

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

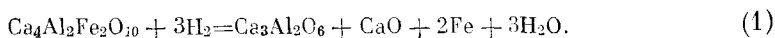
В. Г. МАТЯШ, Л. И. ЛЕОНТЬЕВ, Б. З. КУДИНОВ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

О ВОССТАНОВЛЕНИИ АЛЮМОФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ В РАВНОВЕСНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Разрабатываемая в институте металлургии УНЦ АН СССР схема комплексной переработки железо-алюминиевого сырья ^(1, 2) предусматривает в качестве одной из стадий восстановительный обжиг шихты. При этом образуется некоторое количество трудновосстановимых алюмоферритов кальция ⁽³⁾, изучение восстановления которых представляет научный и практический интерес.

В данной работе рассмотрены некоторые закономерности восстановления синтезированных алюмоферритов кальция $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$ и $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$.

Исходные образцы готовились из смеси Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaCO_3 , спеканием на воздухе в течение 20 час. при температурах 1350 и 1200°С (для $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$). Однофазность образцов подтвердилась химическим, рентгеноструктурным и кристаллооптическим анализами. Фазовый состав восстановленных образцов определялся методом съемки порошковых дебаграмм с асимметричной закладкой пленки. Прецизионные измерения параметров кристаллической решетки проводились стандартным методом на дифрактометре УРС-50 ИМ. Равновесное давление кислорода над образцами определялось по методике, описанной в работе ⁽⁴⁾. Равновесные соотношения при восстановлении $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (браунмиллерит) изучались при температурах 900, 950, 1000, 1050 и 1100°. Экспериментально установлено, что равновесные составы газовой фазы для каждой температуры остаются постоянными в интервале восстановления 5—95%. Рентгеноструктурный и кристаллооптический анализы показали, что в равновесии сосуществуют браунмиллерит, металлическое железо, трехкальциевый алюминат и окись кальция. Это позволяет утверждать, что восстановление браунмиллерита происходит одноступенчато по реакции



Температурная зависимость константы равновесия реакции (1) может быть описана уравнением $\lg K_{p(1)} = -5940/T + 3,6$, из которого следует, что реакция (1) протекает с поглощением тепла.

Изучение равновесных соотношений при восстановлении $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$ и $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$ показало, что эти соединения восстанавливаются также одностадийно с образованием металлического железа, трехкальцевого алюмината и окиси кальция (для $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$).

Восстановление $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$, проводимое при температуре 1000°, протекает многоступенчато, о чем свидетельствует фазовый состав продуктов восстановления и зависимость равновесного давления кислорода P_{O_2} от степени восстановления α , приведенная на рис. 1. На первом участке ($\alpha =$

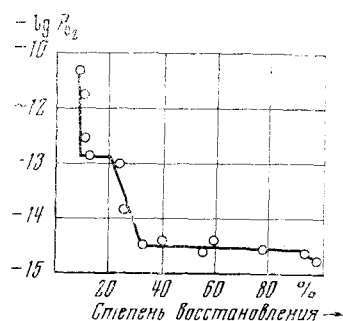
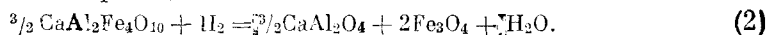


Рис. 1. Зависимость равновесного давления кислорода от степени восстановления $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ при температуре 1000°С

$= 0-11\%$) протекает реакция



На втором участке ($\alpha = 11-23\%$) происходит восстановление магнетита до вюстита на реакции



Этот вывод подтверждается и хорошей согласованностью значения константы равновесия реакции (3), вычисленной нами ($\lg K_p = 0,85$), с данными работы (5), где $\lg K_p = 0,79-1,0$.

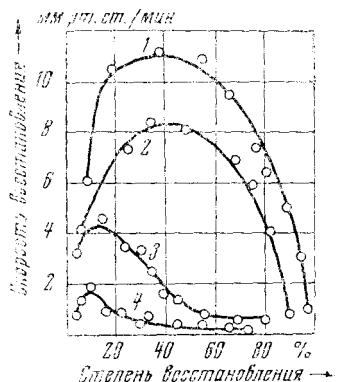


Рис. 2

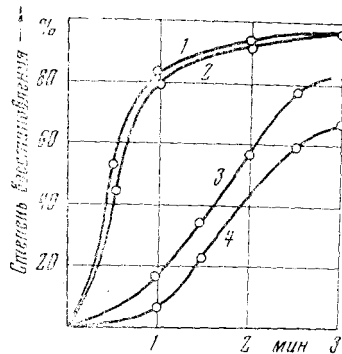


Рис. 3

Рис. 2. Влияние температуры на кинетику восстановления $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$; 1 — 900; 2 — 800; 3 — 700; 4 — 600° С

Рис. 3. Сравнение кинетики восстановления алюмоферритов кальция при температуре 900° С. 1 — Fe_2O_3 ; 2 — $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$; 3 — $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$; 4 — $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$

На третьем участке ($\alpha = 23-30\%$) обнаружен вюстит, параметр кристаллической решетки которого уменьшается от 4,312 до 4,295 Å, что неплохо согласуется с данными работы (6). На четвертом участке ($\alpha = 30-95\%$) протекает реакция восстановления вюстита.

Приведенные результаты позволяют, таким образом, утверждать, что $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ восстанавливается с образованием однокальцевого алюмината и магнетита, который в дальнейшем восстанавливается как самостоятельное соединение. Исследования кинетики восстановления алюмоферритов кальция проводили также на вакуумной установке (4). Опыты проводились при 600, 700, 800 и 900° и давлении водорода 300 мм рт. ст. Степень и скорость восстановления определяли по изменению давления водорода, а конечную степень восстановления — по убыли веса образца.

Как видно из рис. 2, с повышением температуры реакции заметно увеличивается скорость и степень восстановления $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$. Достаточно полное и быстрое восстановление осуществляется уже при 800°. Из представленных на рис. 3 кинетических зависимостей восстановления (при 900°) алюмоферритов кальция и чистой окиси железа видно, что восстановимость $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ и Fe_2O_3 сопоставима, а $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ восстанавливаются с меньшей скоростью и в меньшей мере, чем Fe_2O_3 .

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
19 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бычин, Б. З. Кудинев, Цветные металлы, № 2, 49 (1963). ² Тр. инст. металлургии УФАИ СССР, в. 22, 3, 83 (1970). ³ E. Masanek, S. Jasienska, J. Iron and Steel Inst., 202, № 4, 349 (1964). ⁴ В. Ф. Балакирев, Г. И. Чуфаров, ДАН, 138, 161 (1961). ⁵ О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Свердловск, 1962, стр. 542. ⁶ Ю. Д. Третьяков, Термодинамика ферритов, Л., 1967, стр. 22.