

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. Т. РОСТОВЦЕВ и А. П. ЕМ

**КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗНЫХ РУД**

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ И ЕСТЕСТВЕННЫХ
ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ВОДОРОДОМ**

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

В предыдущем сообщении (1) было показано, что восстановление химически чистой окиси железа водородом при 300—400°, т. е. ниже точки эвтектоидного превращения $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$, протекает по трехступенчатой схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ через метастабильную закисную фазу. На кривой изменения скорости восстановления во вре-

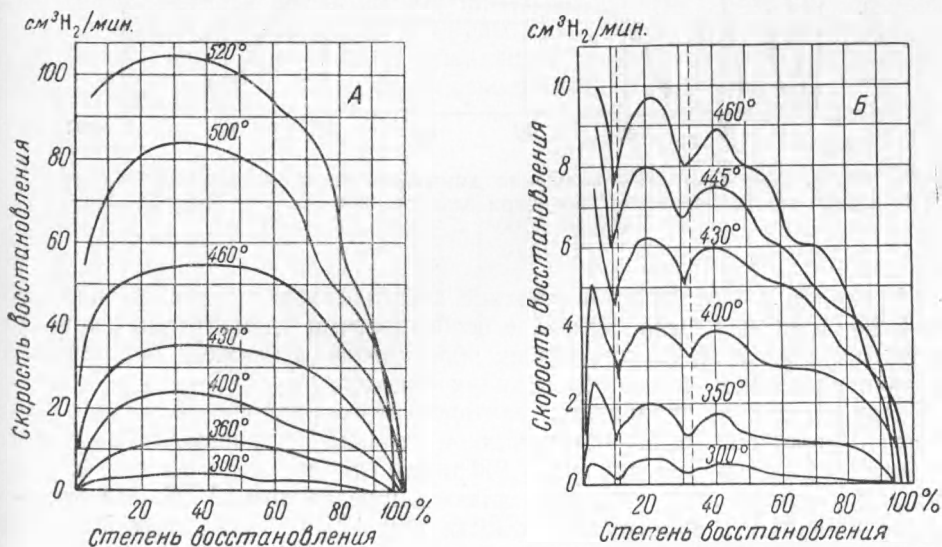


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления от степени восстановления. А — кусочки криворожского гематита; Б — брикетки из криворожского гематита

мени наблюдалось два минимума (при степенях восстановления ~ 11 и 33%) и два максимума.

Представляло интерес сравнение кинетики восстановления естественной железной руды и тонкодисперсного химически чистого препарата Fe_2O_3 . Для исследований была взята богатая криворожская руда состава 96,7% Fe_2O_3 ; 0,8% FeO ; 2,1% SiO_2 ; 0,2% CaO ; 0,2% MgO . Аппаратура оставалась прежней.

В первой серии опытов восстанавливались образцы в виде таблеток, выточенных из кусочков руды. Вес таблетки 0,3 г равнялся весу брике-

тика из химически чистой окиси железа, применявшейся в предыдущем исследовании.

Кинетические кривые для температур от 300 до 520° представлены на рис. 1 А в форме зависимости скорости процесса от степени восстановления. По своему общему характеру эти кривые сходны с аналогичными кривыми, полученными другими исследователями, но принципиально отличаются от кинетических кривых для химически чистой окиси железа; в изменении скорости во времени наблюдался только один максимум при степенях восстановления 30—40%; минимумы скорости отсутствовали.

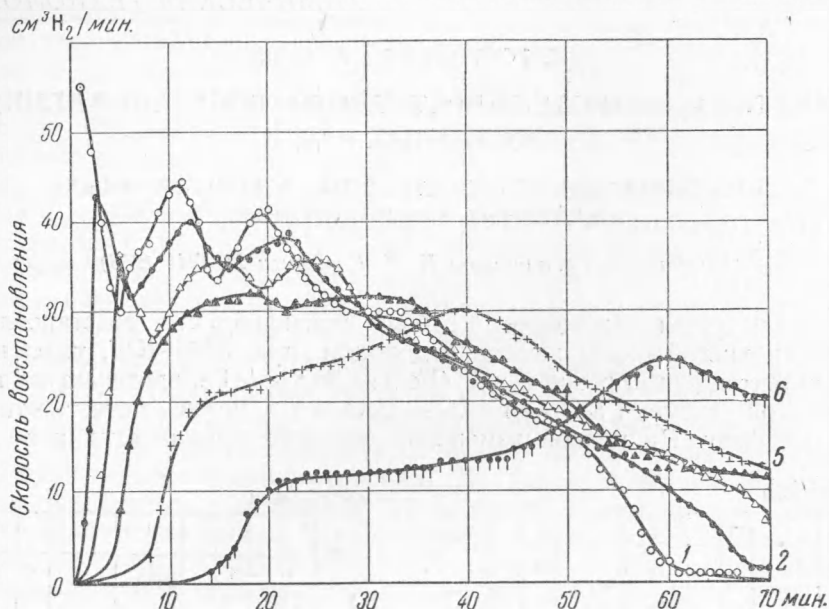


Рис. 2. Кинетика восстановления химически чистой окиси железа при различных температурах предварительного обжига. 1—350°, 2—500°, 3—600°, 4—700°, 5—800°, 6—900°

Различие в кинетической картине восстановления двух разновидностей Fe_2O_3 можно было связать с особенностями элементарных кристаллических агрегатов, состоянием их поверхности, а также с присутствием и распределением порообразующих окислов.

Для выяснения решающих факторов этого различия железная руда была превращена путем истирания в тонкий порошок, из которого выпрессовывались при давлении 100 кг/см³ таблетки по 0,3 г. Кинетика восстановления этих таблеток иллюстрируется рис. 1 Б. На кривых резко проявились минимумы скорости при 11 и 33% восстановления, обнаруженные ранее в опытах с химически чистой окисью железа.

Следовательно, по своей химической природе богатая криворожская железная руда сходна с химически чистой окисью железа. Особенности кинетики восстановления руд в естественном состоянии могут быть связаны либо с диффузионным торможением, либо с менее активной поверхностью элементарных кристаллических агрегатов (кристаллитов, зерен) и, следовательно, с пониженной адсорбционной способностью этой поверхности.

Значительная роль диффузионного звена в рассматриваемом случае мало вероятна. Это вытекает из результатов предварительных опытов по изучению влияния режима процесса на скорость восстановления, а также подтверждается и хорошим постоянством температурного коэффициента скорости реакции восстановления в трех случаях: в опытах с брикетиками

из измельченной руды, в опытах с кусочками руды и в опытах с брикетками из химически чистой окиси железа.

При степени восстановления 20% повышение температуры от 300 до 400° должно было дать, в соответствии с величиной энергии активации 15 450 кал., рост скорости восстановления в 7,4 раза. В проведенных исследованиях наблюдалось следующее увеличение скорости: для брикетиков из химически чистой окиси железа в 7,4 раза, для кусочков руды и брикетиков из рудного порошка в 7—7,5 раз. При степенях восстановления 40 и 60% такому же повышению температуры должен был соответствовать рост скорости в 6,3 раза ($\varepsilon = 14\ 200$). Действительный коэффициент увеличения скорости восстановления в трех указанных случаях находился в пределах 6—7.

При дальнейшем подъеме температуры тормозящая роль диффузионного звена должна была проявляться заметнее, однако в опытах восстановления кусочков руды в диапазоне исследованных температур она не приобретала еще решающего значения. Повышение температуры от 400 до 520° увеличивало скорость восстановления в 4,5—5,2 раза;

по величинам же энергии активации этот коэффициент составляет 5,0—5,6. Абсолютные скорости восстановления руды оказались в 3,8—4,6 раз меньшими, чем в случае брикетиков из химически чистой окиси железа.

Истирание руды с последующим прессованием порошка в брикетки увеличивало скорости восстановления в 1,5—1,7 раза, но не поднимало их до уровня, наблюдавшегося в опытах с Fe_2O_3 . Повидимому, здесь сказывалось недостаточное совершенство диспергирования руды механическими средствами.

Таким образом, различия в кинетике восстановления естественной руды и химически чистой окиси железа следует связать с кристалло-физическими особенностями этих материалов, оказывавшими свое влияние через адсорбционное звено процесса.

Для дальнейшей проверки этого положения была проведена серия опытов восстановления брикетиков из Fe_2O_3 с предварительным обжи-

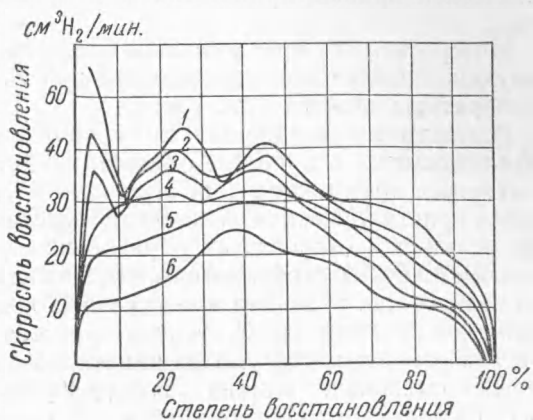


Рис. 3. Зависимость скорости восстановления химически чистой окиси железа от степени восстановления при различных температурах предварительного обжига. 1 — 350°, 2 — 500°, 3 — 600°, 4 — 700°, 5 — 800°, 6 — 900°.

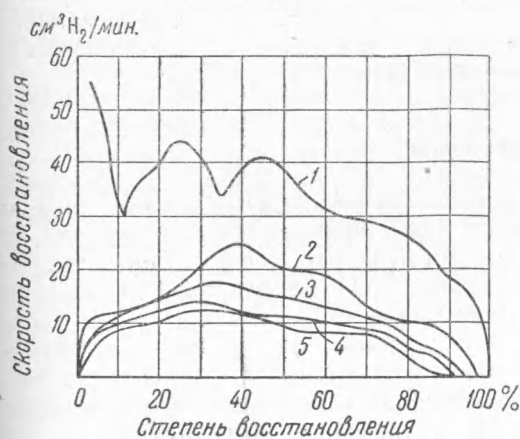


Рис. 4. Влияние порообразующих добавок на кинетику восстановления окиси железа. 1 — температура предварительного обжига 400°, 100% Fe_2O_3 ; 2 — 900°, 100% Fe_2O_3 ; 3 — 900°, 90% Fe_2O_3 и 10% Al_2O_3 ; 4 — 900°, 90% Fe_2O_3 и 10% CaO ; 5 — 900°, 90% Fe_2O_3 и 10% SiO_2 .

ски чистой окиси железа следует связать с кристалло-физическими особенностями этих материалов, оказывавшими свое влияние через адсорбционное звено процесса.

Для дальнейшей проверки этого положения была проведена серия опытов восстановления брикетиков из Fe_2O_3 с предварительным обжи-

гом их в атмосфере воздуха при температурах от 500 до 1000°. Продолжительность обжига составляла 2 часа. Кинетика восстановления этих образцов показана на рис. 2 и 3.

Повышение температуры обжига постепенно изменяло характер кинетической кривой, приближая ее к кривой восстановления естественной руды.

Интересно, что при восстановлении обожженных образцов возникал индукционный период, продолжительность которого росла с повышением температуры обжига (см. рис. 2).

Результаты исследований позволяют заключить, что рекристаллизация, развивающаяся в процессе обжига, изменяет состояние поверхности элементарных кристаллических агрегатов и снижает количество дефектных мест в кристаллической решетке. Вследствие этого число начальных центров реакции и скорость их образования уменьшаются. Качественное изменение кинетической картины восстановления, вероятно, связано с тем, что замедление развития процесса в его начальной стадии ведет к наложению во времени одной ступени процесса на другую. Это может повести к исчезновению минимума на кинетической кривой.

Для выяснения влияния порообразующих примесей на кинетику восстановления химически чистая окись железа была тщательно смешана с окислами SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , запрессована в таблетки и подвергнута восстановлению. Характер кинетических кривых совершенно не изменился. Несколько уменьшились скорости восстановления. Наблюдавшееся уменьшение скорости приблизительно соответствовало уменьшению массы Fe_2O_3 в брикетике, общий вес которого оставался неизменным (0,3 г).

В последующей серии опытов брикетки из смеси Fe_2O_3 и порообразующих окислов восстанавливались после обжига. Результаты этих исследований графически представлены на рис. 4. Качественное изменение в характере кинетической кривой дал только процесс обжига. Добавка примесей оказывала лишь количественное воздействие. После предварительного обжига брикетиков порообразующие окислы снижали скорости восстановления значительно сильнее, чем в случае простого механического примешивания их к Fe_2O_3 . Кремнезем показал наибольший эффект.

Полученные результаты вполне закономерны.

Выводы

Кинетика восстановления богатой железной руды Кривого Рога, в случае тонкого измельчения руды, не имеет принципиальных отличий от кинетики восстановления химически чистой окиси железа. При температурах ниже точки эвтектичного распада FeO восстановление идет по трехступенчатой схеме через метастабильную закисную фазу.

При восстановлении руды в ее естественном кристаллическом состоянии кинетическая картина существенно изменяется. На кривой зависимости скорости восстановления от времени или от степени восстановления признаки существования трех ступеней процесса явно не обнаруживаются, что затрудняет расшифровку кинетики восстановления.

Изменение видимой кинетической картины процесса может быть объяснено пониженной адсорбционной способностью руды.

Тонкое измельчение руды с ее последующим брикетированием значительно увеличивает скорость низкотемпературного восстановления.

Поступило
20 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Т. Ростовцев, А. П. Ем, ДАН, 93, № 1 (1953).