

Преобразование оксидов железа в различающихся по составу восстановительных газовых средах

В. С. Зенков, В. В. Пасичный

Рассмотрены физико-химические особенности процессов восстановления оксидов железа (в виде многокомпонентных отходов окалины) в различных газах: H_2 , CH_4 , CO и генераторном газе, содержащем 33% CO и 67% азота. В начальных стадиях восстановления активность газов уменьшается в соответствии с приведенной последовательностью газов-восстановителей. Изучено влияние на процессы восстановления блокады поверхности оксидов железа углеродом, образующимся в результате конверсии метана и монооксида углерода. Осаждение углерода в указанных средах интенсифицируется при степени восстановления более 70%. Приведены термодинамические зависимости степени восстановления оксидов от соотношения парциальных давлений P_{CO_2} / P_{CO} . Отмечается высокая чувствительность реакций восстановления Fe_3O_4 и FeO к изменению содержания CO_2 .

Ключевые слова: редокс-цикл, механизм восстановления, газы-восстановители, оксиды железа, отходы окалины.

В работах [1, 2] рассматривались восстановительные процессы оксидов железа, содержащихся в многокомпонентной смеси отходов производства металлургического комбината, с целью использования их для получения водорода железопаровым методом. В металлургическом производстве вероятно применение газов с отличающимися восстановительными свойствами, таких как H_2 , CH_4 , CO , генераторного газа, который может содержать широкий спектр газовых составляющих. Перечисленные газы отличаются по своим физическим и химическим свойствам, которые в значительной мере определяют механизм восстановительных процессов, их скоростные показатели, а также физические и химические свойства восстанавливаемых металлов.

Представлялось интересным проанализировать влияние указанных газов на восстановительные процессы, кинетические показатели, механизм протекающих химических превращений и характеристические особенности получаемых продуктов восстановления, а также их влияние на активность поверхности восстановленных оксидов, применяемых в редокс-циклах получения водорода железопаровым способом. Характеристика исследуемого материала, содержащего до 70% оксидов железа, приведена в работе [1]. При проведении процессов восстановления в водородной среде отсутствуют сопутствующие химические превращения с образованием побочных соединений. Использование монооксида углерода определяет вероятность протекания обратимой реакции Будуара. Вероятное осаждение углерода на поверхности восстанавливаемого оксида может изменять кинетические параметры протекания химических превращений, включая механизм восстановительного процесса. Применение метана и, возможно, смешанных (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) отходящих газов

металлургического производства приводит к сложному, разветвленному процессу, включающему конверсию используемых газов в реакционной восстановительной зоне на поверхности восстанавливаемого оксида. В результате конверсии метана [2] возможно образование водорода и осажденного на поверхности углерода, который может изменять условия протекания химических процессов. Активный углерод может не только принимать участие в восстановительных процессах, но и блокировать реакционную поверхность восстанавливаемой частицы оксида.

Кинетические исследования осуществляли на автоматической гравиметрической установке с точностью измерения изменения массы образцов $1 \cdot 10^{-5}$ г, позволяющей проводить исследования в различных молекулярных и диссоциированных газовых средах в области давлений 1,33 Па—0,1 МПа. Фазовый состав исследуемой многокомпонентной смеси контролировали рентгенофазовым анализом. Методика исследования позволяет регистрировать эффект влияния осаждения углерода на блокаду поверхности оксидов при исследовании кинетики восстановления.

В работе [2] приведены данные, анализируя которые совместно с полученными нами результатами [3, 4], можно определить влияние осаждающегося углерода на кинетику восстановления оксида железа метаном.

Кинетические параметры восстановления дисперсных оксидов железа в водороде в интервале 300—450 °С зависят от температурного фактора [3, 4]. Особенно это ощущается при переходе протекающих преобразований оксидной фазы в диффузионную область. Проведение процесса при 800 °С (рис. 1, кривая 1а) нивелирует диффузионную стадию, а повышение температуры до 1050 °С оказывает незначительное влияние на изменение скорости восстановления оксидов железа (рис. 1, кривая 1).

При восстановлении железа метаном при 800 °С (кривая 4) происходит практически остановка процесса после достижения степени восстановления $\alpha \approx 78\%$ [4]. Уменьшение скорости восстановления явно наблюдается уже при $\alpha \geq 50\%$. По всей вероятности, увеличивается каталитическая активность восстанавливающихся оксидов железа по отношению к процессу разложения CH_4 на углерод и водород [2]. Отмечается интенсивная блокада поверхности осаждающимся углеродом.

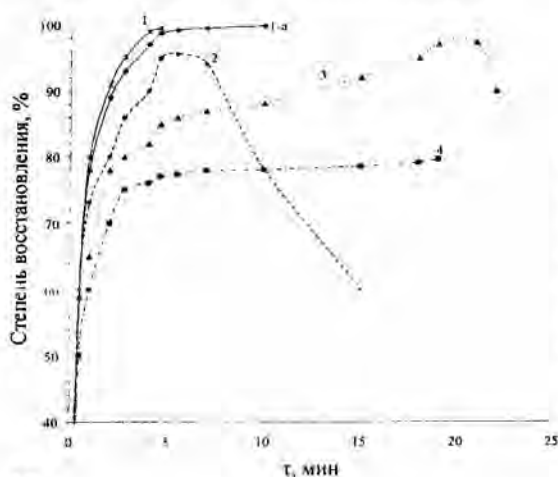


Рис. 1. Кинетические зависимости восстановительных процессов от вида восстановителя: 1, 1а — в водороде при температурах 1050 и 800 °С соответственно; 2—4 — в CH_4 при 1050, 900 и 800 °С соответственно.

Повышение температуры до 900 и 1050 °С приводит к возрастанию степени восстановления. Углерод, образующийся в результате каталитического распада CH_4 , может обладать очень высокой активностью и, будучи относительно равномерно распределенным по поверхности оксидов многокомпонентной смеси, очевидно, может непосредственно реагировать с оксидами железа в температурных режимах, допускающих развитие прямого восстановления. Увеличение α , вероятно, вызвано началом взаимодействия осажденного на поверхности углерода с оксидами железа и взаимодействия образующихся при восстановлении газовых составляющих (CO , CO_2) с твердыми фазами оксида и углерода. Происходит очистка поверхности восстанавливаемого оксида и облегчение доступа к ней восстановительного газа. При достижении $\alpha > 98\%$ наблюдается интенсивное осаждение углерода на поверхности восстановленного железа с увеличением массы исследуемого образца (рис. 1, кривые 2, 3).

На рис. 2 приведены кинетические данные зависимости степени восстановления оксидов железа от времени в среде генераторного газа, содержащего 33% CO и 67% азота. Сравнив рис. 1 и 2, также можно оценить влияние на восстановление водорода, метана и оксида углерода, содержащегося в генераторном газе. Восстановление оксида железа в многокомпонентной смеси в среде генераторного газа протекает более медленно, чем в метане. Скорость процесса в водороде в конечной стадии восстановления значительно превышает скорости процессов в средах монооксида углерода и метана. Как видно на рис. 2, в режиме низкотемпературного восстановления (кривая 4, 500 °С) при достижении степени восстановления 11% (область образования Fe_3O_4) происходит резкое замедление скорости реакции с последующим ее возрастанием. Наблюдается эффект автокатализа образующимися зародышами железа. При низких температурах преобразование оксида идет по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. По мере повышения концентрации железа при $\alpha > 38\%$ масса образца увеличивается. Это результат каталитического влияния образующегося в данной стадии железа на разложение монооксида углерода (обратимая реакция) и осаждения углерода на поверхности:



Наблюдается увеличение массы исследуемого вещества (Δm осажденного углерода $> \Delta m$ унесенного кислорода в виде CO_2). При повышении температуры реакционной зоны до 750 °С возрастает скорость реакции восстановления и уменьшается скорость осаждения углерода. Это, вероятно, вызвано изменением как схемы превращения оксида ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$), так и параметров константы равновесия K_p реакции (1). Оксид железа оказывает меньшее каталитическое влияние на разложение монооксида по реакции (1). Если диффузия кислорода решетки в процессе восстановления протекает из глубины зерна оксида к поверхности, тогда концентрация кислорода, находящегося в твердой фазе, будет больше вблизи поверхности зерна. Фазовый переход оксид \leftrightarrow железо происходит в области образования критической концентрации компонентов, необходимой для существования фаз. В связи с этим каталитическое влияние на реакцию образования углерода должно эффективно проявляться только с появлением на поверхности фазы металлического

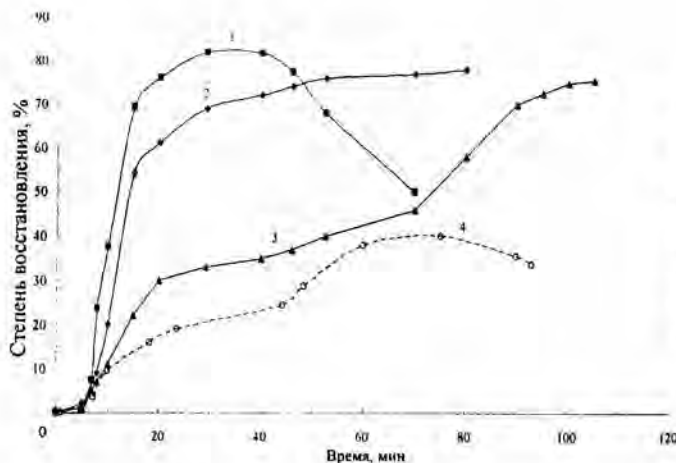
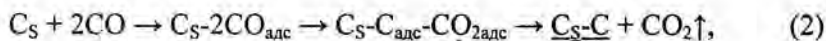


Рис. 2. Кинетика восстановления порошка Fe_2O_3 в среде, содержащей 33% CO и 67% азота, при температурах 950 (1), 900 (2), 750 (3) и 500 °C (4).

железа — активных центров катализатора реакции (1). На рис. 2 (кривая 1) видно, что увеличение массы исследуемого образца при восстановлении в среде монооксида углерода начинается с $\alpha \approx 82\%$. До достижения этого значения (кривая 2) явного увеличения массы не наблюдается. Естественно, при высокотемпературном восстановлении поверхностный углерод образуется и при более низких значениях α . Однако экстремальное увеличение массы начинается при достижении степени восстановления оксида более 82%. Осаждение углерода протекает с достаточно большой скоростью, блокируя поверхность восстановленного железа. Следует отметить, что на осажденном углероде довольно интенсивно разлагается монооксид с развитием твердой фазы углерода. Активный углерод способствует росту углеродной фазы, каталитически воздействуя на процесс перераспределения связей между кислородом и углеродом.



Формирование решетки

где C_S — поверхность углерода, осажденного на железо.

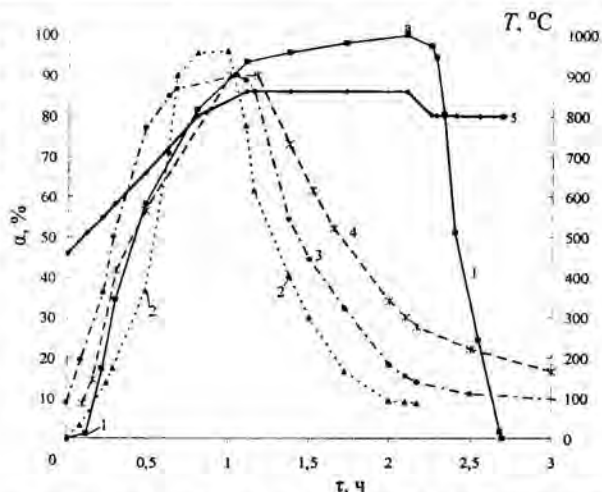
Образовавшийся адсорбированный диоксид углерода может также блокировать доступ реагентов к поверхности активного железа. При температуре ниже 900 °C, когда скорость взаимодействия его с углеродом мала, необходимо соблюдать условия, позволяющие выводить диоксид углерода из реакционной зоны. Поверхность восстановленных оксидов ($FeO_{x \rightarrow 0}$) в процессе получения водорода необходимо периодически регенерировать, очищая её от углерода.

В таблице приведены значения скорости восстановительных процессов в зависимости от типа применяемых газов и температуры. Как следует из таблицы и видно на рис. 3, скорости восстановления в водороде и метане до значения $\alpha = 50\%$ и температурах 900—1050 °C очень близки. Эти данные подтверждают наличие конверсии метана. В данном интервале степени восстановления основную роль играет водород, образовавшийся в результате конверсии метана на H_2 , и углерод, который в дальнейшем блокирует поверхность оксида, уменьшая скорость восстановления в конечных стадиях процесса. Восстановление монооксидом

Скорость восстановления при $\alpha = 55\%$ в зависимости от типа газа и температуры

Восстановительные газы	Скорость реакций (ч^{-1}) при температурах ($^{\circ}\text{C}$)			
	450	800	900	1050
H_2	3,2	20,6	≈ 21	≥ 21
CH_4	Осаждение углерода	12,0	≈ 18	≈ 19
CO	Осаждение углерода	3,58	10,0	
33% $\text{CO} + \text{N}_2$	Осаждение углерода	1,32	4,0	4,5

Рис. 3. Зависимость степени восстановления Fe_2O_3 в среде CO и окисления восстановленного железа парами воды в стадии получения водорода от времени, температуры и количества циклов: 1 — первый цикл в температурном режиме неизотермического восстановления по кривой 5; 2 — второй цикл, 800°C ; 3 — третий цикл, 820°C ; 4 — пятый цикл, 900°C .



углерода протекает с заметно меньшей скоростью. При этом наблюдается зависимость скорости восстановления от концентрации монооксида углерода. Порядок реакции преобразования FeO в Fe по монооксиду углерода составляет 0,827—0,90.

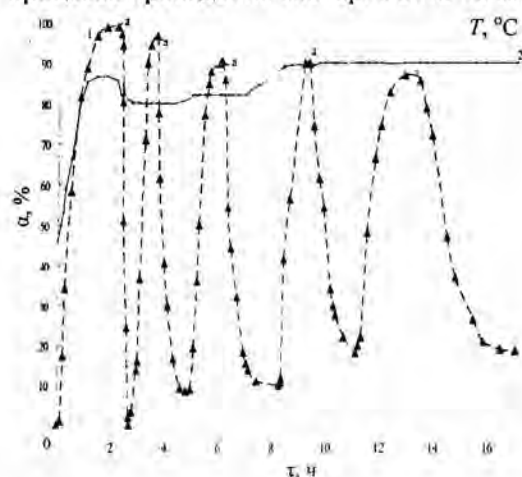
Кинетические параметры, характеризующие способность исследуемой многокомпонентной смеси выдерживать многократные редокс-циклы в среде водорода и воздуха, опубликованы в работе [1]. На рис. 3 приведены кинетические данные восстановления оксидов железа в зависимости от времени в неизотермическом и изотермическом температурных режимах в среде чистого оксида углерода, а также окисления восстановленного железа парами воды в стадии получения водорода. На рис. 3 показан режим поднятия температуры в реакционной зоне со скоростью $14,3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (кривая 5), относящийся к первому циклу восстановительной стадии Fe_2O_3 (кривая 1). Восстановление проводили с повышением температуры от 25 до 850°C и понижением ее до 800°C в стадии окисления железа парами воды. Точка "а" определяет координаты, где происходит подача паров воды. При указанной скорости поднятия температуры восстановление начинается выше 460°C . При $\alpha \approx 34\%$ и температуре 600°C скорость восстановления замедляется. В данной области температур (до 570°C) происходит смена механизма процесса восстановления с низкотемпературного, проходящего с превращением Fe_3O_4 непосредственно в железо, на высокотемпературный, протекающий по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{FeO}$.

При достижении степени восстановления 99% в координатах точки "а" проводилась подача инертного газа аргона, насыщенного парами воды при 25 °С ($P_{H_2O} = 3,26$ кПа). Это значение соответствует концентрации воды в газе $1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л, подающейся в реакционную зону со скоростью 50—60 мл/мин. В заключительной стадии окислительного процесса при взаимодействии восстановленного железа с парами воды (кривая 1) имеют место незначительные, диффузионные затруднения. Так, в начальной стадии скорость окисления восстановленного железа парами воды $W = 2,80$ ч⁻¹, в конечной — $W = 1,78$ ч⁻¹. Второй редокс-цикл процессов проводили при 800 °С. Скорости окисления первого и второго циклов практически совпадают. Однако в конечной стадии при степени окисления 70% скорость окисления уменьшается и составляет $W = 0,795$ ч⁻¹. Становятся заметными диффузионные затруднения в окислительной стадии взаимодействия восстановленного железа с парами воды.

В третьем цикле (820 °С) скорость восстановления при $\alpha = 50\%$ $W = 2,08$ ч⁻¹. Скорость окисления в стадии получения водорода при $\alpha = 30\%$ составляла 1,46 ч⁻¹, а в конечной стадии ($\alpha = 80\%$) — 0,49 ч⁻¹.

В пятом цикле (900 °С) скорость восстановления при $\alpha = 50\%$ $W = 1,14$ ч⁻¹. Скорость окисления в стадии получения водорода ($\alpha = 30\%$) составляла 0,775 ч⁻¹, а в конечной стадии при $\alpha = 80\%$ — 0,24 ч⁻¹.

На рис. 4 представлены зависимости степеней восстановления и окисления от времени, температуры и количества циклов получения водорода. Наблюдается уменьшение скорости восстановления даже при повышении температуры от 800 до 900 °С. Это особенно проявляется в стадии взаимодействия восстановленного железа с парами воды. Эти затруднения вызваны изменением свойств поверхности. Снижение скоростей процессов в редокс-циклах сопровождается также и уменьшением степеней восстановления на 11% и окисления на 14,4%. Диффузионная область протекания процесса особенно увеличивается при окислении восстановленного железа парами воды. Это может объясняться, как уже указывалось, блокадой углеродом поверхности восстановленного железа. Эффект самоочистки поверхности в результате взаимодействия осажденного углерода с парами воды при 900 °С в процессе проведения эксперимента не замечен.



Реакции восстановления оксидов железа в среде CO в основном экзотермичны, кроме превращения Fe_3O_4 в FeO. На рис. 5 представлены

Рис. 4. Изменение степеней восстановления и окисления в зависимости от времени, температуры и количества циклов получения водорода: 1 — редокс-циклы; 2 — изменение температуры во времени; а — точка подачи воды.

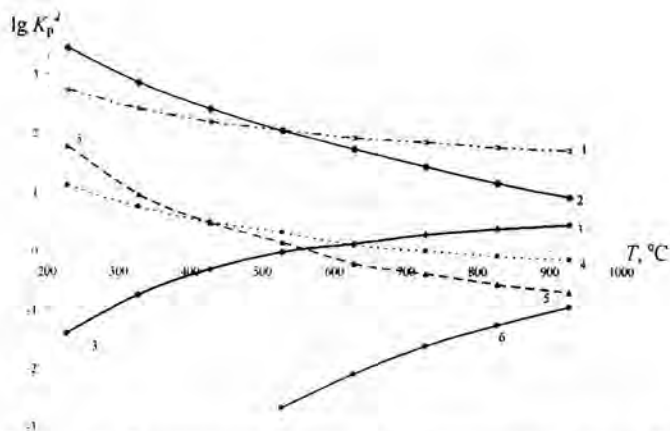


Рис. 5. Зависимости констант равновесия реакций восстановления оксидов железа в среде монооксида углерода от температуры: 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,33\text{CO} \leftrightarrow 0,667\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,33\text{CO}_2$; 2 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \leftrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$; 3 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$; 4 — $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$; 5 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \leftrightarrow 2\text{Fe} + 4\text{CO}_2$; 6 — превращение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 0,667\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,1665\text{O}_2$ за счет температурной диссоциации без восстановительной среды при атмосферном давлении.

термодинамические характеристики протекающих восстановительных процессов. Как видно на рисунке, $\ln K_p$ реакции превращения Fe_2O_3 в Fe_3O_4 (кривая 1) в восстановительной среде зависит от температуры в меньшей степени, чем логарифм константы равновесия остальных реакций. Значение $\ln K_p$ суммарной реакции (2) восстановления Fe_2O_3 в металлическое железо (кривая 2) также находится в положительной области. Это превращение, исходя из графика, термодинамически более вероятно до координаты точки пересечения кривых 1 и 2, то есть только при температуре ниже 520°C , но реально процесс включает стадию превращения Fe_2O_3 в Fe_3O_4 . В данном случае механизм восстановления определяется кинетическими закономерностями протекания гетерогенного процесса в системе газ—твердое тело. В области 550°C наблюдается пересечение кривых 3 и 5, подтверждающее смену механизма превращения Fe_3O_4 с низко- на высокотемпературный. Диссоциативный переход $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, отображающийся кривой 6, при атмосферном давлении маловероятен и требует определенных условий (P_{O_2} и T) для его проведения. В работах [3, 4] показано, что удаление кислорода из дисперсного Fe_2O_3 наблюдалось в вакуумированной системе (13,3 Па) в интервале температур $350\text{—}450^\circ\text{C}$ до образования магнетита ($\alpha = 11\%$). В данном случае лимитирующей стадией преобразования являлась термическая диссоциация оксида. Замечено, что скорость процесса при такой степени восстановления слабо зависит от концентрации восстановительного газа и порядок реакции по водороду близок к нулю.

Представляло интерес получение информации о влиянии концентрации окислительных и восстановительных составляющих применяемого газа на преобразования оксидов железа и на оптимизацию процессов восстановления. Зависимость $\alpha = f(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ определяли, исходя из

закона действия масс, применяя значения констант равновесия реакций в зависимости от температуры (рис. 5). Уравнение константы равновесия для реакции 2 на рис. 5 принимает вид

$$K_p = [\text{Fe}]^2 P_{\text{CO}_2}^3 / [\text{Fe}_2\text{O}_3] P_{\text{CO}}^3 = (2\alpha)^2 P_{\text{CO}_2}^3 / (1-\alpha) P_{\text{CO}}^3, \quad (3)$$

где α — степень превращения; P_{CO_2} и P_{CO} — парциальные давления газов.

Принимая, что достигаемая степень превращения тождественна отношению $\Delta P_{\text{CO}_2}^3 / P_{\text{CO}}^3$ к K_p , получаем

$$\alpha = K_p^2 / [K_p^2 + 4(\Delta P_{\text{CO}_2}^3 / P_{\text{CO}}^3)^2], \quad (4)$$

где $\Delta P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}$ — равновесное значение парциального давления; P_{CO_2} — парциальное давление CO_2 в реально используемом восстановительном газе; K_p — константа равновесия реакций при нормальных условиях.

Аналогичную методику применяем для получения зависимостей исследуемых реакций, отображенных на рис. 6:

$$\text{для реакции 1 } \alpha = K_p^{1,33} / [K_p^{1,33} + 0,763(P_{\text{CO}_2}^{0,444} / P_{\text{CO}}^{0,444})]; \quad (5)$$

$$\text{для реакции 3 } \alpha = K_p^3 / [K_p^3 + 27(P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}^3)]; \quad (6)$$

$$\text{для реакции 4 } \alpha = K_p / (K_p + P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}); \quad (7)$$

$$\text{для реакции 5 } \alpha = K_p^3 / [K_p^3 + 27(P_{\text{CO}_2}^4 / P_{\text{CO}}^4)^3]. \quad (8)$$

Используя приведенные уравнения, определили зависимости степени восстановления протекающих реакций от возможного соотношения CO_2 и CO в восстановительном газе, получаемого при газификации твердого углеродосодержащего топлива или из других источников (рис. 6).

Реакция 1 (переход $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) (рис. 6, кривая 1) проявляет слабую зависимость от состава восстановительного газа ($P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$). Значение $\ln K_p$ находится в положительной области зависимости от температуры. Вероятность протекания превращения этого оксида по диссоционной схеме показана на рис. 5 (кривая 6) — значение $\ln K_p$ находится в отрицательной области и приближается к положительной при повышении температуры. Диссоциации Fe_2O_3 при атмосферном давлении практически не происходит. Исходя из значений констант равновесия реакции диссоциации, определяем величины равновесных парциальных давлений кислорода над поверхностью оксида при избранных температурах: $P_{\text{O}_2} (427^\circ\text{C}) = 40,43$ Па; $P_{\text{O}_2} (527^\circ\text{C}) = 202,16$ Па; $P_{\text{O}_2} (827^\circ\text{C}) = 5,46$ кПа; $P_{\text{O}_2} (927^\circ\text{C}) = 11,12$ кПа. Полученные значения довольно высокие и подтверждают возможность термического удаления кислорода при вакуумировании системы [3, 4]. Это объясняет слабую зависимость восстановительного перехода $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ от состава газовой среды ($P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$) — генераторного газа, который при малой концентрации восстанавливающей составляющей CO может понижать P_{O_2} . Это способствует превращению, лимитирующей стадией которого является стадия диссоциации оксида и транспортировка кислорода в реакционную зону.

Суммарная реакция превращения (рис. 6, кривая 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}$, имея довольно высокие положительные значения K_p , позволяет изменять состав восстановительного газа в относительно широких пределах, однако она не

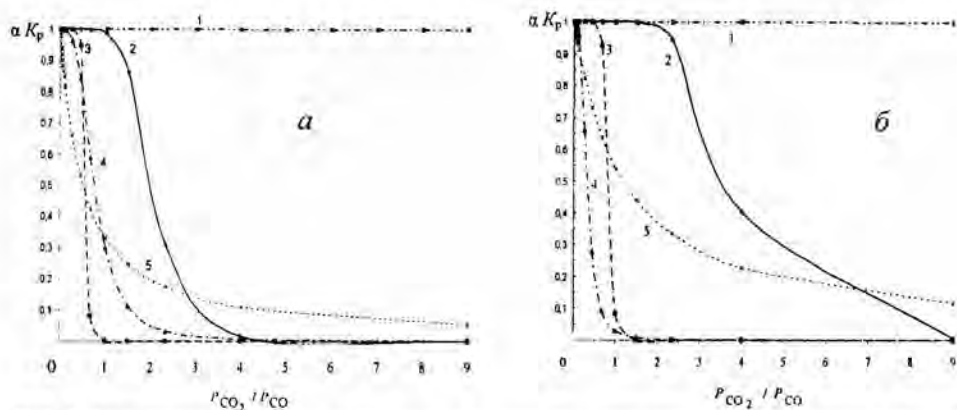


Рис. 6. Зависимость степени достижения константы равновесия протекающих реакций от температуры (*а* — 827, *б* — 527 °С) и исходного состава восстановительного газа: 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,33\text{CO} \leftrightarrow 0,667\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,33\text{CO}_2$; 2 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \leftrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$; 3 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + 3\text{CO}_2$; 4 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$; 5 — $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$.

отражает истинного протекания процесса в связи с наличием стадий превращения исходного оксида железа. Термодинамические данные, по которым определяют начальные и конечные точки процессов, не раскрывают кинетические особенности протекания химических превращений. Протекающие реакции (рис. 6, кривые 3—5) имеют довольно заметную зависимость от содержания монооксида углерода. Особенно эта зависимость проявляется в разных температурных зонах для реакции 4 превращения $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO}$. Это подтверждается и кинетическими данными — затруднения образования зародышей новой фазы FeO [4]. Как видно на рис. 6, отклонение парциального давления CO от его максимального содержания снижает степень восстановления оксида. Довольно ответственной стадией является стадия восстановления FeO в Fe. Эта реакция при невысоких значениях константы равновесия сильно зависит от качества восстановительного газа, позволяющего достигнуть высоких степеней восстановления при высоком долевым содержании оксида углерода.

Таким образом, при проведении восстановительных процессов необходимо уделять внимание качеству восстановительного генераторного газа. Следует поддерживать оптимальную скорость его подачи в реакционную зону, способствующую выводу продуктов реакции, в частности CO_2 , из реакционной зоны. Это способствует увеличению скорости протекания процесса при данной температуре, в результате чего достигается максимально возможная степень восстановления оксидов железа. Необходимо соблюдение оптимального температурного режима, при котором происходит минимальная блокада поверхности осаждающимся углеродом и отмечается максимальная скорость в окислительно-восстановительных процессах.

1. *Зенков В. С., Пасичный В. В., Редько В. П.* Восстановление железосодержащей смеси отходов металлургического производства для получения водорода железопаровым методом // Порошковая металлургия. — 2008. — № 11/12. — С. 138—152.
2. *Сигов А. А., Веселов В. В., Дорохович В. П.* К вопросу о восстановлении железа из оксидов неконвертируемым природным газом // Там же. — 1966. — № 10 (46). — С. 107—110.

3. Францевич И. Н., Зенков В. С., Буланов В. Н., Клименко В. Л. Влияние каталитической добавки никеля на процесс восстановления порошка оксида железа монооксидом углерода и водородом // Там же. — 1983. — № 8. — С. 1—8.
4. Зенков В. С. Влияние условий восстановления $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на кинетику, фазовый состав и дисперсность продуктов реакции // Актуальные проблемы в материаловедении. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1996. — С. 117—131.

Перетворення оксидів заліза у різних за складом відновлювальних газових середовищах

В. С. Зенков, В. В. Пасічний

Розглянуто фізико-хімічні особливості процесів відновлення оксидів заліза (у вигляді багатоконпонентних відходів окалини) в різних газах: H_2 , CH_4 , CO і генераторному газі, що містить 33% CO і 67% азоту. На початкових стадіях відновлення активність газів зменшується відповідно до наведеної послідовності газів-відновників. Вивчено вплив на процеси відновлення блокади поверхні оксидів заліза вуглецем, що утворюється внаслідок конверсії метану та монооксиду вуглецю. Осадження вуглецю в цих середовищах інтенсифікується при ступені відновлення більше 70%. Наведено термодинамічні залежності ступеня відновлення оксидів від співвідношення парціального тиску $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$. Відмічено високу чутливість реакцій відновлення Fe_3O_4 і FeO до зміни складу CO_2 .

Ключові слова: редокс-цикл, механізм відновлення, гази-відновники, оксиди заліза, відходи окалини.

Conversion iron oxide in the different composition of reducing gases media

V. S. Zenkov, V. V. Pasichnyi

There are examined physicochemical features of the processes of iron oxides reduction (in the form of multicomponent scale wastes) in various gases: H_2 , CH_4 , CO and generator gas, containing 33% CO and 67% of nitrogen. During the initial stages of the reduction the gases activity decrease in accordance with the given above number. It is studied the influence of iron oxides surface blocking by carbon being formed as a result of methane and carbon monoxide conversion upon reduction processes. The deposition of carbon in these mediums is intensified when reduction degree achieves more than 70%. The thermodynamic dependencies of oxides reduction degree upon partial pressures relation $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ is given. It is noted high sensitivity of Fe_3O_4 and FeO reducing reactions to the change of CO_2 content.

Keywords: redox-cycle, reduction mechanism, reducing gases, iron oxides, scale wastes.