

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. Т. РОСТОВЦЕВ и А. П. ЕМ

**КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗНЫХ РУД**

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 21 VIII 1953)

Термодинамические исследования процесса восстановления окиси железа газами (водородом и окисью углерода) приводят к двум широко известным схемам: трехступенчатой — высокотемпературной и двухступенчатой — низкотемпературной. В последнем случае, относящемся к температурам ниже 575° , процесс протекает без образования закисной фазы.

Эти термодинамические особенности, наряду с результатами некоторых кинетических исследований, дают повод считать, что при низких температурах магнитная окись железа восстанавливается непосредственно в металлическое железо.

Следует, однако, отметить условность подобного вывода. В некоторых исследованиях обнаруживается закись железа как промежуточная база и в низкотемпературном восстановлении Fe_2O_3 или Fe_3O_4 . Этот вопрос обсуждается в литературе (1).

Расшифровка кинетической картины процесса при восстановлении естественных железных руд (что представляет наибольший практический интерес) встречает значительные трудности вследствие ряда осложняющих факторов: диффузионного торможения реакций восстановления, наличия порообразующих примесей и кристалло-физических свойств руд.

Затруднения в выявлении истинной кинетики могут быть связаны и с недостаточно совершенной методикой исследований. В частности, значительные искажения характера кинетической кривой возникают при малой частоте отсчетов количества кислорода, отнимаемого у окислов железа в ходе процесса. Иллюстрацию этого дает рис. 1, на котором показано изменение характера кинетической кривой восстановления химически чистой окиси железа в зависимости от частоты отсчетов (через 1, 5 и 10 мин). Два минимума и два максимума, имеющие место на кривой 1, при малой частоте отсчетов исчезают.

Для получения истинной кинетической картины процесса В. А. Ройтер, В. А. Юга и А. Н. Кузнецов исследовали восстановление химически

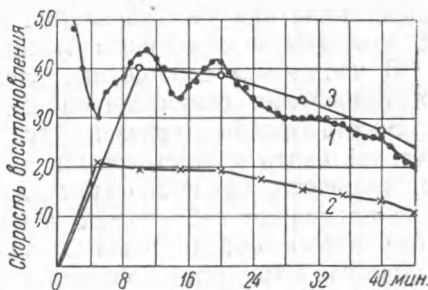


Рис. 1. Кинетическая картина восстановления в зависимости от частоты отсчетов. 1 — $cm^3 H_2/min$; 2 — $cm^3 H_2/5 min$; 3 — $cm^3 H_2/10 min$.

чистого препарата Fe_2O_3 в интервале температур 200—300° (2). Примененная аппаратура позволяла регистрировать ход восстановления через 1 мин., однако не обеспечивала доведения процесса до конца, т. е. до полного отнятия кислорода.

Для устранения этого ограничения авторами была смонтирована экспериментальная установка не с одной, а с двумя парами бюреток (компенсационной и измерительной). К циркуляционной части системы можно было попеременно присоединять то одну, то другую пару без перерыва опыта. Пока одна пара находилась в работе, компенсационная бюретка

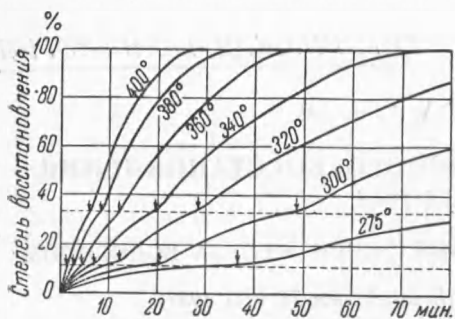


Рис. 2. Кинетика восстановления Fe_2O_3

второй пары наполнялась восстановительным газом. Эта установка давала возможность снимать всю кинетическую кривую восстановления Fe_2O_3 с отсчетами через 1 мин.

Для наиболее четкого выявления кинетической картины процесса в качестве объекта исследований была взята сначала химически чистая окись железа, полученная воздействием аммиака на гидрат окиси железа с последующим прокаливанием продукта.

В дальнейшем подвергались изучению образцы естественных железных руд. Кинетические кривые в том и другом случае существенно различались. С целью выяснения факторов, определяющих специфический характер кинетики восстановления естественных руд, были подготовлены и исследованы образцы искусственных железных руд.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения кинетики восстановления химически чистой окиси железа водородом.

Восстановление железных руд газами, в зависимости от условий, может протекать в кинетической, диффузионной и переходной областях. Закономерности, присущие кристалло-химическому превращению, в чистом виде проявляют себя только в кинетической области. Применительно к этому и был выбран режим процесса. Окись железа восстанавливалась в виде таблеток, приготовленных из порошка Fe_2O_3 прессованием. Температура восстановления изменялась в пределах 275—400°.

Предварительные опыты показали, что кинетическая область в ходе процесса может быть реализована при достаточно большой скорости циркуляции восстановительного газа, малом размере и, в частности, малой толщине образцов и высокой пористости их. Требуемые условия обеспечивались при весе таблетки 0,3 г, толщине таблетки 2 мм, давлении прессования 100 кг/см² и скорости циркуляции 40 см³/сек*. Дальнейшее уменьшение веса брикетиков, толщины их и давления прессования, как и увеличение скорости циркуляции, практически не влияло на скорость восстановления в течение всего опыта. Основная серия опытов была проведена при постоянстве указанных выше условий.

Результаты исследований графически представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 показано изменение суммарной степени восстановления во времени, на рис. 3 — изменение скорости реакции в зависимости от достигнутой степени восстановления (скорость выражалась расходом восстановительного газа).

Все кривые, вплоть до 400°, оказались совершенно однотипными и позволяют сделать вывод о том, что в кинетической области восстановление

* Скорость циркуляции выражалась в условных единицах по объему, описываемому поршнем циркуляционного насоса при его движении в одном направлении.

Fe_2O_3 даже при температурах 300—400° идет по трехступенчатой схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Первые минимумы на кривых рис. 3 достигаются при отнятии 11—12 % кислорода, что отвечает завершению первого превращения: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Вторые минимумы совпадают со степенью восстановления 33—35 %, характеризующей завершение второй ступени $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ и начало третьей $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Для проверки полученного из кинетических исследований вывода о трехступенчатом восстановлении Fe_2O_3 при низких температурах были сняты рентгенограммы частично восстановленных образцов окиси железа. Образцы со степенью восстановления 11—12 % показали на рентгенограммах только линии магнитной окиси железа Fe_3O_4 . Образец, восстановленный на 40 %, дал рентгенограмму, на которой ясно обнаруживались линии FeO наряду с линиями $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 . Максимальная интенсивность линий FeO составляла 5. Фаза $\alpha\text{-Fe}$ присутствовала в этом образце в сравнительно небольших количествах (15—18 %) и являлась повидимому, продуктом распада закисной фазы.

По данным кинетических исследований были вычислены величины энергии активации E для всех трех ступеней восстановления. На графиках $\lg W - 1/T$ все точки хорошо легли на наклонные прямые. С целью получения наиболее надежных значений E строились отдельные графики $\lg W - 1/T$ для различных степеней восстановления. Результаты определений приведены в табл. 1.

Найденные значения E близки к полученным Г. И. Чуфаровым и Е. П. Татиевской (3): 16500 кал/моль для первой реакции, 13500 кал/моль

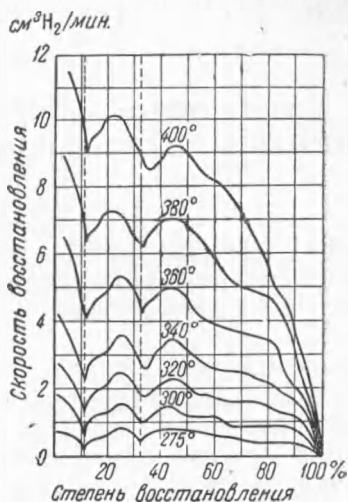


Рис. 3. Изменение скорости восстановления в зависимости от степени восстановления

Таблица 1

Реакция $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$		Реакция $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$		Реакция $\text{FeO} + \text{H}_2$	
степень восстановления, %	E , кал.	степень восстановления, %	E , кал.	степень восстановления, %	E , кал.
4	17850	15	15550	40	13850
6	17800	20	15700	60	14520
8	17500	25	15150	80	14150
10	17560	30	15400		
Средн. . . . 17700		Средн. . . . 15450		Средн. . . . 14200	

для второй реакции и 14000 кал/моль для третьей реакции; наибольшее расхождение имеет место в данных для второй ступени.

Значение E для реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$, определенное В. А. Ройтером с сотр. (2) в 30000 кал/моль, резко расходится с величинами, приведенными выше, как и с другими литературными данными, и является мало достоверным. Оно также плохо вяжется с некоторыми известными особенностями реакции восстановления окиси железа.

Независимость найденных авторами значений E от степени восстановления в пределах одной стадии процесса является дополнительным подтверждением правильности порядка полученных величин.

Поступило
20 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Т. Ростовцев, Научн. тр. Днепропетровск. металлург. ин-та, в. 29, 34 (1952). ² В. А. Ройтер, В. А. Юза, А. Н. Кузнецов, ЖФХ, 25, в. 8, 960 (1951). ³ Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская, ЖФХ, 24, в. 4 (1950).