



The experimental investigations on reactivation of ferric oxide are carried out.

А. Н. КРУТИЛИН, М. Н. КУХАРЧУК, О. А. СЫЧЕВА, БНТУ

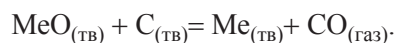
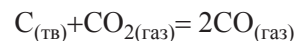
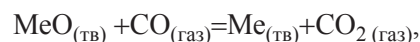
УДК 669.181

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ

Процессы углетермического восстановления оксидов железа принадлежат к числу сложных гетерогенных, физико-химических процессов, в которых участвуют твердые, жидкие и газообразные вещества. Термодинамические и кинетические параметры системы непрерывно изменяются в силу одновременного протекания взаимосвязанных химических превращений и физических явлений. Процессы тепло- и массообмена восстановительных реагентов и продуктов реакции оказывают существенное влияние на кинетику процессов диссоциации оксидов, диффузию в газообразных, сплошных и пористых средах, адсорбцию газов на внешних поверхностях и т. д. На кинетику процесса большое влияние оказывают также температура, давление, состав восстановителя, исходная физическая структура оксида, ее изменение в процессе восстановления, химический состав, строение и физико-химическое состояние поверхностных слоев оксидов, степень контактирования фаз и т. д. Структура поверхности твердого тела определяется особенностями и закономерностями его внутреннего строения, а также сложными и разнообразными химическими и физическими процессами и явлениями (адсорбция, десорбция, зарождение новых структур, диффузия и т. д.), которые оказывают существенное влияние на реакционную способность поверхности оксида. В качестве восстановителей используют вещества, обладающие большим сродством к кислороду, чем железо.

На основании многолетних экспериментальных исследований для объяснения закономерностей восстановления твердых оксидов предложены различные механизмы: контактный, термодиссоционный, двухстадийный адсорбционно-автокаталитический (с регенерацией CO), оксид сублимационный, газокарбидный, схема восстановления неустойчивыми газообразными веществами и т. д.

Наиболее часто используется двухстадийная схема восстановления оксидов, основанная на адсорбционно-каталитической теории Г. И. Чуфарова. Согласно данной теории, взаимодействие между оксидами и углеродом осуществляется по двухэтапному механизму при участии газовой фазы, которая регенерируется углеродом по реакции газификации:



На начальном этапе при достаточно хорошем контакте реагентов восстановление происходит локально на границе контакта путем непосредственного взаимодействия оксида и твердого углерода. Область прямого контакта между твердым восстановителем и оксидом ограничена, а коэффициенты взаимной диффузии малы. Реакция является ведущей до тех пор, пока на поверхности оксида не образуются твердые продукты реакции в виде тонкого слоя, который препятствует диффузии реагентов в твердых фазах.

Далее восстановление происходит преимущественно косвенным путем через газовую фазу. Основная часть восстановления связана с кинетикой газификации углерода, которая зависит от температуры процесса и наличия окислителей, а заключительная определяется температурой и составом конвертированного газа.

При восстановлении газами, содержащими углерод, происходит науглероживание материала. Содержание углерода зависит как от температуры, так и от соотношения CO₂: CO в газе. В случае восстановления металлов, образующих соединения с углеродом, возможно образование карбидов.

В зависимости от температуры, состава газов, давления, толщины восстановленного слоя, физических свойств контактирующих материалов и т. д. может происходить смена процессов, идущих в диффузионном (внешняя и внутренняя диффузия) или кинетическом (кристаллохимические превращения) режиме. Смена режимов ведет к изменению влияния основных факторов на скорость процесса. Развитие адсорбционно-химических воздействий при газовом восстановлении железа из его оксидов определяет кинетику процесса восстановления, оказывает влияние на формирование пористости твердых продуктов восстановления, от которой зависит развитие диффузионного газообмена и продолжительность восстановления железа из его оксидов. Между адсорбированными молекулами монооксида углерода и поверхностными ионами кислорода оксидной фазы происходит электронный обмен, характерный для хемосорбции [1].

Роль реакций косвенного восстановления определяется температурой и прочностью оксида. По отношению к более прочным оксидам, таким, как Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и т. д., с термодинамической точки зрения монооксид является слабым восстановителем, однако на практике отмечаются достаточно высокие скорости восстановления газообразными реагентами, которые могут существовать в газовой фазе, контактирующей с твердым углеродом [2].

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, термодинамика и механизм процесса твердофазного восстановления по-прежнему остаются недостаточно изученными. Перечисленные механизмы позволяют объяснить процесс восстановления определенных оксидов в различных интервалах температур. Единой теории, позволяющей объяснить весь комплекс явлений, происходящих в процессе твердофазного восстановления оксидов углеродсодержащими материалами, нет.

Процесс восстановления железа из оксидов протекает ступенчато, в соответствии с диаграммой Fe-O в системе возникают не только низшие оксиды, но и твердые растворы. На основании принципа последовательности превращений А. А. Байкова переход от высших оксидов к низшим происходит по следующим схемам: при температурах выше 560°C $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, ниже 560°C магнетит восстанавливается до металлического железа, минуя вюстит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$.

В работе [3] рассмотрены особенности низкотемпературного восстановления гематита. Удаление кислорода с поверхности гематита обуславливает избыточную концентрацию ионов железа, которая ведет к переходу ионов Fe^+ в границу раздела

фаз. Насыщение ионами Fe^+ границы раздела фаз ведет к перестройке решетки гематита в решетку магнетита. Одновременно с перемещением границы в глубь кристалла продвигается и свободная поверхность гематита, в результате чего происходит образование каналов. Определяющая роль в механизме процесса роста продукта восстановления отводится диффузии по границам раздела фаз.

Сведения о кинетических параметрах для каждого этапа восстановления железа из оксидов, а также степень металлизации в научно-технической литературе сильно различаются, что обусловлено разным видом оксидов и восстановителей, отличаются методики проведения экспериментов и методы определения степени металлизации.

Так, например, при твердофазном восстановлении углеродом электропечных шламов железа [4] в температурном интервале $600\text{--}620^\circ\text{C}$ фиксируется известный переход $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Температурная область устойчивости FeO невелика и по реакции $3\text{FeO} + 3\text{C} = \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{CO}_2$ происходит образование цементита, который при дальнейшем нагреве до 900°C распадается на металлическое железо и оксид углерода $\text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2 = 3\text{Fe} + 2\text{CO}$. Температурные интервалы прохождения реакций для разных шламов различаются.

Скорость и степень завершенности процесса восстановления существенно зависят от скорости нагрева образцов. В работе [5] установлено, что при увеличении скорости нагревания от $2,9$ до $9,8^\circ\text{C}/\text{мин}$ температура начала восстановления гематита повышается на $10\text{--}45^\circ\text{C}$, а вюстита уменьшается на $20\text{--}60^\circ\text{C}$. При быстром нагревании максимальная скорость восстановления вюстита до железа достигает больших значений, чем при медленном нагревании.

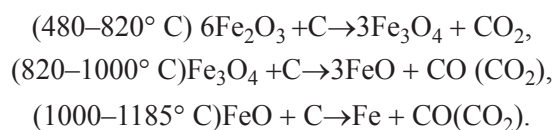
На скорость диссоциации оксида большое влияние оказывает реакционная способность восстановителя. Восстановительная способность углеродных материалов определяется содержанием летучих веществ и золы, пористой структурой, удельной поверхностью. Древесный уголь обладает наибольшей пористостью и максимальной удельной поверхностью, которая в десятки раз больше, чем у других углеродсодержащих материалов. Древесный уголь вступает в реакцию уже при 650°C . После кратковременного воздействия летучих дальнейшее восстановление идет за счет углеродного остатка и определяется его реакционной способностью [6].

В работе [7] исследовали кинетику восстановления оксидов железа ачесоновским графитом и древесным углем. Эксперименты проводили при 950°C . Отмечено, что цементит в значительных

количества образуется при низких степенях восстановления, с ростом объемов металлической фазы количество карбидов железа уменьшается.

Процесс науглероживания начинается задолго до полного восстановления железа из оксидов, его следует рассматривать в контексте образования твердых растворов углерода в α - и γ -железе. В результате $\gamma \rightarrow \alpha$ появляется α -железо, насыщенное до 0,02% C, избыточный углерод выделяется в виде карбида. Анализ структуры показывает, что в результате неравномерного распределения углерода имеет место структурная неоднородность и зональность протекания не только процессов восстановления, но и науглероживания. С ростом температуры увеличиваются скорость и степень науглероживания, а увеличение времени выдержки ведет к увеличению количества связанного углерода в восстановленном железе [8].

Результаты экспериментальных исследований, представленные в работе [9], где в качестве восстановителя использовали графит МПГ6, показали, что восстановление Fe_2O_3 сопровождается тремя этапами:



Температуры достижения максимальной скорости восстановления составляют 780–980 и 1010 °С.

При углетермическом восстановлении магнетитовых суперконцентратов [10] значительное количество металлического железа появляется только при температуре выше 900 °С. Максимальная степень металлизации 33% была достигнута при 950 °С. При 1000 °С степень металлизации составила 27,4% (40 мин обжига). При температурах ниже 900 °С степень металлизации не превышала 5%. Отмечен максимум степени металлизации при температуре 550 °С. Оптимальная температура для углетермического восстановления оленегорского суперконцентрата нефтяным коксом составляет 950 °С, при которой степень восстановления и металлизации брикетов достигла соответственно 51 и 33%.

Преобразование оксида железа в магнетит составляет небольшую долю в общем объеме восстановления – 11,1 % по кислороду и протекает при большом избытке углерода. Доминирующую роль в общей кинетике восстановления (67%) занимает превращение вюстита, протекающее в наиболее неблагоприятных термодинамических и кинетических условиях. Для одних углеродсодержащих материалов скорость восстановления вюстита пропорциональна их реакционной способности, для

других такая закономерность не соблюдается. Отсутствие единой зависимости доказывает существование качественно разных типов кинетики восстановления оксида железа углеродом. Как при восстановлении графитом, который отличается своей способностью к автокаталитическому превращению вюстита в железо, аналогичные максимумы имеют место и при восстановлении нефтяным коксом, сажей. Несмотря на их низкую реакционную способность, при восстановлении вюстита развиваются скорости, близкие и даже превышающие скорости восстановления высокорекреактивными материалами, такими, как древесный уголь, торфо-кокс, кокс бурого угля [11, 12].

Необходимо отметить, что объемные и поверхностные свойства в значительной мере определяют термические условия образования оксидов, при этом наблюдается тесная корреляционная связь между концентрацией точечных дефектов и адсорбционными свойствами поверхности. Окалина, образовавшаяся при температурах 1273–1473 К, восстанавливается со скоростью в 2–4 раза, превышающей скорость восстановления окалины, сформированной при других температурах [13, 14].

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о значительном расхождении экспериментальных исследований кинетики процесса металлизации, температурных и временных параметров процесса восстановления.

Термогравиметрические исследования позволяют получать кинетические параметры процесса изменения массы в процессе восстановления, установить направление изменения и величину энтальпии, характер развития восстановительного процесса. Процессы, протекающие при восстановлении оксидов железа, сопровождаются кристаллохимическими превращениями, приводящими к изменению теплосодержания системы, которое может быть зарегистрировано методом дифференциально-термического анализа. В связи с этим для проведения экспериментальных исследований использовали дериватограф Q-1500D, на котором предварительно провели дифференциально-термический анализ диссоциации древесного угля. Нагрев проводили в температурном интервале 20–1000 °С со скоростью 10 °С/мин. В качестве образца сравнения использовали прокаленный до 1400 °С оксид алюминия. Для измерения применяли приготовленные из стеатита держатели открытого типа. Навеска образца древесного угля – 170 мг.

Дериватограмма, полученная в результате анализа, показана на рис. 1.

На кривой ДТА зафиксированы два эндотермических и один экзотермический эффект. Первый

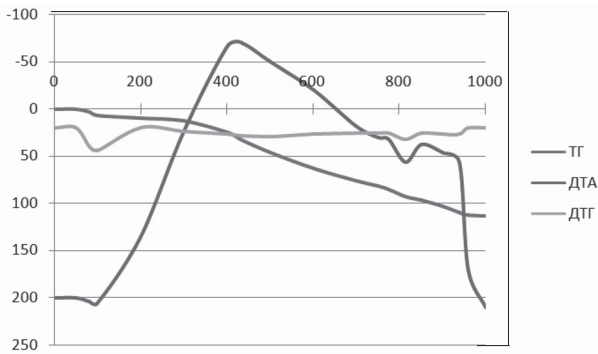


Рис. 1. Дериватограмма разложения древесного угля

эндотермический эффект (100 °C) соответствует процессу выделения содержащейся в древесном угле адсорбированной воды. Вследствие процесса дегидратации произошло уменьшение массы образца на 6%. В интервале температур 200–250 °C начинается процесс окисления (горения) угля с выделением тепла, что сопровождается растянутым экзотермическим эффектом (температура окончания эффекта ~ 960 °C). Второй эндотермический эффект с максимумом при 815 °C обусловлен разложением карбонатов, присутствующих в угле, до оксидов. Потеря массы образца составила 101 мг (61% от общей массы навески), из которых 3 мг (2% от общей массы навески) связаны с разложением карбонатов и выделением CO₂. Следовательно, количество углерода в древесном угле составляет примерно 60% от общей массы. Для определения химического состава не выгоревшего остатка провели его рентгенофазовый анализ на дифрактометре.

Расшифровка дифрактограммы показала, что в остатке присутствует значительное количество соединений, таких, как кварц, оксиды кальция и магния, а также полевые шпаты. Степень загрязнения такими примесями составляет примерно 32% от массы древесного угля.

Для дальнейших экспериментальных работ в качестве исходных материалов использовали химически чистый порошок гематита, молотые ока-

лины сталей 20ХНР, 20ХГТ, 40ХГНМ и активированный уголь. В каждом опыте материал, содержащий оксид железа, смешивали с восстановителем в пропорции 4:1 и 2:1 соответственно.

По результатам работы получены дериватограммы, основные параметры которых приведены на рис. 2–5. Как видно из рисунков, процессы, протекающие при восстановлении окалины легированных сталей, практически идентичны.

Более высокая потеря массы по линии ТГ, отражающей гематит, определяется тем, что окалина преимущественно уже состоит из магнетита.

На кривой ТГ начальное уменьшение массы образца, которое обусловлено удалением адсорбционной влаги, сопровождается первым эндотермическим эффектом при температуре 100 °C. В интервале 200–250 °C начинается процесс окисления активированного угля с выделением тепла, что сопровождается большим экзотермическим эффектом.

На кривых ДТА (рис. 5) можно выделить три основных пика, которые соответствуют превращениям α -Fe₂O₃ в β -Fe₂O₃ при температурах 500–600 °C, что хорошо согласуется с литературными данными относительно начала восстановления, восстановлению Fe₂O₃ до Fe₃O₄ при температурах 800–900 °C и восстановлению Fe₃O₄ при температурах 900–1000 °C.

Присутствие на рис. 4 только двух пиков в интервалах 500–600 и 800–900 °C (восстановление до магнетита) предположительно, связано с недостаточным количеством восстановителя, что привело к замедлению процесса восстановления при повышенных температурах.

Можно отметить, что, пройдя через ряд обратимых окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся эндо-и экзотермическими эффектами, образцы окалины восстановились и повторно окислились в виду того, что после полного выгорания восстановителя образцы находились некоторое время в окислительной атмосфере при

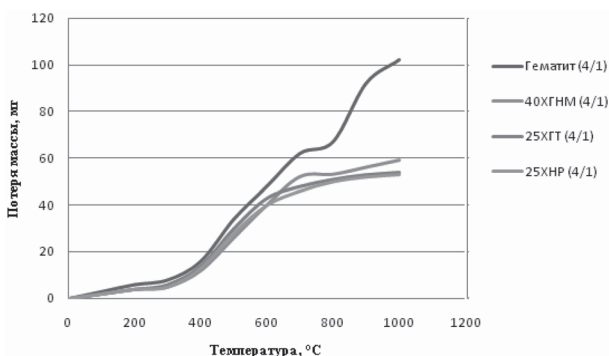


Рис. 2. Кривые ТГ при соотношении оксид-восстановитель 4:1

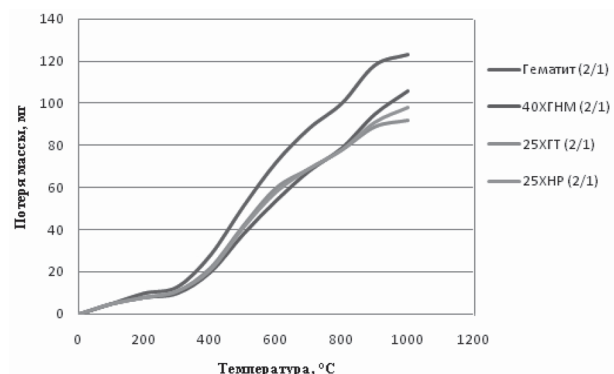


Рис. 3. Кривые ТГ при соотношении оксид-восстановитель 2:1

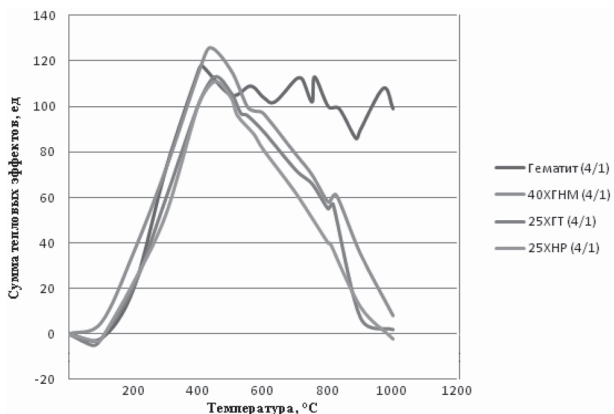


Рис. 4. Кривые ДТА при соотношении оксид-восстановитель 4:1

повышенных температурах. Однако по кривым гематита наблюдается восстановление, связанное с потерей 21 мг кислорода для навески 4:1 и 23 мг – для навески 2:1. Количество кислорода в навесках гематита составляло соответственно 128 и 107 мг.

На следующем этапе с целью исключения влияния окислительной атмосферы на дериватографе провели анализ восстановления гематита углем в атмосфере аргона. Для эксперимента использо-

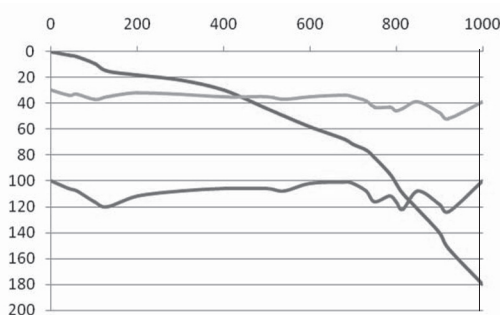


Рис. 6. Дериватограмма восстановления гематита древесным углем в инертной атмосфере

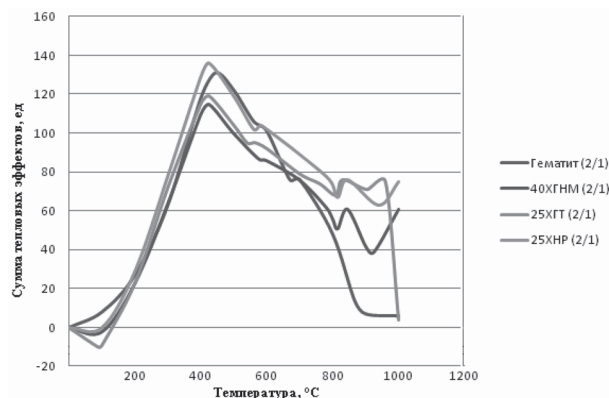


Рис. 5. Кривые ДТА при соотношении оксид-восстановитель 2:1

вали порошок чистого гематита, в качестве восстановителя – размолотый древесный уголь. Дериватограмма восстановления гематита показана на рис. 6.

Посредством сопоставления дериватограмм восстановления гематита (рис. 6) и горения угля (см. рис. 1) были исключены эндотермические пики, соответствующие дегидратации угля и разложению карбонатов. Таким образом, были зафиксированы два основных эндотермических эффекта, соответствующих восстановлению Fe_2O_3 до Fe_3O_4 при 700–800 °С и восстановлению Fe_3O_4 при 850–950 °С. Потеря суммарной массы кислорода из оксидов железа составила 56 мг, что соответствует степени восстановления в 86% и степени металлизации в 79%.

Рентгенофазовый анализ, проведенный на установке ДРОН-2, показал, что в полученных образцах порошок состоит из смеси оксидов железа с разной степенью окисления. Степень металлизации образцов составляет 45–65%.

Литература

1. Симонов В. К., Карпов В. Ю. Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. М.: Наука, 1981.
2. Чернобровин В. П., Сенин А. В., Михайлов Г. Г., Пашкеев И. Ю. Термодинамический анализ восстановления хромосодержащих оксидов газообразными восстановителями // Изв. вузов. Черная металлургия. 2005. № 7. С. 6–10.
3. Горбачев В. А., Шаврин С. В. О механизме низкотемпературного восстановления гематита // Изв. вузов. Черная металлургия. 1983. № 2. С. 3–5.
4. Аверин В. В., Корнеев В. П., Дюбанов В. Г. Твердофазное восстановление углеродом электропечных шламов // Изв. вузов. Черная металлургия. 2010. № 9. С. 10–13.
5. Ван Хиен Нгуен, Колчанов В. А., Рыжонков Д. И., Филиппов С. И. Исследование восстановления оксидов железа углеродом термогравиметрическим методом // Изв. вузов. Черная металлургия. 1971. № 8. С. 8–13.
6. Зайцев А. К., Криволапов Н. В., Валавин В. С., Вандарьев С. В. Особенности восстановления железа каменноугольными и углеграфитовыми материалами из маложелезистого шлака // Изв. вузов. Черная металлургия. 2002. № 3. С. 6–15.
7. Острик П. Н., Кудиевский С. С., Жук Г. П., Поспелова Л. И. Особенности восстановления оксидов железа ачесоновским графитом и древесным углем // Изв. вузов. Черная металлургия. 1978. № 5. С. 12–16.
8. Рыжонков Д. И., Левина В. В., Бурминская Л. М., Булгаков Г. В. Исследование процессов науглероживания восстановленного железа в брикетах // Изв. вузов. Черная металлургия. 1997. № 9. С. 3–6.
9. Уту и Яхья Л., Рыжонков Д. И., Дроздов Н. Н. Углетермическое восстановление смесей MnO_2 и Fe_2O_3 // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 11. С. 4–8.

10. Пыриков А. Н., Жак А. Р., Борисов А. В. К вопросу об углетермическом восстановлении магнетитовых суперконцентратов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1986. № 1. С. 14–17.
11. Архипов В. С., Смольянинов С. И., Страхов В. М. Теория и практика прямого получения железа. М.: Наука, 1986. С. 131–135.
12. Архипов В. С., Смольянинов С. И. Влияние реакционной способности углерода на скорость восстановления гематита // Изв. вузов. Черная металлургия. 1989. № 1. С. 10–13.
13. Карбасов Ю. С., Чижикова В. Н., Горбунов В. Б. и др. Влияние температуры обработки окиси железа на ее реакционную способность // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 7. С. 23–25.
14. Туговиков А. Э., Соيفер Л. М., Кашин В. И. Влияние температуры формирования окалины на скорость ее восстановления // Изв. вузов. Черная металлургия. 1986. № 9. С. 15–18.