

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ТИХОМИРОВ, В. В. ИПАТЬЕВ и И. А. ГОФМАН

**ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВОДЯНОМ ПАРЕ, ПАРОВОДОРОДНЫХ  
И ПАРОВОДОРОДНЫХ СМЕСЯХ ПРИ ВЫСОКИХ  
ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 9 I 1954)

В литературе мы не нашли надежных данных о кинетике окисления железа в указанных газах и газовых смесях. Ниже коротко сообщаются полученные результаты.

Окисление железа в водяном паре. Процесс окисления железа водяным паром может быть описан уравнением вида

$$q^2 + aq = kt, \quad (1)$$

где  $a$  и  $k$  — константы, зависящие только от температуры;  $q$  — привес в мг/см<sup>2</sup>;  $t$  — время в минутах. Данное уравнение проверено от 400 до 1077°.

Начиная с определенного момента времени, когда  $aq$  становится достаточно малым по сравнению с  $q^2$ , кривые  $q^2 - t$  практически представляют собой прямые. По наклону этой прямой можно вычислить  $K$  — константу скорости процесса.

Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  выражается прямой линией (см. рис. 1).  $K$  может быть выражено как функция температуры уравнением

$$K = 6,02 \cdot 10^8 e^{-39900/RT}, \quad (2)$$

где 39900 кал — кажущаяся энергия активации. Данное уравнение справедливо для области линейной зависимости  $q^2 - t$ .

На основании всех полученных результатов выведено уравнение, позволяющее рассчитать, какое количество кислорода (в мг/см<sup>2</sup>) вступит в реакцию с железом при данной температуре и за данный промежуток времени.

$$q = -3,02 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3900/T} + \sqrt{6,02 \cdot 10^8 \cdot t \cdot 10^{-8730/T} + 9,06 \cdot 10^8 \cdot 10^{-7800/T}}. \quad (3)$$

Этим уравнением можно пользоваться в пределах температур 400—1100°.

Окалина на железе при окислении его паром состоит из двух слоев: магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и вюстита (FeO). Замеры скорости роста каждого слоя окарины показали, что как вюстит, так и магнетит, начиная с определен-

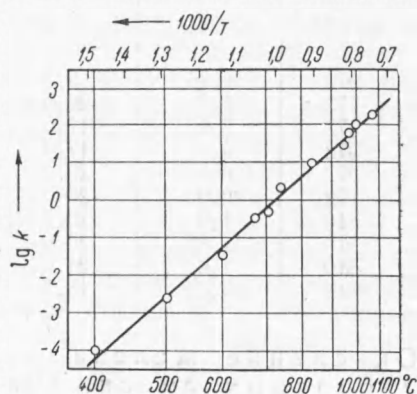


Рис. 1. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для процесса окисления железа в водяном паре

ного момента, растут по закону параболы и, следовательно, отношение толщин отдельных слоев тоже остается постоянным. Правильность сказанного подтверждается рис. 2, где даны квадраты толщины отдельных слоев окалины как функции времени. Как видно, точки ложатся на прямые линии.

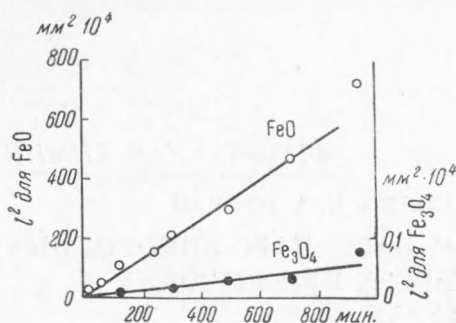


Рис. 2. Рост отдельных слоев окалины в водяном паре; 740°

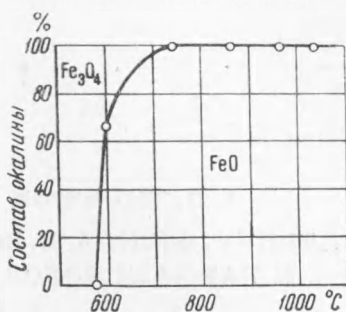


Рис. 3. Зависимость структуры окалины от температуры при окислении железа в водяном паре

На рис. 3 дана структура окалины в зависимости от температуры. Как видно, начиная с 700°, окалина состоит, главным образом, из вюстита. Магнетит составляет всего лишь 0,01 от всей окалины.

Таблица 1

Т-ра в °С	$\frac{H_2O}{H_2}$	Продолжит. в час.	Общ. привес в мг/см²	$K_{cp} = \frac{\Delta(q^2)}{\Delta t}$	$\lg K$
972	1,26	9,5	63,3	9,16	0,96
972	1,6	26,0	159,5	18,85	1,27
972	3,16	11,0	123,5	28,44	1,45
972	4,5	17,0	197,0	40,92	1,61
972	6,0	22,0	226,8	54,06	1,73
972	10,0	20,0	250,1	67,10	1,83
810	1,0	26,3	68,4	2,07	0,31
810	1,26	26,0	71,3	2,69	0,43
810	1,6	24,0	66,6	3,28	0,51
810	4,5	18,3	69,2	4,23	0,62

Окисление железа в паро-водородных и парокислородных смесях. Окисление железа в смесях водяного пара с водородом изучалось при 972 и 810°. Были поставлены опыты со смесями следующего состава:

Таблица 2

O <sub>2</sub> в %	Продолжит. в час.	Общ. привес в мг/см²	$K_{cp} = \frac{\Delta(q^2)}{\Delta t}$	$\lg K$
20	11,5	209	71,2	1,85
42	6,5	171	76,6	1,88
96	10	200	75,9	1,88

$H_2O/H_2 = 1,26; 1,6; 3,16; 4,5; 6,0; 10,0$ . Опыты показали, что при постоянной температуре окисление протекает, так же как и для чистого пара, по уравнению (1).

Табл. 1 представляет собой сводку опытов по окислению железа смесями водяного пара с водородом.

В таблице  $K$  — константа скорости окисления, вычисленная для установившегося участка кривой  $q^2 - t$ , начиная с того момента, когда между

$q^2$  и  $t$  наблюдается линейная зависимость, т. е. через 5—7 час. после начала опыта. Как следует из таблицы, величина  $K$  уменьшается при уменьшении отношения  $H_2O/H_2$ .

Исследование окисления железа смесями водяного пара с кислородом производилось при температуре 972° и в смесях с содержанием 20, 42 и 96 объемн. % кислорода.

При окислении железа смесями водяного пара с кислородом, так же как и в случае окисления железа в чистом паре и в смесях пара с водородом, имеется начальный период роста константы  $K$ , а затем устанавливается прямолинейная зависимость между квадратом привеса и временем. В данном случае наблюдается хорошее совпадение экспериментальных точек с уравнением типа (1). В табл. 2 помещены полученные результаты.

Как видно из полученных результатов, скорость окисления практически не меняется с изменением отношения  $H_2O/O_2$ ; однако сухой кислород окисляет железо гораздо медленнее, чем влажный, и константа скорости при окислении в сухом кислороде в ~ 4 раза меньше, чем для влажного кислорода и чистого водяного пара.

На рис. 4 представлены полученные результаты в координатах  $K - \lg P_{O_2}$  для температуры 972°. На рисунке указана также структура окалины, а именно, те слои, из которых она построена.

Из рис. 4 можно заключить, что если окалина состоит из двух или трех слоев при окислении железа паро-водородными или паро-кислородными смесями, скорость окисления мало зависит от парциального давления кислорода; наоборот, коль скоро окалина состоит из одного вюститного слоя, скорость окисления резко падает с уменьшением парциального давления кислорода. Этот факт можно объяснить, если предположить, что процессом, определяющим скорость всей реакции в целом, является скорость диффузии реагирующих компонентов через вюстит.

Как было уже нами показано, вюстит является основной составной частью окалины. Вюстит является соединением переменного состава с довольно широкой областью гомогенности. По данным Архарова концентрация железа в вюстите может меняться от 75,7 до 77,12%. Вюститу каждого данного состава будет отвечать своя равновесная концентрация кислорода в паровой фазе. Состав вюстита будет зависеть от парциального давления кислорода в граничащей с ним фазе.

Зависимость скорости диффузии через слой вюстита от разности концентраций реагирующих элементов на его внутренней и внешней поверхности выражается уравнением

$$\frac{dy}{dt} = \frac{C_0 - C_1}{y} K_D, \quad (4)$$

где  $t$  — время;  $C_0 - C_1$  — разность концентраций;  $y$  — толщина слоя окалины;  $K_D$  — коэффициент диффузии.

Концентрация на внутренней, граничащей с металлом поверхности вюстита будет при данной температуре постоянной. Концентрация кислорода на внешней поверхности вюстита определяется содержанием кислорода в фазе, граничащей с вюститом. Пока в окалине присутствует слой  $Fe_3O_4$ ,

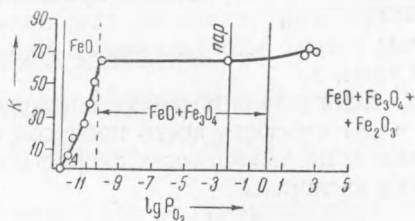


Рис. 4. Влияние парциального давления кислорода на скорость окисления железа при 972°

Таблица 3

$\frac{H_2O}{H_2}$	Fe в окалине в %
Пар	75,48
6,0	76,40
4,5	76,48
3,16	76,62
1,6	76,71

концентрация кислорода на внешней поверхности вюстита будет определяться упругостью диссоциации магнетита и не будет зависеть от парциального давления кислорода в окислительной среде. Но когда слой  $Fe_3O_4$  отсутствует, концентрация кислорода на внешней поверхности вюстита будет определяться содержанием кислорода в окислительной среде. С уменьшением парциального давления кислорода будет уменьшаться и концентрация кислорода на внешней поверхности, что приводит к уменьшению скорости диффузии через вюстит, а следовательно, и к уменьшению скорости всего процесса в целом.

Для подтверждения правильности этого положения нами был сделан химический анализ окалин, полученных при окислении железа в различных смесях водяного пара с водородом при  $972^\circ$ . Результаты представлены в табл. 3.

Если скорость диффузии железа и кислорода через слой вюстита определяет скорость всего процесса в целом, то становится понятной найденная нами зависимость скорости окисления железа от парциального давления кислорода.

Поступило  
20 VII 1953