линии **nh** на рис. 4. Состояния **s''h** в равновесии не возможны – выделяется сажистый углерод и реализуются состояния, определяемые линией **s't**. При нагревании до 1000 К смесей H₂O – CO состава $c_0/b_0 \leq 0,777/0,223$, табл. 7, реализуются состояния, определяемые линией **ns'''**, рис. 5.

Пример 3 – получение водяного газа нагреванием паров воды в контакте с углеродом. Этот способ представляет наибольший практический интерес из-за простоты и незначительных затрат.

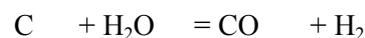
Образование водяного газа при нагревании паров воды в контакте с углеродом является следствием протекания трех реакций: в результате реакции (3) образуются H₂ и CO, диоксид CO₂ образуется по реакциям



Углерод расходуется по реакции (3) и образуется сажистый углерод при диссоциации CO, реакция (2*). Можно определить вклад каждой из реакций (3) и (2*) в расход и образование углерода при нагревании исходной системы:



Исходное состояние	–	–
Равновесие	<i>d</i>	<i>c</i>
Равновесие	<i>s</i>	(<i>y - 2s</i>)



Исходное состояние	<i>b₀</i>	–	–
Равновесие	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
Равновесие	(<i>b₀ - y</i>)	(<i>y - 2s</i>)	<i>y</i>

Здесь в первой строке после уравнений реакций показано количество паров воды в исходном состоянии b_0 моль. Во второй строке – количества газов в системе после изотермической выдержки паров воды в контакте с углеродом. В третьей строке – то же самое с учетом вклада каждой из реакций газификации в образовании равновесной газовой фазы:

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

s – количество углерода (моль), **образовавшегося** по реакции (2*).

Тогда константы равновесия реакций и условие нормировки представляются такими уравнениями:

$$K_3 = \left(\frac{a \cdot c}{b \cdot \Sigma} \right); K_2 = \left(\frac{c^2}{d \cdot \Sigma} \right);$$

$$\Sigma = a + b + c + d.$$

Решение этой системы трех уравнений с четырьмя неизвестными с учетом баланса по водороду и кислороду:

$$b_0 = a + b, b_0 = b + c + 2d$$

представляется уравнениями:

$$c = \frac{a^2}{2 \frac{K_3}{K_2} (b_0 - a) + a}; b = b_0 - a; d = \frac{a - c}{2};$$

$$x_{H_2} = \frac{a}{\Sigma}; x_{H_2O} = \frac{b}{\Sigma}; x_{CO} = \frac{c}{\Sigma}; x_{CO_2} = \frac{d}{\Sigma}.$$

После замены в этих уравнениях a, b, c, d и Σ на величины $y, (b_0 - y), (y - 2s), s$ и $(b_0 + y - s)$ получаем и такие расчетные формулы:

$$s = \frac{y}{2} - \frac{y^2}{\frac{4K_3}{K_2} (b_0 - y) + 2y};$$

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

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

Из результатов расчетов (табл. 8) следует:

– при нагревании паров воды в контакте с избытком углерода получается водяной газ строго определенного состава в зависимости от температуры;

– получается газовая смесь, состав которой определяется точками пересечения линии nd с изотермами, рис. 2 и 6;

– при нагревании до температур выше примерно 1200 К получается практически чистая эквимольная смесь $CO - H_2$ (точка d , рис. 2) с высоким восстановительным потенциалом.

Из приведенных примеров следует, что нет единого способа получения водяного газа всех возможных составов, которые определяются бесконечным множеством точек в области II концентрационного треугольника,

Таблица 8

Параметры равновесия систем « $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ », получающихся при нагревании исходной системы « H_2O (1 моль) – C », давление 1 атм, линия nd на рис. 2

T, K	700	850	900	1000	1100	1300	1500
$y = n_C$ (15)	0,3059	0,6265	0,7265	0,8860	0,9640	0,9960	0,9993
$s = n_C$ (2)	0,1495	0,2476	0,2328	0,1207	0,0327	0,0021	0,00023
$\Sigma n_C = y - s$	0,1564	0,3789	0,4937	0,7653	0,9313	0,9939	0,9990
a , моль	0,3059	0,6265	0,7265	0,8860	0,9640	0,9960	0,9993
b , моль	0,6941	0,3735	0,2735	0,1140	0,0360	0,0040	0,0007
c , моль	0,0069	0,1313	0,2608	0,6447	0,8986	0,9918	0,9988
d , моль	0,1495	0,2476	0,2328	0,1207	0,0327	0,0021	0,00023
Σ_2 , моль	1,1564	1,1389	1,4937	1,7653	1,9313	1,9939	1,9991
V , л	66,38	96,11	110,23	144,8	174,2	212,6	245,9
x_{H_2}	0,2645	0,4543	0,4864	0,5019	0,4991	0,4994	0,4999
x_{H_2O}	0,6003	0,2709	0,1831	0,0646	0,0186	0,0021	0,0004
x_{CO}	0,0059	0,0953	0,1746	0,3652	0,4653	0,4974	0,4996
x_{CO_2}	0,1293	0,1795	0,1559	0,0683	0,0170	0,0011	0,0001
x_{H_2O} / x_{H_2}	2,2696	0,5963	0,3764	0,1287	0,0373	0,0042	0,0008
$\lg(x_{H_2O} / x_{H_2})$	0,356	-0,225	-0,424	-0,890	-1,429	-2,376	$\sim -3,1$
x_{CO_2} / x_{CO}	21,92	1,8835	0,8929	0,1870	0,0365	0,0022	0,0002
$\lg(x_{CO_2} / x_{CO})$	1,341	0,275	-0,049	-0,728	-1,437	-2,655	$\sim -3,7$
$(\lg p_{O_2})$	-30,36	-25,04	-23,76	-21,84	-20,57	-18,89	-17,68

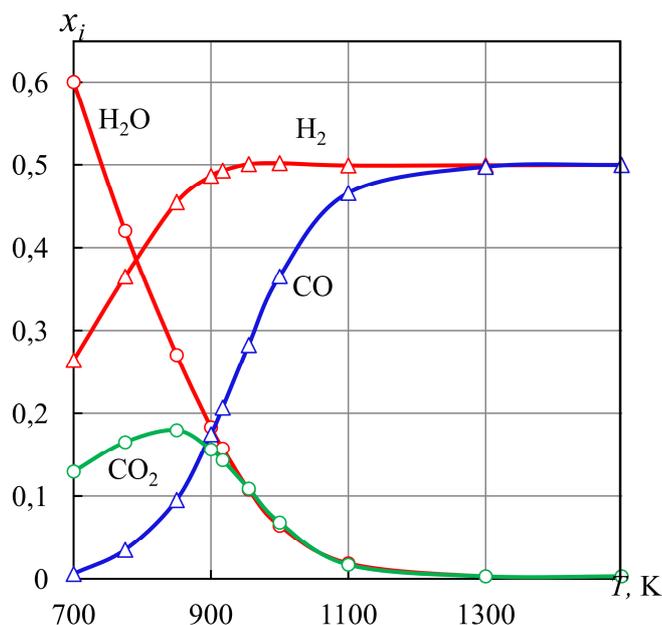


Рис. 6. Концентрации компонентов водяного газа, получающегося при нагревании паров воды в контакте с углеродом

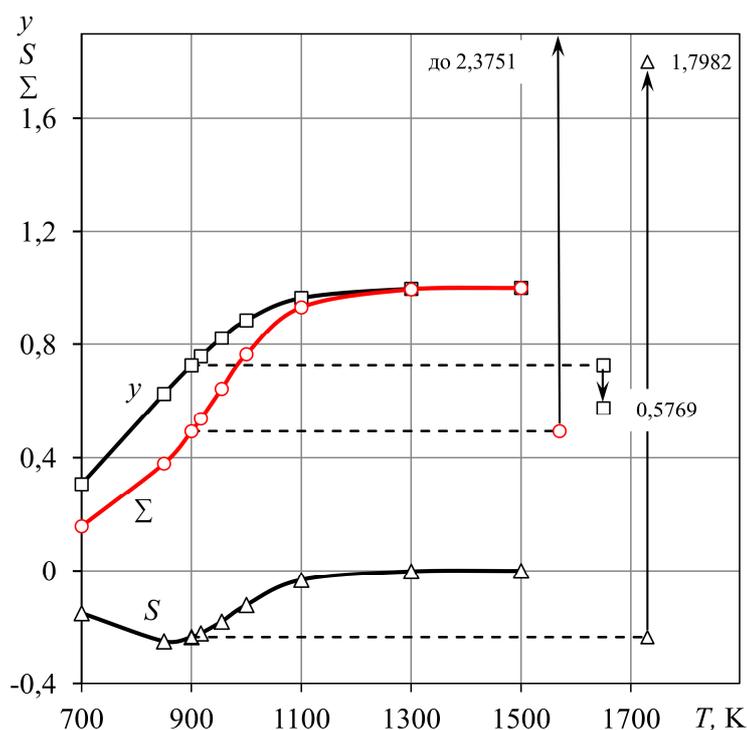


Рис. 7. Количества газифицированного углерода при нагревании исходной системы «H₂O (1 моль) – С»: y и Σn_c – газификация углерода, s – сажастый углерод; стрелки – сравнение количеств газифицированного углерода при 900 К систем «H₂O (1) – С» и «H₂O (1) – CO₂ (9 моль) – С», табл. 2.26

рис. 1. Нагреванием, например, до 800 К смесей (H₂ – CO₂) и (H₂O – CO) можно получить смеси, составы которых определяются линиями ks' и ns'' , рис. 4 и 5. Если нагревать до 800 К смеси [(H₂ – CO₂) – H₂O] и [(H₂O – CO) – CO₂]

разного состава, то можно получить водяной газ любого состава в области $mnkt$, рис. 2. При нагревании до 800 К паров воды в контакте с углеродом получается водяной газ, состав которого определяется точкой пересечения линии nd с

изотермой 800 К. Если же нагревать до 800 К смеси ($H_2 - H_2O$) разного состава в контакте с углеродом, то получается водяной газ с составом, определяемым любой точкой на линии *ms*".

Зависимости расходов углерода y, s по реакциям газификации (3), (2) и общего количества газифицированного углерода $\sum n_C = y + s$ при нагревании $H_2O - C$ представлены в табл. 7 и на рис. 7. Углерод газифицируется только по реакции (3) и с повышением температуры интенсивность газификации углерода парами воды повышается. При температурах выше ~ 1100 К имеет место 100 % расход паров на газификацию. Образующийся при газификации оксид СО диссоциирует с образованием сажистого углерода, $s < 0$. При этом наблюдается хорошо известное повышение термодинамической стабильности СО при температурах выше 1100 К. Расчетами показано, что добавление в систему $H_2O - C$ диоксида углерода кардинально влияет на состав получающегося водяного газа и на газификацию углерода. Например, в табл. 9 приведены результаты расчетов равновесных параметров систем

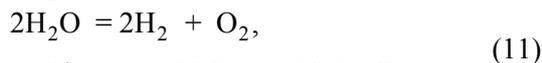
« $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ »,

получающихся при 900 К в « H_2O (1 моль) – CO_2 (d_0) – C » (варьировалось количество CO_2 при неизменном количестве H_2O). На рис. 7 стрелками показано сравнение количеств газифицированного углерода при 900 К и 1 атм в системе « H_2O (1 моль) – C » и « H_2O (1 моль) – CO_2 (9 моль) – C »:

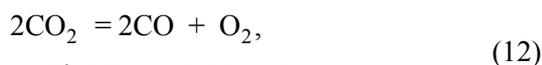
- при $b_0/d_0 \rightarrow \infty$ ($d_0 \rightarrow 0$) $y \rightarrow 0,7265$,
 $s \rightarrow 0,2328$, $\sum n_C \rightarrow 0,4937$ моль;
- при $b_0/d_0 \rightarrow 0,1111$ ($d_0 \rightarrow 9$) $y \rightarrow 0,5769$,
 $s \rightarrow -1,7982$, $\sum n_C \rightarrow 2,3751$ моль.

При соотношении в исходной системе $d_0/b_0 \geq 0,845/1$ диссоциация СО с образованием сажистого углерода не происходит, углерод начинает газифицироваться диоксидом CO_2 , а при $d_0/b_0 \geq 3,448/1$ количество углерода, газифицированного диоксидом CO_2 , становится больше, чем парами воды.

В научной литературе принято количественно оценивать окислительные и восстановительные свойства газовой фазы **кислородным потенциалом** $\pi_0 = RT \ln p_{O_2}$ либо величиной $\lg(p_{O_2}, \text{атм})$ [3, 4, 14, 15]. Расчетная формула для $\lg(p_{O_2}, \text{атм})$ получается из анализа равновесия реакций диссоциации H_2O или CO_2 :



$$\Delta_r G_T^\circ(11) = 492\,230 - 108,24 \cdot T;$$



$$\Delta_r G_T^\circ(12) = 565\,390 - 175,17 \cdot T;$$

$$\begin{aligned} \lg[p_{O_2}, \text{атм}] &= 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) + \lg K_p(11) = \\ &= 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25\,708}{T} + 5,653; \quad (13) \end{aligned}$$

Таблица 9

Параметры равновесия систем « $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ », получающихся при нагревании до 900 К исходных систем « H_2O (b_0) – CO_2 (d_0) – C », 1 атм

b_0	1	1	1	1	1	1	1	1	0
d_0	0	0,5	0,845	1	2	3	~ 3,448	9	9
$y = n_C(15)$	0,7265	0,6635	0,6427	0,6360	0,6108	0,5990	~ 0,595	0,5769	–
$s = n_C(2^*)$	0,2328	0,0875	0	–0,0368	–0,2678	–0,4907	~ –0,595	–1,7982*	1,9436*
$\sum n_C = y - s$	0,4937	0,5760	0,6427	0,6728	0,8786	1,0897	1,190	2,3751*	1,9436*
a , моль	0,7265	0,66346	0,6427	0,63598	0,6108	0,5990	~ 0,595	0,5789	–
b , моль	0,2735	0,33654	0,3573	0,36402	0,3892	0,4010	~ 0,405	0,4211	–
c , моль	0,2608	0,4884	0,6414	0,7096	1,1463	1,5804	~ 1,785	4,1754	3,8872
d , моль	0,2328	0,5875	0,8456	0,9632	1,7322	2,5093	~ 2,853	7,2018	7,0564
\sum_2 , моль	1,4936	2,0759	2,4870	2,6728	3,8786	5,0897	~ 5,638	12,3772	10,9436
V , л	110,2	153,2	183,54	197,3	286,2	375,6	416,1	913,4	807,6
x_{H_2}	0,4864	0,3196	0,2584	0,2379	0,1575	0,1177	0,1055	0,0468	–
x_{H_2O}	0,1831	0,1621	0,1437	0,1362	0,1003	0,0788	0,0718	0,0340	–
x_{CO}	0,1746	0,2352	0,2579	0,2655	0,2956	0,3105	0,3166	0,3373	0,3552
x_{CO_2}	0,1559	0,2830	0,3400	0,3604	0,4466	0,4930	0,5061	0,5819	0,6448
$(\lg p_{O_2})$	–23,76	–23,50	–23,42	–23,40	–23,30	–23,26	–23,25	–23,19	–23,14

$$\lg[p_{O_2, \text{атм}}] = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) + \lg K_p(12) =$$

$$= 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29529}{T} + 9,149. \quad (14)$$

Для любой сколь угодно сложной газовой смеси, в которой присутствуют CO_2 и H_2O , в том числе и для водяного газа, кислородный потенциал вычисляется по уравнениям (13) и (14) и его величины приведены во всех табли-

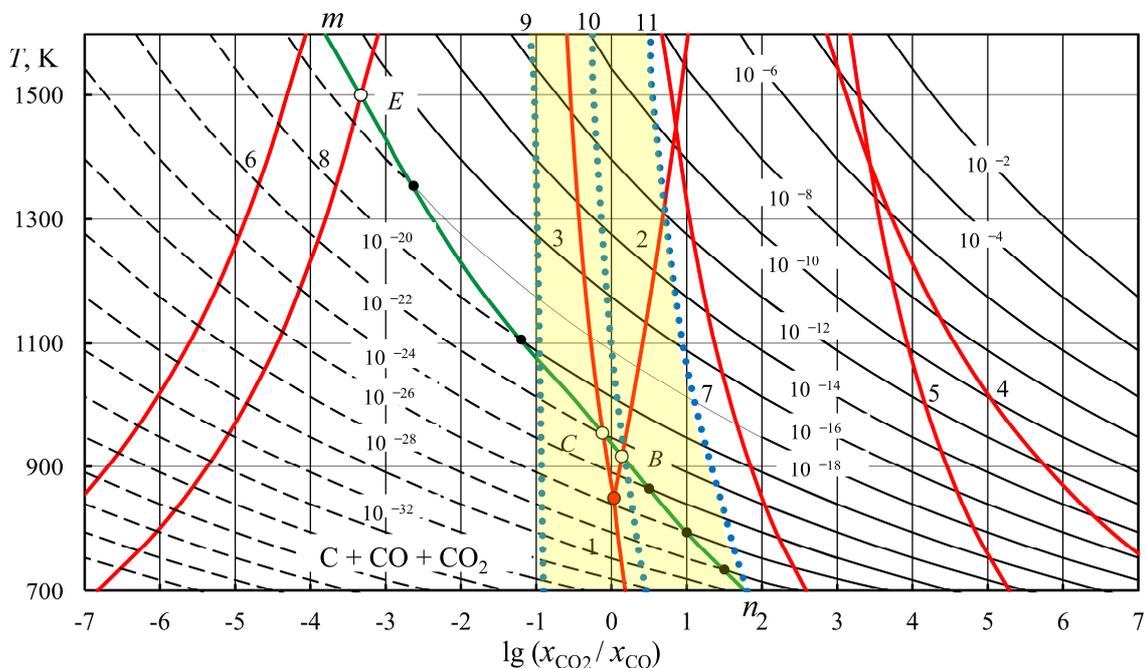


Рис. 8. Номограмма « $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - p_{O_2} - T$ » для газовых смесей, содержащих CO_2 и CO , 1 атм

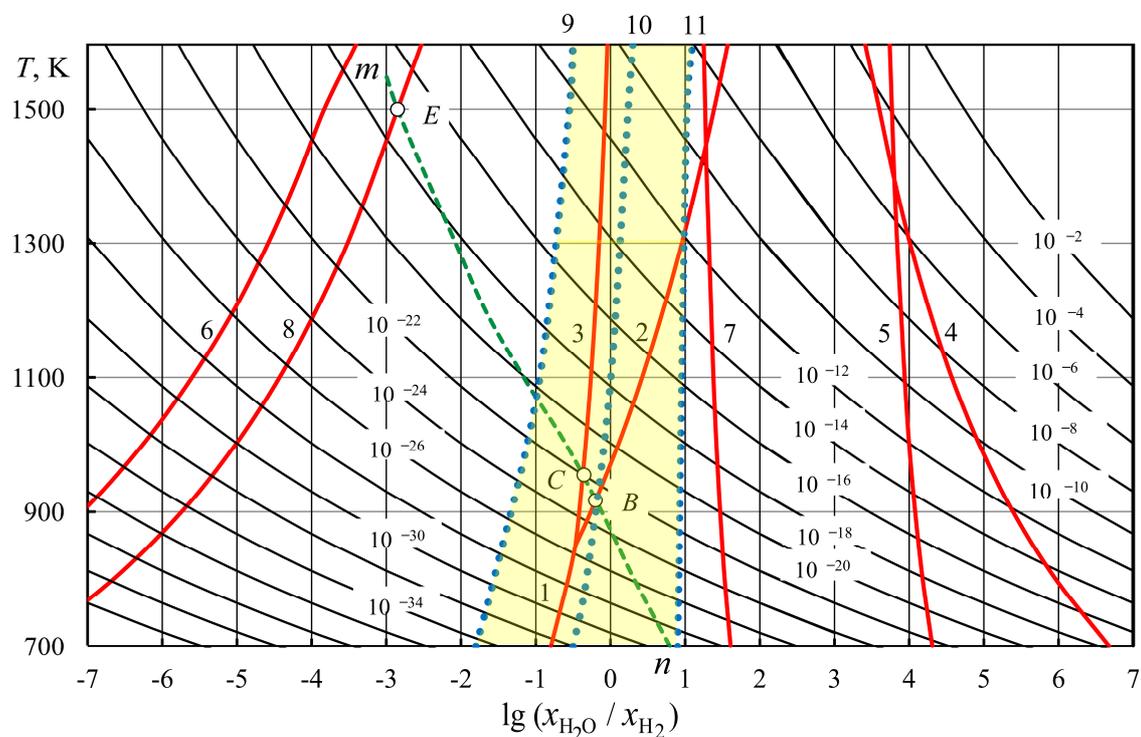


Рис. 9. Номограмма « $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - p_{O_2} - T$ » для газовых смесей, содержащих H_2O и H_2 , 1 атм

цах настоящей публикации, а на рис. 5 для примера представлена графическая информация о кислородном потенциале на концентрационном треугольнике $H_2 - O_2 - C$ для 1000 К. Соотношение положения крайних точек изобар кислорода 1–5 в области II определяется константой равновесия реакции водяного газа:

$$K_1 = \frac{x_{CO}/x_{CO_2}}{x_{H_2}/x_{H_2O}}, \quad \frac{x_{CO}}{x_{CO_2}} = K_1 \cdot \frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}}. \quad (15)$$

Результаты расчетов $\lg(p_{O_2})$ по уравнениям (13) и (14) могут быть представлены и номограммами, предложенными более полувека назад [16] и незаслуженно забытыми (рис. 8 и 9). Линия *пт* на этих рис. 8, 9 определяет условия диссоциации CO с образованием сажистого углерода или параметры равновесия водяного газа с присутствующим в качестве самостоятельной фазы углеродом. Номограммы позволяют определять параметры газовых смесей ($H_2O - H_2$), ($CO_2 - CO$) и ($H_2 - H_2O - CO - CO_2$), при которых возможно восстановление оксида металла. Для примера на рис. 8 и 9 линиями 1–8 показаны параметры восстановления Fe_3O_4 до Fe и до FeO, FeO до Fe, Cu_2O до Cu, Mn_3O_4 до MnO, MnO до Mn, CoO до Co и Cr_2O_3 до Cr. Положения этих линий определяются расчетом констант равновесия соответствующих реакций восстановления либо по упругостям диссоциации оксидов [17].

Литература

1. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – Изд. 2-е. – М.: Металлургия, 1962. – Ч. 1.
2. Гольдштейн, Н.Л. Водород в доменном процессе / Н.Л. Гольдштейн. – М.: Металлургия, 1971. – 208 с.
3. Попель, С.И. Теория металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
4. Теория металлургических процессов: учебник / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
5. Дигонский, С.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 11 (79). – С. 45–55.
6. Дигонский, С.В. Карботермическое вос-

становление оксидного сырья в неравновесных химических системах / С.В. Дигонский // Технология металлов. – 2008. – № 8. – С. 3–7.

7. Патент RU 2111271 С1. Способ получения металлов из их сульфидов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов. – Заявл. 22.10.96; опубл. 20.05.98.

8. Патент RU 2033431 С1. Способ получения металлов / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, В.Е. Горбовский. – Заявл. 02.04.91; опубл. 20.04.95.

9. Строкина, И.В. Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы $C - O_2 - H_2$ / И.В. Строкина, Н.Ф. Якушевич // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 6. – С. 3–5.

10. Якушевич, Н.Ф. Определение параметров окислительно-восстановительных процессов в системе $Fe - C - O_2 - H_2$ / Н.Ф. Якушевич, И.В. Строкина, О.А. Полях // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 8. – С. 13–18.

11. Гришин, А.М. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H_2O и CO_2 . / А.М. Гришин, В.К. Симонов, И.С. Щеглова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 7. – С. 64–67.

12. Дубинин, А.М. Оптимальные параметры паровой газификации углей в газогенераторе с заторможенным циркуляционным псевдоожиженным слоем / А.М. Дубинин, С.П. Маврин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 11. – С. 773–780.

13. Перспективы использования политопливного газогенератора в практике работы доменных цехов / Г.С. Подгородецкий, А.А. Третьяк, В.Б. Горбунов, Л.А. Полулях // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 12. – С. 879–885.

14. Термодинамика восстановления железа из оксидов / Г.П. Вяткин, Ю.С. Кузнецов, Г.Г. Михайлов, О.И. Качурина. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2017. – 346 с.

15. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.

16. Muan, A. Phase equilibria among oxides in steelmaking / A. Muan, E.F. Osborn. – New York: Pergamon Press Limited, 1965.

17. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

Кузнецов Юрий Серафимович, канд. техн. наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; kuznetcovys@susu.ru; ORCID ID: 0000-0001-9574-4157; Scopus: 55228501300.

Качурина Ольга Ивановна, канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; kachurinaoi@susu.ru; ORCID ID: 0000-0002-5323-3591; Scopus: 6602590783.

Малютина Елена Михайловна, старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; maliutinaem@susu.ru.

Вяткин Герман Платонович, д-р хим. наук, профессор, член-корреспондент РАН, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; viatkingp@susu.ru.

Гольдштейн Владимир Яковлевич, д-р техн. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, ЗАО «Ферросплав», г. Челябинск; paschenko@ferro-splav.ru.

Дукмасов Владимир Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры процессов и машин обработки металлов давлением, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; dukmasovvg@susu.ru.

Чаплыгин Борис Александрович, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры процессов и машин обработки металлов давлением, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; chaplyginba@susu.ru.

Пластинин Борис Глебович, д-р техн. наук, профессор, г. Челябинск; plastininbg@mail.ru.

Поступила в редакцию 24 сентября 2018 г.

DOI: 10.14529/met180401

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF H₂ – O₂ – C SYSTEM

Yu.S. Kuznetsov¹, kuznetcovys@susu.ru,

O.I. Kachurina¹, kachurinaoi@susu.ru,

E.M. Malyutina¹, maliutinaem@susu.ru,

G.P. Vyatkin¹, viatkingp@susu.ru,

V.Ya. Gol'dshhteyn², paschenko@ferro-splav.ru,

V.G. Dukmasov¹, dukmasovvg@susu.ru,

B.A. Chaplygin¹, chaplyginba@susu.ru,

B.G. Plastinin, plastininbg@mail.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² CJSC "Ferrosplav", Chelyabinsk, Russian Federation

In a heterogeneous mixture of (H₂ – O₂ – C) at elevated temperatures as a result of oxidation reactions, reaction of water gas and two reactions of carbon gasification a gas mixtures (H₂ – H₂O – CO – CO₂) is formed. In work thermodynamic analysis of possible processes is perform, going at temperatures of 700 – 1500 K in the system (H₂ – O₂ – C). The equilibrium parameters a gas mixtures (compositions and oxidation – reduce innovative properties) are determined.

In any gas mixture containing H₂O and (or) CO₂, a very low concentration of oxygen formed as a result of the dissociation of H₂O and CO₂ is usually determined by the value of lg(*p*_{O₂}, atm).

At a given total pressure, this value is calculated from the composition of the gas mixture and reference information for H₂O or CO₂ dissociation reactions. The results of the analysis are represented by two nomograms. First, such nomograms are illustrative, alternative tabular, way of presenting

a very extensive information on the properties of complex gas mixtures. Second, using nomograms and reference information on equilibrium pressure of dissociation of metal oxides it is possible to estimate parameters of reduce of these oxides.

In binary gas mixtures ($CO - CO_2$) and water gas ($H_2 - H_2O - CO - CO_2$) in certain combinations of composition and temperatures may form carbon black. By that the existence of restrictions at temperatures below ~ 1100 K in production of water gas with any concentration components.

Various technological and economic options are available of the appropriate of the methods of producing gas mixtures. In particular, when heated water vapor in contact with are overweight of carbon up to ~ 1100 K can be obtained practically clean equimolar mixture ($H_2 - CO$) with high reduction potential. Introduction to this system of hydrogen allows the gas mixture with any information arbitrarily low pressure of oxygen, and this makes thermodynamically possible reduce of oxide of any metal.

The expediency of representation is analyzed three-dimensional diagram, built on concentration triangle " $H_2 - O_2 - C$ ". Reaction accounting methane formation leads to noticeable changes in the gas mixture parameters only at temperatures below about 900 K.

Keywords: hydrogen, oxygen, carbon, hydrogen and carbon oxides, gas, dissociation of water vapour and carbon dioxide, oxygen potential, carbon black.

References

1. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov* [Physical Chemistry of Pyrometallurgical Processes]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. 671 p.
2. Goldstein N.L. *Vodorod v domennom protsesse* [Hydrogen in the Blast Furnace Process]. Moscow, Metallurgy Publ., 1971. 208 p.
3. Popel S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of Metallurgical Processes]. Moscow, Metallurgy Publ. 1986. 463 p.
4. Ryzhonkov A.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. et al. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of Metallurgical Processes]. Moscow, Metallurgy Publ., 1989. 392 p.
5. Digonsky S.V., Ten V.V. [Role of Hydrogen in the Reduction of Metal Oxides with Solid Carbon]. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*, 2009, no. 11 (79), pp. 45–55. (in Russ.)
6. Digonsky S.V. [Carbothermic Reduction of Oxide raw Materials in Nonequilibrium Chemical Systems]. *Tekhnologiya metallov*, 2008, no. 8, pp. 3–7. (in Russ.)
7. Digonsky S.V., Dubinin N.A. Kravtsov E.D. *Sposob polucheniya metallov iz ikh sul'fidov* [Method for Producing Metals from Their Sulfides]. Patent RF no. RU 21111271 C1, 1998.
8. Digonsky V.V., Digonsky S.V., Gorbovsky V.E. *Sposob polucheniya metallov* [Method for the Production of Metals]. Patent RF no. RU 2033431 C1, 1995.
9. Strokina I.V., Yakushevich N.F. [Changes in Oxidation Reduction Properties Gas Phase of the $CO_2 - H_2$ System]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Ferrous Metallurgy], 2011, no. 6, pp. 3–5. (in Russ.)
10. Yakushevich N.F., Strokina I.V., Poljach O.A. [Determination of Parameters of Redox Processes in the System $Fe - C - O_2 - H_2$]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Ferrous Metallurgy], 2011, no. 8, pp. 13–18. (in Russ.)
11. 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 H_2O and CO_2]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Ferrous Metallurgy], 2013, no. 56 (7), pp. 64–67. (in Russ.) DOI: 10.17073/0368-0797-2013-7-64-67
12. Dubinin A.M., Mavrin S.P. [Optimal Parameters of the Steam Coal Gasification in the Gasifier with Damped Circulating Fluidized Bed]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Ferrous Metallurgy], 2016, no. 59 (11), pp. 773–780. (In Russ.) DOI: 10.17073/0368-0797-2016-11-773-780
13. Podgorodetskii G.S., Tretyak A.A., Gorbunov V.B., Polulyakh L.A. [Perspective Use of Poly-fuel Gas Generator in Practice of Blast-Furnace Shops]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Ferrous Metallurgy], 2016, no. 59 (12), pp. 879–885. (In Russ.) DOI: 10.17073/0368-0797-2016-12-879-885
14. Vyatkin G.P., Kuznetsov Ju.S., Mikhailov G.G., Kachurina O.I. *Termodinamika vosstanovleniya*

zheleza iz oksidov [Thermodynamics of Iron Reduction from Oxides]. Chelyabinsk, Publishing Center SUSU, 2017. 346 p.

15. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISiS Publishing House, 2009. 520 p.

16. Muan A., Osborn E.F. *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking*. Pergamon Press Limited, New York, 1965. 236 p.

17. Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations on the Theory of Metallurgical Processes]. Moscow, Metallurgy Publ., 1988. 288 p.

Received 24 September 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Термодинамический анализ системы H_2-O_2-C / Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина, Е.М. Мalyutina и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 5–20. DOI: 10.14529/met180401

FOR CITATION

Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I., Malyutina E.M., Vyatkin G.P., Gol'dshteyn V.Ya., Dukmasov V.G., Chaplygin B.A., Plastinin B.G. Thermodynamic Analysis of H_2-O_2-C System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 5–20. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180401