

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 669.1 : 622.788.36

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕМАТИТА

© 2022 г. Б. П. Юрьев<sup>1\*</sup>, В. А. Дудко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: yurev-b@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021;  
после доработки 27.05.2021;  
принята в печать 21.06.2021

Установлено влияние процесса восстановления гематита до магнетита на прочностные характеристики железорудных материалов, используемых в доменных и шахтных печах металлургической промышленности. Проведено изучение механизма и кинетики протекания процесса восстановления гематита на образцах различной крупности с учетом влияния на него температуры и состава газовой фазы. Рассмотрено электрохимическое поведение образцов из различных гематитов, позволяющее судить о степени дефектности структуры исходного оксида железа. На дилатометрической установке проведено изучение изменения размеров образцов из гематитов в ходе восстановительно-тепловой обработки. Выполнены минералогический и рентгеноструктурный анализы, результаты которых использованы при проведении кинетического анализа, позволившего объяснить основные закономерности и механизмы протекания процессов при восстановлении гематита до магнетита. Для описания таких процессов использовались уравнения для сжимающейся сферы. Проведен анализ величин удельных скоростей перехода гематита в магнетит при разном содержании оксида углерода в атмосфере. Полученные результаты представляют определенный интерес и позволяют разрабатывать технологии, которые обеспечивают сохранение исходного магнетита в железорудных концентратах в процессе его термической обработки, либо переносить начало восстановления гематита в доменных и шахтных печах металлургической промышленности в область более высоких температур.

*Ключевые слова:* восстановление, гематит, магнетит, механизм, кинетика, температура, разбухание, прочность, структура, удельная скорость, железорудный концентрат, доменная печь, шахтная печь металлургической промышленности, термическая обработка, область.

DOI: 10.31857/S0207401X22010174

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления гематита как оксидом углерода, так и водородом, особенно на начальной стадии процесса получения железа, оказывает большое влияние на работу доменных и шахтных печей, в которых используются железорудные окатыши. Это связано с тем, что протекание реакции восстановления гематита до магнетита сопровождается значительным увеличением объема железорудных окатышей, что приводит к их разбуханию и разрушению [1–10]. В результате образуется большое количество мелких фракций, уменьшается газопроницаемость слоя шихты, нарушается газодинамический режим работы тепловых агрегатов. Их производительность уменьшается, а удельный расход топлива возрастает.

Следовательно, для решения отмеченной проблемы необходимо перенести начало восстановления гематита в область более высоких температур. Этого можно достичь путем формирования шлаковых связей определенного состава и структу-

ры [11]. При получении окатышей на конвейерной обжиговой машине можно сохранить исходный магнетит из концентрата или провести частичную диссоциацию полученного при окислении гематита до вторичного магнетита [12]. Установлено, что окатыши с гематитомангнетитовой структурой имеют высокую прочность в исходном состоянии и незначительно разрушаются в условиях доменной печи [11]. Полученные в работе результаты позволяют сделать предположение о том, что снизить разрушение окатышей при их металлургической обработке в шахтных печах можно и путем выбора оптимального соотношения гематита и магнетита в их структуре. Однако исследований, посвященных этой проблеме, не проводилось.

Так как до настоящего времени не найдено способов получения легковосстановимых железосодержащих окисленных материалов, слабо разрушающихся при восстановительно-тепловой обработке, то цель данной работы состояла в изучении кинетики и механизма протекания процесса восста-

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов гематита

Номер образца гематита	Параметры решетки			Содержание, %			Крупность, мм	$S_{уд} \cdot 10^{-1}$ , м <sup>2</sup> /кг
	$a \cdot 10^{10}$ , м	$c \cdot 10^{10}$ , м	$c/2a$	Fe <sub>общ</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>		
1	5.025	13.79	1.372	68.83	0.10	0.089	0–0.074	52
				68.70	0.21	0.450	0.074–0.1	15
				68.46	0.26	0.992	0.1–0.2	13
2	4.957	13.75	1.386	65.70	0.43	3.000	0–0.074	305
							0.074–0.1	292
							0.1–0.2	290
3	4.968	13.81	1.390	69.70	<0.5	–	0.074–0.1	329
4	4.956	13.79	1.391	70.10	<0.5	–	0.074–0.1	1162

новления гематита с учетом влияния на него температуры и состава газовой фазы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали гематит, который получали путем окисления порошка ольховского магнетита. Природные монокристаллы магнетита дробили и после истирания рассеивали на фракции 0–0.074, 0.074–0.1 и 0.1–0.2 мм. Каждую фракцию подвергали мокрой магнитной сепарации для возможно более полного отделения пустой породы. Содержание железа в монокристаллическом магнетите после его измельчения и магнитной сепарации составляло 71.29–71.79%, что близко к теоретическому значению в 72.30%, а количество примесей не превышало 1.0%.

Магнетит после сепарации подвергали окислительному обжигу в потоке воздуха в течение 2 ч при температуре 1000 °С. После обжига каждый из порошков истирали до исходной крупности. Характеристики состава и структуры полученных гематитовых фракций приведены в табл. 1. Практическое отсутствие монооксида железа свидетельствует о полном превращении магнетита в гематит. Рентгеноструктурный анализ показал, что периоды кристаллической решетки незначительно отличаются от стандартных ( $a = 5.029 \cdot 10^{-10}$  м,  $c = 13.73 \cdot 10^{-10}$  м). Просмотр гематитовых зерен под микроскопом показал их плотное строение. Отсутствие микропористости подтверждается также сравнительно невысокими значениями удельной поверхности  $S_{уд}$  (табл. 1), определенными методом тепловой десорбции аргона. Четкая корреляция среднего диаметра частиц с величиной  $S_{уд}$  также указывает, что внутренняя пористость отсутствует [13].

Для сравнения исследовали ольховский окисленный магнетит (образец № 1), а также гематит (образец № 2), полученный окислительным об-

жигом при 650 °С пирита (FeS) и пирротина (FeS<sub>2</sub>), выделенных из остатков после мокрой магнитной сепарации Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного комбината. Следующими разновидностями гематита являлись порошки, полученные при термической диссоциации синтетических сульфатов (при 500 °С) и нитратов (при 132 °С) железа (образцы №№ 3, 4). Крупность исходных веществ Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> находилась в пределах 0.074–0.1 мм, а их характеристики, как и образцов № 1 и № 2, приведены в табл. 1.

Различные методы синтеза гематитов не только изменяют профиль поверхности зерен, но и искажают кристаллическую решетку и микронапряжения второго рода. Это, в свою очередь, изменяет потенциал Гиббса гематитов [14] и отражается на их реакционной способности. Одним из критериев дефектности структуры оксидов железа может служить величина тока на пастовом электроде, погруженном в водно-кислотный раствор [15]. Электрохимическое поведение различных гематитов изучено с помощью угольного пастового электрода (УПЭ). Информацию об электрохимических характеристиках образцов, диспергированных в объеме угольной пасты, получали из анализа кривых зависимости  $I(\varphi)$ , снятых в потенциодинамическом режиме поляризации УПЭ.

Результаты исследований показали, что гематиты, полученные окислением ольховского магнетита, разложением сульфатов и нитратов железа, имеют схожую форму  $I(\varphi)$ -кривых, аналогичную поляризационным кривым природного гематита. Поляризационные кривые кека отличаются катодными ( $\varphi_{m,1} = -0.2$ ,  $\varphi_{m,2} = -0.6$  В) и анодными ( $\varphi_m = -0.1$  В) пиками.

Наличие характерных сигналов на  $I(\varphi)$ -кривых кека (образец № 2) связано со значительным искажением кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дополнительный обжиг образца при температуре выше 800 °С приводит к стабилизации кристалли-

Таблица 2. Изменение кристаллической решетки кека (образец № 2) в ходе обжига при температуре выше 800 °С

Параметры решетки	Значение параметров для образцов		
	исходного кека	кека после обжига при 1000 °С	гематита стандартного (по справочникам)
$a \cdot 10^{10}$ , м	4.957	5.003	5.029
$c \cdot 10^{10}$ , м	13.975	13.640	13.730
$c/2a$	1.386	1.360	1.360

ческой решетки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2) и, как следствие, к исчезновению характерных пиков на соответствующих  $I(\varphi)$ -кривых.

Согласно данным [15], в интервале потенциалов 0.4–0.8 В величина тока определяется реакцией восстановления Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> с переходом в раствор ионов Fe<sup>2+</sup>. Способность гематита к электрохимическому восстановлению возрастает в следующей последовательности: ольховский окисленный магнетит (образец № 1), гематит из нитратов (образец № 4), кек (образец № 2), гематит из сульфатов (образец № 3).

При катодных потенциалах, более отрицательных, чем –0.9 В, наблюдается электрохимическое восстановление гематита до металла. По величине пика анодного растворения образовавшегося металлического железа ( $F_{мет}$ ) можно судить о способности гематитовых образцов к электрохимическому восстановлению. Значения максимального анодного тока окисления Fe<sub>мет</sub> приведены в табл. 3. По величине анодного тока растворения металлического железа можно судить о степени дефектности структуры исходного оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, полученные образцы гематитов различаются между собой как по величине удельной поверхности (при одной крупности), так и по концентрации дефектов. Поэтому есть все основания предполагать их различную восстановимость не только в условиях электрохимической ячейки, но и при восстановлении газом.

Исследование кинетики восстановления гематитов проводили с использованием дериватографа ОД-102, допускающего нагрев до 1100 °С. Во всех опытах поддерживалась скорость нагрева, равная 10 °С/мин. Образцами для исследования служили порошки гематитов. В качестве газа-восстановителя использовали смесь СО–СО<sub>2</sub> с разным содержанием СО.

В качестве генератора оксида углерода служил металлургический кокс крупностью 1–3 мм. Его нагревали в трубчатой электропечи до определенной температуры, и над поверхностью пропускали диоксид углерода. В зависимости от температуры в газогенераторе изменялось отношение

СО/СО<sub>2</sub> в соответствии с равновесием реакции Будауара:



Контроль состава газа проводили посредством отбора газа непосредственно из печной камеры на уровне верхнего среза тигля с порошком гематита.

Степень ( $\alpha$ ) и скорость ( $d\alpha/d\tau$ ) восстановления оценивали по изменениям массы и скорости изменения массы пробы по формулам

$$\alpha = \Delta G / G_{\text{O}_2}^n, \quad (2)$$

$$d\alpha/d\tau = d\Delta G/d\tau G_{\text{O}_2}^n, \quad (3)$$

где  $\Delta G$  – изменение массы пробы в ходе восстановления;  $d\Delta G/d\tau$  – скорость изменения массы в ходе восстановления;  $\tau$  – время;  $G_{\text{O}_2}^n$  – количество кислорода в навеске, определяемое по формуле

$$G_{\text{O}_2}^n = \frac{[\text{O}_2]_n}{100} G, \quad (4)$$

где  $[\text{O}_2]_n$  – содержание кислорода в навеске, %;  $G$  – масса пробы.

Расчет содержания кислорода в пробе проводили по данным химического анализа:

$$[\text{O}_2]_n = 0.43([\text{Fe}]_{\text{общ}} - 0.26[\text{FeO}]), \quad (5)$$

где  $[\text{Fe}]_{\text{общ}}$  и  $[\text{FeO}]$  – содержание общего железа и монооксида железа в исходном гематите.

Таблица 3. Величины максимального анодного тока окисления Fe<sub>мет</sub>, полученного катодным восстановлением образцов гематитов №№ 1–4 при  $\varphi = -1.08$  В и  $0.1\text{н} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 

$\tau_{\text{в}}^*$ , с	Анодный ток, при восстановлении гематита, мА			
	1	2	3	4
15	–	3.0	16.1	1.6
60	4.3	12.3	–	8.1

Примечание: \* $\tau_{\text{в}}$  – время восстановления.

**Таблица 4. Зависимость температуры первого пика кривой ДТГ при восстановлении образца гематита № 1 до магнетита от содержания СО и крупности образцов**

СО, %	Температура первого пика, °С		
	0–0.074*	0.074–0.1*	0.1–0.2*
10	670	680	660
20	600	630	660
30	580	630	660
50	580	620	570
70	575	550	550

\* Крупность образцов в мм.

**Таблица 5. Зависимость температуры ( $t_m$ ) и степени восстановления ( $\alpha_m$ ) при достижении максимальной скорости разбухания гематита (образец № 1) крупностью 0–0.074 мм от содержания СО**

СО, %	$t_m$ , °С	$\alpha_m$ , %
10	650	1.8
20	560	3.3
30	520	2.0
50	500	2.0
70	500	2.0

Изменение размера образцов в ходе восстановительно-тепловой обработки измеряли либо на dilatометрической приставке к дериватографу, либо на высокотемпературном нагревательном микроскопе МНО-2. В dilatометрической приставке одновременно записывалась и скорость изменения размера. В обоих случаях для испытаний приготавливались брикеты. Для дериватографа они были цилиндрические диаметром 10 и высотой 15 мм, а для микроскопа – кубические с ребром, равным 3 мм. В цилиндрических брикетах с торца высверливалась отверстие диаметром 4 и глубиной 5 мм для термопары. При испытаниях на микроскопе термопара устанавливалась рядом с образцом.

Погрешность определения относительного изменения размера образца на дериватографе ( $l_0 = 15$  мм) составляла  $\pm 0.5\%$ . Воспроизводимость внутри партии однородных образцов составляла 90–92%. Погрешность измерений на микроскопе была выше и достигала  $\pm 4\%$ .

Восстанавливали порошки гематита трех крупностей (0.0–0.074, 0.074–0.1 и 0.1–0.2 мм) в газовых средах, содержащих 10, 20, 30, 50 и 70% СО в смеси с СО<sub>2</sub>. Полученные данные показали, что для всех исследуемых проб наблюдается плавное нарастание степени и скорости превращения, начиная с температуры 500 °С. При достижении степени восстановления  $\alpha = 11\%$  на кривой зави-

симости  $\alpha(T)$  отмечается площадка, соответствующая полной остановке процесса ( $d\alpha/dt = 0$ ). Степень восстановления, равная 11%, точно соответствует полному превращению гематита в магнетит. При содержании оксида углерода, равном 10 и 20%, процесс в исследуемом интервале температур (при температуре меньше 1100 °С) дальше не идет. При содержании СО, равных 30, 50 и 70%, для всех исследуемых порошков после площадки отмечается новый рост степени восстановления, свидетельствующий о появлении вюстита. Минералогический и рентгеноструктурный анализы подтверждают, что в пробках нагретых до 600–700 °С, имеется магнетит.

Установлено, что особенностью первого пика на кривой скорости изменения массы образца, соответствующего переходу гематита в магнетит, является независимость температуры достижения максимальной скорости от крупности и содержания СО в газе (табл. 4). Несколько большие значения температур наблюдаются только для низких значений содержаний СО.

Начало восстановления гематита в магнетит сопряжено с интенсивным разбуханием зерен. Связь температуры максимума скорости разбухания с достигаемой при этом степенью восстановления показана в табл. 5. Из этой таблицы видно, что независимо от содержания СО разбухание достигает максимальной скорости при степени восстановления  $\sim 2\%$ , т.е. когда магнетита практически нет. При температурах 600–700 °С, когда восстановление гематита до магнетита заканчивается ( $\alpha \approx 11\%$ ), разбухание максимально:  $\Delta l/l_0 \approx 6–8\%$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к спеканию образца, о чем свидетельствует уменьшение его размеров.

Отличительной особенностью образцов № 1 является практическое отсутствие связи между максимальной величиной разбухания и содержанием СО в атмосфере. В то же время количество магнетита в пробах, восстанавливаемых при содержании СО 10%, в момент достижения максимального разбухания меньше, чем при содержании СО 30–70%.

Для проведения кинетического анализа, позволяющего объяснить описанные закономерности, необходимы сведения о минералогических особенностях процесса замещения гематита магнетитом. Для минералогического анализа восстановления гематита из ольховского магнетита порошки нагревали в дериватографе до определенных температур при содержании в газе СО 10 и 30%, а затем охлаждали в той же атмосфере. Часть материала поступала на рентгеновский анализ, а часть – на микроскопический. Результаты качественного просмотра и расчетов параметров кристаллической решетки гематита и вновь образующегося магнетита приведены в табл. 6. Видно, что

Таблица 6. Влияние температуры нагрева образцов гематита № 1 в токе газа, содержащего 10% CO, на параметры кристаллической решетки и структуру зерен

$t, ^\circ\text{C}$	Гематит			Магнетит	Характеристика структуры зерен
	$a \cdot 10^{10}, \text{м}$	$c \cdot 10^{10}, \text{м}$	$c/2a$	$a \cdot 10^{10}, \text{м}$	
20	5.025	1.79	1.372	—	плотные однородные зерна гематита
620	4.982	13.81	1.385	—	на поверхности гематитовых зерен в участках с нарушенной структурой появляется магнетит
700	4.956	13.78	1.390	8.412	мелкие зерна гематита восстановлены полностью
800	4.869	13.78	1.415	8.412	крупные зерна окружены магнетитовой каймой

по мере развития процесса параметр  $a$  гематита уменьшается, а отношение  $c/2a$  достигает 1.415. Столь высокие величины характерны для дефектных решеток гематитов, полученных низкотемпературным методом синтеза (см. табл. 1). О нарушениях в решетке гематита косвенно можно судить и по интенсивному разбуханию в самом начале процесса перехода гематита в магнетит (см. табл. 5).

Частично восстановленные зерна имеют четко выраженную зональную структуру: с поверхности — магнетит, а внутри — гематит. Обе фазы имеют широко развитую систему микропор, трещиноватости практически нет. Следует заметить, что характер замещения гематита магнетитом при низких (500 и 600 °C) и высоких (700, 800 °C) температурах несколько различается. В первом случае преимущественно восстанавливаются дефектные участки, сопряженные с плоскостями спайности, и отдельности монокристаллов, а во втором — вся поверхность зерна.

Отмеченное протекание процесса по закону сжимающейся сферы может иметь место как при замедленной диффузии газообразных восстановителей через слой магнетита, так и при медленной реакции на границе фаз [16]. В связи с этим для количественного анализа описания степени превращения гематита в магнетит в неизотермическом режиме были проверены соответствующие уравнения.

При математическом описании перехода гематита в магнетит (образец № 1) в неизотермическом режиме использовали уравнения, приведенные в работе [15] для изотермических условий:

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 = k_1 \tau, \quad (6)$$

$$[1 - (1 - R)^{1/3}] = k_2 \tau, \quad (7)$$

$$K_i = A_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $R$  — степень превращения, связанная со степенью восстановления ( $R = 8.8\alpha$ );  $A_{0,i}$  и  $E_i$  — константы.

Уравнение (6) выведено из предположения замедленной диффузии газа-восстановителя через сферический слой продукта. Уравнение (7) получено для медленной химической реакции на сферической границе раздела фаз.

Для использования соотношений (6)–(8) в условиях неизотермического нагрева допустим, что в течение бесконечно малого промежутка времени температура не изменяется. Для описания зависимости степени превращения от времени в этом случае достаточно продифференцировать уравнения (6) и (7) при постоянной температуре. Для неизотермического описания процесса необходимо вновь проинтегрировать полученные выражения, но при этом уже считать температуру линейной функцией времени:  $T = 293 + \alpha\tau$ , где  $\alpha$  — скорость нагрева.

Проводя указанные операции по методике, изложенной в работе [17], получим конечные выражения для неизотермического режима:

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 \approx \frac{A_{0,1}RT^2}{E_1a} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_1}\right), \quad (6a)$$

$$1 - (1 - R)^{1/3} \approx \frac{A_{0,2}RT^2}{E_2a} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_2}\right). \quad (7a)$$

Если учесть, что для пирометаллургических реакций значение  $E$ , как правило, много больше  $RT$ , то соотношения (6a) и (7a) упростятся. После логарифмирования и некоторых преобразований они примут вид

$$\lg \frac{[1 - (1 - R)^{1/3}]^2}{T^2} = \lg \frac{A_{0,1}RT^2}{E_1a} - \frac{E_1}{2.3RT}, \quad (6b)$$

$$\lg \frac{1 - (1 - R)^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{A_{0,2}RT^2}{E_2a} - \frac{E_2}{2.3RT}. \quad (7b)$$

Из соотношений (6b) и (7b) следует, что зависимости в координатах

$$\lg \frac{[1 - (1 - R)^{1/3}]^2}{T^2}, \quad 1/T \quad \text{и} \quad \lg \frac{1 - (1 - R)^{1/3}}{T^2}, \quad 1/T$$

линейны, если экспериментальные термогравиметрические кривые им подчиняются. Для проверки из дериватограмм по формуле (2) рассчитывали значения  $\alpha$  и находили значения функций в левой части уравнений (6б) и (7б). По соответствующим значениям температур для каждого значения  $\alpha$  находили величину  $1/T$ . Затем с помощью ЭВМ описывали полученные точки уравнением прямой

$$y_i = C + Bx,$$

где  $x$  принимает значения соответствующих функций в левой части уравнений (6б) и (7б):

$$C = \lg \frac{A_{0,i}R}{E_i a}, \quad (9)$$

$$B = \frac{E_i}{2.3R}, \quad (10)$$

$$x = \frac{1}{T}.$$

Зная величины  $C$  и  $B$ , можно по уравнениям (9) и (10) найти кинетические константы  $A_{0,i}$  и  $E_i$ . Были рассчитаны коэффициенты корреляции, показывающие степень соответствия экспериментальных данных уравнению (6б), а также определена среднеквадратичная ошибка при непосредственном описании опытной зависимости степени восстановления от температуры уравнением

$$(1 - R) = 1 - T \left( \frac{A_{0,1}RT}{\alpha E_1} \right)^{0.5} \exp \left( - \frac{E_1}{2.3RT} \right),$$

полученным при решении (6б) относительно  $(1 - \alpha)$ . Аналогичные результаты имеются для уравнения (7б).

Уравнения сжимающейся сферы типа (6) и (7) хорошо описывают процесс восстановления гематита до магнетита. Средний коэффициент корреляции составляет 0.88, среднеквадратичная ошибка не превышает 3%. Однако из этих данных трудно сделать заключение о механизме и режиме реакции, так как диффузионные и кинетические уравнения – (6) и (7) соответственно дают сходные результаты. Для более определенного суждения о кинетике и механизме реакции необходимо анализировать связь удельных скоростей гетерогенных реакций с параметрами, изменяемыми в эксперименте.

Проведен анализ удельных скоростей реакции перехода гематита (образец № 1) в магнетит. Принимая форму частиц исходного гематита близкой к сферической и допуская, что реакция идет только на границе раздела фаз, нетрудно показать [18–21], что радиус ( $r$ ) и скорость сжатия невосстановленной части ядра ( $v_{\text{ч}}$ ) связаны со степенью и скоростью восстановления выражениями

$$r = r_0 (1 - mR)^{1/3},$$

$$\frac{dr}{d\tau} = v_{\text{ч}} = \frac{r_0}{3} (1 - m\alpha)^{-2/3} m \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (11)$$

где  $r$  – радиус невосстановленного ядра,  $r_0$  – исходный радиус частицы,

$$m = C_{\text{O}_2}^r / (C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M); \quad (12)$$

здесь  $C_{\text{O}_2}^r$  и  $C_{\text{O}_2}^M$  – концентрация кислорода в гематите стехиометрического состава и магнетите соответственно.

Для системы реальных зерен, форма которых отклоняется от идеальной сферы, удобно использовать среднестатистическое зерно, радиус которого связан с удельными поверхностью и объемом исходного гематита следующим соотношением:

$$r_0 = \frac{3\rho}{S_{\text{уд}}}, \quad (13)$$

где  $\rho$  – удельный объем гематита.

С учетом соотношений (12), (13) уравнение (11) примет вид

$$\frac{dr}{d\tau} = v_r = \frac{\rho}{S_{\text{уд}}} (1 - m\alpha)^{-2/3} \frac{C_{\text{O}_2}^r}{C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M} \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

Для вычисления удельной скорости восстановления, т.е. скорости, приходящейся на единицу реагирующей поверхности, примем, что за бесконечно малый промежуток времени  $d\tau$  прирост объема восстановленной части составит  $dV = \Psi \pi r_{\text{я}}^2 dr$ , где  $r_{\text{я}}$  – радиус невосстановленной части ядра.

Прирост объема в единицу времени равен

$$\frac{dV}{d\tau} = 4\Psi \pi r_{\text{я}}^2 \frac{dr}{d\tau}.$$

Количество кислорода, отнятое в восстановительном слое в единицу времени, составит

$$\frac{dV}{d\tau} (C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M) = 4\pi r_{\text{я}}^2 \frac{dr}{d\tau} (C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M). \quad (14)$$

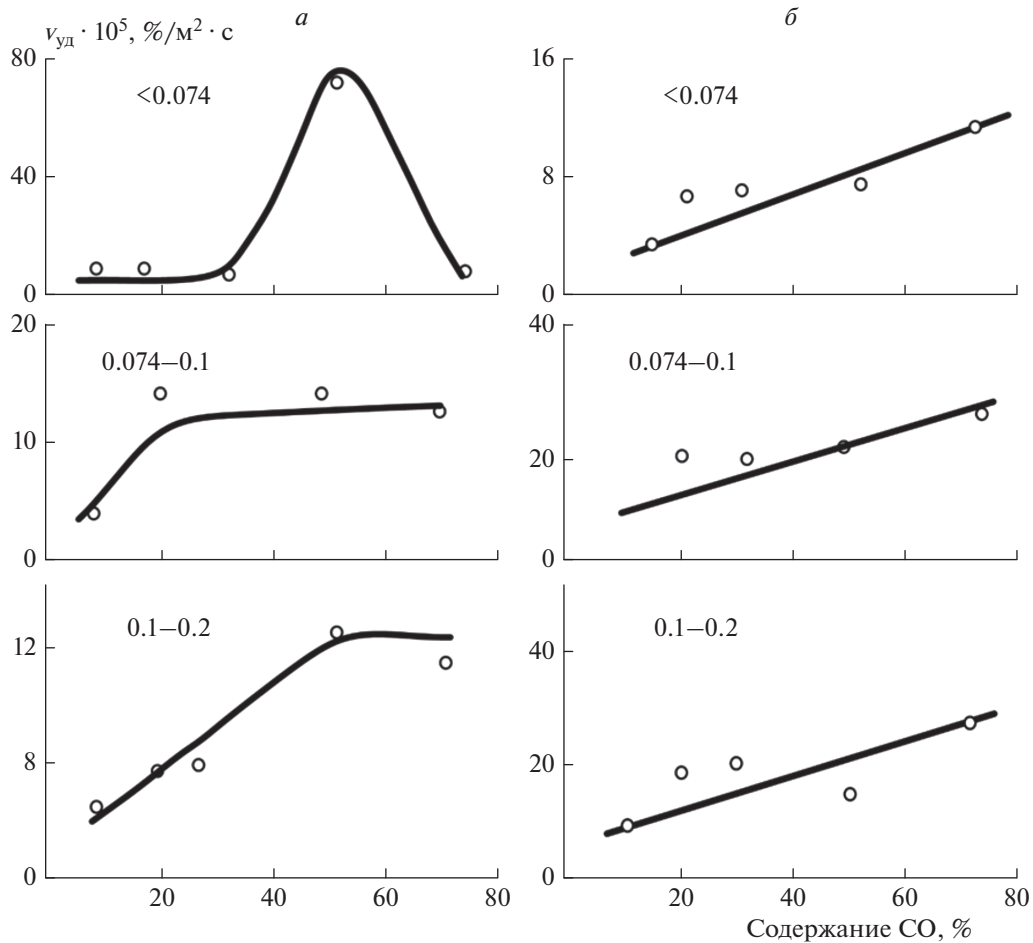
Удельная скорость химической реакции  $v_{\text{уд}}$ , равная количеству отнятого кислорода в единицу времени с единицы поверхности, равна

$$v_{\text{уд}} = \frac{dV}{d\tau} \frac{(C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M)}{4\pi r_{\text{я}}^2}.$$

Для перехода от объемной концентрации кислорода в гематите к массовой использовали соотношение

$$C_{\text{O}_2}^r = (O^r)^2 \rho^{-1}. \quad (15)$$

С учетом соотношений (14) и (15)



**Рис. 1.** Зависимости удельной скорости изменения содержания гематита при его восстановлении до магнетита от содержания в атмосфере CO и крупности материалов – цифры у кривых в мм: *a* – гематит 1, 550°C; *б* – то же, 700°C.

$$v_{уд} = \frac{\rho}{S_{уд}}(1 - m\alpha)^{-2/3} C_{O_2}^r \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

Запишем конечное выражение для удельной скорости  $v_{уд}$  ( $\%/m^2 \cdot c$ ), восстановления гематита до магнетита:

$$v_{уд} = \frac{(1 - 9\alpha)^{-2/3}}{S_{уд}} 30 \frac{d\alpha}{d\tau}. \quad (16)$$

Анализ формулы (16) показал, что расчет  $v_{уд}$  можно вести непосредственно по данным дериватограмм, определяя величины  $\alpha$  и  $d\alpha/d\tau$  при определенной температуре. Из этого следует, что удельная скорость восстановления не зависит от степени превращения, а определяется только природой реагирующего вещества и условиями протекания реакций (давлением реагентов, температурной и т.п.). Анализ влияния этих параметров необходим для понимания механизма реакции.

В работе рассчитаны значения  $v_{уд}$  для всех испытуемых фракций гематита (образец № 1) в интервале содержаний  $[CO] = 10\text{--}70\%$  для двух температур: 550 и 700°C. Первая соответствует начальной стадии процесса, когда еще не образовалось сплошного магнетитового кольца вокруг гематитовых зерен, а вторая – конечной стадии, когда кольцо есть.

Результаты расчета показаны на рис. 1 в виде зависимостей удельной скорости восстановления гематита от содержания CO в атмосфере. Зависимости для мелкой фракции наименее характерны, так как при больших содержаниях CO начинаются спекание пробы и снижение  $v_{уд}$  при  $[CO] = 70\%$ , что связано с затрудненным доступом восстановителя в слой. Для средней и тем более крупной фракции не наблюдалось спекания в области температур 550°C во всем изученном диапазоне концентраций оксида углерода в атмосфере, поэтому удельные скорости восстановления отражают ход процесса непосредственно на рудных зернах.

В сравнительно широком диапазоне содержания СО (20–70% для фракции 0.074–0.1 мм и 50–70% для фракции 0.1–0.2 мм) отмечается независимость удельной скорости от концентрации при температуре 550 °С. При более высокой температуре скорость восстановления линейно растет с увеличением концентрации СО для всех проб (первый порядок реакции). Аномальное отсутствие зависимости  $v_{уд}$  от концентрации восстановителя невозможно объяснить в рамках обычных представлений о скорости топохимических реакций, и эта задача требует специального анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение реакции восстановления гематита до магнетита представляет не только теоретический, но и практический интерес при использовании железорудных окатышей в шихте доменных печей. При низких температурах она протекает с увеличением объема окатышей и их разрушением, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления слоя шихты и затруднению процесса ведения плавки. Для решения этой проблемы предложен ряд рекомендаций. Одна из них связана с процессом обжига железорудных окатышей на конвейерных машинах в слабоокислительной или нейтральной атмосфере. Это позволит сохранить исходный магнетит в окатышах и исключить нежелательные процессы восстановления гематита в магнетит в доменных печах. Другая связана с получением частично диссоциированных окатышей при их обжиге при высоких температурах 1300–1350 °С, что обеспечит получение стеклообразной связки и восстановление окатышей при температурах выше 700 °С, когда не происходит их интенсивного разбухания и разрушения на стадии перехода гематита в магнетит. Внедрение отмеченных рекомендаций позволит повысить качество и эффективность использования железорудных окатышей при производстве чугуна.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С. и др. // Черная металлургия. 2012. № 2. С. 53.

2. Горбачев В.А., Шаврин С.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1983. № 2. С. 3.
3. Архипов В.С., Смольников С.И. // Известия вузов. Чер. металлургия. 1989. № 1. С. 10.
4. Гофман Э.Э., Раут Х., Тум В., Айзерман Э. // Черные металлы. 1970. № 13. С. 21.
5. Крутилин А.Н., Кухарчук М.Н., Сычева О.А. // Литье и металлургия. 2012. № 2(65). С. 11.
6. Теплов О.А., Коваленко Л.В., Фолланис Г.Э., Федотов М.А., Фолланис Ю.Г. // Перспективные материалы. 2014. № 9. С. 53.
7. Гасимова А.М., Самедзаде Г.М., Келбалиев Г.И. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2017. № 9. С. 36.
8. Блейфус Р.Л. // Экспресс-информация. Черная металлургия. 1972. № 14. С. 1.
9. Brill-Edwards P. // Iron Steel Inst. 1969. V. 207. № 12. P. 1565.
10. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М., Гасимова А.М. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2016. № 2. С. 174–177.
11. Авдонина М.П. Дис. ... канд. техн. наук. Свердловск: СГИ, 1975.
12. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П., Спиринов Н.А. // Изв. вузов. Черн. металлургия. 2010. № 12. С. 9.
13. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.
14. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: Изд. Дом МИСиС, 2009.
15. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
16. Сапожников Э.Я., Райзенблат Е.М., Климов В.В. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1974. Т. 10. № 6. С. 1085.
17. Чернышев А.М., Корнилова Н.К. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 2. С. 360.
18. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А. Теория металлургических процессов. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. техн. ун-та, 2010.
19. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48.
20. Гринев А.А., Гудков М.В., Бехли Л.С., Мельников В.П. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 33.
21. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23.