

*А.К. Зайцев, С.А. Макеев, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

## ДИССОЦИАЦИЯ ГЕМАТИТА ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ШЛАКЕ\*

**Аннотация.** Рассмотрена диссоциация гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в шлаковом расплаве применительно к жидкофазным технологиям получения чугуна. Проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение возможности диссоциации гематита при его растворении в шлаке. Показано, что при температурах процессов жидкофазного восстановления железа (1400 – 1450 °С) возможна лишь частичная диссоциация гематита. Степень диссоциации увеличивается с ростом температуры и уменьшением общего содержания железа в шлаке.

**Ключевые слова:** жидкофазное восстановление, гематит, двух- и трехвалентное железо, степень диссоциации, термодинамическое моделирование.

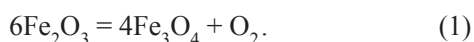
## HEMATITE DISSOCIATION ON DISSOLVING IN SLAG

**Abstract.** The dissociation of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in liquid slag was considered in the context of smelting reduction technologies of iron production. Thermodynamic simulation and experimental investigations were carried out for studying the opportunity of hematite dissociation on dissolving in slag. There was shown that only partly hematite dissociation is possible at the temperature of smelting reduction (1400 – 1450 °С). The degree of dissociation is increased with growth of the temperature and decrease of general iron content in slag.

**Keywords:** smelting reduction, hematite, two- and trivalent iron, degree of dissociation, thermodynamic simulation.

Для практики жидкофазных технологий получения чугуна, в частности процесса Ромелт [1], важно валентное состояние железа в шлаке. Особое значение этот вопрос приобретает при переработке гематитовых, лимонитовых и других руд, содержащих, в основном, трехвалентное железо ( $\text{Fe}^{3+}$ ). По сложившимся представлениям [1] жидкофазное восстановление железа из шлака осуществляется углеродом, и конечной стадией процесса является восстановление двухвалентного ( $\text{Fe}^{2+}$ ) железа из ( $\text{FeO}$ ). При использовании железорудного сырья, содержащего трехвалентное железо, в шлаке может появляться заметное количество ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Это может существенно сказываться на процессах восстановления железа из шлака и формирования чугуна в шлаковой ванне.

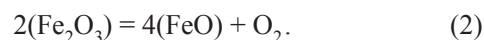
Уменьшение концентрации трехвалентного железа в шлаке возможно при разложении (диссоциации)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Разложение чистого гематита на магнетит и кислород идет по реакции



При полной диссоциации по реакции (1) доля двухвалентного железа составит 33,3 %. По правилу фаз Гиббса равновесие (1) является невариантным. Согласно фазовой диаграмме Fe–O при атмосферном давлении реакция (1) возможна лишь при температурах выше 1457 °С [2]. Константа равновесия  $K_p$  реакции (1) равна парциальному давлению кислорода  $P_{\text{O}_2}$ . Рас-

чет с использованием банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО [3] для реакции (1) при условии  $K_p = P_{\text{O}_2} = 1$  дает практически совпадающее значение 1451 °С. При понижении парциального давления кислорода разрешенная температура реакции (1) снижается. Например, при атмосферном давлении: на воздухе ( $P_{\text{O}_2} = 0,21$  атм) – до 1377 °С, а при содержании кислорода 1 % – до 1250 °С.

При растворении гематита в шлаке термодинамика диссоциации меняется и в шлаковом растворе одновременно могут присутствовать  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ :



Целью работы было проведение термодинамического моделирования и экспериментальное изучение возможности частичной диссоциации гематита при его растворении в шлаке применительно к условиям процесса Ромелт.

Выражение для константы равновесия  $K_p$  реакции (2) имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} a_{(\text{FeO})}^4}{a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2} = \frac{P_{\text{O}_2} X_{(\text{FeO})}^4 \gamma_{(\text{FeO})}^4}{X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2 \gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2}, \quad (3)$$

где  $P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода;  $a_{(\text{FeO})}$  и  $a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  – активности в шлаковом расплаве (растворе) оксидов двух- и трехвалентного железа  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  соответственно;  $X_{(\text{FeO})}$  и  $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  – мольные доли  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шлаке соответственно;  $\gamma_{(\text{FeO})}$  и  $\gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  – коэффициенты активности  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шлаке соответственно.

\* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-08-00022-а.

Термодинамическое моделирование (ТДМ) диссоциации гематита при его растворении в шлаке выполнено с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО [3]. Основой ТДМ являются расчеты равновесных составов реагирующей смеси. Для этого необходимо задать исходный состав системы (число молей элементов или соединений), провести выбор возможных соединений и конденсированных фаз (самостоятельная фаза или компонент раствора), задать значения термодинамических параметров, определяющих условия равновесия (в рассматриваемом случае давление и температура). Все эти параметры должны адекватно отражать физико-химическую модель процесса.

При растворении в шлаке диссоциация гематита по реакции (2) происходит в объеме расплава. В этом случае равновесие (2) не зависит от состава газовой фазы над расплавом и, пренебрегая гидростатическим давлением, значение  $P_{O_2}$  определяется внешним атмосферным давлением (для процесса Ромелт – 1 атм) и избыточным давлением  $P_{изб}$  в газовом пузырьке выделяющегося кислорода. Величина  $P_{изб}$  зависит от поверхностного натяжения шлака  $\sigma$  и диаметра пузырька  $d$  по формуле Лапласа  $P_{изб} = 4\sigma/d$ . Взяв для оценки значение  $\sigma = 0,5$  Н/м, получим, что при диаметре  $\sim 20$  мкм давление в пузырьке будет 2 атм ( $P_{изб} = 1$  атм).

При ТДМ процесса (2) необходимо учитывать нахождение FeO и  $Fe_2O_3$  в шлаковом растворе. Моделирование проведено при допущении, что все компоненты шлака образуют идеальный (совершенный) раствор ( $\gamma_{(FeO)} = \gamma_{(Fe_2O_3)} = 1$ ). В этом случае выражение для  $K_p$  реакции (2) приобретает вид:

$$K_p = \frac{P_{O_2} X_{(FeO)}^4}{X_{(Fe_2O_3)}^2} \quad (4)$$

Кроме того, в модели идеального раствора равновесные значения  $X_{(FeO)}$  и  $X_{(Fe_2O_3)}$  не зависят от состава базовых компонентов шлака. По сути дела они являются «нейтральным» растворителем для FeO и  $Fe_2O_3$ , поэтому их можно заменить любым соединением, которое не взаимодействует с оксидами железа. Таким шлакообразующим веществом выбрано  $SiO_2$ , при этом из возможных веществ равновесной системы с элементарным составом Fe–O–Si были исключены все другие соединения кремния, что и обеспечивало «нейтральность»  $SiO_2$ .

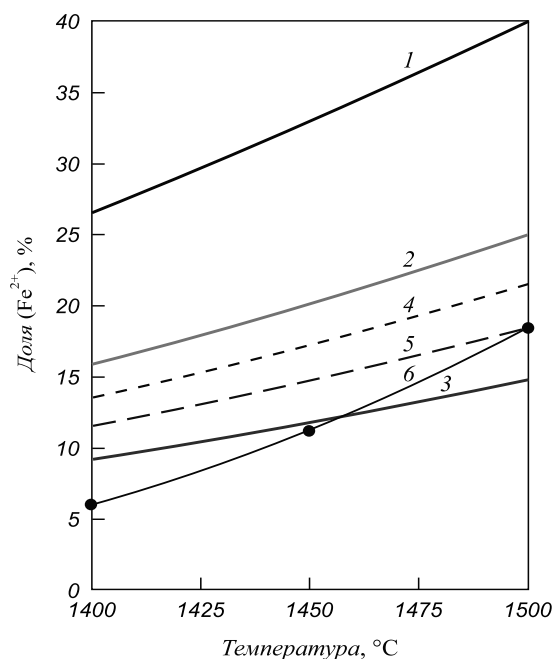
Общее содержание железа в шлаке ( $Fe_{общ}$ ), которое задавали числом молей  $Fe_2O_3$ , было одним из параметров ТДМ. Состав шлаков Ромелт [1] по базовым компонентам, % (по массе): 40 – 45  $SiO_2$ , 35 – 40 CaO, 10 – 15  $Al_2O_3$ , 5 – 10 MgO, что соответствует примерно 1,7 моль всех компонентов на 100 г шлака. При стационарной работе печи Ромелт величина ( $Fe_{общ}$ ) составляет 2 – 5 %. Для моделирования выбраны значения ( $Fe_{общ}$ ) 1, 3 и 9 %. Исходя из этого, вычислены числа молей  $Fe_2O_3$  и  $SiO_2$  для определения исходного состава: 0,5

и 99,5; 1,6 и 98,4; 5,2 и 94,8. Таким образом, исходный состав задавали в числах молей  $Fe_2O_3$  и  $SiO_2$ , а равновесный состав рассчитывался для систем, включающих только  $O_2$ ,  $SiO_2$ , FeO и  $Fe_2O_3$ , причем три последних соединения находятся в одной фазе – идеальном растворе.

Расчеты выполнены в интервале 1400 – 1500 °С. При этих температурах  $Fe_2O_3$  находится в твердом состоянии (температура плавления 1539 °С), поэтому для проведения ТДМ были экстраполированы термодинамические данные базы ИВТАНТЕРМО для жидкого гематита. Для (FeO) использованы данные вюститита (температура плавления 1377 °С) со стехиометрией FeO. При таком выборе термодинамических данных константа равновесия реакции (2) возрастает с увеличением температуры и при 1400, 1450 и 1500 °С значения  $\lg K_p$  составляют –5,44, –4,98 и –4,55 соответственно.

Результаты ТДМ представлены на рисунке в виде зависимостей доли двухвалентного железа ( $Fe^{2+}$ ) от температуры. Расчеты показывают, что при растворении гематита в шлаке возможна его частичная диссоциация в рабочем интервале температур жидкофазных технологий получения чугуна. При этом степень диссоциации гематита по реакции (2) тем больше, чем выше температура и меньше общее содержание железа в шлаке ( $Fe_{общ}$ ). Учет повышенного давления в газовом пузырьке приводит к снижению доли ( $Fe^{2+}$ ).

Полученные результаты объясняются зависимостями, вытекающими из выражения (4) для константы равновесия реакции (2) в модели идеального раствора.



Зависимости доли двухвалентного ( $Fe^{2+}$ ) железа в шлаке от температуры при различных давлениях и концентрациях общего железа ( $Fe_{общ}$ ):  
 1 – ( $Fe_{общ}$ ) = 1 %,  $P = 1$  атм; 2 – ( $Fe_{общ}$ ) = 3 %,  $P = 1$  атм;  
 3 – ( $Fe_{общ}$ ) = 9 %,  $P = 1$  атм; 4 – ( $Fe_{общ}$ ) = 3 %,  $P = 2$  атм;  
 5 – ( $Fe_{общ}$ ) = 3 %,  $P = 4$  атм; 6 – экспериментальные значения при ( $Fe_{общ}$ )  $\approx 3$  %,  $P = 1$  атм

Величина  $X_{(\text{FeO})}$  увеличивается с ростом температуры из-за увеличения значений  $K_p$ . Рост  $P_{\text{O}_2}$ , наоборот, приводит к снижению  $X_{(\text{FeO})}$ . Мольные доли  $X_{(\text{FeO})}$  и  $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  входят в выражение (4) в разных степенях, причем показатель степени для  $X_{(\text{FeO})}$  в два раза больше, поэтому при прочих равных условиях снижение  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  должно приводить к увеличению  $X_{(\text{FeO})}$  ( $X_{(\text{FeO})}$  и  $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  меньше 1).

Из общего выражения (3) для константы равновесия реакции (2) следует зависимость  $X_{(\text{FeO})}$  от состава шлака, который определяет значения  $\gamma_{(\text{FeO})}$  и  $\gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ . Известно, что оксид трехвалентного железа обладает амфотерными свойствами. В частности это проявляется в образовании солей (ферратов) при сплавлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с оксидами и карбонатами щелочных металлов [4]. С учетом этого при увеличении основности шлака коэффициент активности  $\gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  будет снижаться, и согласно уравнению (3) при прочих равных условиях (температура, содержание  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) диссоциация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в основных шлаках затрудняется.

Проведенное ТДМ диссоциации гематита при его растворении в шлаке отражает общие закономерности процесса, но расчетные характеристики носят качественный характер. Прежде всего, это обусловлено использованием модели идеального раствора без учета фактических значений активностей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  в шлаке, а также неопределенностью размера газовых пузырьков и, следовательно, величины давления. Таким образом, расчетные количественные характеристики ТДМ являются относительными и требуют экспериментальной проверки.

Наиболее полное и всестороннее исследование вопроса соотношения  $(\text{Fe}^{2+})$  и  $(\text{Fe}^{3+})$  в шлаках проведено в классической работе Ларсена и Чипмана [5], хотя авторы и ограничились экспериментами только при одной температуре 1550 °С. Равновесные значения доли трехвалентного железа определены после выдержки образцов шлаков в потоке атмосфер с разной величиной  $P_{\text{O}_2}$  (по мере снижения): воздух,  $\text{CO}_2$ , две смеси  $\text{CO}_2$ – $\text{CO}$  с отношениями  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , равными 11,4 и 2,5. Для системы  $\text{CaO}$ – $\text{SiO}_2$  использованы три базовых шлака с мольными отношениями основности  $B = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ , равными 0,54; 1,306; 2,235. Навеску базового шлака и смеси оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  общей массой 1 г выдерживали в платиновом тигле 1,5 – 2,0 ч. Закаленный образец анализировали на  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  и  $(\text{Fe}^{2+})$  или  $(\text{Fe}^{3+})$ .

Вне зависимости от основности шлака доля  $(\text{Fe}^{2+})$  заметно растет при уменьшении  $P_{\text{O}_2}$  и для любой атмосферы при понижении  $B$ . Статистически достоверные данные получены при общем содержании железа более 10 моль. %, а для меньших концентраций  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  проведены лишь единичные опыты в шлаках со значениями  $B = 0,54$  и 1,306. Тем не менее, можно отметить, что снижение  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  в этой области приводит к увеличению доли  $(\text{Fe}^{2+})$ . В атмосфере воздуха при  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  менее 10 моль. % (наиболее близкие к ТДМ условия) доля двухвалентного железа  $(\text{Fe}^{2+})$  в шлаке с основ-

ностью 1,306 составляет около 20 %, а в кислом шлаке с  $B = 0,54$  – примерно 40 %.

В работе [6] определены мольные доли  $X_{(\text{FeO})}$  и  $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  при равновесии шлаков системы  $\text{CaO}$ – $\text{SiO}_2$  разной основности с воздушной атмосферой при температурах 1400, 1500 и 1600 °С. Модельные шлаки готовили, смешивая чистые оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Навески смесей массой 20 г переплавляли в платиновых тиглях и выдерживали для достижения равновесия на воздухе 2 ч. После закалки в воде шлаки подвергали химическому анализу. В большинстве опытов значения  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  были на уровне около 20 % и только три опыта при 1600 °С проведены с  $(\text{Fe}_{\text{общ}}) \approx 2$  %.

Анализ данных [6] позволяет отметить, что при любой основности шлака доля двухвалентного железа  $(\text{Fe}^{2+})$  увеличивается с ростом температуры, а при постоянной температуре, как и по данным работы [5], при уменьшении основности шлака. Например, при основности  $B \approx 1,0$  и  $\text{Fe}_{\text{общ}} \approx 20$  % доли  $(\text{Fe}^{2+})$  при 1400, 1500 и 1600 °С составляют примерно 13, 18 и 26 % соответственно, т.е. наблюдается почти двукратное увеличение доли  $(\text{Fe}^{2+})$ . Аналогичный рост доли двухвалентного железа наблюдается для шлаков с  $B \approx 0,8$  и  $\text{Fe}_{\text{общ}} \approx 17$  %, а также при  $B \approx 1,6$  и  $\text{Fe}_{\text{общ}} \approx 22$  %. Увеличение доли  $(\text{Fe}^{2+})$  при снижении  $B$  в этих шлаках также существенно для всех температур. При 1400 °С получены значения 7, 13 и 17 % для шлаков с величиной  $B$ , в равной 1,6, 1,0 и 0,8 соответственно. Авторы объясняют такую зависимость амфотерным характером оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Что касается зависимости доли  $(\text{Fe}^{2+})$  от общего содержания железа в шлаке, то из данных работ [6] она может быть проанализирована только при  $B \approx 1,0$  и 1600 °С. В этих условиях не наблюдается явной зависимости, и доля  $(\text{Fe}^{2+})$  составляет примерно 24 % в шлаках со значениями  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  2,2, 11,3, 20,0 и 27,2 %.

Данные работ [5, 6] в целом согласуются с результатами ТДМ. Однако они не являются полностью адекватными условиям диссоциации гематита при растворении в шлаках, характерных для процессов жидкофазного восстановления железа. Целью работ [5, 6] было получение данных для последующего расчета активностей  $a_{(\text{FeO})}$  и  $a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  применительно к сталеплавильным процессам [6, 7]. Эта направленность предопределила выбор условий экспериментов: высокие значения температуры и содержания  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  и, главное, достижение равновесия шлаков с газовой фазой.

Целью экспериментальной части работы было подтверждение результатов ТДМ о возможности диссоциации гематита непосредственно при его растворении в шлаковом расплаве. При этом не ставилась задача получения равновесных значений концентраций  $(\text{Fe}^{3+})$  и  $(\text{Fe}^{2+})$ , которые, безусловно, зависят и от состава газовой фазы, поэтому время опытов минимизировали.

Последовательность экспериментальных операций сводилась к следующему:

- нагрев синтетического безжелезистого шлака до заданной температуры;
- сброс навески гематитовой руды на поверхность расплава;
- растворение гематита при перемешивании системы;
- охлаждение полученного шлака;
- анализ пробы шлака на общее ( $Fe_{\text{общ}}$ ) и двухвалентное ( $Fe^{2+}$ ) железо.

В работе использована печь Таммана с графитовым нагревателем и вертикальной цилиндрической шахтой, которая позволяет работать с открытым верхом. В холодной печи размещали рабочий корундовый тигель с навеской синтетического безжелезистого шлака массой 30,0 г (во всех опытах). Все рабочие тигли имели одинаковую геометрическую форму и размеры: диаметр донной части ~2,5 см, диаметр верхней части ~4 см, высота ~6 см.

Печь нагревали и доводили температуру шлака до заданной (1400, 1450, 1500 °С). Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой с помощью потенциометра КСП-4. Термопара находилась внутри стержня мешалки из муллитовой соломки длиной ~50 см, вставленной в защитный корундовый колпачок диам. 8 мм и длиной ~10 см. Погрешность измерения и поддержания температуры составляла  $\pm 10$  °С.

Синтетический безжелезистый шлак во всех опытах имел одинаковый состав, % (по массе): 39  $SiO_2$ ; 34  $CaO$ ; 15  $Al_2O_3$ ; 12  $MgO$ . Отметим, что такой состав весьма типичен по содержанию базовых компонентов в шлаках процесса Ромелт. Шлак получен сплавлением порошков оксидов кремния, алюминия, магнезия, кальция марки «Ч» в корундовых тиглях.

В работе использована гематитовая руда, которая по данным химического анализа является гематитом технической чистоты: 96 %  $Fe_2O_3$  и 0,2 %  $FeO$ . Содержание основных примесей, % (по массе): 1,0  $SiO_2$ ; 0,85  $Al_2O_3$ ; 0,3  $MnO$ ; 0,2  $CaO$ ; 0,1  $MgO$ ; 1,9 % п.п. Перед проведением опытов все образцы руды прокаливали на воздухе при 900 °С.

Большинство опытов проведено при сбрасывании одного кусочка руды размером 5 – 7 мм. Масса навески руды определялась из расчета получения концентрации ( $Fe_{\text{общ}}$ ) 1, 3 или 9 %. После сброса частица сразу утапливалась и удерживалась в расплаве мешалкой. С учетом общих закономерностей кинетики гетерогенных процессов, помимо перемешивания, растворению гематита в шлаке должно способствовать уменьшение размера частиц. Поэтому в контрольных опытах использовали навеску руды фракции – 2+1 мм и не проводили замешивания частиц в шлак после их сбрасывания.

После растворения навески руды тщательно перемешивали весь объем шлака и отключали печь. Время опытов от момента сброса навески руды до затвердевания шлака обычно не превышало 10 мин. Все шлаки имели аморфную стекловидную структуру, их окраска

менялась от зеленой при  $Fe_{\text{общ}} = 1$  % до почти черной при  $Fe_{\text{общ}} = 9$  %.

Пробу застывшего шлака анализировали на общее ( $Fe_{\text{общ}}$ ) и двухвалентное ( $Fe^{2+}$ ) железо. Концентрацию трехвалентного железа ( $Fe^{3+}$ ) получали по разнице ( $Fe_{\text{общ}}$ ) и ( $Fe^{2+}$ ). Все анализы проведены в аналитическом сертификационном центре АСИЦ ВИМС. Для определения ( $Fe_{\text{общ}}$ ) и ( $Fe^{2+}$ ) применялись фотометрический и титриметрический методы анализа.

Доминирующим компонентом атмосферы печи Таммана является оксид углерода  $CO$ , поэтому в двух «холостых» опытах были изучены поведение руды и возможность диссоциации гематита по реакции (1) в условиях атмосферы печи. Образцы руды, аналогичные тем, которые использовались в экспериментах по растворению в шлаке, сбрасывали в пустые корундовые тигли при 1380 °С (опыт I) и 1450 °С (опыт II), выдерживали 10 мин и охлаждали с печью. Отметим, что из-за восстановительной атмосферы печи и, следовательно, малости парциального давления кислорода реакция (1) термодинамически возможна при обеих температурах. Анализ образцов методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии показал, что после опыта I доля образовавшегося магнетита  $Fe_3O_4$  составила менее 6 %, а после опыта II она, хотя и возрастает до 65 %, но полной диссоциации не происходит. Таким образом, в условиях проведенных опытов диссоциация гематита в куске руды ограничивается кинетикой процесса.

Приступая к изложению и анализу основных результатов, следует отметить, что при замешивании в шлак кусочков руды всегда наблюдалось выделение пузырьков газа. При большой массе навески руды в опыте с расчетным значением  $Fe_{\text{общ}} = 9$  % это даже привело к образованию слоя пены на поверхности. Эти явления можно объяснить выделением кислорода по реакции (2). Развитие этого процесса подтверждается и результатами химического анализа конечных шлаков (см. таблицу), при этом воспроизводятся и общие закономерности ТДМ.

При концентрации ( $Fe_{\text{общ}}$ ) около 3 % доля двухвалентного железа ( $Fe^{2+}$ ) закономерно увеличивается с ростом температуры от 6 % при 1400 °С и 11 % при 1450 °С до 18 % при 1500 °С. При температуре 1450 °С доля ( $Fe^{2+}$ ) монотонно увеличивается с понижением общей концентрации железа в шлаке от 5 % при  $Fe_{\text{общ}} = 8,6$  % до 11 % при  $Fe_{\text{общ}} = 3,0$  % и 15 % при  $Fe_{\text{общ}} = 1,1$  %. Однако все эти значения заметно меньше доли двухвалентного железа ( $Fe^{2+}$ ) в магнетите  $Fe_3O_4$  (33,3 %). Даже после дополнительного переплава шлака опыта № 4 с выдержкой 15 мин при температуре около 1600 °С доля ( $Fe^{2+}$ ) составила 23 % (опыт № 6). Все это указывает, что при растворении гематита в шлаке соотношение между ( $Fe^{2+}$ ) и ( $Fe^{3+}$ ) определяется равновесием реакции (2).

В опытах № 7 и 8, проведенных без замешивания руды в шлак, доля ( $Fe^{2+}$ ) несколько больше, чем в опытах с аналогичными параметрами и замешиванием частиц. Это можно объяснить предварительной диссоциацией



## Результаты опытов по растворению гематита в шлаке

Номер опыта	Параметры			Результаты анализа шлака				
	Расчет ( $Fe_{\text{общ}}$ ), %	$T$ , °C	Размер и способ внедрения частиц	Концентрация, %			Доля Fe, %	
				( $Fe_{\text{общ}}$ )	( $Fe^{2+}$ )	( $Fe^{3+}$ )	( $Fe^{2+}$ )	( $Fe^{3+}$ )
1	3	1400	+5 мм замешивание	3,16	0,19	2,97	6,0	94,0
2	3	1450	+5 мм замешивание	3,03	0,34	2,69	11,2	88,8
3	3	1500	+5 мм замешивание	2,77	0,51	2,25	18,4	81,2
4	1	1450	+5 мм замешивание	1,08	0,155	0,92	14,6	85,5
5	9	1450	+5 мм замешивание	8,55	0,44	8,11	5,2	94,8
6	1	1600	переплав № 4	0,99	0,23	0,75	23,2	75,8
7	3	1500	-2 +1 мм сброс	2,88	0,53	2,35	18,4	81,6
8	3	1500	+5 мм сброс	3,03	0,78	2,25	25,9	74,1

по реакции (1) в атмосфере печи до растворения в шлаке, аналогичной «холостым» опытам I и II. При сбросе навесок в опытах № 7 и 8, частицы руды удерживались на поверхности шлаковой настыви, возникающей из-за охлаждения и сгущения шлака в месте контакта. Самопроизвольное растворение без перемешивания шлака всех частиц в опыте № 7 наблюдалось через 2 мин, а в опыте № 8 с крупной частицей – через 3,5 мин.

**Выводы.** Термодинамическое моделирование и эксперименты показывают, что при температурах процессов жидкофазного восстановления железа (1400 – 1450 °C) возможна лишь частичная диссоциация гематита при его растворении в шлаке. Степень диссоциации увеличивается с ростом температуры и уменьшением общего содержания железа в шлаке, но доля двухвалентного железа ( $Fe^{2+}$ ) меньше значения для магнетита (33,3 %). Дополнительная выдержка расплава не приводит к существенному увеличению концентрации ( $Fe^{2+}$ ).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Процесс Ромелт / Под ред. В. А. Роменца. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 400 с.
2. Binary alloy phase diagram. 2-nd ed. / Ed. Т. В. Massalski. Ohio: Materials park, ASM International. 1990. Vol. 1.
3. Иориш В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладных термодинамических расчетах. – М.: Препринт № 8-415. Объединенный институт высоких температур РАН. 1998. – 56 с.
4. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. – М.: Мир, 1974. – 775 с.
5. Larson H., Chipman J. // AIME Transactions. 1953. Vol. 197. P. 1089 – 1096.
6. Kurka P., Kupcak J., Lesko J. // Chemical Papers. 1989. Vol. 43. No 5. P. 633 – 641.
7. Larson H., Chipman J. // AIME Transactions. 1954. Vol. 200. P. 759 – 762.

© 2013 г. А.К. Зайцев, С.А. Макеев,  
В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев  
Поступила 25 мая 2013 г.