

УДК 541.123.3

## **ИЗОТЕРМЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕТИТА В ХРОМИТЕ ЖЕЛЕЗА**

О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов, М.В. Судариков, А.В. Сенин  
e-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 14 декабря 2004 г.

В настоящей работе на основании имеющейся информации о равновесиях в системе Fe — шпинельный раствор ( $\text{Fe}_{1-c}\text{Cr}_c\text{O}_{1,333}$ )— $\text{Cr}_2\text{O}_3$ —Cr [1] проанализировано изменение давления кислорода при восстановлении твердого раствора на основе хромита железа в изобарических условиях.

Согласно диаграмме состояния системы Fe—Cr—O [1] в указанной концентрационной области в равновесии могут находиться шпинельный раствор и железо; шпинельный раствор, железо и оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; феррохром и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В процессе удаления кислорода в равновесных условиях при постоянной температуре должны происходить следующие превращения.

Шпинель, теряя кислород, пересыщается железом. В результате образуется металлическая фаза, которая на начальном этапе процесса состоит практически из чистого железа. Шпинель на этой стадии обогащается хромом, приближаясь по составу к хромиту железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_{1,333}$ ). Хромит железа при восстановлении пересыщается и железом и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , и диспропорционирует с образованием одновременно двух фаз — металла и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Система становится безвариантной, процесс протекает до полного разложения  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  при постоянном давлении кислорода. С завершением превращения удаление кислорода сопровождается восстановлением хрома из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Хром растворяется в железе, что благоприятствует восстановлению, благодаря снижению его активности. Завершается процесс образованием феррохрома.

Для описания зависимости степени восстановления хромита и его растворов в равновесных условиях необходимо:

—установить зависимость равновесного давления кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ) от состава шпинельного раствора и температуры;

—определить зависимость  $p_{\text{O}_2}$  от температуры в условиях равновесия трех конденсированных фаз:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$ —Fe;

—установить концентрационную зависимость активности хрома в феррохроме.

Условия равновесия шпинельного раствора и железа изучены недостаточно. Для определения зависимости  $p_{\text{O}_2}$  от состава шпинельного раствора и температуры использовали данные, приведенные в работе [1]. Обработываемый массив данных приведен на рис. 1 и рис. 2. Попытка описать зависимость  $\ln p_{\text{O}_2} = f(T, c)$  полиномом оказалась неудачной. Лучше всего характер зависимости передается рациональной функцией. Мы использовали уравнение

$$\lg p_{\text{O}_2} = \frac{A+Bc}{1+Dc} \quad (1)$$

и получили удовлетворительное согласие с исходными данными при следующих значениях параметров:

$$A=6,919-27490,569/T, \quad B=-10,13+40170,769/T, \quad D=-1,467-1,084/T. \quad (2)$$

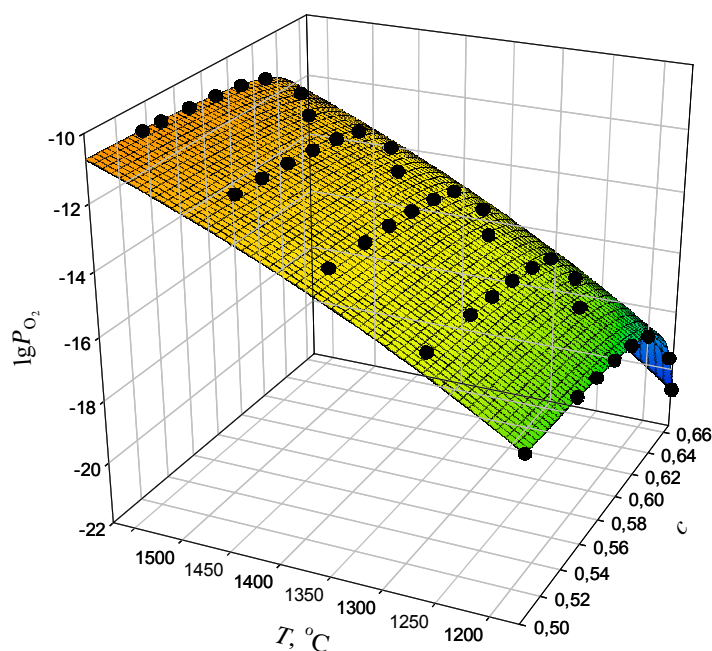


Рис. 1. Зависимость давления кислорода от температуры и состава шпинельного раствора системы Fe—Cr—O, находящегося в равновесии с железом

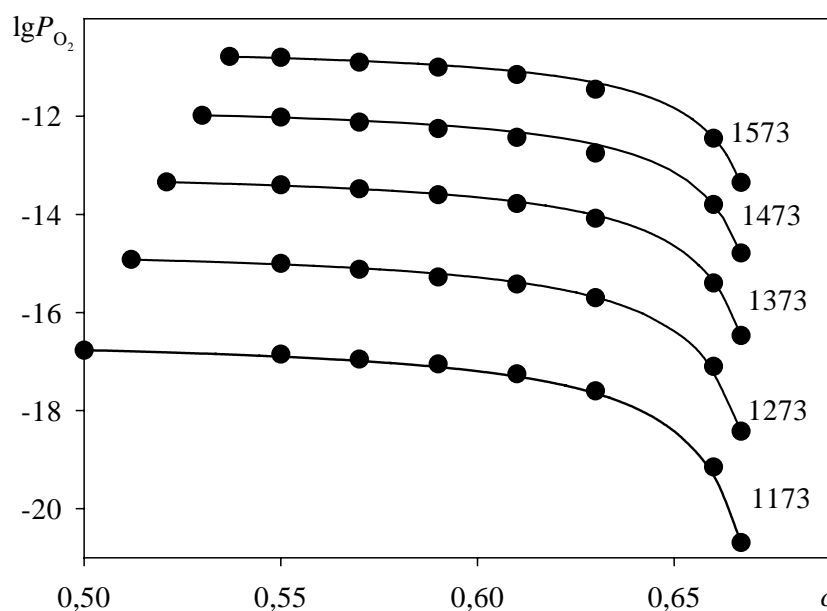


Рис. 2. Зависимость давления кислорода от состава твердого раствора на основе хромита железа, находящегося в равновесии с железом

Функция (1) с численными значениями параметров (2) описывает зависимость  $\lg p_{O_2}$  от состава шпинельной фазы во всей области сосуществования ее с железом (давление выражено в атмосферах). При низких содержаниях хрома в шпинельном растворе предельные значения отвечают условию моновариантного равновесия шпинельного раствора с вюститным раствором и железом [1]:

$$\lg p_{O_2} = -27608/T + 6,767.$$

Состав шпинели в этих условиях может быть рассчитан по формуле

$$c = 0,646 - 171/T.$$

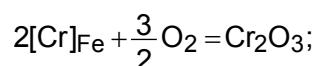
В условиях равновесия шпинельного раствора,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и Fe [1]

$$\lg p_{\text{O}_2} = -33948/T + 8,253.$$

При описании равновесий с участием металла принимали, что феррохром является совершенным раствором железа и хрома [1]. В этом случае содержание хрома в металле, находящемся в равновесии с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  может быть рассчитано по формуле

$$\Delta G^\circ = kT \left[ \frac{3}{2} \ln p_{\text{O}_2} + 2 \ln x_{\text{Cr}} \right],$$

где  $x_{\text{Cr}}$  — молярная доля хрома в феррохроме,  $p_{\text{O}_2}$  — давление кислорода в условиях равновесия металла и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta G^\circ$  — изменение стандартной энергии Гиббса реакции



$$\Delta G^\circ = -1346817 + 1487,35T - 338,52T \lg T, \text{ Дж [1].}$$

Выразим через  $\alpha$  отношение числа молей кислорода, удаленного из вещества в процессе восстановления, к исходному количеству молей кислорода в шпинельном растворе (степень восстановления)

$$\alpha = \frac{y_{\text{исх}} - y}{y_{\text{исх}}}.$$

Здесь  $y$  — число молей кислорода в веществе в расчете на одну формульную единицу  $\text{Fe}_{1-c}\text{Cr}_c\text{O}_y$ . Так как из системы удаляется только кислород, то степень восстановления шпинельного раствора до хромита железа  $\text{Fe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_{1,333}$

$$\alpha = 1 - \frac{c'}{c},$$

где  $c'$  — катионная доля хрома в исходном растворе, а  $c$  — в растворе при заданной степени восстановления. Величина  $c$  зависит от давления кислорода в системе и рассчитывается по формуле (1).

В условиях безвариантного равновесия хромита железа с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и железом восстановление железа из хромита протекает при постоянном давлении кислорода в пределах следующих значений степени восстановления:

$$(1 - 1,125c') \leq \alpha \leq (1 - 1,5c').$$

На заключительном этапе процесса

$$\alpha = 1 - \frac{1,5(c' - x_{\text{Cr}})}{1,333(1 - x_{\text{Cr}})}.$$

Используя приведенные соотношения, можно рассчитать изменения давления кислорода при равновесных превращениях в процессе восстановления хромита железа и растворов на его основе. Для примера на рис. 3 приведены зависимости  $\lg p_{\text{O}_2}$  от степени восстановления  $\alpha$  шпинельных растворов системы Fe—Cr—O при температуре 1100 °С. Эти зависимости отражают все особенности превращений в процессе восстановления твердых растворов на основе хромита железа до металла.

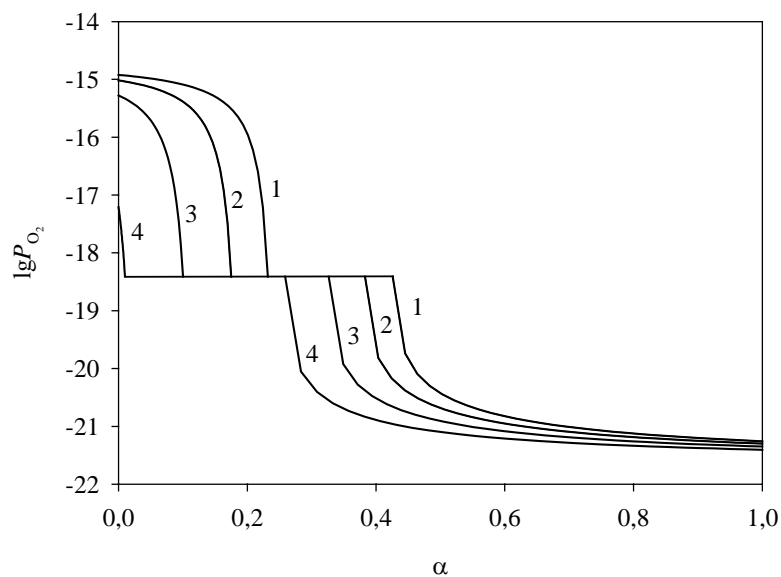


Рис. 3. Зависимость равновесного давления кислорода от степени восстановления шпинельного раствора  $\text{Fe}_{1-c}\text{Cr}_c\text{O}_y$  при температуре 1273 К.

c: 1 — 0,512; 2 — 0,55; 3 — 0,6; 4 — 0,66

## Заключение

На основании данных о фазовых превращениях в системе Fe—Cr—O и равновесных параметрах состояния этой системы определены соотношения между параметрами системы и рассчитаны равновесные условия восстановления твердых растворов на основе хромита железа.

При финансовой поддержке Министерства образования и Правительства Челябинской области

## Литература

Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. и др. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из Уральских руд. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004, 347 с.