

В.А. МАРТИРОСЯН, А.Р. МАЧКАЛЯН, М.Э. САСУНЦЯН

## ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА ИЗ ХЛОРИДОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДОРОДОМ

Նետազոտված են երկաթի քլորիդներից ջրածնով վերականգնելու եղանակով երկաթափոշու ստացման գործընթացները: Լալսնակում թերմոդինամիկական հաշվարկները ցույց են տվել երկաթի քլորիդներից երկաթի ջրածնով վերականգնման գործընթացի հնարավորությունը 473...973K ջերմաստիճանային միջակայքում: Փորձարարական հետազոտությունները կատարվել են պոլի- և իզոթերմ պայմաններում, որոնք ցույց են տվել երկաթի եռքլորիդի և երկքլորիդի վերականգնման հնարավորությունը մետաղական վառքի տեսքով: Պարզվել է, որ նշված ջերմաստիճանային սիրույթում երկաթի եռքլորիդի վերականգնման գործընթացն ընթանում է երեք փուլով, իսկ երկքլորիդին՝ երկու փուլով: Ռենտգենոֆազ անալիզը ցույց է տվել, որ երկու դեպքերում էլ առաջվում է մաքուր երկաթափոշի, որի բնութագրող պարամետրերը համապատասխանում են  $\alpha$  երկաթի համար նախատեսված ստանդարտին:

Исследованы процессы получения железного порошка путем восстановления безводных хлоридов железа. Проведен термодинамический анализ процессов восстановления хлоридов железа водородом в интервале температур 473...973K. Эксперименты осуществляли в поли- и изотермических условиях, результаты которых показали, что при 773 K можно полностью восстановить как хлорное, так и хлористое железо с получением железного порошка. Установлено, что процесс восстановления хлорного железа протекает в трех стадиях, а хлористого железа - в двух стадиях.

Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 9 назв.

Iron powder obtaining processes are studied by restoration of anhydrous iron chlorides. A thermodynamic analysis of iron chloride restoration processes is performed by hydrogen in the temperature range of 473-973 K. Experiments are executed in poly- and isothermal conditions. Their results showed that at 773 K it is possible to restore completely the chloric and chloride iron for obtaining iron powder. It is stated that the chloride iron restoration processes proceeds in three stages, but the chloride iron proceeds in two stages.

Fig. 3. Tables 2. Ref. 9.

Исследования по хлорированию руд и металлургических отходов смесью хлор-метан [1-3] показали, что при определенных условиях можно получить безводные хлориды железа. Целью настоящей работы является изучение процессов водородного восстановления, хлорного и хлористого железа для получения чистого железного порошка [4].

$\Delta G^{\circ}$  реакции восстановления хлорного железа (рис. 1) отрицательная (линия 1), а хлористого железа - положительная (линия 2) С повышением температуры вероятность восстановления хлористого железа возрастает. Наиболее вероятен механизм восстановления  $FeCl_3$  водородом (линии 5, 6) и железом (линия 7)

через дихлорид железа ( $\text{FeCl}_2$ ). Реакции превращения  $\text{FeCl}_1 \rightarrow \text{FeCl}_2$  без участия восстановителя маловероятны, так как имеют положительные значения  $\Delta G_T^\circ$ , особенно при повышенных температурах (линии 8, 9). С увеличением температуры вероятность реакции  $\text{FeCl}_{3(T)} \rightleftharpoons \text{FeCl}_{4(T)}$  (линия 4) возрастает, а вероятность реакции димеризации хлорного железа (линия 3) снижается. Линия 3 построена по результатам [5].

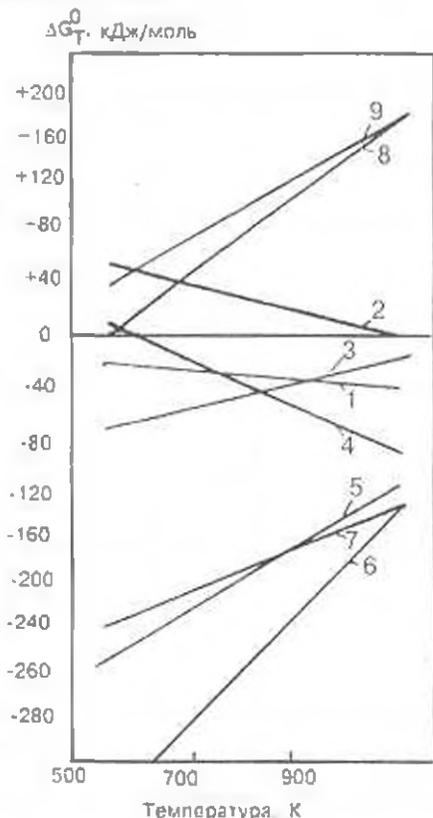


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) от температуры для реакций:

- |  |  |
|--|--|
| 1) $2/3\text{FeCl}_{3(T)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2/3\text{Fe} + 2\text{HCl}$      | 2) $\text{FeCl}_{3(T)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{HCl}$            |
| 3) $2\text{FeCl}_{3(T)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(T)}$                    | 4) $\text{FeCl}_{3(T)} \rightleftharpoons \text{FeCl}_{4(T)}$                              |
| 5) $2\text{FeCl}_{3(T)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_{2(T)} + 2\text{HCl}$ | 6) $2\text{FeCl}_{3(T)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_{2(ж)} + 2\text{HCl}$ |
| 7) $2\text{FeCl}_{3(T)} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{FeCl}_{2(T)}$                | 8) $\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(T)} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_{3(T)} + \text{Cl}_2$      |
|  | 9) $\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(T)} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_{2(ж)} + \text{Cl}_2$      |

Термодинамические расчеты показывают предпочтительность реакции восстановления хлоридов железа водородом до дихлорида железа (линии 5-7), чем до металлического железа (линия 1).

Приведены данные о константах равновесия восстановления хлоридов железа водородом в температурном интервале 298...973 K (табл. 1). Сравнение констант показывает, что равновесие реакции восстановления хлорного железа сдвинуто вправо, а хлористого железа - влево.

Таблица 1

Температурная зависимость констант равновесия реакций восстановления хлоридов металлов водородом

| Химические реакции  | $\lg K_p = -0,219 \left[ \frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0_T \right]$<br>кал/моль | Температурный интервал, K | Константа равновесия | Температура, K        |                      |                       |       |       |
|---|---|---------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------|-------|
|   |   |                           |                      | 573                   | 673                  | 773                   | 873   | 973   |
| $\frac{2}{3} \text{FeCl}_{(ж)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Fe} + 2\text{HCl}$ | $-4309,92/T + 9,34$   | 298-576                   | lgKp                 | 1,82                  | 1,63                 | 1,52                  | 1,43  | 1,38  |
| $\frac{2}{3} \text{FeCl}_{(ж)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Fe} + 2\text{HCl}$ | $-1300,86/T + 3,56$   | 576-592                   |                      |                       |                      |                       |       |       |
| $\frac{2}{3} \text{FeCl}_{(ж)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Fe} + 2\text{HCl}$ | $-477,42/T + 0,89$  | > 592                     | Kp                   | 65,82                 | 42,37                | 33,11                 | 26,92 | 21,37 |
| $\text{FeCl}_{(ж)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{HCl}$                         | $-8343,90/T - 7,86$   | 298-950                   | lgKp                 | -5,93                 | -3,88                | -2,37                 | -2,09 | -1,38 |
| $\text{FeCl}_{(ж)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{HCl}$                         | $6018,12/T + 5,47$  | > 950                     | Kp                   | $1,20 \times 10^{-6}$ | $1,3 \times 10^{-4}$ | $4,40 \times 10^{-3}$ | 0,008 | 0,04  |

Для выяснения кинетического фактора по осуществлению процессов восстановления хлоридов железа водородом были поставлены эксперименты [6]. Процессы восстановления изучали в поли- и изотермических условиях с навеской в 1 г. Политермы восстановления сняты при скорости нагрева 10° C/мин (рис. 2). Для FeCl<sub>3</sub> полигерма имеет S-образный характер с тремя ступенями (линия 1). Первая ступень находится в интервале температур 473... 592 K и относится к испарению FeCl<sub>3</sub>; вторая - к восстановлению FeCl<sub>3</sub> - FeCl<sub>2</sub> (592... 950 K); третья - к восстановлению FeCl<sub>2</sub> - Fe, что подтверждается кристаллитами

металлического железа. Кинетический режим обеспечивался при постоянной скорости подачи водорода 0.1 л/мин.

В случае восстановления хлористого железа политерма имеет две ступени. Первая ступень находится в интервале температур 273...973 К и относится к восстановлению  $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}$ , вторая ступень ( $\sim 950$  К) относится к переходу  $\text{FeCl}_{2(г)} \rightarrow \text{FeCl}_{2(ж)}$  ( $\sim 950$  К).

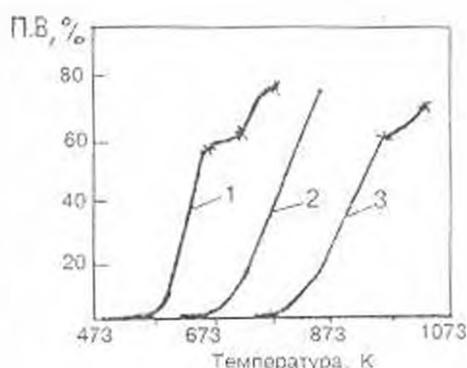
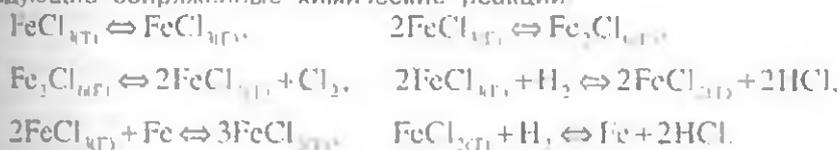


Рис. 2. Политермы восстановления хлорного (1) и хлористого (3) железа водородом и в аргоне (2).

Изотермы восстановления хлоридов железа водородом сняты в интервале 473...973 К. Вид кинетических кривых (рис. 3) показывает, что в обоих случаях процесс начинается с максимальной скоростью и его развитие близко к линейному. Затем происходит падение скорости реакции. В исследуемом температурном интервале наблюдается большая потеря массы навески  $\text{FeCl}_2$  по сравнению с  $\text{FeCl}_2$  с  $\text{H}_2$ , рассчитанной по стехиометрии. Причиной повышенной потери массы является возгонка  $\text{FeCl}_2$ , которая в инертной среде начинается при 673 К (рис. 2, кривая 2).

В температурном интервале 573...1073 К могут протекать следующие сопряженные химические реакции:



В [7] найдено следующее уравнение зависимости  $\Delta G_1^\circ$  реакции  $2\text{FeCl}_{4(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_6(г)$  в интервале температур 573...1073 К:

$\Delta G = -32555 - 31,65 T$  (кал/мол). Как следует из [5], даже при 1023 К равновесное парциальное давление димера хлорного железа составляет лишь около 4,5% от хлорного железа. Отсюда следует, что практически в данном интервале температур можно принять только мономер хлорного железа. По данным [8], степень разложения хлорного железа в хлористое при 873 К составляет всего лишь 1,2%. Так как в токе водорода освобождающееся количество свободного хлора будет связываться с водородом, то эта

реакция завершается восстановлением хлористого железа до металлического железа. В [9] показано, что хлористое железо образуется и при контакте хлорного железа с восстановленным железом, но по термодинамическим расчетам долевое участие этой реакции в общем процессе весьма незначительное.

Таким образом, восстановление хлорного железа до металлического железа идет стадийно, т.е. происходит через стадию образования хлористого железа. Это подтверждается политермами восстановления и термодинамическими расчетами.

Вследствие малой летучести хлористое железо остается на поверхности металлического железа, и процесс восстановления замедляется [8]. Этим отчасти объясняется сравнительно малая скорость восстановления хлористого железа по сравнению с хлорным, а также падение скорости восстановления хлорного железа на завершающем этапе. При 973 К в течение 15 мин степень восстановленного хлорного железа составляет - 92%, а за 60 мин - 98,9 %, тогда как при 673 К - достигает от 50 до 95% (рис. 3 а). Повышение температуры увеличивает не только выход восстановленного металла, но и количество жидкого хлористого железа. Оптимальные условия восстановления обеспечиваются при температуре 773...873 К.

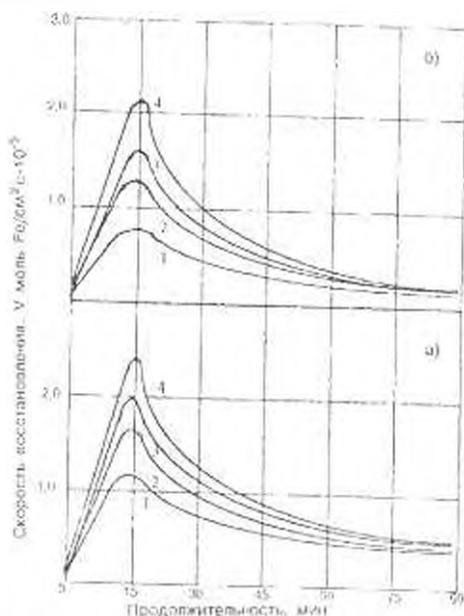


Рис. 3. Скорость восстановления хлорного (а) и хлористого (б) железа водородом в температурах 1 - 673; 2 - 773; 3 - 873; 4- 973 К

Процесс восстановления хлористого железа мало чем отличается от хлорного (рис. 3 в). Этого можно достичь десятикратным увеличением парциального давления водорода в исходной смеси. При температуре 773 К и продолжительности 30 мин степень восстановления составляет - 98%.

Результаты экспериментов подтверждаются данными рентгенофазового анализа, которые получены с помощью дифрактометра

ДРОН-2.0 ( $\lambda\text{CuK}\alpha$ ). В табл. 2 приведены результаты анализа восстановленного железа из хлорного железа при 773 К.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния ( $d, \text{Å}$ ) и интенсивности ( $y/y_1, \%$ ) для восстановленного железа

| Продолжительность опыта, мин |                  |                    |        |                  |                    |        |                  |                    |
|------------------------------|------------------|--------------------|--------|------------------|--------------------|--------|------------------|--------------------|
| 15                           |                  |                    | 30     |                  |                    | 60     |                  |                    |
| d                            | y/y <sub>1</sub> | состав фаз         | d      | y/y <sub>1</sub> | состав фаз         | d      | y/y <sub>1</sub> | состав фаз         |
| 2,0273                       | 100              | $\alpha\text{-Fe}$ | 2,0282 | 100              | $\alpha\text{-Fe}$ | 2,0273 | 100              | $\alpha\text{-Fe}$ |
| 1,4336                       | 18               | $\alpha\text{-Fe}$ | 1,4336 | 16               | $\alpha\text{-Fe}$ | 1,4336 | 15               | $\alpha\text{-Fe}$ |
| 1,1701                       | 30               | $\alpha\text{-Fe}$ | 1,1701 | 34               | $\alpha\text{-Fe}$ | 1,1701 | 29               | $\alpha\text{-Fe}$ |

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В., Манташян К.А. Превращение халькопирита под воздействием хлора и метана // Арм.хим. журнал. - Ереван. - 1993. - Т. 46, № 1-2 - С. 8-14.
2. А.с. 1387457 СССР, С22 В 7/04. Способ переработки металлургических шлаков / А.А. Манташян, В.А. Мартиросян, А.А. Гюльзаян, Н.С. Саркисян и др. (СССР). - № 4113572, 22-02 Заявлено 27.08.1986; Опубл. 8.12.1987. Бюл. № 41. - 4 с. Патент 1387457 РФ, действ. 2.07.1993.
3. Манташян А.А., Запросян А.В., Мартиросян В.А. Образование безводного треххлористого газа и хлора на железосодержащие отвальные шлаки // Арм.хим. журнал. - Ереван. - 1981. - № 6. - С. 351 - 356.
4. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. - М.: Металлургия, 1981. - 183 с.
5. Гуров А.Н., Орлов А.К., Пискунов И.Н. Изучение равновесия реакции взаимодействия окиси железа с хлором // Цв. металлургия. - 1971. - № 6. - С. 22-24.
6. Лукс Г.Л. Экспериментальные методы в неорганической химии. - М.: Мир, 1965. - 653 с.
7. Sehafer H.Z. Anorgan. chem. - 1949. - V. 53. - P. 56.
8. Фурман А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. - М.: Химия, 1970. - 255 с.
9. Ададуров И.Е. // Хим. пром. - 1929, № 3-4. - 203 с.

ГИУА

17.06.1997