

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. АРХАРОВ, В. Н. БОГОСЛАВСКИЙ, М. Г. ЖУРАВЛЕВА
и член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ГРАФИТОМ

При восстановлении окислов металлов углеродом образуется разделяющий слой из продуктов реакции, что, однако, не препятствует течению процесса. Некоторые авторы ⁽¹⁾ пытались объяснить механизм восстановления твердым углеродом диффузией последнего через восстановленный слой. Однако такое представление не увязывается с кинетикой процесса ввиду малой величины коэффициента диффузии углерода. Кроме того, известно, что некоторые металлы и их окислы не растворяют углерода.

Другой взгляд на механизм этого процесса был высказан А. А. Байковым ⁽²⁾, М. А. Павловым ⁽³⁾ и И. А. Соколовым ⁽⁴⁾. Согласно этому взгляду, процесс восстановления представляется идущим в две стадии: 1) $\text{MeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Me} + \text{CO}_2$; 2) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ и восстановителем является окись углерода, регенерирующаяся за счет взаимодействия углекислоты с углем. Такой взгляд в настоящее время наиболее распространен, но он нуждается в дальнейшем углублении.

В настоящей работе изучалось восстановление окислов железа графитом при температурах 1000—1150° в вакууме. Окись железа получалась прокаливанием при 500° осажденной гидроокиси, магнитная окись — окислением губчатого железа углекислотой при 800°, закись железа — восстановлением Fe_2O_3 в условиях, близких к равновесию относительно $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}$.

Смесь окисла с прокаленным графитом нагревалась в кварцевой трубке, соединенной с высоковакуумным насосом. Газообразные продукты реакции непрерывно откачивались через ловушку, охлаждаемую жидким воздухом для улавливания CO_2 . В реакционном пространстве поддерживался при этом вакуум 10^{-3} мм рт. ст. Через определенные промежутки времени навеска охлаждалась и взвешивалась. По разности между убылью веса и количеством вымерзшей углекислоты определялось количество образовавшейся окиси углерода.

Результаты кинетических исследований представлены на рис. 1. Скорость восстановления высших окислов железа с ростом процента восста-

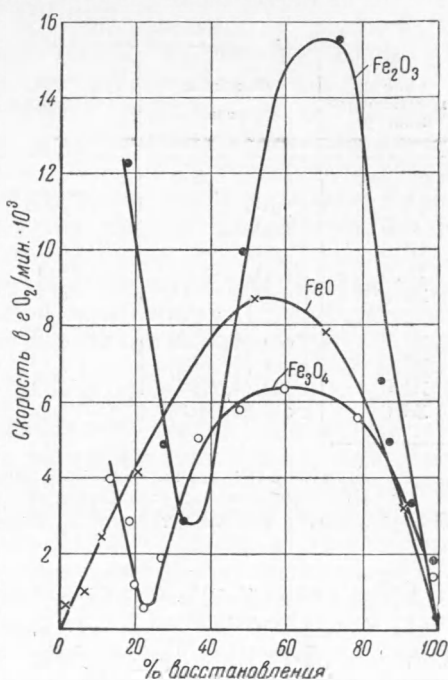


Рис. 1. Восстановление окислов железа при 1100°

новления вначале падает и доходит до минимального значения на той ступени, которая соответствует восстановлению до FeO. Дальнейший ход кривой указывает на автокаталитический характер восстановления фазы FeO. Кажущиеся значения энергии активации, вычисленные из кинетических кривых, колеблются в пределах от 55 000 до 60 000 кал/моль для всех стадий окисления.

Твердые продукты восстановления подвергались рентгеноструктурному исследованию. Определялся их фазовый состав и параметр кристаллической решетки (табл. 1). Анализ твердых фаз показал, что до 33% восстановления Fe₂O₃ или 25% восстановления Fe₃O₄ (до минимума) непрерывно убывает количество Fe₃O₄ и возрастает количество вюстита. После минимума в твердой фазе появляется металлическое железо, количество которого растет за счет FeO. Параметр решетки FeO существенно зависит от степени восстановления (табл. 1). Он остается на низком (и приблизительно одинаковом) уровне до 28% восстановления Fe₂O₃. При дальнейшем восстановлении параметр FeO растет, достигая наибольшего значения 4,301 Å при 33% восстановления, когда появляется железо металлическое.

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного исследования твердых продуктов восстановления α -Fe₂O₃ графитом при 1000° в вакууме

Степень восстановления, %	Основная фаза	Примесь	Степень восстановления, %	Основная фаза	Примесь
4,3	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	28,5	FeO (4,2866)	—
9,0	Fe ₃ O ₄	—	29,0	FeO (4,2970)	—
10,8	Fe ₃ O ₄	FeO	29,5	FeO (4,2902)	—
14,6	Fe ₃ O ₄	FeO	30,5	FeO (4,2998)	—
20,5**	Fe ₃ O ₄	FeO	33,5	FeO (4,3011)	Fe
25,3	FeO (4,2808) *	Fe ₃ O ₄	35,0	FeO (4,3011)	FeO
26,3	FeO (4,2820)	Fe ₃ O ₄	36,0	FeO (4,3011)	FeO
27,0	FeO (4,2808)	Fe ₃ O ₄	40,0	FeO (4,2998)	FeO
27,0	FeO (4,2797)	Fe ₃ O ₄	60,0**	Fe	FeO
28,0	FeO (4,2866)	—			

* В скобках указаны значения параметра решетки вюстита в Å.

** При степени восстановления Fe₂O₃ до 20,5 и 60% обе присутствующие фазы обнаруживаются приблизительно в равных количествах.

Объяснение тому, как протекает реакция в начале восстановления в вакууме, следует искать в представлении о существовании на поверхности графита углерод-кислородных комплексов, при разрушении которых образуются молекулы CO и CO₂. В дальнейшем реакция идет за счет окиси углерода, образующейся как продукт взаимодействия CO₂ с углем. Значительные скорости восстановления, которые наблюдаются в условиях вакуума, повидимому обусловлены давлением газа в микропорах, существенно превышающим давление в окружающем пространстве.

Хотя восстановление окислов железа графитом в принципе аналогично восстановлению газообразным восстановителем, однако этот процесс имеет свои характерные особенности. Реакция восстановления начинается на внешней поверхности кристалла оксидной фазы и заключается во взаимодействии ионов кислорода, находящихся в узлах кристаллической решетки в наружном ее слое, с молекулами восстановителя, адсорбированными на этом слое.

В результате возникающих при этом искажений в поверхностном слое кристалла происходит перестройка решетки с образованием «островка» но-

вой фазы. В дальнейшем восстановление сопровождается реакционной диффузией через решетку низшего окисла. Необходимо учитывать, что диффузия ни атомов углерода, ни молекул СО в толщу кристаллической решетки окислов железа практически не имеет места, как и диффузия ионов кислорода наружу через решетку окислов. Этот процесс, как и процесс окисления железа ⁽⁵⁾, в основном определяется диффузией ионов железа через решетку окислов. Нужно учесть также, что в решетках окислов железа возможно образование дырок — вакантных узлов, в которых при стехиометрическом составе фазы должны иметься ионы железа. Это обуславливает повышенную диффузионную подвижность ионов железа в решетках окислов. Восстановление окислов железа твердым восстановителем в вакууме происходит при высоких температурах (выше 1000°) и малом давлении газовой фазы, в результате чего скорость отнятия кислорода оказывается соизмеримой со скоростью диффузии ионов железа.

На основе экспериментальных данных, с учетом вышеуказанных обстоятельств, можно следующим образом описать механизм кристаллохимических превращений при восстановлении окислов железа твердым углеродом. При восстановлении Fe_3O_4 на поверхности его возникает фаза вюстита. При дальнейшем восстановлении в поверхностном слое решетки вюстита постоянно создается высокая концентрация железа, решетка вюстита близка к стехиометрической комплектности, «концентрация дырок» минимальная. С другой стороны, на границе вюстита с магнетитом постоянно идет процесс перехода ионов железа из решетки вюстита в решетку магнетита, которая при этом перестраивается в вюститную с минимальной концентрацией железа. Можно полагать, что этот переход существенно облегчен наличием на этой границе ориентированного сочленения решеток FeO и Fe_3O_4 ⁽⁶⁾ и что здесь не происходит задержки ионов железа. В таких условиях устанавливается поток диффузии ионов железа через вюстит к границе с магнетитом, причем слой вюстита нарастает на этой границе за счет магнетита.

Вследствие большой скорости диффузии градиент концентрации успевает почти полностью выравняться, поэтому во всей толще вюстита, за исключением наружной зоны, имеется практически одинаковый и притом малый параметр решетки.

На поверхности вюстита не успевает образоваться избыток железа, достаточный для того, чтобы могла возникнуть решетка металлической фазы. Когда внутри твердой частицы заканчивается перестройка магнетита в вюстит, продолжающий возникать на наружной поверхности избыток железных ионов, диффундируя вглубь, начинает повышать концентрацию железа во всем слое вюстита, заполняя дырки в его решетке. Параметр начинает возрастать, причем для всей толщи он попрежнему имеет практически одинаковое значение. Эта стадия процесса заканчивается, когда во всей толще слоя вюстита концентрация железа и величина параметра решетки достигнут наибольшего возможного значения. Минимум на кинетической кривой связан с тем, что избыточным ионам железа диффундировать больше некуда, а возникновение зародышей металлической фазы затруднено большим уменьшением удельного объема.

Как только возникнут «островки» металлической фазы, процесс начинает автокаталитически ускоряться. Благодаря наличию сжимающих напряжений, в слое вюстита, прилегающем к железу, с которым он ориентационно связан ⁽⁷⁾, возникает своего рода поверхностная «восходящая» диффузия, посредством которой крупные ионы кислорода удаляются вдоль зоны сочленения FeO/Fe на периферию островка железа. Остающиеся железные ионы пристраиваются к решетке железа, благодаря чему кристаллик растет вглубь вюстита. Кроме того, островок разрастается вширь путем присоединения ионов железа, диффундирующих вдоль открытой поверхности вюстита из участков, где ионы кислорода отнимаются восстановителем. Наряду с этим на открытой поверхности

вюстита могут возникать новые островки железа. Такой механизм обуславливает после некоторого возрастания скорости восстановления новое замедление.

Можно полагать, что аналогичным образом протекает процесс и на первой стадии восстановления Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . Отнятие кислорода от решетки α -окиси вызывает перестройку последней в γ -модификацию, т. е. в шпинельную решетку с некоторой концентрацией вакантных железных узлов, и создает на поверхности избыток железных ионов, диффундирующих вглубь кристаллической решетки. Однако после полного исчезновения α -окиси и выравнивания концентрации во всей толще не происходит возрастания скорости восстановления. Причину этого надо усматривать в том, что ввиду сравнительно малых изменений удельного объема дальнейшая перестройка решетки Fe_3O_4 в решетку дырчатого вюстита осуществляется значительно легче, чем перестройка $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Эта легкость перестройки позволяет ей происходить практически сразу по всей наружной поверхности с образованием сплошного слоя вюстита. При этом вюстит, благодаря своей «дырчатой» структуре, легко пропускает сквозь себя железные ионы к низлежащему магнетиту. Все это приводит к тому, что на кинетической кривой в этой области (11% восстановления) минимум не проявляется.

При чисто газовом восстановлении вследствие значительного давления газа реакция идет с большой скоростью. Избыток железных ионов в наружном слое решетки не успевает снижаться путем диффузии вглубь, и становится возможным возникновение зародышей новой фазы, вплоть до металлического железа, когда внутри частицы еще не исчезли высшие окислы.

Результаты настоящей работы подтвердили представление о том, что восстановление твердым восстановителем происходит через посредство окиси углерода, и позволили выяснить механизм кристаллохимических превращений, происходящих в процессе восстановления окислов железа углеродом.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала
Академии наук СССР

Поступило
31 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Bankloh, R. Durrer, Stahl u. Eisen, 56, 673 (1934). ² А. А. Байков, Металлург, 3, 5 (1925). ³ М. А. Павлов, Металлургия чугуна, ч. 2, М., 1945. ⁴ И. А. Соколов, Доменный процесс, М., 1938. ⁵ В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, М., 1945. ⁶ П. Д. Данков, Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5—6, 1225 (1938). ⁷ Н. Буйнов, А. Комар, М. Журавлева, Г. Чуфаров, ДАН, 22, 27 (1939); ЖТФ, 9, 1649 (1939).