

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗОВАНАДИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ВОДОРОДОМ

С. А. Амирова, В. В. Печковский и Т. И. Берснева

Пермский политехнический институт

Исходным сырьем для получения металлического титана обычно служат титановые шлаки, которые получают восстановительной плавкой титановых концентратов. Целью восстановительной плавки является селективное разделение железа и титана [1]. После отделения железа полученный таким образом материал подвергают хлорирующему обжигу. В этом случае комплексно решается проблема использования титанового сырья с извлечением титана и железа.

Хлорирование руд с целью извлечения благородных и редких элементов в практике применяется давно. Подобный технологический метод можно использовать в процессе получения ванадия из конверторных шлаков [2]. Однако при хлорировании ванадиевого конверторного шлака наряду с хлоридами ванадия образуются хлориды железа, что усложняет работу конденсационных систем и вызывает дополнительный расход хлора, поэтому важнейшей проблемой при использовании такого вида сырья является предварительное, возможно более полное разделение железа и ванадия. Восстановительная плавка конверторного шлака может наиболее просто решить эту проблему.

Минералогический состав конверторных ванадиевых шлаков представлен следующими основными составляющими: шпинелид, фаялит, кристобалит, кварц, метасиликат, стекло, муллит и примесь металла [3]. Шпинелид представляет собой твердый раствор замещения ряда составляющих состава FeV_2O_4 , $FeCr_2O_4$, $FeFe_2O_4$, которые относятся к трудновосстановимым соединениям. По сравнению с отдельными окислами свойства и поведение сложных систем такого типа изучены еще мало. Кинетические закономерности процессов восстановления, установленные на чистых окислах, не могут быть целиком перенесены на сложные системы типа шпинелей.

Целью данной работы явилось изучение условий восстановления железа в железованадиевой шпинели, так как последняя является основной составляющей ванадиевого шлака.

Состав твердых и газообразных продуктов восстановления железованадиевой шпинели водородом при достижении равновесия можно установить путем термодинамического анализа. Изменение изобарного потенциала соответствующих реакций рассчитывали по уравнению

$$\Delta Z_p^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0.$$

Исходные термодинамические функции (стандартные энтропии и теплоты образования) взяты из литературы [4-7]. Полученные величины ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 реакций, протекающих при восстановлении железованадиевой шпинели водородом приведены в табл. 1.

Расчитанные изменения изобарного потенциала реакций восстановления железованадиевой шпинели водородом представлены на рис. 1. Как видно, реакция № 3 в рассматриваемых условиях (температура 900—1300°, $p_{H_2} = 1$ атм.) термодинамически мало вероятна. Для реакций №№ 1, 2 изменения стандартных изобарных потенциалов имеют небольшие значения. В этом случае нельзя сделать категорические выводы о направленности процесса, так как при подборе соответствующих условий (давление, удаление газообразных продуктов из зоны реакции и т. д.)

ТАБЛИЦА 1

Значения стандартных теплот образования и энтропий реакций восстановления железованадиевой шпинели водородом

№ реакции	Реакция	Значения ΔH_{298}° и ΔS_{298}° в уравнении $\Delta Z_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}$	
		ΔH_{298}° (кал.)	ΔS_{298}° (кал./моль·град.)
1	$\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}} + \text{H}_{2\text{Г}} = \text{Fe}_{\text{ТВ}} + \text{V}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}$	12400	7.59
2	$\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_{2\text{Г}} = \text{Fe}_{\text{ТВ}} + 2\text{VO}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}$	42800	18.49
3	$\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}} + 4\text{H}_{2\text{Г}} = \text{Fe}_{\text{ТВ}} + 2\text{V}_{\text{ТВ}} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}$	139000	39.79
4	$\text{Fe}_{\text{ТВ}\alpha} \rightarrow \text{Fe}_{\text{ТВ}\beta} (T = 1058^{\circ} \text{K})$	270	—
5	$\text{Fe}_{\text{ТВ}\beta} \rightarrow \text{Fe}_{\text{ТВ}\gamma} (T = 1179^{\circ} \text{K})$	350	—
6	$\text{Fe}_{\text{ТВ}\gamma} \rightarrow \text{Fe}_{\text{ТВ}\delta} (T = 1678^{\circ} \text{K})$	110	—
7	$\text{Fe}_{\text{ТВ}\delta} \rightarrow \text{Fe}_{\text{ж}} (T = 1808^{\circ} \text{K})$	-3560	—

равновесие реакции можно сдвинуть в желаемом направлении. В исследуемой системе (температура 900—1300°, $p_{\text{H}_2} = 1$ атм.) удаление газообразных продуктов реакции будет смещать равновесие реакций №№ 1, 2

вправо, поэтому можно ожидать, что в этих условиях твердые продукты восстановления будут состоять из металлического железа и трехокси ванадия.

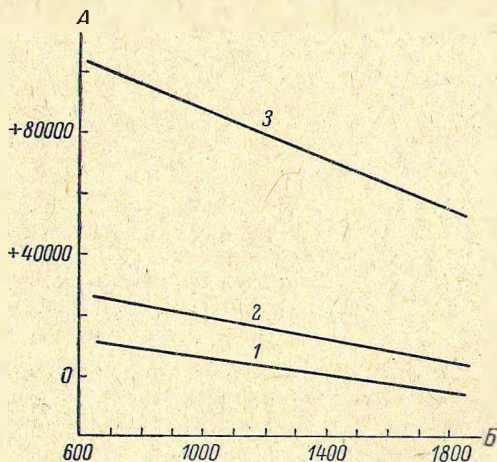


Рис. 1. Зависимость изменения изобарного потенциала реакций восстановления железованадиевой шпинели водородом от температуры.

А — величина изобарного потенциала (кал./моль),
Б — температура (°C). 1—3 — номера реакций по табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали искусственно синтезированную железованадиевую шпинель. Для получения железованадиевой шпинели исходные окислы FeO и V₂O₃ смешивали в течение 15—20 минут, прессовали при давлении 7000 кг/см², получали таблетки диаметром 15 мм и высотой 1.5 мм, которые обжигали при 1100° в течение 11—12 часов в нейтральной атмосфере. Чистоту получаемого продукта контролировали фазовым рентгеноструктурным анализом. Продуктом спекания было однородное вещество с кристаллической решеткой типа шпинели. Период решетки ($d = 8.456 \text{ \AA}$) соответствовал FeO · V₂O₃. Химический анализ показал, что железованадиевая шпинель содержит Fe — 31.8%, V — 42.84%, O — 26.36%.

Кинетические исследования проводили в вакуумной установке (рис. 2). За изменением скорости реакции следили с помощью кварцевых весов. Наблюдения за изменением веса осуществляли катетометром с ценой деления 6 мг/мм и контролировали взвешиванием образца до и после

опыта на аналитических весах. Навеску вещества в количестве 0.1 г в кварцевом тигельке помещали в реакционную трубку и создавали вакуум. Затем надвигали на реакционную трубку печь, предварительно разогретую до температуры опыта, и некоторое время прогревали навеску

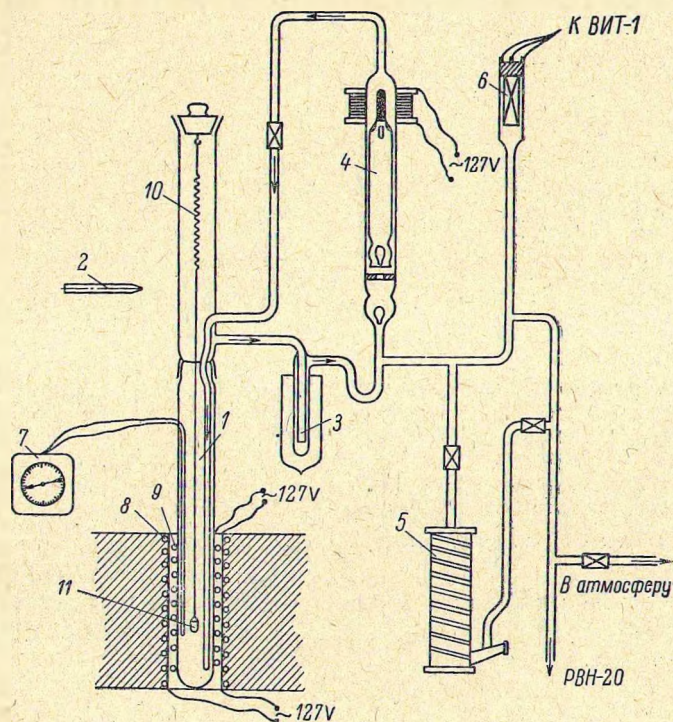


Рис. 2. Схема установки для изучения кинетики восстановления железованадиевой шпинели водородом.

1 — реакционная трубка, 2 — катетометр, 3 — ловушка с сосудом Дьюара, 4 — циркуляционный насос, 5 — диффузионный масляный насос, 6 — лампа термопарная ЛТ-2, 7 — потенциометр ЭИД-17, 8 — печь сопротивления, 9 — вторичная обмотка (нагревательная), 10 — кварцевая пружина с указателем, 11 — тигель с навеской.

при этой температуре. Затем в течение 15—20 секунд в систему впускали водород и включали секундомер. Опыты проводили с принудительной циркуляцией газа-восстановителя. Объемная скорость циркуляции со-

ТАБЛИЦА 2

Степень восстановления железованадиевой шпинели водородом при различных температурах

Температура (°C)	Продолжительность опыта (мин.)	Количество металлического железа в навеске после восстановления (%)	
		вычислено	найден химическим анализом
1040	120	28	26.8
1200	35	31.8	31.4
1300	16	31.8	30.4

ТАБЛИЦА 3

Зависимость кажущейся среднетемпературной энергии активации от степени восстановления

Степень восстановления (%)	E (кал./моль)	Степень восстановления (%)	E (кал./моль)
4.87	48800	14.41	52375
6.36	44500	15.90	50900
7.95	50500	17.49	50800
9.54	50000	19.08	51883
11.13	45250	20.67	49983
12.72	45825	22.26	50633

ставляла 15 л/час. Образующиеся пары воды вымораживали в ловушке. Температуру нечи регулировали потенциометром ЭПД-17 с точностью $\pm 3^\circ$.

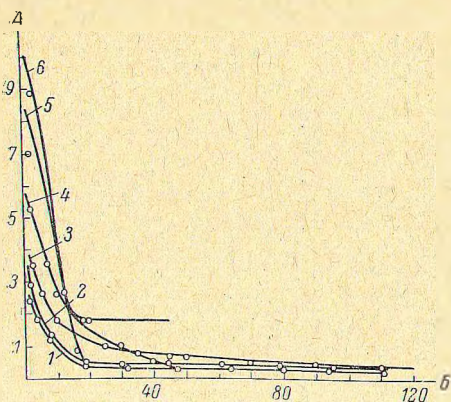


Рис. 3. Зависимость восстановления железovanадиевой шпинели водородом от температуры и продолжительности опыта скорости.

А — скорость восстановления ($\text{г O}_2/\text{мин.} \cdot 10^4$), Б — продолжительность опыта (мин.).
Температура ($^\circ\text{C}$): 1 — 940, 2 — 1000, 3 — 1040, 4 — 1140, 5 — 1200, 6 — 1300.

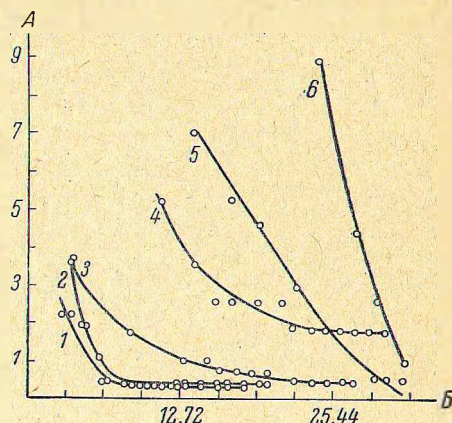


Рис. 4. Зависимость скорости восстановления железovanадиевой шпинели водородом от степени восстановления.

А — скорость восстановления ($\text{г O}_2/\text{мин.} \cdot 10^4$), Б — степень восстановления (%).
Температура ($^\circ\text{C}$): 1 — 940, 2 — 1000, 3 — 1040, 4 — 1140, 5 — 1200, 6 — 1300.

Восстановление железovanадиевой шпинели проводили при температурах 940, 1000, 1040, 1140, 1200, 1300 $^\circ$. Полученные при этом данные обобщены на рис. 3—5.

ТАБЛИЦА 4

Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности (I) продуктов восстановления железovanадиевой шпинели водородом при 1040 и 1200 $^\circ$

Температура восстановления 1040 $^\circ$			Fe [$^\circ$]		FeO · V ₂ O ₅ [$^\circ$]		V ₂ O ₅ [$^\circ$]		Температура восстановления 1200 $^\circ$		
d/n_α	d/n_β	I	d/n_α	I	d/n_α	I	d/n_α	I	d/n_α	d/n_β	I
3.64	3.30	2	—	—	—	—	3.65	60	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	3.65	60	3.59	3.26	1
2.97	2.69	2	—	—	2.97	28	—	—	—	—	—
2.80	2.54	1	—	—	β	—	—	—	—	—	—
2.69	2.44	4	—	—	—	—	2.70	80	2.69	2.43	4
2.54	2.30	3	—	—	2.53	100	—	—	—	—	—
2.46	2.23	3	—	—	—	—	2.47	60	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2.47	60	2.45	2.22	3
2.22	2.01	2	—	—	—	—	—	—	2.22	2.01	3
2.17	1.971	2	—	—	—	—	2.18	20	2.17	1.971	2
2.02	1.831	10	2.01	100	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2.01	100	—	—	—	—	2.01	1.822	10
1.872	1.697	4	—	—	—	—	β	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	β	—	1.861	1.687	4
1.832	1.661	3	—	—	—	—	1.83	25	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1.83	25	1.820	1.649	4
1.795	1.627	2	—	—	β	—	—	—	—	—	—
1.694	1.536	7	—	—	—	—	1.69	100	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1.69	100	1.690	1.532	8
1.620	1.468	3	—	—	1.61	64	—	—	—	—	—
1.547	1.427	3	β	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	β	—	—	—	—	—	1.567	1.420	3
1.494	1.354	3	—	—	1.483	80	—	—	—	—	—

Таблица 4 (продолжение)

Температура восстановления 1040°			Fe [°]		FeO·V ₂ O ₅ [°]		V ₂ O ₅ [°]			Температура восстановления 1200°		
d/n _α	d/n _β	I	d/n _α	I	d/n _α	I	d/n _α	I	d/n _α	d/n _β	I	
1.469	1.332	4	—	—	—	—	1.470	25	—	—	—	
1.430	1.296	5	1.428	15	—	—	1.429	30	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	1.470	25	1.464	1.327	5	
—	—	—	1.428	15	—	—	1.429	30	1.427	1.294	5-6	
1.326	1.202	1	—	—	—	—	1.330	10	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	1.330	10	1.325	1.201	2	
1.292	1.171	1	β	—	1.279	20	—	—	—	—	—	
—	—	—	β	—	—	—	—	—	1.288	1.167	2	
1.240	1.124	1	—	—	—	—	1.235	4	—	—	—	
1.221	1.107	1	—	—	—	—	1.218	2	—	—	—	
1.170	1.061	6	—	—	—	—	1.170	6	—	—	—	
—	—	—	1.166	38	—	—	1.170	6	1.168	1.059	8	
1.126	1.020	1	—	—	1.121	10	1.125	6	—	—	—	
1.094	0.992	2	—	—	1.092	32	1.093	6	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	1.093	6	1.090	0.988	3	
1.060	0.961	2	—	—	1.049	10	1.057	6	—	—	—	
1.012	0.917	2	1.010	10	—	—	—	—	1.012	0.917	2	
—	—	—	—	—	—	—	1.057	6	1.059	0.960	2	

Степень восстановления рассчитывали как отношение количества кислорода, отнятого от шпинели, к количеству кислорода в окислах, составляющих шпинель.

Количество восстановленного железа контролировали химическим анализом (табл. 2). Анализ на железо проводили по методу определения дисперсного железа в шлаке [8].

Обращает внимание на себя тот факт, что восстановление же-

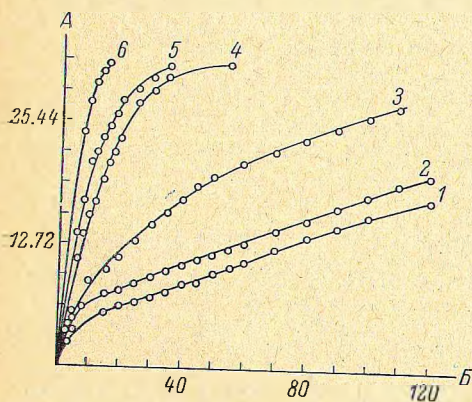


Рис. 5. Изотермы восстановления железованадиевой шпинели.
 А — степень восстановления (%), Б — продолжительность опыта (мин).
 Температура (°С): 1 — 940, 2 — 1000, 3 — 1040, 4 — 1140, 5 — 1200, 6 — 1300.

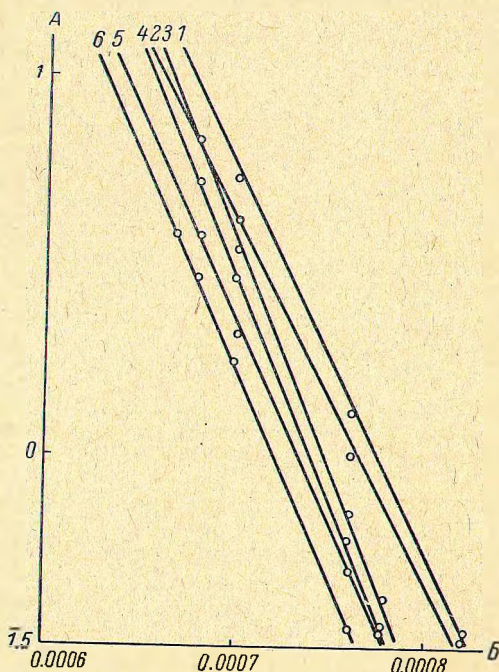


Рис. 6. Зависимость $\lg V$ от $\frac{1}{T}$ при восстановлении железованадиевой шпинели водородом.

А — значения $\lg V$, Б — обратная температура $\frac{1}{T}$ (°К).
 Степень восстановления (%): 1 — 11.13, 2 — 12.72, 3 — 14.41, 4 — 17.49, 5 — 20.67, 6 — 23.85.

лезованадиевой шпинели водородом начинается с максимальной скоростью (рис. 3, 4), которая затем быстро падает. Вероятно, быстрое уменьшение реакционной поверхности приводит к замедлению скорости восстановления во времени.

При температурах 1200—1300° наблюдалось спекание навески. Индукционного периода также не обнаружено.

Далее было установлено, что скорость реакции в основном зависит от температуры. Так, при температурах 940, 1000, 1040° степень восстановления железованадиевой шпинели составляет 18, 20,4 и 28% при продолжительности опыта, равной 2 часам, а при температурах 1140, 1200, 1300° степень восстановления достигает 31,8% за время 55, 35 и 16 минут соответственно (рис. 5).

Применяя к результатам измерений кинетический метод апализа, было получено семейство прямых, удовлетворительно описываемых уравнением Аррениуса (рис. 6). Рассчитанная по данным опыта величина энергии активации для интервала температур 940—1300° оказалась равной 46 700 кал./моль (табл. 3).

Большая величина энергии активации и прямолинейная зависимость $\lg V$ от $\frac{1}{T}$ говорят о том, что в изучаемом интервале температур процесс осуществляется в кинетической области. Рентгенографическим анализом* было обнаружено, что при низких температурах восстановления (940—1040°) конденсированные продукты реакции содержат наряду со шпинелью также фазы Fe и V_2O_3 . При более высоких температурах в продуктах реакции шпинель исчезает, а количество Fe и V_2O_3 растет (табл. 4).

На основании полученных данных можно предположить следующий механизм процесса восстановления железованадиевой шпинели водородом.

Железо по сравнению с ванадием обладает меньшим сродством к кислороду, поэтому восстанавливается в первую очередь с образованием металлической фазы. Так как V_2O_3 может существовать в шпинели только в определенном соотношении, избыток его тоже выделяется в самостоятельную фазу.

В ы в о д ы

1. В исследованном интервале температур (940—1300°) восстановление железованадиевой шпинели водородом начинается с максимальной скоростью, которая резко снижается во времени.

2. Среднетемпературная величина кажущейся энергии активации для процесса восстановления железованадиевой шпинели водородом составляет 46 700 кал./моль.

3. Найдено, что в изученном интервале температур при восстановлении железованадиевой шпинели водородом осуществляется селективное восстановление. При этом железо выделяется в виде металлической фазы, а ванадий в виде V_2O_3 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Металлургия СССР (1917—1957)*. Под ред. И. П. Бардина, *Металлургиздат*, ч. 1 (1958). — [2] С. А. Амирова, В. В. Печковский, В. Г. Прохорова, Н. Д. Зуева, *Уч. зап. Пермского гос. ун-вера.*, 17, 1, 73 (1960). — [3] Н. П. Старков, С. А. Амирова, В. В. Печковский, Г. Е. Тюленева, *Уч. зап. Пермского политехн. инст.*, 10, 139 (1961). — [4] О. Кубашевский и Э. Эванс. *Термохимия в металлургии*. ИЛ (1954). — [5] Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. *Термические константы неорганических веществ*. Изд. АН СССР (1949). — [6] М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. *Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ*. Изд. МГУ (1961). — [7] О. А. Есин, П. В. Гельд. *Физическая химия пирометаллургических процессов*. *Металлургиздат*, ч. 1 (1962). — [8] А. М. Дымов. *Технический анализ руд и металлов*. *Металлургиздат* (1949). — [9] Л. И. Китаigorodский. *Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел*. *Гостехиздат* (1952).

Поступило в Редакцию
20 апреля 1963 г.

* Рентгеновский анализ выполняла А. А. Лезнева.