

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ**

**Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису**

ГРИШИН ОЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

УДК: 669.181.4:669.15'26-194:621.762

ДИСЕРТАЦІЯ

**НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ
ЗАЛІЗО-ХРОМІСТИХ ГУБЧАСТИХ ЛІГАТУР ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА
СПЕЦІАЛЬНИХ МАРОК СТАЛІ ТА ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

05.16.02 – металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

**Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело**

О.М.Гришин

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор

Камкіна Людмила Володимирівна

Дніпро – 2024

АНОТАЦІЯ

Гришин О.М Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 – «Металургія чорних металів та спеціальних сплавів» - Український державний університет науки і технологій Міністерство освіти і науки України, м. Дніпро, 2024р..

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми яка полягає у фізико-хімічному обґрунтуванні, розробці технологічних рекомендацій і впровадженні у металургійне виробництво губчастих Fe – Cr лігатур, отриманих за технологією твердофазного відновлення брикетованої шихтової суміші з використанням некондиційної хромової руди та різних хромовмісних техногенних матеріалів, з метою підвищення ступеня вилучення провідних компонентів, зменшення енергетичних та матеріальних витрат та підвищення ступеня засвоєння хрому при введенні в металевий розплав у вигляді металізованої губки.

На основі аналізу фізико-хімічних властивостей, хімічного та мінералогічного складу некондиційної хромової руди та техногенних матеріалів визначена технологічна доцільність їх використання у процесах твердофазного відновлення з метою отримання губчастих лігатур.

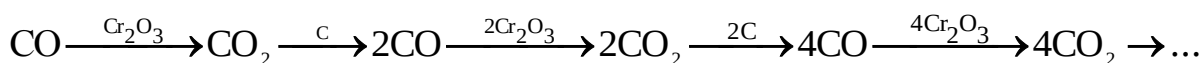
Проведено термодинамічний аналіз окислювальної газифікації вуглецю в залежності від температури та складу окислювальної фази. Визначено склад рівноважної газової фази та послідовність включення в процес окремих окислювачів. Встановлено факт невідповідності термодинамічних передумов кінетичним закономірностям процесу газифікації вуглецю CO_2 і H_2O , та надане рішення цього протиріччя. Виконано фізико-хімічне обґрунтування можливих заходів щодо інтенсифікації процесів газифікації вуглецевих матеріалів та окислювальної конверсії метану, з метою отримання газової фази з високим відновлювальним потенціалом. Вперше теоретично обґрунтований механізм

інтенсифікації процесу газифікації вуглецю шляхом введення в шихту $\text{Fe}_{\text{мет.}}$. Виконане дослідження впливу малих добавок солей лужних металів (K_2CO_3 , Na_2CO_3) на кінетику газифікації вуглецевих матеріалів в різних умовах. Експериментально підтверджено вплив добавок на адсорбційно-хімічну ланку процесу газифікації. Теоретично обґрунтований механізм інтенсифікуючої дії атомів хрому через парогазову фазу на ланку газифікації $\text{C}_{\text{ТВ.}}$, котрий може здійснюватися шляхом зміни структури та електронного стану поверхні $\text{C}_{\text{ТВ.}}$. Вперше експериментальне досліджено конверсію метану на поверхні заліза з використанням складної окисної газової фази ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$).

Теоретичне обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість твердофазного вуглецевотермічного відновлення хрому. Виконано розрахунок температури початку відновлення хрому вуглецем ($T_{\text{п.}}$) при зміні загального тиску реакційноздатних газів ($\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$). Побудовано температурну залежність рівноважного складу газової фази системи $\text{Cr} - \text{O} - \text{C}$ та визначені умови існування стабільних та метастабільних фаз. Вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 полегшується при розчиненні хрому в іншому металі, зокрема у залізі; зменшення активності Cr до 0,5 (при $P_{\Sigma} = 1$) знижує $T_{\text{п.}}$ від 1507 до 1474 К. Утворення при відновленні оксидів хрому карбідів суттєво знижує $T_{\text{п.}}$. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено послідовне відновлення заліза та хрому в процесі вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза. Температурна залежність рівноважного складу газової фази вказує на різні термодинамічні умови відновлення заліза та хрому. При температурах, що виключають появу рідких фаз, вуглецевотермічне відновлення закінчується формуванням карбідної та металевої фаз. Вперше виконано термодинамічний аналіз відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ в умовах дефіциту вуглецю. Встановлено, що процес відбувається у два етапи: на першому етапі утворюється складний карбід $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$, якій на другому етапі виступає відновником по відношенню до хроміту. Термодинамічне підтверджена можливість відновлення хроміту заліза карбідами, яке реалізується в залежності від початкових умов за різними схемами.

Виконане термодинамічне моделювання системи Cr – Fe – O – C стосовно варіанту спільного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Вперше експериментально підтверджена двостадійна модель механізму твердофазного відновлення хрому вуглецем у простих та складних системах. Незаперечним аргументом на користь переважного розвитку твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем за дволанковим механізмом є одночасне протікання реакцій відновлення і газифікації, що породжує виникнення циклів перетворень, які описуються схемою:



Збільшення тривалості перебування молекул реакційноздатних газів в шихтовій смесі має сприяти відновленню Cr_2O_3 .

Досліджено вплив $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на кінетичні параметри та механізм процесу залежно від співвідношення C/O та температури. У початковому періоді відновлення Cr_2O_3 при 1673 K введення $\text{Fe}_{\text{мет}}$ гальмувало процес, що обумовлено витратами частини CO для науглецювання заліза. Гальмуючий ефект металеві добавки зникає при досягненні ступеню відновлення близько 50 %. Ефект інтенсифікації починає проявлятися лише після втрати більшої частини $\text{C}_{\text{тв}}$ на відновлення оксиду хрому. Введення $\text{Fe}_{\text{мет}}$ також сприяло більш глибокому відновленню Cr_2O_3 , що перевищувало 27,5 %. Позитивний, але більш складний характер впливу залізо мало при відновленні оксиду хрому його карбідом. Вперше, спираючись на результати досліджень, розкрито механізм інтенсифікуючої дії заліза. В процесі відновлення Cr_2O_3 відбувається одностороння дифузія хрому і переважно вуглецю у частинки $\text{Fe}_{\text{мет}}$ та крапельки залізовуглецевого розплаву. Карбід збіднюється вуглецем, його структура розпушується, відбувається фазова перебудова $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$. Тригональний карбід Cr_7C_3 може розчиняти у собі до 60% заліза. Виникають умови для зустрічної дифузії атомів заліза та хрому з утворенням змішаного карбіду типу $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ та розчину Fe-Cr-C. Процес взаємодифузії розвивається і у разі початкової появи Cr_7C_3 при відновленні оксиду хрому вуглецем. З цим пов'язана

прискорюючи дії $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ в ході відновлення Cr_2O_3 вуглецем при 1573 К і карбідом Cr_3C_2 при 1473 К, коли без добавки процес не отримує розвитку. Встановлено, що інтенсифікація та поглиблення відновлення забезпечується і з добавкою в шихту замість $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ магнетитового концентрату.

Виконано дослідження впливу температури, виду та частки вуглецю на кінетику відновлення хрому. Так, у зразках складу $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \underline{5\text{C}}$, при $T=1573\text{K}$, повне відновлення оксиду хрому завершилося за ~ 15 хв., що обумовлене зростанням реакційної поверхні $S_{\text{тв.}}$.

Поряд із Cr_2O_3 вуглецевотермічному відновленню піддавалася хромові руда, що містить близько 51% Cr_2O_3 і $\sim 11\%$ FeO . Співвідношення С/О шихті становило 1:1, у разі утворення за рахунок хрому проміжного карбіду Cr_7C_3 максимальний рівень відновлення зразків зможе скласти близько 77 %. Повна витрата вільного вуглецю у ході $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ завершується при досягненні $\omega = 69\%$. Подальший розвиток процесу за рахунок Cr_3C_2 з утворенням Cr_7C_3 забезпечує підйом ω до $\sim 77,8\%$, Час досягнення $\omega = 60\%$ при 1573 К у присутності 1 % солей лужних металів скорочувалося в 1,3 рази та більше. У присутності 1% Na_2CO_3 добавки час відновлення Cr_2O_3 графітом до $\omega = 60\%$ при 1573 К скорочувався майже вдвічі, при 1673 К втричі.

Вперше, спираючись на уявлення про напівпровідникові властивості Cr_2O_3 , встановлений механізм впливу каталітичної добавки на ланку відновлення хрому, Прискорення процесу вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 пов'язане зі зміною структурної та електронної дефектності кристалічних фаз. Заміщення катіонів хрому (і виникнення нових вакансій V_{Cr}) іонами меншої валентності (Na^+ та K^+) має викликати зростання концентрації електронних дірок, що сприяє донорної адсорбції (CO , H_2).

Вперше теоретично обґрунтовано та підтверджено експериментально вплив злектромагнітного поля (ЕМП) на кінетику та механізм твердофазного відновлення заліза та хрому. Найбільш істотна роль належить впливу поля на кристалічну решітку та молекули хемосорбованих газів. Інтенсифікуючий ефект пов'язаний з магнітними властивостями заліза та його оксидів, а також з впливом

на процеси газової та твердофазної дифузії. Ефективний коефіцієнт міжчасткової дифузії газів (D_e) суттєво зростає. Серед можливих шляхів інтенсифікуючої дії ЕМП слід особливо виділити магнітострикцію. Спостерігається практично повний збіг впливу напруженості поля на магнітострикцію та ступінь прискорення відновлення. Ефективність високочастотного ЕМП залежить від частоти та потужності. Кристалічні фази, що мають феромагнітні властивості, при високочастотних ЕМП відіграють роль мініатюрних магнітострикційних вібраторів невеликої потужності.

Виконане термодинамічне обґрунтування комплексного відновлення хрому в простих та складних системах. Розраховані T_p за умови різного співвідношення $(P_{CO} + P_{CO_2}) : (P_{H_2} + P_{H_2O})$ та в умовах дефіциту вуглецю. За результатами розрахунку складу рівноважної газової фази в залежності від температури та співвідношення O/C, побудовані діаграми рівноваги систем Cr–Fe–C–O та Cr–Fe–H–O. Встановлено, що варіювання C/H, в межах $(C+H)=const$, впливає на фазовий склад продуктів, що пов'язано з кількістю вуглецю. Варіювати C/H у межах стехіометрії не змінювати склад продукту якщо не утворюються карбіди. Для оцінки складу газової фази використовуватися параметр n , що є співвідношенням водень-/вуглецевовмісні газів. Встановлена температурна залежність параметра n , яка свідчить про термодинамічні переваги вуглецю перед воднем у процесі комплексного відновлення хроміту заліза. Вуглець бере участь у двох взаємозалежних процесах – відновлення та карбідоутворення, водень лише у відновленні.

Вперше виконане теоретичне обґрунтування комплексного відновлення хрому за участю метану, визначено температури початку процесу, рівноважний склад газової фази в залежності від співвідношення C/H. Виконано термодинамічний аналіз відновлення оксиду хрому та хроміту заліза в умовах дефіциту вуглецю. Проведено термодинамічне порівняння відновлення $Fe(CrO_2)_2$ продуктами розпаду метану, його конверсії та «сирим» CH_4 . Встановлено, що перевагу має відновлення хроміту «сирим» метаном. Показане, що при відновленні $Fe(CrO_2)_2$ метаном утворюється активний сажистий вуглець до

початку відновлення хрому, що позитивно вплине на процес. Встановлено, що параметр n перебуває у діапазоні $\infty > n > 0$ залежно від умов: співвідношення процесів розпаду і конверсії метану, стадії процесу. Вперше теоретично показано, що відхилення від стехіометрії $((C+H_2)/O = 1$ і відношенні $H_2/C = 2$) призводить до різного ступеня завершеності процесу.

Виконане експериментальне дослідження кінетики комплексного відновлення хрому в залежності від температури, виду та кількості вуглецю. Проведено дослідження впливу каталітичних добавок на швидкість відновлення. Виконане теоретичне обґрунтування отриманих результатів та удосконалено уявлення про механізм дії каталітичних добавок. Вперше аналіз механізму виконане окремо стадії газифікації та стадії газового відновлення на підставі отриманих даних щодо адсорбції реакційно здатних газів на поверхні оксиду та вуглецю. Вперше виконане розрахунок вхідних та вихідних потоків газів при комплексному відновленні рудовуглецевого окатишу. Встановлено вплив швидкості газифікації вуглецю, розміру окатиша та глибини проникнення водню на температуру переходу комплексного відновлення в суто вуглецевотермічне. Встановлено, що вказані фактори визначають положення поверхні розділу областей комплексного та вуглецевотермічного відновлення в об'ємі окатишу.

Виконане фізико-хімічне дослідження спільного карбідотермічного відновлення хромітового та магнетитового концентратів, що дозволяє оптимізувати умови процесу. Теоретично обґрунтовано застосування для твердофазного відновлення складної шихти в якості відновника газової суміші $CH_4 + H_2O$ спільно з карбідом Cr_3C_2 .

Науково обґрунтовано та експериментально підтверджено механізм утворення спільних карбідів та залучення їх до твердофазного відновлення. Утворення карбідів може відбуватися як через пряму взаємодію атомів хрому та вуглецю, так і через проміжну сполуки – оксікарбід. При формуванні карбідної фази в умовах твердофазного відновлення визначальним фактором, є процеси дифузії катіонів металів (наприклад, Fe і Cr), аніонів кисню та вакансій в обсязі кристалічних ґрат карбіду, що формується. Вперше отримані температури

початку газифікації карбідів. Вперше теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено можливість комплексного твердофазного відновлення оксиду хрому за участю карбіду Cr_3C_2 . Визначено температура початку відновлення та розраховано рівноважний склад газової фази процесу відновлення Cr_2O_3 його карбідом. Теоретично обґрунтоване механізм відновлення хрому його вищим карбідом та дії каталітичних добавок.

Вперше проведено фізико-хімічне дослідження можливостей зневуглицювання продукту спільного відновлення оксидів хрому та заліза. Зменшення змісту вуглецю можливо за умови залучення в процес відновлення карбідів, які утворюються, а також введення в вихідну шихту оксидів заліза. Розвинуто уявлення щодо механізму участі карбіду, котрий призводить до зменшення змісту вуглецю. Використовуючи метод планування експерименту, отримане рівняння залежності вмісту вуглецю в лігатурі від часу відновлення, температури, частини водню та співвідношень O/C, Cr/Fe, Fe/Ni. Визначені умови організації твердофазного відновлення складної шихти, які забезпечують вміст вуглецю 2,0-2,5%. Запропоновано метод подальшого зневуглицювання шляхом додаткової термохімічної обробки продукту відновлення. Вперше науково обґрунтовано та експериментально підтверджено зменшення вмісту вуглецю шляхом обробки губчастої лігатури газової сумішшю $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$) при температурі 1273 -1373K і концентрації H_2O на рівню 1-2%, протягом 25-40 хв. Окисне руйнування карбідів забезпечувало отримання лігатури з 0.5% вуглецю. Показане можливість зневуглицювання за рахунок пов'язаного кисню. Технологічна схема отримання Fe – Cr губчастої лігатури з низьким вмістом вуглецю включає два етапи: на першому відбувається комплексне відновлення шихти, отримання вуглецевого металізованого продукту, який надалі використовується як відновник в процесі відновлення хромового концентрату. Губчаста лігатура далі проходить стадії дроблення та розсіву.

Ключові слова: хромово руда, концентрат, графіт, деревне вугілля, техногенна сировина, брикетування, твердофазне відновлення, губчаста лігатура,

газифікація, конверсія метану, вуглецевотермічне відновлення, магнітострикція, комплексне відновлення, карбід хрому, зневуглецювання.

ABSTRACT

Grishin O.M. Scientific rationale and technological principles of obtaining iron-chromium sponge ligatures to produce special steel grades and powder materials.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in speciality 05.16.02 - "Metallurgy of ferrous metals and special alloys" - Ukrainian State University of Science and Technology, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2024.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and technical problem, which consists in the physicochemical substantiation, development of technological recommendations and implementation of sponge Fe-Cr ligatures obtained by the technology of solid-phase reduction of briquetted charge mixture using substandard chrome ore and various chromium-containing anthropogenic waste in order to increase the degree of extraction of leading components, reduce energy and material costs and increase the degree of chromium absorption when added to the metal melt in the form of a metallised sponge.

Based on the analysis of physicochemical properties, chemical and mineralogical composition of substandard chrome ore and man-made materials, the technological feasibility of their use in solid-phase reduction processes to produce sponge ligatures is determined.

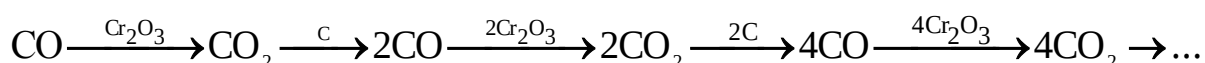
The thermodynamic analysis of oxidative carbon gasification was carried out depending on the temperature and composition of the oxidation phase. The composition of the equilibrium gas phase and the sequence of inclusion of individual oxidants in the process were determined. The fact that the thermodynamic preconditions do not correspond to the kinetic laws of the process of carbon gasification by CO_2 and H_2O is established, and a solution to this contradiction is provided. A physicochemical substantiation of possible measures to intensify the processes of gasification of carbonaceous materials and oxidative conversion of methane to obtain a gas phase with a high reducing potential was performed. For the first time, the mechanism of intensification of the carbon gasification process by introducing Fe_{Met} into the charge

was theoretically substantiated. The influence of small additions of alkali metal salts (K_2CO_3 , Na_2CO_3) on the kinetics of carbonaceous materials gasification under different conditions was studied. The influence of additives on the adsorption-chemical link of the gasification process was experimentally confirmed. The mechanism of the intensifying effect of chromium atoms through the vapour-gas phase on the gasification link of C_{solid} , which can be carried out by changing the structure and electronic state of the C_{solid} surface, is theoretically substantiated. For the first time, the conversion of methane on the surface of iron using a complex oxidising gas phase ($H_2O+CO_2+O_2$) was experimentally investigated.

The possibility of solid-phase carbon-thermal reduction of chromium is theoretically substantiated and experimentally confirmed. The temperatures of the beginning of chromium reduction by carbon (T_s) were calculated with a change in the total pressure of reactive gases ($\alpha = P_{CO} + P_{CO_2}$). The temperature dependence of the equilibrium composition of the gas phase of the Cr - O - C system was obtained and the conditions for the existence of stable and metastable phases were determined. The carbon-thermal reduction of Cr_2O_3 is facilitated by the dissolution of chromium in another metal, in iron; a decrease in Cr activity to 0.5 (at $P_\Sigma = 1$) reduces the T_s from 1507 to 1474 K. The formation of carbides during the reduction of chromium oxides significantly reduces the T_s . The sequential reduction of iron and chromium in the process of carbon-thermal reduction of ferric chromite has been theoretically substantiated and experimentally confirmed. The temperature dependence of the equilibrium composition of the gas phase indicates different thermodynamic conditions for the reduction of iron and chromium. At temperatures that exclude the appearance of liquid phases, the carbon-thermal reduction ends with the formation of carbide and metal phases. The thermodynamic analysis of the reduction of $Fe(CrO_2)_2$ under carbon deficiency conditions was performed for the first time. It was found that the process occurs in two stages: at the first stage, a complex carbide $(Cr,Fe)_3C_2$ is formed, which acts as a reducing agent for chromite at the second stage. The possibility of reduction of iron chromite by carbides, which is realised according to different schemes depending on the initial conditions, has been confirmed thermodynamically. The thermodynamic

modelling of the Cr -Fe - O - C system was carried out with respect to the variant of the joint reduction of $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

The two-stage model of the mechanism of solid-phase reduction of chromium by carbon in simple and complex systems has been experimentally confirmed for the first time. An indisputable argument in favour of the predominant development of the solid-phase reduction of Cr_2O_3 by carbon by the two-stage mechanism is the simultaneous course of reduction and gasification reactions, which gives rise to the transformation cycles described by the scheme:



Increasing the residence time of reactive gas molecules in the charge mixture should help to reduce the Cr_2O_3 .

The effect of Fe_{met} on the kinetic parameters and mechanism of the process, depending on the C/O ratio and temperature, was investigated. In the initial period of Cr_2O_3 reduction at 1673 K, the introduction of Fe_{met} inhibited the process, which is due to the consumption of part of CO for iron carburisation. The inhibitory effect of the metal additive disappears when the reduction rate reaches about 50 %. The intensification effect begins to appear only after the loss of most of the CO for the reduction of chromium oxide. The introduction of Fe_{met} also contributed to a deeper recovery of Cr_2O_3 , which exceeded 27.5 %. Iron had a positive but more complex effect on the reduction of chromium oxide by its carbide. For the first time, based on the research results, the mechanism of iron's intensifying effect was revealed. In the process of Cr_2O_3 reduction, one-sided diffusion of chromium and mainly carbon into Fe_{met} particles and droplets of iron-carbon melt occurs. The carbide is depleted in carbon, its structure is loosened, and the phase change $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ occurs. Trigonal Cr_7C_3 carbide can dissolve up to 60% of iron. Conditions arise for the counter-diffusion of iron and chromium atoms to form a mixed carbide of the $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ type and a Fe-Cr-C solution. The process of interdiffusion also develops in the case of the initial appearance of Cr_7C_3 during the reduction of chromium oxide by carbon. This is due to the accelerating effect of Fe_{met} during the reduction of Cr_2O_3 by carbon at 1573 K and Cr_3C_2

carbide at 1473 K, when the process does not develop without the additive. It was found that the intensification and deepening of the reduction is also provided with the addition of magnetite concentrate to the charge instead of Fe_{met} .

The influence of temperature, type, and proportion of carbon on the kinetics of chromium reduction was studied. Thus, in the samples of $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{C}$ composition, at $T = 1573 \text{ K}$, the complete reduction of chromium oxide was completed in $\sim 15 \text{ min}$, which is due to the growth of the reaction surface of C_{solid} .

Along with Cr_2O_3 , chromium ore containing about 51% Cr_2O_3 and $\sim 11\%$ FeO was subjected to carbon-thermal reduction. The C/O ratio of the charge was 1:1, and in case of formation of intermediate carbide Cr_7C_3 by chromium, the maximum recovery of the samples could be about 77%. The full consumption of free carbon in the $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ process is completed when $\omega = 69 \%$. Further development of the process by Cr_3C_2 with the formation of Cr_7C_3 provides an increase in ω to $\sim 77.8 \%$, the degree of Cr_2O_3 recovery in the experiments did not reach 100 %. The time to reach $\omega = 60 \%$ at 1573 K in the presence of 1 % alkali metal salts was reduced by 1.3 times or more. In the presence of 1 % Na_2CO_3 , the reduction time of Cr_2O_3 by graphite to $\omega = 60 \%$ at 1573 K was almost in two times less, and at 1673 K in three times.

For the first time, based on the understanding of the semiconductor properties of Cr_2O_3 , the mechanism of the catalytic additive influence on the chromium reduction step was established. The acceleration of the carbon-thermal reduction of Cr_2O_3 is associated with changes in the structural and electronic defectiveness of the crystalline phases. The replacement of chromium cations (and the emergence of new V_{Cr} vacancies) with ions of lower valence (Na^+ and K^+) should cause an increase in the concentration of electron holes, which promotes donor adsorption (CO , H_2).

For the first time, the influence of an electromagnetic field (EMF) on the kinetics and mechanism of solid-phase reduction of iron and chromium has been theoretically substantiated and experimentally confirmed. The most significant role is played by the field effect on the crystal lattice and molecules of chemisorbed gases. The intensifying effect is associated with the magnetic properties of iron and its oxides, as well as with the impact on gas and solid-phase diffusion processes. The effective inter-particle

diffusion coefficient of gases (D_e) increased significantly. Among the possible ways of the intensifying effect of EMFs, magnetostriction should be particularly highlighted. There is an almost complete coincidence of the effect of field strength on magnetostriction and the degree of recovery acceleration. The effectiveness of high-frequency EMF depends on frequency and power. Crystalline phases with ferromagnetic properties under high-frequency EMFs play the role of miniature magnetostrictive vibrators of low power.

The thermodynamic substantiation of the complex chromium reduction in simple and complex systems was performed. The T_s was calculated for different ratios $(P_{CO} + P_{CO_2}) : (P_{H_2} + P_{H_2O})$ and under conditions of carbon deficiency. Based on the results of the composition of the equilibrium gas phase as a function of temperature and O/C ratio, equilibrium diagrams of the Cr-Fe-C-O and Cr-Fe-H-O systems were developed. It was found that the variation of C/H within the range of $(C+H) = \text{const}$ affects the phase composition of the products, which is related to the amount of carbon. Varying the C/H within the stoichiometry does not change the composition of the product unless carbides are formed. The parameter n , which is the ratio of hydrogen/carbon-containing gases, is used to estimate the composition of the gas phase. The temperature dependence of the parameter n was established, which indicates the thermodynamic advantages of carbon over hydrogen in the process of complex reduction of iron chromite. Carbon participates in two interdependent processes - reduction and carbide formation, hydrogen only in reduction.

For the first time, a theoretical substantiation of the complex reduction of chromium with the participation of methane was performed, the temperature of the process starts, and the equilibrium composition of the gas phase were determined depending on the C/H ratio. A thermodynamic analysis of the reduction of chromium oxide and ferric chromite under carbon deficiency conditions was performed. A thermodynamic comparison of the reduction of $Fe(CrO_2)_2$ by methane decomposition products, its conversion, and "raw" CH_4 was carried out. It was found that the reduction of chromite by "raw" CH_4 is preferable. It is shown that the reduction of $Fe(CrO_2)_2$

with methane produces active black carbon before the start of chromium reduction, which has a positive effect on the process. It is established that the parameter n is in the range $\infty > n > 0$ depending on the conditions: the ratio of methane decomposition and conversion processes, the process stage. For the first time, it was shown theoretically that deviations from the stoichiometry ($(C+H_2)/O = 1$ and $H_2/C = 2$) lead to different degrees of process completion.

An experimental study of the kinetics of complex chromium reduction as a function of temperature, type and amount of carbon was performed. The influence of catalytic additives on the reduction rate was studied. Theoretical substantiation of the obtained results was performed and the understanding of the mechanism of action of catalytic additives was improved. For the first time, the mechanism was analysed separately for the gasification stage and the gas reduction stage based on the data obtained on the adsorption of reactive gases on the surface of oxide and carbon. For the first time, the calculation of the input and output gas flows during the complex reduction of ore-carbon pellets was performed. The influence of the carbon gasification rate, pellet size, and hydrogen penetration depth on the transition temperature of the complex reduction to a purely carbon-thermal one was determined. It was found that these factors determine the position of the interface between the complex and carbon-thermal reduction regions in the pellet volume.

A physicochemical study of the joint carbide-thermal reduction of chromite and magnesite concentrates has been carried out, which allows optimising the process conditions. The use of a gas mixture of $CH_4 + H_2O$ together with Cr_3C_2 carbide as a reducing agent for the solid-phase reduction of a complex charge is theoretically substantiated.

The mechanism of formation of joint carbides and their involvement in solid-phase reduction has been scientifically substantiated and experimentally confirmed. The formation of carbides can occur both through the direct interaction of chromium and carbon atoms and through an intermediate compound, oxycarbide. In the formation of the carbide phase under solid-phase reduction conditions, the processes of diffusion of metal cations (e.g. Fe and Cr), oxygen anions and vacancies in the volume of the crystal

lattice of the formed carbide are the determining factor. For the first time, the temperatures of the onset of carbide gasification were obtained. For the first time, the possibility of complex solid-phase reduction of chromium oxide with the participation of Cr_3C_2 carbide was theoretically substantiated and experimentally confirmed. The temperature of the beginning of the reduction was determined and the equilibrium composition of the gas phase of the process of reduction of Cr_2O_3 by its carbide was calculated. The mechanism of chromium reduction by its higher carbide and the effect of catalytic additives are theoretically substantiated.

For the first time, a physicochemical study of the decarburisation capabilities of the product of the joint reduction of chromium and iron oxides was carried out. Reduction of carbon content is possible provided that the formed carbides are involved in the reduction process and iron oxides are introduced into the initial charge. An idea of the mechanism of carbide participation, which leads to a decrease in carbon content, has been developed. Using the method of experiment planning, the equation for the dependence of the carbon content in the ligature on the reduction time, temperature, hydrogen fraction, and O/C, Cr/Fe, and Fe/Ni ratios was obtained. The conditions for the organisation of solid-phase reduction of a complex charge, which provide a carbon content of 2.0-2.5%, are determined. A method of further decarburisation by additional thermochemical treatment of the reduction product is proposed. The reduction of carbon content by treating the sponge ligature with a gas mixture of H_2 - H_2O at a temperature of 1273-1373 K and a H_2O concentration of 1-2% for 25-40 min is substantiated and experimentally confirmed. The oxidative destruction of carbides provided a ligature with 0.5% carbon.

The possibility of decarburisation using bound oxygen is shown. The technological scheme to produce Fe-Cr sponge ligature with a low carbon content includes two stages: the first stage involves the complex reduction of the charge, obtaining a carbon metallised product, which is further used as a reducing agent in the process of chrome concentrate recovery. The sponge ligature is then crushed and screened.

Keywords: chromium ore, concentrate, graphite, charcoal, man-made raw materials, briquetting, solid-phase reduction, sponge ligature, gasification, methane conversion, carbon-thermal reduction, magnetostriction, complex reduction, chromium carbide, decarburisation.

Основні публікації за темою дисертації

Монографії

1. **Гришин О.М.** Фізико-хімічні основи отримання Fe-Cr губчастих лігатур: Монографія, Дніпро: Журфонд, 2022. 416с.

Статті у виданнях, що включені до міжнародних науково-метричних баз

2. Фізико-хімічні передумови зневуглецювання продуктів вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 / **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Петренко В.О., Киричок В.С. *Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті*. 2022. № 25. С. 3-16. Категорія Б. Index Copernicus, OUCI, Ulrichsweb, Crossref, Coogole Scholar, WorldCat, Ukrainika, Національна бібліотека ім. В.І.Вернадського. ISSN 1991-7848. Видання включено до НМБ Index Copernicus Internationfl. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2022.01.01>

3. **Гришин О.М.**, Петренко В.О., Соколова Л.О. Фізико-хімічні закономірності комплексного відновлення хроміту заліза. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. № 1(140). С. 19-28. ISSN 0321-4095 SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, J-Gate, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory. Категорія А. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-19-28>

4. **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Щеглова И.С. Термодинамічний моделювання вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза. *Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті*. 2019. №22. С.40-51. Видання включено до НМБ Index Copernicus Internationfl. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2019.01.05>

5. **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Великонская Н.М., Зыкин Е.С. Термодинамічні закономірності відновлення хрому сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ та

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. *Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті*. 2020. №23. С.20-27. Видання включено до НМБ Index Copernicus Internationalfl. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2020.01.03>

6. Quality estimation for the iron ore sinter obtained via blend preparation /Bochka V., Sova A., Kieush L., **Hryshyn O.**, Dvoiehlazova, A. *Key Engineering Materials*. 2020. V. 844. pp. 114-123. ISSN: 1662-9795 (SCOPUS). [Hryshyn, Oleksandr - Author details - Scopus Preview](#)

7. Simonov V.K., **Grishin A.M.** Solid-phase reduction of Cr_2O_3 under chemical catalytic conditions. *Russian metallurgy (Metally). Theory of metallurgical Processes*. 2016. Vol. 6. pp. 517-521. (SCOPUS). [Grishin, A. M. - Author details - Scopus Preview](#)

8. Simonov V.K., **Grishin A.M.** Metallization of a magnetite concentrate by gas reduction in the fluidized state using a chemical catalytic action. *Metally. Theory of metallurgical Processes*. 2015. Vol. 6. pp. 446-449. (SCOPUS). [Grishin, A. M. - Author details - Scopus Preview](#)

9. Simonov V.K., **Grishin A.M.** Kinetics and mechanism of the gas carbothermic reduction of Cr_2O_3 in the absence of melts. *Metally. Theory of metallurgical Processes*. 2014. Vol.12. C. 995-999. (SCOPUS). [Grishin, A. M. - Author details - Scopus Preview](#)

10. Simonov V.K., **Grishin A.M.** Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr_2O_3 with carbon. Part 2. *Metally. Theory of metallurgical Processes*. 2013. Vol. 6. pp. 430-434. (SCOPUS). [Grishin, A. M. - Author details - Scopus Preview](#)

11. Simonov V.K., **Grishin A.M.** Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr_2O_3 with carbon. Part 1. *Metally. Theory of metallurgical Processes*. 2013. Vol. 6. pp. 425-429. (SCOPUS). [Grishin, A. M. - Author details - Scopus Preview](#)

12. Симонов В.К., Гришин А.М. Исследование адсорбционно-химических взаимодействий при восстановлении Cr_2O_3 и влияния химико-каталитических воздействия. *Теорія і практика металургії*. 2007. №4. С. 9-13.
13. Симонов В.К., Гришин А.М., Власенко В.Н. Кинетические характеристики и механизм газификации твердого углерода его диоксидом и водяным паром. *Новини науки Придніпров'я. Науково-практичний журнал*. 2010. С.129-131.
14. Симонов В.К., Гришин А.М., Власенко В.Н. Влияние температурно-газовых условий спекания на развитие процессов металлизации в агломерируемом слое. *Новини науки Придніпров'я. Науково-практичний журнал*. 2010. С. 167-171.
15. Симонов В.К., Гришин А.М., Власенко В.Н. Исследование кинетики и механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 с применением интенсифицирующего воздействия. *Теорія і практика металургії*. 2011. №3-4. С.114-118. [Гришин: Исследование кинетики... - Google Академія](#)
16. Симонов В.К., Гришин А.М. Влияние низкочастотных электромагнитных воздействий на кинетику восстановления оксидов железа и развитие диффузионных процессов. *Електрометаллургия*. 2012. №7. С.11-16. [Переглянути статтю \(google.com\)](#)
17. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамический анализ и особенности механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Ч.1. *Електрометаллургия*. 2012. №9. С.21-26.
18. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамический анализ и особенности механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Ч.2. *Електрометаллургия*. 2012. №10. С.13-18.
19. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. Кинетика и механизм окислительной газификации углерода с участием H_2O и CO_2 *Теорія і практика металургії*. 2013. №3-4. С. 68-71.
20. Симонов В.К., Гришин А.М., Руденко Л.Н. Интенсификация восстановления оксидов железа применением высокочастотных электромагнитных воздействий. Ч.1. *Електрометаллургия*. 2013. №5. С.41-47.

21. **Гришин А.М.,** Симонов В.К. Влияние состава газовой фазы на развитие комплексного восстановления Cr_2O_3 . *Теорія і практика металургії*. 2013. №5,6. С. 23-26.

22. **Гришин А.М.,** Симонов В.К. Термодинамика и некоторые особенности кинетики комплексного восстановления Cr_2O_3 в отсутствие расплавов. *Теорія і практика металургії*. 2015. №3-6. С.31-39. Режим доступа: [UDK \(nmetau.edu.ua\)](http://UDK (nmetau.edu.ua))

23. **Гришин А.М.,** Щеглова И.С. О механизме восстановления Cr_2O_3 высшим карбидом хрома и при действии каталитических добавок. *Теорія і практика металургії*. 2017. №3-4. С.27-30. Режим доступа: [UDK \(nmetau.edu.ua\)](http://UDK (nmetau.edu.ua))

24. **Гришин А.М.** Термодинамика и некоторые особенности кинетики восстановления хрома в сложных системах с участием карбидов. *Теорія і практика металургії*. 2017. №3-4. С. 31-35. Режим доступа: [UDK \(nmetau.edu.ua\)](http://UDK (nmetau.edu.ua))

25. Thermodynamic regularities of obtaining spongy ligatures with low carbon content / **Grishin A.M.,** Ivashchenko V.P., Nadtochij A.A., Shcheglova I.S. *Теорія і практика металургії*. 2018. №3-4. С.10-15. [ktmp_15903.pdf \(nmetau.edu.ua\)](http://ktmp_15903.pdf (nmetau.edu.ua))

26. **Гришин А.М.,** Надточий А.А., Петренко В.А. Физико -химический анализ комплексного восстановления Cr_2FeO_4 с участием метана. *Металлы и литье Украины*. 2019. №1-2. С. 11-19. Режим доступа: [Фізико-хімічний аналіз комплексного відновлення \$\text{Cr}_2\text{FeO}_4\$ за участю метану | Метал та лиття України \(metalsandcasting.com\)](http://Фізико-хімічний аналіз комплексного відновлення Cr2FeO4 за участю метану | Метал та лиття України (metalsandcasting.com))

27. **Гришин О.М.,** Надточій А.А. Вплив добавок заліза на кінетику відновлення оксиду хрому вуглецем і карбідами. *Вчені записки таврійського національного університету імені В.І. Вернадського Серія: Технічні науки*. 2019. Том 30 (69). № 6. Ч. 2. С.24-29. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/05>

28. **Гришин О.М.,** Надточій А.А., Великонська Н.М. Аналіз можливостей інтенсифікації твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем. *Теорія і практика металургії*. 2019. №6. С. 5-11. Режим доступа: [ktmp_2476.pdf \(nmetau.edu.ua\)](http://ktmp_2476.pdf (nmetau.edu.ua))

29. **Гришин О.М.,** Надточій А.А., Петренко В.О., Корохова А.В. Термодинамічне дослідження одержання губчастих лігатур при спільному

відновленні хромітового і магнетитового концентратів. *Теорія і практика металургії*. 2021. №4. С. 48-55. Режим доступу: [UDK \(ust.edu.ua\)](http://ust.edu.ua)

30. **Гришин О.М.**, Надточій А.А. Швидкість газових потоків при комплексному відновленні рудних матеріалів. *Теорія і практика металургії*. 2022. №6. С.12-18. Режим доступу: [Швидкість газових потоків при комплексному відновленні рудних матеріалів \(ust.edu.ua\)](http://ust.edu.ua)

Статті у закордонних виданнях

31. **Гришин А.М.**, Симонов В.К. Физико-химические особенности углестермического и комплексного восстановления Cr_2O_3 в отсутствие жидких фаз. Материалы международной научно-практической конференции «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья». Казахстан, 25-26 июня 2015г., С.517-523. [Международная научно-практическая конференция «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» – Карағанды индустриялық университети \(tttu.edu.kz\)](http://tttu.edu.kz)

32. Связь природы оксида с механизмом восстановления и интенсификации процесса извлечения металла / Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Мянновская Я.В., **Гришин А.М.**, Анкудинов Р.В. XIV International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education». June 4-7 2018, Varna, Bulgaria. Vol. 2. С. 91-97. Режим доступу: [t2-2018-sbornik-bolgariya-korr_foto_s.9.pdf \(nmetau.edu.ua\)](http://nmetau.edu.ua)

33. **Гришин А.М.**, Петренко В.О. Термодинамічний аналіз відновлення оксиду хрому його вищим карбідом. International scientific and practical conference «Science, engineering and technology: global trends, problems and solutions»: Conference proceedings, September 25-26, 2020. Prague: Izdevnieciba «Baltija Publishing», 2020. С.146-151. <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-79-2-1.36>

34. **Hryshyn O.M.**, Petrenko V.O. On the mechanism of oxides reduction by carbides and catalytic additives activity. International scientific conference «New development areas of digitalization at the beginning of the third millennium», December 10-11, 2021, Riga: the Republic of Latvia. Section 3. METALLURGY. P.40-44. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-172-5-11>

**Матеріали, які опубліковані у збірниках наукових праць
та матеріалах конференцій**

35. Особенности механизма взаимодействия оксидов железа и марганца с углеродом при получении ферросплавов / Камкина Л.В., **Гришин А.М.** и др. IX Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» 31 мая-7 июня 2013г., Варна, Болгария, С. 77-81.

36. **Grishin A.M.**, Simonov V.K., Shcheglova I.S. Physical and chemical background of solid-phase obtaining of Fe-Cr ligature by gas-carbothermic reduction. Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. Vol.2. May 31-June 4, 2015, Kiev, Ukraine, P. 429-435.

Режим доступу: 1448470410Volume 2.pdf (euroalliages.com)

37. **Гришин А.М.**, Симонов В.К. Термодинамические предпосылки окислительного обезуглероживания карбидов хрома в твердых фазах. XIV Всеукраїнська н.-п. конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», 19 квітня 2016 р. Київ: НТУ КПП. С.281-286.

38. **Гришин А.М.**, Щеглова И.С. Термодинамический анализ газовой-углетермического восстановления Cr_2O_3 в твердых фазах с участием метана Наукові праці всеукраїнської н.-т. конференції «Актуальні проблеми розвитку металургійної освіти і науки», 4-5 квітня 2017 р, Дніпро, Україна, С. 250-255. Режим доступу: 2017.pdf.

39. **Гришин А.М.** О роли карбидной фазы в процессе углеродотермического восстановления хрома в сложных системах. Наукові праці всеукраїнської н.-т. конференції «Актуальні проблеми розвитку металургійної освіти і науки», 4-5 квітня 2017 р, Дніпро, Україна, С.263-270. Режим доступу: 2017.pdf.

40. **Гришин А.М.**, Горделюк А.М. Влияние состава газовой фазы на развитие комплексного восстановления Cr_2O_3 . Наукові праці всеукраїнської н.-т.

конференції «Актуальні проблеми розвитку металургійної освіти і науки», 4-5 квітня 2017 р, Дніпро, Україна, С. 256-262. Режим доступу: 2017.pdf

41. В. В. Бочка, А. В. Двоглазова, А. В. Сова, **А.М. Гришин**. Обоснование и выбор параметров технологии получения комплексного флюса. XV Всеукраїнська н.-п. конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», 11 квітня 2017 р, Київ: НТУ КПП. С.268-279. Бочка (kpi.ua)

42. **Гришин О.М.**, Петренко В.О. Термодинамічний аналіз відновлення оксиду хрому його вищим карбідом. International scientific and practical conference «Science, engineering and technology: global trends, problems and solutions» : Conference proceedings, September 25-26, 2020. Prague: Izdevnieciba «Baltija Publishing», 2020. P. 146-151. ISBN 978-9934-588-79-2 <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-79-2-1.36>

43. **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Петренко В.О., Киричок В.С. Фізико-хімічні основи отримання низьковуглецевих губчатих лігатур. Міжнародна науково-технічна конференція, Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні – ITMM'2022: XX111, Дніпро, Україна, 2022, С. 20-24. DOI: <https://doi.org/10.34185/1991-7848.itmm.2022.01.004>

44. **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Киричок В.С. Швидкість газових потоків при комплексному відновленні рудних матеріалів. Матеріали XVII Міжнародна конференція «Стратегія якості в промисловості і освіті», 05-08 червня 2023 р., Варна, Болгарія. С. 68-73.

Режим доступу: --varna-2023-full-site.pdf (nmetau.edu.ua)

45. **Гришин А.М.**, Симонов В.К. Применение интенсифицирующих воздействий с целью низкотемпературной металлизации магнетитового концентрата. Материалы 10-ой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 25-27 ноября 2013г. Старый Оскол. С. 173-175.

46. Симонов В.К., **Гришин А.М.**, Кравец А.И. Разработка рационального способа металлизации железорудного сырья бурым углем. Доклад на Всеукраинской межвузовской научно-технической конференции «Современные технологии в промышленном производстве», Сумы, Украина, 2010. С. 168-169.

47. **Гришин А.М.**, Власенко В.Н. Роль $Fe_{мет.}$ в процессе твердофазного восстановления оксидной фазы. Міжнародна науково-практична конференція "Металургія 2013", Запоріжжя, Україна. С.257-258. [Роль Fe мет в процессе твердофазного восстановления оксидной фазы.pdf \(kpi.kharkov.ua\)](http://kpi.kharkov.ua)

48. **Гришин А.М.**, Щеглова И.С. Термодинамический анализ газовой-углетермического восстановления Cr_2O_3 в твердых фазах с участием метана. Міжнародна науково-практична конференція "Металургія 2016", Запоріжжя, Україна. С. 334-335. [Термодинамический анализ газовой-углетермического восстановления \$Cr_2O_3\$ в твердых фазах с участием метана.pdf \(kpi.kharkov.ua\)](http://kpi.kharkov.ua)

49. **Гришин А.М.** Термодинамические предпосылки окислительного обезуглероживания карбидов хрома в твердых фазах. Міжнародна науково-практична конференція "Металургія 2016", Запоріжжя, Україна. С. 332-333. [Термодинамические предпосылки окислительного обезуглероживания карбидов хрома в твердых фазах.pdf \(kpi.kharkov.ua\)](http://kpi.kharkov.ua)

50. **Гришин А.М.** Термодинамические закономерности образования Fe-Cr карбидов при твердофазном восстановлении хрома. Міжнародна науково-практична конференція "Металургія 2017", Запоріжжя, Україна. С. 317-318. Режим доступу: [ЛИТВО. МЕТАЛУРГІЯ. 2017 \(nmetau.edu.ua\)](http://nmetau.edu.ua)

51. **Гришин А.М.** Термодинамические закономерности углеродотермического восстановления хромита железа / Міжнародна науково-практична конференція "Литво. Металургія. 2018", Запоріжжя, Україна. С. 263-264. [ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГУБЧАТЫХ ЛИГАТУР.pdf \(kpi.kharkov.ua\)](http://kpi.kharkov.ua)

52. **Гришин А.М.**, Надточий А.А., Щеглова И.С. Моделювання взаємодій компонентів системи Fe-Cr-O-C для визначення показників відновлення при одержанні лігатур. Матеріали науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні. ITMM 2019». 26-28 березня 2019г., Дніпро. С.49. Режим доступу: nmetau.edu.ua/file/2019_ITMM.pdf

53. **Гришин А.М.**, Надточий А.А. Физико-химическое моделирование комплексного восстановления Cr_2FeO_4 с участием метана. Матеріали науково-

технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні. ITMM 2019». 26-28 березня 2019г., Дніпро. С.50. Режим доступу: nmetau.edu.ua/file/2019_ITMM.pdf

54. Відновлення оксиду хрому з використанням сумішей $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ і $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ / **Гришин А.М.**, Щеглова І.С., Надточій А.А., Зикін Є.С. Всеукраїнська науково-технічна конференція «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» присвячена 80-річчю Інституту чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України. 9-10 жовтня 2019 р. С.238. Режим доступу: [sc_and_met_2019.pdf \(isi.gov.ua\)](http://sc_and_met_2019.pdf(isi.gov.ua))

55. **Гришин А.М.**, Надточій А.А., Великонская Н.М. Моделирование взаимодействий компонентов при восстановлении хрома смесями $\text{CH}_4\text{+H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4\text{+CO}_2$. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції інформаційні технології в металургії та машинобудуванні. 17-19 березня 2020. Дніпро. С. 129-133. View of Моделирование взаимодействий компонентов при восстановлении хрома смесями $\text{CH}_4\text{+H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4\text{+CO}_2$ (nmetau.edu.ua)

56. **Гришин А.М.**, Хруцька Ю.Д. Моделювання взаємодій компонентів системи Fe-Cr-O-C для визначення показників відновлення при одержанні лігатур. Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції «ЛИТВО. Металургія. 2021», 18-20 травня 2021. Запоріжжя, Україна. С. 284-287. Режим доступу: [lite_metallurgiya_2021.pdf \(nmetau.edu.ua\)](http://lite_metallurgiya_2021.pdf(nmetau.edu.ua))

57. **Гришин А.М.**, Петренко В.А. Термодинамічне моделювання газифікації вуглецю і карбідів. Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції «ЛИТВО. Металургія. 2021», 18-20 травня 2021. Запоріжжя, Україна. С. 280-283. Режим доступу: [lite_metallurgiya_2021.pdf \(nmetau.edu.ua\)](http://lite_metallurgiya_2021.pdf(nmetau.edu.ua))

58. **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Петренко В.О. Про механізм відновлення Cr_2O_3 вищим карбідом та каталітичних добавок Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції (04-06 жовтня 2022 р., м.Харків-м. Київ): Під. заг.ред. д.т.н. Пономаренко О.І. Харків, НТУ “ХПІ”. С. 196-198. Режим доступа: kpi.kharkov.ua

59. **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Петренко В.О. Уявлення про механізм газифікації вуглецю. Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції (04-06 жовтня 2022 р., м.Харків-м. Київ): Під. заг.ред. д.т.н. Пономаренко О.І. Харків, НТУ “ХПІ”. С. 198-200. kpi.kharkov.ua
60. **Гришин О.М.**, Надточій А.А. Петренко В.О. Формування карбідної фази при комплексному відновленні хрому у складних системах. Всеукраїнська науково-технічна конференція «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» 22-24 листопада 2022. Дніпро. С. 10. Режим доступу: [HM_2022.pdf \(isi.gov.ua\)](http://HM_2022.pdf(isi.gov.ua))
61. **Гришин О.М.**, Надточій А.А., Петренко В.О. Кінетичні закономірності газокисневої конверсії метану. Литво. Металургія. 2023: Матеріали XIX Міжнародної науково-практичної конференції (10-12 жовтня 2023 р., м. Харків-м. Київ) / Під заг. ред. д.т.н., проф. Пономаренко О.І. Харків, НТУ «ХПІ». С.322-324. DOI: <https://doi.org/10.15407/foundry-metallurgy-2023>
62. **Hryshyn O.M.**, Petrenko V.O. Physico-chemical characteristics of carbidothermal recovery of chromite and magnetite concentrates. International scientific conference “MININGMETALTECH 2023 – The mining and metals sector: integration of business, technology and education” : conference proceedings (November 29-30, 2023. Riga, the Republic of Latvia). Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2023. Vol. 1. P.26-29.
DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-361-3-6>
63. **Grishin O.**, Mamuzić I. Joint recovery chrome and magnetic concentrates. 16th International Symposium of Croatian Metallurgical Society «Materials and Metallurgy», ZAGREB, CROATIA, April 20-21, 2023. P.489. Режим доступу: [434355 \(srce.hr\)](http://434355(srce.hr))
64. **Gryshyn O.**, Guba R. Thermodynamic regulations of gas-oxygen conversion of methane. 17th International Symposium of Croatian Metallurgical Society Materials and Metallurgy, SHMD ‘2024, ZAGREB, CROATIA, April 18 – 19, 2024. P.313. Режим доступу: [451123 \(srce.hr\)](http://451123(srce.hr))

ЗМІСТ

ВСТУП	32
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ МІНЕРАЛЬНОГО ТА ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ ТА ЗАЛУЧЕННЯ ЇХ В ІСНУЮЧІ ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ ГУБЧАСТИХ ЗАЛІЗО-ХРОМІСТИХ ЛІГАТУР	47
1.1. Загальна характеристика хромових руд та концентрату, їх фізико-хімічні, технологічні властивості та мінералогічний склад	47
1.1.1 Характеристика хромових руд Середнього Побужжя та продуктів їх збагачення	55
1.2 Загальна характеристика та обсяги світового виробництва ферохрому	57
1.3 Загальна характеристика способів отримання, фізико-хімічні властивості та застосування губчастих та порошкових лігатур	64
1.3.1 Фізико-хімічні особливості існуючих технологій отримання губчастих лігатур	65
1.3.2 Фізико-хімічні властивості та напрямки застосування губчастих лігатур	72
1.3.3 Використання лігатур при виплавці спеціальних марок сталі	77
1.3.4 Технології отримання та застосування порошкових матеріалів	80
1.3.5 Порівняльний аналіз використання губчастих матеріалів та традиційних феросплавів у металургійному виробництві.	85
1.4 Аналіз утворення та використання техногенних відходів хромової промисловості та їх використання при виробництві губчастих матеріалів	87
1.4.1 Джерела утворення техногенних відходів, їх хімічний та мінералогічний склад	87
1.4.2 Фізико-хімічні основи використання бідних хромових руд та техногенних матеріалів	91
1.5 Технології збагачення бідних хромових руд та техногенних матеріалів	95
1.6 Окомкування дрібних хромових руд та продуктів збагачення техногенних матеріалів	101
1.6.1 Фізико-хімічні та технологічні особливості процесу агломерації дрібних хромовмісних матеріалів	102
1.6.2 Технологія виробництва хромовмісних окатишів	105
1.6.3 Технологія брикетування мінеральних та техногенних матеріалів	108
1.7 Аналітичний огляд існуючих уявлень о фізико-хімічних особливостях твердофазного відновлення хрому	115
ВИСНОВКИ	121

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	123
РОЗДІЛ 2 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ ТА КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ З МЕТОЮ ФОРМУВАННЯ ГАЗОВОЇ ФАЗИ В ПРОЦЕСАХ ТВЕРДОФАЗНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ	144
2.1 Використання відновлювальних газів в технології твердофазного відновлення простих та складних оксидів	144
2.2 Аналіз термодинамічних закономірностей окислювальної газифікації вуглецевих матеріалів	145
2.2.1 Термодинамічний аналіз системи C-H-O.	146
2.2.2 Термодинамічне дослідження процесу газифікації вуглецю водяною парою та діоксидом вуглецю	148
2.2.3 Термодинамічне дослідження процесу газифікації вуглецю комплексним окиснювачем	150
2.2.4 Термодинамічні особливості окислювальної газифікації карбідів заліза та хрому	156
2.2.5 Термодинамічне моделювання процесу газифікації вуглецю та карбідів	158
2.3 Дослідження кінетичних закономірностей процесу газифікації вуглецевих матеріалів.	162
2.3.1 Розрахунок швидкості газифікації вуглецю як ланки відновлення рудовуглецевого окатишу	167
2.3.2 Експериментальні дослідження кінетики газифікації вуглецевих матеріалів за різних умов	169
2.4 Теоретичний аналіз та експериментальні дослідження інтенсифікації процесу газифікації вуглецевих матеріалів	174
2.4.1 Вплив металевого заліза на швидкість процесу газифікації вуглецевих матеріалів	174
2.4.2 Хіміко-каталітичний вплив на адсорбційно-хімічну ланку процесу окисної газифікації вуглецю.	176
2.4.3 Теоретична модель механізму газифікації вуглецю	179
2.5 Метан у металургійному виробництві: джерела утворення, участь у процесах відновлення оксидів	181
2.6 Конверсія метану як ланка процесу твердофазного відновлення оксидів.	184
2.6.1 Термодинамічні закономірності парової конверсії метану	184
2.6.2 Термодинамічні закономірності вуглекислотної конверсії метану	187
2.6.3 Термодинамічні закономірності парціального окислення метану.	188
2.6.4 Оптимізіція процесу конверсії метану шляхом автотермічного риформінгу	190
2.6.5 Нові напрямки у технології отримання синтез-газу	191

2.6.6	Термодинамічні закономірності конверсії метану за участю комплексного окислювача	192
2.7	Фізико-хімічні закономірності конверсії природного газу (метану) на свіжевідновленому залізі.	197
2.7.1	Термодинамічні закономірності формування газової фази у системи «метан – окислювач»	198
2.7.2	Експериментальні дослідження процесу конверсії природного газу на свіжевідновленому залізі	210
2.7.3	Теоретичні та експериментальні дослідження процесів конверсії природного газу за участю H_2O , CO_2 та O_2 .	214
2.7.4	Експериментальні дослідження конверсії природного газу за участю кисню	220
2.7.5	Термодинамічний моделювання конверсії метану на поверхні свіжевідновленого заліза	225
2.8	Утворення сажистого вуглецю при розпаді CH_4 та CO в процесі твердофазного відновлення оксидів	227
2.9	Розрахунок рівноважного складу газової фази процесу конверсії метану	230
2.10	Розрахунок відновно-окислювального та вуглецевого потенціалів газової фази конверсії метану	232
2.11	Рівноважність суміщеної системи «конверсія-відновлення»	233
	ВИСНОВКИ	236
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	238
	РОЗДІЛ 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ВУГЛЕЦЕВОТЕРМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМУ В ПРОСТИХ ТА СКЛАДНИХ СИСТЕМАХ І ХІМІКО-КАТАЛІТИЧНА ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ	246
3.1	Термодинамічні закономірності відновлення хрому вуглецем у простих та складних системах	246
3.2	Теоретичне та експериментальне обґрунтування механізму твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем.	249
3.2.1	Фізико-хімічні особливості впливу $Fe_{мет.}$ на вуглецевотермічне відновлення хрому	251
3.3	Термодинамічний аналіз вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3	261
3.4	Термодинамічний аналіз вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза $Fe(CrO_2)_2$	265
3.5	Фазові та структурні перетворення при вуглецевотермічному відновлення хрому у простих та складних системах	280
3.5.1	Рентгеноструктурний аналіз вихідної хромової руди	280
3.5.2	Дослідження мікроструктури металізованого продукту вуглецевотермічного відновлення хромової руди	281
3.6	Експериментальне визначення теплових ефектів реакцій і фазових переходів при нагріванні вихідної шихти	287
3.7	Кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення хрому у	291

простих та складних системах	
3.7.1 Експериментальні дослідження впливу $Fe_{мет.}$ на кінетику вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3	297
3.7.2 Дослідження хіміко-каталітичної інтенсифікації процесу вуглецевотермічного відновлення хрому	302
3.7.3 Уявлення про механізм хіміко-каталітичної інтенсифікації вуглецевотермічного відновлення хрому	307
3.8 Дослідження впливу електромагнітного поля на кінетику вуглецевотермічного відновлення оксидів заліза	310
3.8.1 Вплив низькочастотного магнітного поля на розвиток дифузійно-хімічних процесів при газовому відновленні оксидів	311
3.8.2 Інтенсифікація процесу твердофазного відновлення оксидів заліза в умовах застосування високочастотного електромагнітного поля	315
3.8.3 Теоретичне та експериментальне обґрунтування механізму інтенсифікуючої дії електромагнітного поля на відновлення оксидів	318
3.8.4 Фізико-хімічні закономірності впливу електромагнітного поля на окислювальну газифікацію вуглецю	324
3.9 Розрахунок швидкісних можливостей вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому за дисоціативним механізмом	326
3.10 Розрахунок швидкості міжчасткового газообміну в процесі відновлення рудовуглецевого окатиша	330
ВИСНОВКИ	335
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	339
РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ І КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМУ В ПРОСТИХ І СКЛАДНИХ СИСТЕМАХ ТА ВПЛИВУ КАТАЛІТИЧНИХ ДОБАВОК НА РОЗВИТОК ПРОЦЕСУ.	353
4.1 Термодинамічні закономірності комплексного відновлення Cr_2O_3	353
4.2 Термодинамічні закономірності комплексного відновлення хромиту заліза	361
4.3 Термодинамічний аналіз відновлення Cr_2O_3 за участю метану	367
4.4 Термодинамічні закономірності комплексного відновлення хроміта заліза за участю метану	373
4.5 Термодинамічне дослідження комплексного відновлення хрому за участю суміші $CH_4 - H_2O$ та $CH_4 - CO_2$.	387
4.6 Фазові та структурні перетворення у процесі комплексного відновлення хромової руди.	499
4.7 Кінетичний аналіз комплексного відновлення хрому із оксидних фаз	402
4.7.1 Експериментальні дослідження кінетики комплексного відновлення хрому у різних умовах	403
4.7.2 Інтенсифікація комплексного відновлення оксидів хрому за	

участю каталітичних добавок	405
4.7.3 Механізм хіміко-каталітичного впливу на адсорбційно-хімічне звено процесу комплексного відновлення хрому	410
4.8 Розрахунок швидкості вхідного та вихідного газових потоків при комплексному відновленні рудовугільного окатиша	416
4.9 Розрахунок коефіцієнтів масовіддачі при обтіканні твердого оксиду газом	424
4.10 Розрахунок швидкості внутрішньодифузійного газообміну у процесах відновлення оксидів металів	426
4.11 Термодинамічне моделювання комплексного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.	429
4.12 Лабораторні дослідження легування стали залізо-хромістою лігатурою	433
ВИСНОВКИ	436
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	439
РОЗДІЛ 5. ФОРМУВАННЯ КАРБІДНОЇ ФАЗИ, І ЇЇ УЧАСТЬ У ПРОЦЕСАХ ВУГЛЕЦЕВОТЕРМІЧНОГО ТА КОМПЛЕКСНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ТА ХРОМУ	447
5.1 Аналітичне дослідження процесів отримання та використання карбідів у різних сферах виробництва	447
5.1.1 Фізико-хімічні закономірності утворення карбідів (фази впровадження)	447
5.1.2 Існуючі способи одержання карбідів хрому	450
5.1.3 Фізичні та хімічні властивості карбідів та їх використання в техніці та технології	454
5.1.4 Утворення складних карбідів та оксикарбідів	456
5.2 Фізико-хімічні основи участі карбідної фази в процесах відновлення оксидів	458
5.2.1 Термодинамічний аналіз процесу відновлення оксиду хрому його вищим карбідом	466
5.2.2 Механізм відновлення Cr_2O_3 вищим карбідом хрому та вплив каталітичних добавок	472
5.3 Експериментальні дослідження процесу твердофазного відновлення оксидів за участю карбідів хрому	476
5.3.1 Розрахунок рівноважного складу газової фази твердофазного відновлення оксидів (FeO , Mn_2O_3 и NiO) за участю карбідів хрому	477
5.3.2 Розрахунок рівноважного складу газової фази твердофазного відновлення феритів за участю карбідів хрому	483
5.3.3 Розрахунок рівноважного складу газової фази твердофазного відновлення оксидів кількома карбідами	487
5.4 Експериментальні дослідження кінетики відновлення хрому його вищим карбідом Cr_3C_2	489
5.4.1 Кінетика відновлення оксиду хрому його вищим карбідом в умовах хіміко-каталітичного впливу	491

ВИСНОВКИ	493
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕ	494
РОЗДІЛ 6. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗОХРОМІСТИХ ЛІГАТУР З РЕГЛАМЕНТОВАНИМ ВМІСТОМ ВУГЛЕЦЮ	500
6.1 Термодинамічні основи одержання губчастих лігатур із заданим вмістом вуглецю	500
6.2 Термодинамічний основи процесів зневуглецювання продуктів вуглецевотермічного та комплексного відновлення хрому	505
6.2.1 Окисне зневуглецювання губчастої лігатури за участю газової фази	509
6.2.2 Окисне зневуглецювання губчастої лігатури за участю пов'язаного кисню	513
6.2.3 Оптимізація процесу твердофазного відновлення складної оксидної шихти з метою зниження вуглецю в лігатурі	518
ВИСНОВКИ	524
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	525
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	527
ДОДАТКИ	533

ВСТУП

Актуальність. Одним із головних та актуальних завдань чорної металургії є підвищення якості сталі, а також зниження матеріальних та енергетичних витрат на її виробництво. Серед основних технологічних способів впливу на якісні показники сталі, поруч із видаленням шкідливих домішок, газових і неметалевих включень, є легування за допомогою введення у металевий розплав різних металевих добавок як феросплавів чи губчастих лігатур. Одним з найбільш застосовуваних і значущих елементів для легування сталі є хром, який використовуються як при виплавці конструкційних, так і корозійностійких марок сталей. У загальносвітовому виробництві феросплавів на частку сплавів хрому припадає ~ 27%. Для отримання сталей спеціального призначення найважливіше значення мають такі легуючі компоненти як молібден, марганець, ванадій, нікель та ін. Зростання виробництва якісних марок сталі має супроводжуватися збільшенням обсягів та підвищенням якості легуючих матеріалів.

Це вимагає подальших досліджень щодо вдосконалення існуючих технологій одержання лігатур із заданими властивостями, а також використання техногенних відходів, що утворюються, у тому числі при нераціональному використанні рудних матеріалів. Запаси багатих хромових руд у світі неухильно скорочуються, що потребує зростання витрат на збагачення руди і доведення одержуваного концентрату до 50% по оксиду хрому, що прийнято для діючих технологій виплавки ферохрому в рудовідновлювальних печах. В даний час Україна не має власної сировинної бази для виробництва легуючих матеріалів на основі Mo, W, Cr V та ін. Однак у деяких випадках вміст легуючого компонента у вторинних матеріалах можна порівняти з мінеральною сировиною. На металургійних підприємствах України, які працювали з імпоротною хромовою рудою, скупчилися відвали дрібної руди, яку неможливо використовувати у відновлювальних агрегатах без попереднього окускування, тоді як промислова переробка цієї руди дозволить отримати поряд з економічним ефектом, ще й екологічний за рахунок утилізації відвалів та зменшення площі їх складування. Крім того, металургійне виробництво практично завжди супроводжується

утворенням дрібнодисперсної техногенної сировини (металургійні шлами, прокатна окалина), яка також складається на спеціальних полігонах і утилізується недостатньо ефективно. Наприклад, прокатна окалина, що містить лише оксиди заліза та легуючих металів, є підготовленою металургійною сировиною, яка використовується лише як добавка при виробництві залізорудного агломерату.

У зв'язку із зазначеними обставинами особливого значення набувають процеси твердофазного відновлення попередньо брикетованої оксидної сировини, що дозволяє залучати до переробки некондиційні шихтові матеріали, проте такі технології досі не набули належного розвитку. Процес твердофазного відновлення, як і раніше, залишається недостатньо вивченим, а механізм його все ще не має достатнього експериментального обґрунтування, наслідком чого є одночасне існування різних точок зору на механізм прямого відновлення.

Процес отримання губчастих легуючих матеріалів за технологією твердофазного відновлення оксидів металів, а також якісні показники цільового продукту мають низку значних переваг у порівнянні з традиційною феросплавною технологією:

- значне зниження матеріальних та енергетичних витрат;
- вищий ступінь вилучення легуючого компоненту з рудного матеріалу 90-95%;
- можливість отримувати губчастий матеріал із заданими фізико-хімічними властивостями, зокрема пористості, що прискорює процес засвоєння лігатури у металевій ванні та значно знижує чад;
- засвоєння легуючого елемента металевій ванні становить до 95-98%, практично відсутні втрати зі шлаком.

Отримані за технологією твердофазного відновлення губчасті лігатури містять досить високий вуглець, що обмежує їх застосування. Обробка лігатури окислювальною газовою фазою $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ чи $\text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$ у області температур 1273 – 1373К дозволяє знизити вміст вуглецю до рівня $\sim 0,5\%$.

Губчасті легуючі матеріали знаходять широке застосування, як у процесах легування сталі, так і технології отримання карбідосталі. За своїми фізико-

хімічними властивостями матеріали даного класу застосовують у порошковій металургії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами Поставлені цілі в дисертаційній роботі, виконані дослідження та отримані результати є актуальними в галузі теорії та технології отримання легуючих матеріалів із залученням у технологію різних некондиційних мінеральних матеріалів та техногенних відходів відповідають пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки України на період до 2030 року згідно з п.3 «Енергетика та енергоефективність» та п.4 «Рациональне природокористування» статті 3 Закону України від 11.07.2001р. №2623-III; Державної програми розвитку науки і техніки (відповідно до закону України №2519-17 від 12.10.2010р.); Програми поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за рахунок зниження забруднення навколишнього середовища на 2007-2015 р.р., затвердженої Головою обласної ради від 04.12.2007р.

Розділи даної роботи входили до складу прикладних держбюджетних та госпдоговірних тем: «Створення фізико-хімічних моделей, аналіз та дослідження окислювально-відновлювальних процесів переробки змішаних залізних руд та техногенних відходів металургії» № ДР 0110U003242; «Розробка фізико-хімічних основ і технологій переробки покривних порід Криворізького басейну та хвостів збагачення з метою підвищення вмісту заліза та одержання окускованого цільового продукту» № ДР 0111U002926; «Розробка технології переробки мінеральної сировини техногенних родовищ» №ДР0121U113540.

Мета та завдання дослідження Метою роботи є теоретичне узагальнення, аналіз фізико-хімічних взаємодій в складних системах, що містять хром, експериментальні дослідження та розробка технологічних основ нових та удосконалення існуючих процесів одержання залізо-хромістих лігатур із заданими властивостями при твердофазному відновленні складної шихти, що включає, у тому числі, некондиційні руди та техногенні відходи із залученням в процес складної газової фази, що має високий відновлювальний потенціал, для

збільшення вилучення хрому із рудного матеріалу і засвоєння лігуючого компонента металевим розплавом.

Для досягнення поставленої мети необхідне вирішення низки завдань:

- проаналізувати стан сировинної бази для виробництва хромовмісних легуючих матеріалів, встановити доцільність використання техногенних матеріалів видобутку та переробки мінеральної сировини за технологією твердофазного відновлення;
- проаналізувати можливу технологічну схему попередньої підготовки некондиційних хромових та залізних руд та техногенних матеріалів для їх використання у металургійному переділі;
- фізико-хімічний аналіз процесів газифікації вуглецевих матеріалів та конверсії метану з метою визначення параметрів процесу для забезпечення формування газової фази із заданим відновлювальним потенціалом;
- оцінити вплив $Fe_{мет.}$ на кінетичні параметри газифікації вуглецю та обґрунтувати механізм каталітичного впливу;
- визначити фізико-хімічні параметри конверсії метану на поверхні відновленого заліза з використанням комплексного окислювача;
- виконати термодинамічно та кінетичний аналіз вуглеродотермічного відновлення хрому, обґрунтувати та підтвердити експериментально дволанковий механізм процесу;
- виконати фізико-хімічний аналіз інтенсифікуючого впливу добавок солей лужних металів та $Fe_{мет.}$ на кінетику твердофазного відновлення хрому, обґрунтувати механізм;
- виконати дослідження впливу електромагнітного поля на механізм та кінетику відновлення оксидів хрому та заліза;
- виконати мікрорентгеноструктурний та диференціальний термічний аналіз продуктів твердофазного відновлення хромової руди;
- провести дослідження комплексного твердофазного відновлення хрому, встановити фізико-хімічні умови формування метастабільних фахів, виконати аналіз впливу відносини O/C на особливості процесу;

- провести дослідження кінетичних особливостей комплексного відновлення оксидів хрому залежно від різних умов, обґрунтувати механізм інтенсифікуючої дії каталітичних добавок;
- виконати дослідження конверсії природного газу комплексним окислювачем ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$) на поверхні відновленого заліза, оптимізувати склад окислювача та тепловий режим процесу;
- провести фізико-хімічні дослідження системи $\text{Cr} - \text{Fe} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$, розрахувати температуру початку відновлення та рівноважний склад газової фази, підтвердити послідовність відновлення заліза та хрому, теоретично обґрунтувати модель формування карбідної фази;
- теоретично обґрунтувати та експериментально підтвердити участь карбідної фази у процесі твердофазного відновлення хрому, виконати аналіз відновлення оксиду хрому його вищим карбідом;
- провести кінетичний аналіз відновлення різних оксидів і феритів карбідами хрому самотійно або в потоці водоводу, визначити умови, що забезпечують мінімізувати вміст вуглецю в цільовому продукті;
- теоретично обґрунтувати та перевірити експериментально можливість окислювального обезуглерожування губчастої лігатури газовою фазою із заданим окислювальним потенціалом, експериментально підтвердити можливість обезуглерожування за допомогою зв'язаного кисню;
- впровадити у навчальний процес отримані теоретичні та експериментальні дані щодо читання спеціальних дисциплін спеціальної підготовки магістрів за освітньою програмою «Дослідження та розробка технологій у металургії».

Об'єкт дослідження Металургійна технологія твердофазного відновлення та переробки хромової руди та хромовмісних техногенних відходів, що утворилися при збагаченні хромової руди; вуглецевотермічне та комплексне відновлення хромовмісної шихти; окисне та карбідотермічне рафінування отриманого губчастого матеріалу від вуглецю.

Предмет дослідження Вплив комплексу зовнішніх дій, складів вихідної сировини та окислювально-відновлювальних потенціалів газових фаз на фізико-

хімічні закономірності вуглецевотермічного та комплексного відновлення хрому та заліза у простих та складних системах; формування та участі у процесах відновлення карбідної фази; рафінування отриманого губчастого матеріалу з метою зниження вуглецю.

Методи дослідження Теоретичний аналіз закономірностей твердофазного відновлення оксидів хрому виконано на основі сучасних положень фізичної хімії, теорії металургійних процесів та фізики твердого тіла. Розрахунок та моделювання термодинамічних параметрів вуглеродотермічного та комплексного відновлення хрому та заліза у простих та складних системах виконано за допомогою програмного комплексу HSC Chemistry 5.1; кінетичний аналіз виконаний з використанням термогравіметричного методу з реєстрацією зміни маси зразка та хроматографічним контролем складу газів, що відходять; дослідження формування металевої та карбідної фаз виконано з використанням растрового електронного мікроскопа YSM – 6300LA с системою YED – 2300, для проведення енергодисперсійного мікроаналізу (PCMA) фірми JEOL, Японія; аналіз фазового складу продуктів твердофазного відновлення виконано з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН - 2 Ultima (Rigam, Японія); використана методика диференціальної скануючої калориметри DSC 404F1 Reqasus, яка дозволяє кількісно визначати параметри теплових ефектів; використано методи математичної статистики для обробки отриманих результатів дослідження; всі експериментальні дослідження виконані з повіреного та сертифікованого, відповідно до чинної нормативно-правової бази, обладнання та апаратури.

Научная новизна полученных результатов

1. Дістало подальший розвиток уявлення щодо газифікації вуглецю та вперше показано, що швидкість парової газифікації вуглецю перевищує швидкість вуглекислотної та прямими експериментами підтверджено перевищення швидкості процесу газифікації вуглецю сумішшю ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) над сумою швидкостей газифікації кожним окислювачем окремо. Раніше такі

відомості не приводились, а встановлений факт пояснює інтенсифікацію газифікації вуглецю при застосуванні суміші окислювальних газів.

2. Проведено теоретичний аналіз газифікації вуглецю комплексним окислювачем ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$), який у всьому досліджуваному температурному інтервалі має термодинамічні переваги перед окремими окислювачами, та приводить до утворення оксиду хрому Cr_2O_3 в процесі твердофазного відновлення хрому та заліза та виключає появу металевого хрому через проміжне з'єднання – оксикарбід $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1}$.

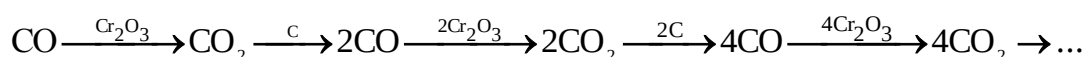
3. Розвинені теоретичні уявлення щодо механізму газифікації різних видів вуглецевих відновників та встановлено феномен прискорювальної дії $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ на швидкісні показники за рахунок утворення залізо-кисневих комплексів з різною концентрацією на поверхні $\text{C}_{\text{тв.}}$ і FeO , що викликає міграцію атомів заліза до поверхні $\text{C}_{\text{тв.}}$ і збільшення адсорбційної ємності $\text{C}_{\text{тв.}}$ по відношенню до окислювача. Показано, що введення каталітичних добавок (Na_2CO_3 , KCl та ін.) діє в напрямку інтенсифікації процесу газифікації $\text{C}_{\text{тв.}}$ шляхом підвищення дефектності кристалічних ґраток та адсорбційної ємності вуглецю шляхом руйнуванням поверхневих кето-комплексів $\text{C}_n(\text{O})_{\text{адс.}}$ з виділенням CO в газову фазу, а також послабленням міжвуглецевих зв'язків, що сприяє акцепторній адсорбції H_2O , CO_2 .

4. Вперше отримані теоретичні дані щодо дослідження характеристик рівноважного складу газової фази процесу конверсії метану комплексним окислювачем та впливу поверхні свіжовідновленого заліза для визначення окисно-відновного та вуглецевого потенціалів та показано що застосування кисню у складі конвертуємої суміші прискорює процес конверсії та дозволяє оптимізувати теплові втрати, пов'язані з паровою та вуглекислотою конверсією, і забезпечує тепловий режим процесу конверсії та відновлення в цілому.

5. Вперше для твердофазного вуглецевотермічного відновлення хрому у простих та складних системах визначені термодинамічні температури початку відновлення Cr_2O_3 вуглецем і карбідами хрому та побудовано діаграму рівноваги

системи Cr – O – C, що дозволило визначити межі термодинамічної стійкості фаз та показано, що одночасне утворення Cr_3C_2 та метастабільного Cr_7C_3 є результатом відновлення оксиду хрому вільним вуглецем та обумовлено дифузійно-хімічною моделлю механізму твердофазного відновлення оксидів.

6. Запропонована, теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена дволанкова фізико-хімічна модель механізму твердофазного відновлення оксиду хрому, що ґрунтується на збільшеній швидкості міжчасткового газообміну вищій за швидкість газифікації; збільшенні акцепторної адсорбції CO_2 та руйнуванню вуглець-кисневих комплексів за рахунок парів хрому; прискорення відновлення. коли одночасно з реакціями відновлення оксиду хрому та газифікацією в системі проходять цикли перетворень,



7. Експериментально підтверджено, що кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення хрому в простих та складних системах визначаються часткою та видом вуглецю в шихті, температурою та хіміко-каталітичним впливом на систему, що реагує, а введення в шихту $\text{Fe}_{\text{мет}}$ приводить до прискорення і збільшує глибину розвитку процесу, що обумовлено утворенням у системі твердого розчину Fe – Cr – C. Співвідношення C/O для різних видів вуглецевих відновників визначає розподіл вуглецю шихти на процес відновлення та карбідоутворення.

8. Теоретично оцінено та вперше показано, що застосування електромагнітного поля (ЕМП) різної частоти дозволяє підвищити швидкість твердофазного відновлення оксидів заліза та хрому за рахунок зростання ефективного коефіцієнта міжчасткової дифузії, змінення розмірів та форми кристалів (магнітострикція) та зростання електронної та структурної дефектності кристалів, що впливає на адсорбційно-хімічну ланку та прискорює процес відновлення. Встановлено, що об'ємна магнітострикція стає значною лише у полі високої напруженості $H > 80$ кА/м, та призводить до підвищення електронної та структурної дефектності кристалів оксиду, утворенню на поверхні $\text{Fe}_{\text{мет}}$ залізо-

кисневих комплексів, що формує потік атомів кисню частинками вуглецю та забезпечує збільшення CO, інтенсифікуючи таким чином відновлення.

9. Вперше показано що у випадку комплексного відновлення хрому в простих та складних системах температура початку залежить від співвідношення суми вуглецевовмісних газів до суми водневовмісних газів та побудована температурна залежність рівноважного складу газової фази, в умовах змінного

відношення суми цих газів ($n = \frac{P_{CO} + P_{CO_2}}{P_{H_2} + P_{H_2O}}$), що відповідає реальному перебігу

процесу і визначає умови переважного використання C і H₂ в процесі відновлення хрому. Показано, що при комплексному відновленню Cr₂O₃ і Fe(CrO₂)₂ спільно метаном та вуглецем у різних відношеннях визначено температуру початку відновлення, розраховано рівноважний склад газової фази та значення параметра

$n = \frac{P_{CO} + P_{CO_2}}{P_{H_2} + P_{H_2O}}$ для визначення температурної межі пріоритетного розвитку

процесів газифікації вуглецю або розпаду метану.

10. Застосовано новий підхід до вирішення задачі визначення величин вхідного та вихідного газових потоків при комплексному відновленні рудовуглецевого окатиша ($I_{вих}$ та $I_{вх}$), які формують зони вуглецевотермічного та комплексного відновлення всередині окатишу, а змінення їх положення залежить від швидкості газифікації вуглецю, розміру окатишу, глибини проникнення водню та температури, що дозволило розрахунковим шляхом встановити параметри, які визначають межу переходу комплексного відновлення у вуглецевотермічне в обсязі окатиша, а для забезпечення комплексного відновлення по всьому об'єму окатиша в умовах твердофазного відновлення необхідно зниження частки вуглецю, що газифікується, і зменшення розміру окатишу.

11. Дістало подальший розвиток уявлення щодо механізму хіміко-каталітичного впливу на різні ланки процесу комплексного відновлення хрому та показано, що заміщення іонів Cr³⁺ катіонами меншої валентності – Na⁺ та K⁺ супроводжується збагаченням поверхні Cr₂O₃ електронними дірками, а впровадження великих катіонів K⁺ посилюється значними розмірними

невідповідностями, які нівелюються утворенням додаткових вакансій у вузлах хрому, що виникають на межі розчинених катіонів калію та приводять до зміни в кристалічній решітці оксиду хрому та ослаблення зв'язку хром-кисень і полегшує відновлення.

12. Вперше теоретичне обґрунтування та експериментально підтверджено участь карбідної фази у процесах твердофазного відновлення хрому та побудовано діаграму рівноваги для визначення умов стійкого існування різних фаз. Ці відомості підтверджують механізму процесу відновлення оксиду хрому його вищим карбідом через газову фазу, а пари хрому в досліджуваному температурному діапазоні не відіграють істотної ролі, також як і пряма контактна взаємодія C і Cr_2O_3 . В умовах дефіциту вуглецю карбід Cr_3C_2 , одночасно з утворенням Cr_7C_3 виявлено метастабільний карбід Cr_{23}C_6 . Підтверджено термодинамічним аналізом та кінетичними дослідженнями участь карбідів хрому в комплексному відновленні оксидів та феритів NiO , FeO , MoO_2 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 і CoFe_2O_4 , що має практичне значення для одержання лігатур.

13. Вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено метод окислювального зневуглицювання сумішшю $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (або $\text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$), що містить 1-2% водяної пари залізо-хромистої губчастої лігатури, яка отримана в процесі спільного твердофазного відновлення магнетитового і хромового концентратів та містить до 6-7% вуглецю. При обробці лігатури при температурі 1273-1373K протягом 25 – 40 хвилин здійснюється окислювальне руйнування складного карбиду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ та забезпечується отримання лігатури з вмістом менше 1% вуглецю. Вперше отримано аналітичне рівняння для визначення кінцевого вмісту вуглецю Fe-Cr губчастої лігатури в залежності від часу відновлення, температури, частки водню в газовій фазі, а також відношення C/O, Cr/Fe, Fe/Ni.

Практичне значення результатів роботи

Виконані у роботі фізико-хімічні дослідження процесів твердофазного відновлення хромовмісної мінеральної та техногенної сировини за участю вуглецю, газів H_2 , CO , CH_4 та карбідної фази; процесів отримання газової фази із

заданими відновним та вуглецевим потенціалами, засобами газифікації вуглецевих матеріалів та конверсії метану комплексним окислювачем; процесів окисного зневуглицювання отриманої губчастої залізо-хромистої лігатури; стали основою для розробки теоретичного обґрунтування та технологічних аспектів отримання легуючих матеріалів з більш високими службовими властивостями, а також включення до технологічного процесу різних матеріалів техногенного походження для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, раціонального використання енергетичних та мінеральних ресурсів та отримання якісних лігатур для спеціальних марок сталі та для порошкової металургії, у тому числі:

- Виконані у роботі фізико-хімічні дослідження процесів твердофазного відновлення хромовмісної мінеральної та техногенної сировини за участю вуглецю, газів H_2 , CO , CH_4 та карбідної фази; процесів отримання газової фази із заданими відновним та вуглецевим потенціалами, засобами газифікації вуглецю та конверсії метану комплексним окислювачем; процесів зневуглицювання отриманої губчастої залізо-хромистої лігатури; стали основою для розробки теоретичного обґрунтування та технологічних аспектів отримання легуючих матеріалів з високими службовими властивостями, включення до технологічного процесу різних матеріалів техногенного походження для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, раціонального використання енергетичних та мінеральних ресурсів та отримання якісних лігатур для спеціальних марок сталі та для порошкової металургії, у тому числі:

- виконано фізико-хімічне обґрунтування та запропоновано технологічне рішення одержання газової фази з високим відновним потенціалом (до 98% H_2+CO), що використовується в процесі твердофазного відновлення шихти, що складається із хромистого та магнетитового концентратів; інтенсифікації процесу газифікації з комплексним окислювачем ($H_2O+CO_2+O_2$) в умовах хіміко-каталітичного впливу добавками $Fe_{мет.}$, а також Na_2CO_3 (0,5-1,0%);

- експериментально встановлені умови конверсії метану на свіжовідновленому металі, що дозволяють отримувати газову фазу з вмістом до 75% (H_2+CO);

окислювальна конверсія метану здійснювалася через введення в реакційну зону печі суміші $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ або $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ в експериментально встановленому співвідношенні, що забезпечує отримання реакційноздатної газової фази із заданим відновлювальним та вуглецевим потенціалами, що визначає параметри твердофазного відновлення рудних матеріалів;

- експериментально підтверджені технологічні параметри вуглецевотермічного відновлення хромовмісних матеріалів: вид і маса вуглецю (карбіду), температура, каталітичні добавки, що забезпечують отримання губчастого продукту глибокої металізації заданого фазового та хімічного складу;

- експериментально підтверджено раціональну схему організації твердофазного відновлення заліза та хрому в умовах електромагнітного впливу на систему, визначено найбільш ефективні значення параметрів електромагнітного поля (напруженість та частота) на глибину та швидкість відновлення оксидів;

- експериментально встановлено вплив таких параметрів комплексного відновлення багатокomпонентної шихти, як час, температура, частка H_2 у газовій фазі та співвідношення C/O , Cr/Fe та Fe/Ni , на вміст вуглецю в губчастій лігатурі; визначено оптимальні умови відновлення, що забезпечують одержання лігатури із вмістом вуглецю 2,5-3%;

- підтверджено експериментально вплив розмірів рудовугільного окатиша (брикету), швидкості газифікації вуглецю та глибини проникнення водню в окатиш на температурні межі переходу комплексного відновлення у вуглецевотермічне, що експериментально зумовлено значним зростанням частки ($\text{CO} + \text{CO}_2$) на виході з реактора. Збільшення частки газифікованого вуглецю, зменшення глибини проникнення H_2 в окатиш знижують температуру переходу, знижуючи при цьому ефективність відновлення загалом;

- експериментально перевірено умови організації процесу зневуглицювання губчастого матеріалу, який отримують при спільному відновленні магнетитового та хромітового концентратів, за допомогою окислювальної обробки його сумішами $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$;

- виконано теоретичне обґрунтування та запропоновано технологічне рішення, що складається з двох етапів, отримання губчастої залізо-хромистої лігатури із заданими фізико-хімічними властивостями; отримана на першому етапі вуглецева Fe-Cr лігатура, використовується на другому переділі як вуглецевий відновник для комплексного відновлення брикетованої хромовмісної шихти. Визначено найбільш значущі параметри пресування брикетів: співвідношення компонентів шихти, їх фракційний склад, зусилля пресування та ін., що дозволило одержати металізовану лігатуру із заданими властивостями, що забезпечують засвоєння лігатури металевим розплавом до 98% та скорочення часу розчинення;
- теоретичні положення про фізико-хімічні особливості твердофазного відновлення хрому в простих і складних системах, газифікації вуглецевих матеріалів, зневуглицювання металізованого губчастого матеріалу, нові технологічні рішення, які розроблені в дисертаційній роботі впроваджені в лекційні курси, а також використовуються при виконанні випускних кваліфікацій робіт магістрів ОНП 136 Металургія.

Особистий вклад здобувача. У работах, виконаних у співавторстві, здобувачу належить наступне: теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка ефективності процесу твердофазного відновлення хромовмісних матеріалів, технологічні переваги губчастих лігатур [1, 15, 26, 33, 42]; дослідження інтенсифікуючого впливу на процес газифікації вуглецевих матеріалів [13, 16, 20, 21, 59]; теоретичне обґрунтування та експериментальне дослідження вуглецевотермічного відновлення заліза та хрому у простих та складних системах [3, 4, 8, 17, 18, 31, 45, 51, 53]; фізико-хімічний аналіз інтенсифікуючого впливу електромагнітного поля на процес твердофазного відновлення оксидів [20, 20, 1]; комплексне дослідження хіміко-каталітичної інтенсифікації процесу твердофазного відновлення оксидів хрому [1 3, 6, 9, 10, 12, 15, 20, 21, 23, 31, 38, 12]; дослідження швидкісних характеристик газових потоків при комплексному відновленні хрому [30, 44]; обґрунтування та експериментальна перевірка використання складних карбідів у процесах твердофазного відновлення [24, 27, 31, 33, 1, 34, 38, 40, 42, 55, 59]; теоретичний

аналіз та експериментальне підтвердження ефективності використання метану у процесах отримання губчастих лігатур [7, 26, 38, 41, 54]; теоретична та експериментальна оптимізація технологічних параметрів, що забезпечують отримання губчастих лігатур із низьким вмістом вуглецю [5, 29, 37, 43]; фізико-хімічне обґрунтування та експериментальне підтвердження окисного зневуглецювання губчастих залізо-хромистих лігатур [1, 37, 49].

Апробація результатів дисертації Основні положення і результати оприлюднені та обговорені на наукових конференціях, у тому числі: Міжнародній науково-практичній конференції: «Литво: Металургія», Запоріжжя, 2013, 2015, 2018, 2020, 2022; «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» ITMM-2019; All-Ukrainian scientific and technical conference «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» 22-24 November 2022, 2021; Міжнародна наукова конференція «Нові напрями розвитку дигіталізації на початку третього тисячоліття», 10–11 грудня 2021 року м. Рига, Латвійська Республіка; Хорватія 2021, 2022, 2023; Всеукраїнська науково-технічна конференція «Актуальні проблеми розвитку металургійної освіти і науки» Дніпро, НМетАУ, 2017р.; XIV Міжнародна конференція «Стратегія якості в промисловості і освіті» Технічний університет – Варна, м. Варна, Болгарія; Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні матеріали та технології у металургії та машинобудуванні», м. Київ, 2007р.; Міжнародна науково-технічна конференція "Університетська наука 2009" м. Маріуполь, 2009р.; Всеукраїнська міжвузівська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві», м. Суми, 2010р.; 5 Міжнародний науковий семінар «Нові технології та обладнання у металургії та металознавстві», Хорватія; Українсько-німецький симпозиум «Заміна коксу шляхом вдування вугільного пилу та застосування інших енергоносіїв у доменному процесі з урахуванням екологічних вимог», том 2, Донецьк; The fourteenth international ferroalloys congress INFACON XIV, Ukraine, Kiev, May 31-June 4, 2015; Международную научно-практическую конференцию «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» Казахстан, 25-26 июня 2015г.; XIV Всеукраїнська н.-п. конференція

«Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», 19 квітня 2016 р, - Київ: НТУ КПП; XV Всеукраїнська н.-п. конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», 11 квітня 2017 р, - Київ: НТУ КПП.; International scientific and practical conference «Science, engineering and technology: global trends, problems and solutions»: Conference proceedings, September 25–26, 2020. Prague: Izdevnieciba «Baltija Publishing», 2020; International scientific conference New development areas of digitalization at the beginning of the third millennium December 10-11, 2021 Riga, the Republic of Latvia Section 3. METALLURGY; XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні -ІТММ'2022» (18 травня 2022) УДУНТ; XVII Міжнародна конференція «Стратегія якості в промисловості і освіті» 05–08 червня 2023 р., Варна; “MININGMETALTECH 2023 – The mining and metals sector: integration of business, technology and education” : conference proceedings (November 29–30, 2023. Riga, the Republic of Latvia). Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2023. Vol. 1. P.26-29. DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-361-3-6>.

Публікації На тему дисертаційної роботи опубліковано 44 наукових робіт, у тому числі: 1 монографія; 10 публікацій, що входять до міжнародних науково-метричних баз; 4 статей у закордонних виданнях; 19 статей у спеціальних наукових фахових виданнях, рекомендованих МОН України; 10 роботи опублікованих у збірниках наукових праць та матеріалах конференцій.

Структура та обсяг роботи Дисертація складається із вступу та 6 розділів, загальних висновків, списку джерел, що використовуються з 435 найменувань. Дисертація має загальний обсяг 535 сторінок, що містить 4 додатка, 161 ілюстрації та 98 таблиць.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ МІНЕРАЛЬНОГО Й ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ І ЗАЛУЧЕННЯ ЇХ В ІСНУЮЧІ ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ ГУБЧАСТИХ ЗАЛІЗО-ХРОМІСТИХ ЛІГАТУР

1.1 Загальна характеристика хромових руд і концентрату, їх фізико-хімічні та технологічні властивості й мінералогічний склад

Хром є одним з найважливіших компонентів при виробництві спеціальних марок сталі. При введенні в сталь хром підвищує її службові властивості: твердість, зносостійкість, а також покращує антикорозійні й кислотостійкі властивості [1], що ставить цей метал у низку затребуваних на світовому ринку. При легуванні сталі хром вводиться як феросплав або губчаста лігатура. Хром також застосовується у виробництві вогнетривких матеріалів й у вигляді хімічних сполук у різних галузях [2].

Концентрація хрому в сталі залежить від призначення і вимог до неї та змінюється від десятих часток відсотка до 30–40 %. Хром входить до складу великого асортименту хромовмісних сталей: конструкційних, корозійностійких, жаростійких, жароміцних, інструментальних, а також сплавів спеціального призначення [2]. У конструкційних сталях міститься 1-2% Cr. Найбільший асортимент являють корозійностійкі сталі: хромисті, хромонікелеві, хромомарганцеві. У хромистих середньолегованих сталях вміст хрому становить 5-10%, хромокремнистих (типу X9C2, X10C2M) 6-10% Cr, у хромистих сталях мартенситного класу 10-17% Cr, у високохромистих сталях (X28AH) 30% [2]. Хромонікелеві аустенітно-мартенситні корозійностійкі хромонікельмолібденові, хромонікелеві сталі містять 13–18 % Cr, 6–10 % Ni і в менших кількостях молібден, титан, ніобій та ін. Використовуючи хром (ферохром) як основний, Mn, Cu, C, N або феритоутворювальні (Al, V, Ti, Si, Nb, Ta, Mo, W) елементи

отримують сталі аустенітно-мартенситної або феритної структури. Хром також входить до складу великої групи інструментальних сталей, швидкорізальних (P18, P9), штампових для холодного (X12М, Х6ВФ) і гарячого (5ХНМ, 5ХНСВ) деформування. Різноманітний сортамент сталей, що містять хром, вимагає застосування різних марок ферохрому, де вміст вуглецю змінюється від 0,01 % до 8 %, а зміст фосфору, сірки й домішок кольорових металів мінімальна [2].

У вуглецевих сталях присутність хрому збільшує її твердість і зносостійкість. Окалиностійкі сталі містять 3-12% Cr, нержавіючі та кислотостійкі сталі -> 12% Cr. Хром широко застосовують при виробництві складнолегованих сталей, що дозволяє отримати високі експлуатаційні якості сталі за необхідних властивостей. Для легування сталі використовують в основному ферохром – сплав хрому й заліза і феросилікохром – сплав заліза, хрому й кремнію [3].

Хромові руди - природна мінеральна сировина, яку технічно можливо і економічно доцільно використовувати в промислових масштабах. Запаси хромової руди виявлені у понад 40 країнах світу. На рисунку 1.1 та в таблиці 1.1 представлені відомості про виробництво товарної хромової руди у світі й підтверджені запаси руди.

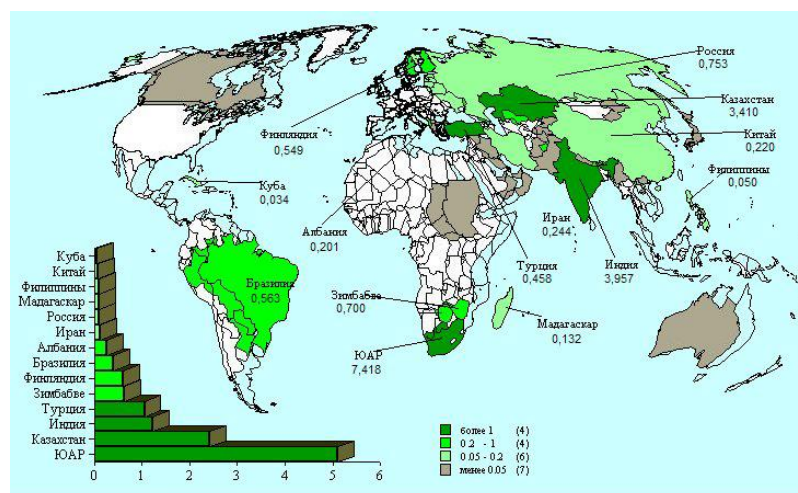


Рисунок 1.1. Виробництво товарної хромової руди у світі, млн т

Перша трійка країн включає: ПАР – 76% (1 місце у світі), республіка Казахстан понад 350 мільйонів тонн – 9% (2 місце у світі) і Зімбабве (до 6%) [4]. Руди ПАР у середньому містять ~37,1 % Cr_2O_3 , проходять глибоке подрібнення для

подальшого вилучення супутньої для хромових руд платини, а дрібний концентрат хромової руди піддається згрудкуванню (окатуванню). Також руди характеризуються високим співвідношенням Cr/Fe (більше 3) та високим вмістом оксиду магнію, співвідношення $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$ становить 2,5 - 3,1 і вище [5] домішок, зокрема фосфору, якість цих руд також відповідає високим світовим стандартам. При збагаченні таких руд утворюється багато дрібної фракції (-10 мм), яка через підвищений пиловинос і втрати [6], не може перероблятися у рудновідновлювальних електропечах без її окискування.

Таблиця 1.1. Світові ресурси і підтверджені запаси хромових руд (млрд т)

Країна	Ресурси	Запаси	Частка у світі, %	Вміст
Європа	200,5	71,7	2,76	---
Албанія	40,9	8,6	0,15	32,3
Греція	16,0	3,2	0,13	18,
Фінляндія	86,1	41,0	1,70	26
Росія	55,2	18,3	0,76	30,5
Азія	1923,9	488,0	20,19	---
Афганістан	20,0	6,5	0,27	42,4
В'єтнам	24,5	20,8	0,86	3,25
Індія	180,0	57,0	2,36	44,6
Іран	52,0	8,5	0,35	48
Казахстан	1316,0	317,6	13,14	50,2
Китай	10,5	5,2	0,21	35
Туреччина	105,0	25,9	1,07	38,3
Філіппіни	202,7	36,9	1,53	26,5
Японія	0,4	00,0	0,0	26
Африка	12558,5	18,39,2	76,11	---
Зімбабве	986,0	70,0	2,90	43,2
Мадагаскар	57,0	8,7	0,36	32
ПАР	11500,0	1760,0	72,83	37
Америка	655,3	24,3	1,01	---
Бразилія	71,9	15,0	0,62	22,3
Венесуела	38,3	00,0	0,00	2,73
Гренландія	169,0	00,0	0,00	22,5
Канада	26,2	3,7	0,15	21
Куба	10,0	3,1	0,13	32
США	337,5	2,5	0,10	11,5
Океанія та Австралія	232,6	2,0	0,08	---
РАЗОМ	15790,8	2416,6	100,0	---

Феросплавні заводи, як правило, використовують, яка не потребує

додаткової обробки. На рисунку 1.2 показано динаміку використання хромової руди у світі.

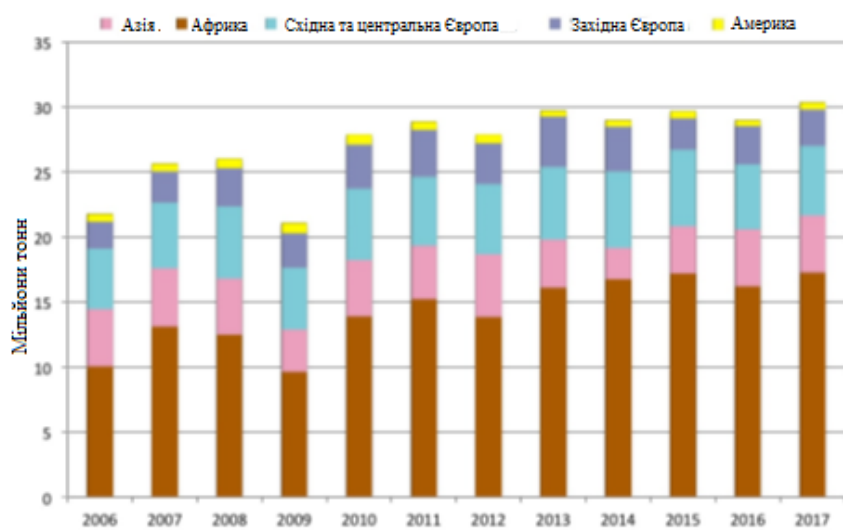


Рисунок 1.2. Зміна обсягів виробництва хромової руди у світі у період з 2006 до 2017 року

Використання бідних руд супроводжується попереднім пірометалургійним збагаченням, отриманням багатого за змістом легувального компонента шлаку і подальшою його переробкою [7,8]. Якість рудного матеріалу оцінюється за багатьма показниками, найважливішим також є вміст провідного елемента. Зменшення запасів багатих хромових руд ставить на порядок денний використання бідних руд, які вимагають попередньої підготовки до плавки. Зниження вмісту Cr_2O_3 у хромовій руді на 1% знижує продуктивність печі для високовуглецевого Fe-Cr приблизно на 3%. Якість руди визначається також вмістом шкідливих домішок: S, P, Cu та ін., видалення яких супроводжується підвищенням витрат на переділ [9,10].

Важливе значення має хімічний та мінералогічний склад цементувальної зв'язки руди. Якщо залізна зв'язка хромової руди дає можливість відносно легко відновити таку руду, то складні за будовою компоненти потребують збільшення енергетичних і матеріальних витрат на переробку. При переробці хромової руди в рудновідновлювальних печах істотну роль відіграє її фракційний склад, що регламентується технологічними параметрами процесу. Дрібнодисперсні й

пилоподібні руди та концентрати без спеціальних заходів не можна завантажувати в піч. Це спричиняє втрати за рахунок їх винесення (15% і більше). Такі матеріали потребують етапу окускування. Слід зазначити, що забезпечення незмінності параметрів технологічного режиму забезпечується за рахунок сталості фракційного та хімічного складу, а при необхідності дроблення й окускування.

За умовами утворення виділяються ендегенні, екзогенні й техногенні родовища хромових руд. **Ендегенні** родовища хромових руд відносяться до групи магматичних утворень. Руди переважно суцільні й густовкраплені, середньохромисті, підвищеної залізистості, зазвичай відносяться до вогнетривких сортів і лише найбагатші відповідають вимогам металургії. До цього типу належать родовища Бушвельд (ПАР), Велика Дайка (Зімбабве), Кемі (Фінляндія), Стіллуотер (США), родовища Індії. **Екзогенні** (розсипні) родовища (елювіальні, делювіальні, прибережно-морські) виникають у результаті руйнування при процесах вивітрювання ендегенних хромітових рудних тіл і покладів. Промислове значення їх обмежено. Прикладом служать пухкі й порошкові руди кори вивітрювання Кемпірсайських родовищ, морські розсипи Японії, Югославії. До ***техногенних родовищ*** відносяться спецвідвали позабалансових руд, здобутих у результаті розробки родовищ хромових руд, хромітвмісні хвости, що утворилися в процесі збагачення руд, вміст Cr_2O_3 в яких може досягати 30% і вище [11,12]. Ці родовища вимагають специфічних підходів до вивчення й оцінки використання.

У природі відомо більше 30 мінералів, що містять хром, і тільки деякі з групи хромшпінелідів мають промислове значення. Існує кілька класифікацій хромшпінелідів, запропонованих авторами [13]. Із хромовмісних мінералів тільки хромшпінеліди служать в даний час єдиним джерелом отримання металевого хрому і продуктів його хімічних сполук. Загальна хімічна формула хромшпінеліду виражається $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_4$ [14,1].

У групі хромшпінелідів із загальною формулою $(\text{Mg, Fe})^{2+}(\text{Cr, Al, Fe})_2^{3+}\text{O}_4$ найбільший інтерес становлять такі мінеральні види: магнохроміт $(\text{Mg, Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$, хромпикотит $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, алюмохроміт $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, субферихроміт

$(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ і меншою мірою субферіа-люмохроміт $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_4$. Відповідно [15] вміст оксидів у різновидах хромшпінелідів коливається у межах: Cr_2O_3 2–67 %, Al_2O_3 2–65 %, Fe_2O_3 0–41 %, FeO 10–30 %, MgO 1–20 %. Мінерали порожньої цементувальної породи в хромових рудах різних родовищ проявляються по-різному. У загальному вигляді вони складаються із силікатних фаз різних мінералів: серпентину $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, антигориту $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, олівіну $(\text{Mg,Ni})_2\text{SiO}_4$ та ін. [1].

За даними [15] склад мінералів, що цементують зерна хромшпінелідів, непостійний і представлений серпентином $3(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, лимонітом – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, магнезитом – MgCO_3 , опалом – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та іншими мінералами (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2. Різновиди хромітів

Компонент	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mg, Fe^{2+}
Al	Магнопикотит	Ферропикотит	Пикотит
Cr	Магнохроміт	Ферохром	Хроміт
Al, Cr	Магнохромпикотит	Феррохромпикотит	Хромпикотит
Fe^{3+} , Cr	Магноферохроміт	Ферроферріхроміт	Ферріхроміт
Al, Fe^{3+} , Cr	Магноферохромпикотит	Ферроферріхромпикотит	Ферріхромпикотит

Вміст у руді серпентину коливається від 3 до 40 % і наданий він переважно хризотилом $3(\text{Mg} \cdot \text{Fe}) \cdot (0,2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Іншими мінералами порожньої породи є тальк, хлорит, магнезит, різновиди кварцу, гідроокисли заліза, карбонати, присутні в рудах часто одночасно в різних кількостях [16]. За мінералогічним складом цементувального зв'язування хромової руди виділяється 5 груп: 1) серпентит (з окислами заліза і без них); 2) серпентит і карбонат; 3) серпентит і карбонат + кварц; 4) серпентит і карбонат + амфіболь; 5) серпентит та карбонат + оксиди й гідрооксиди заліза. Чим більше руда містить цементувальної породи, тим нижче вміст оксиду хрому і вище вміст кремнезему. Залізо в цих рудах знаходиться не тільки в хромшпінеліді, а й у цементувальних породах. Воно

представлено у вигляді оксиду й гідроксиду [1]. Вміст глинозему у рудах коливається від 4 до 15 %, оксиду магнію 9,75 - 29,7 %. Хромові руди містять десяті частки відсотка марганцю, титану, нікелю, соті частки кобальту й тисячні частки ванадію, молібдену, міді, берилію. У порожній породі зустрічається вуглець двох видів: карбонатному (CaCO_3 , MgCO_3) та органічному [1].

Текстури руд масивні (переважно у суцільних різниці) і смужково-такситові, плямисті або, рідше, брекчієподібно-такситові (у вкраплених руд); своєрідним різновидом є нодулярні текстури. За вмістом хромшпінелідів хромові руди діляться на суцільні (90%), густовкраплені (70-90%), середньовкраплені (50-70%), рідковкраплені (30-50%) і убоговкраплені. Хімічний склад хромових руд представлено у таблицях 1.3. і 1.4.

Таблиця 1.3. Хімічний склад хромових руд залежно від текстури

Текстура руд	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	FeO	Cr_2O_3	ППП
Масивна	0,6	13,5	9,4	12,9	63,2	0,5
	0,2	13,5	10,0	13,6	61,7	0,5
	1,7	14,0	9,1	13,9	58,7	1,9
Густовкраплена	2,6	12,8	10,5	16,2	56,6	1,2
	7,1	15,4	10,3	12,5	54,0	1,2
	3,32	16,89	8,91	12,67	53,75	3,72
	4,27	12,0	12,8	15,44	53,0	2,5
Середньовкраплена	7,2	12,03	14,83	10,7	50,2	3,2
	3,4	11,58	11,22	17,52	49,78	3,0
	10,7	18,7	8,0	11,0	48,5	2,2
	11,8	18,50	8,8	11,7	45,6	3,7
Рідковкраплена	12,8	19,87	6,7	10,15	40,1	5,87
	11,72	15,11	15,29	10,0	38,62	6,24
	15,4	21,23	8,50	10,0	32,32	7,52

Кордон природних груп – багаті й бідні – відповідає вмісту цінного мінералу приблизно 50–60 %.

Таблиця 1.4. Якість хромових руд Донського ГЗКа

Марка руди	Фракція, мм	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	S	P
ДХ-1-1	0-3	51,14	12,32	6,95	18,65	6,85	0,33	0,017	0,002
ДХ-1-2	0-10	52,44	12,15	6,95	18,55	6,90	0,45	0,019	0,002
ДХ-1-3	3-10	51,32	12,36	7,39	19,17	6,68	0,33	0,019	0,002
ДХ-1-4	10-160	49,66	12,29	7,53	19,00	6,69	0,49	0,028	0,003
ДХ-1-5	10-160	48,65	13,35	8,88	19,25	7,69	0,85	0,029	0,003
ДХ-1-6	0-300	51,30	12,25	7,20	18,95	6,80	0,33	0,019	0,002
Окатиші	8-16	50,16	12,40	7,07	18,49	7,39	0,42	0,012	0,002
Брикети	20-40	51,41	12,30	7,35	18,45	6,69	0,36	0,016	0,002

Наявне також поєднання текстур масивних з смугастовкрапленими, плямистими, нодулярними та інших. У масивних і вкраплених рудах хромшпінелід утворює зернисті агрегати і в тісному взаємопроростанні з серпантином та іншими нерудними мінералами. Розміри зерен хромшпінеліду становлять від кількох мікрон до 10 мм, у середньому це 2-3 мм [17].

За фізичними властивостями руди представлені двома видами: пухкими й міцними. Пухкі руди складають верхні горизонти рудних тіл, що виходять на денну поверхню, а міцні руди залягають у нижніх горизонтах рудних тіл [1]. Так звані непромислові хромові руди за текстурною та структурною ознаками відносяться до рідкокрапленого серпентинового типу. Питома щільність хромшпінелідів вища, ніж мінералів порожньої породи (серпентинова та ін.). Хромові руди зазначених основних типів мають і суттєво різні питомі густини. Щільність рідковкрапленої серпентинової руди приблизно у 3,3 г/см³ [18].

Дрібні фракції, що утворюються в процесі видобутку та збагачення хромових руд, знаходять обмежене застосування у феросплавному виробництві, особливо при отриманні феросплавів силікотермічним способом [2,3]. Для застосування хромової руди фракції -10 мм при виробництві високовуглецевого ферохрому в рудовідновлювальних печах, що працюють на змінному струмі, потрібне її окускування [19,20]. У таблиці 1.5 наведено склад концентратів хромової руди відповідно до вимог ТУ 1500 РК 30679259 АТ-13-2005 [21].

Таблиця 1.5. Вимоги до складу концентратів

Склад	Норма для марки						
	ДХ-1-1	ДХ-1-2	ДХ-1-3	ДХ-1-4	ДХ-1-5	ДХ-1-6	ДХ-1-7
Cr ₂ O ₃ , % не менше	50,5	50,0	49,0	47,0	46,0	45,0	42,0
SiO ₂ , % не більше	6,8	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	12,0
Cr ₂ O ₃ /FeO, не менше	3,9	3,9	3,9	3,4	3,3	3,2	3,0
P,% не більше	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
S,% не більше	0,08	0,08	0,08	0,07	0,05	0,07	0,08
Вологість, % не більше							
у літній період	5,0	4,0	5,0	4,0	4,0	4,0	4,0
у зимний період	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Крупність, мм	0-3	0-10	3-10	0-10	10-160	0-10	5-10
						5-10	0-10
	0-5			10-160		10-160	100-300
						0-300	

Окремо встановлені вимоги до хромових концентратів, що спрямовуються для виробництва вогнетривких матеріалів

1.1.1 Характеристика хромових руд Середнього Побужжя і продуктів їх збагачення

Середнє Побужжя Липовенківського родовища є єдиним районом в Україні, де відомі родовища і рудопроявлення хромітів [22]. За деякими оцінками ресурси руди до глибини 600 м оцінюються в 23 млн тонн. Зважаючи на низьку продуктивність рудних тіл промислове використання цього родовища істотно не може вплинути на потребу України в хромовій руді. Дослідження показали, що за хімічним і мінералогічним складом, за текстурою застосування даного рудного матеріалу вимагатиме суттєвого перегляду чинних норм використання хромової руди. Це низьке співвідношення Cr/Fe, рівне 1:1 і низький вміст Cr₂O₃ – в середньому близько 25%. Авторами [22] після подрібнення і промивання сирової руди отримано концентрат, склад якого представлено у таблиці 1.6.

Хроміти Побужжя представлені: масивними (Cr₂O₃ >35%), вкрапленими (Cr₂O₃ 16 - 35%) і рідкісновкрапленими (Cr₂O₃ <15%) рудами. Вони утворюють жилоподібні, лінзоподібні та скелеподібні тіла. Найбільш вивчено південну ділянку Капітанівського прояву, у таблиці 1.7 представлені дані про його запаси.

Таблиця 1.6. Хімічний склад партій Побузького хромового концентрату

Матеріал		Номер партії	Хімічний склад, %						
			Cr	Fe	Ni	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Побузький концентрат	Початковий	1	24,00	24,60	0,36	4,40	0,90	7,50	12,60
		2	22,30	29,60	0,38	3,50	3,60	4,60	11,00
		3	23,86	26,80	0,38	3,40	1,40	6,20	10,47
		Серед.	23,39	27,00	0,38	3,77	1,97	6,10	11,47
	Магнітна складова	1	21,35	33,20	0,47	2,50	1,96	5,00	10,30
		2	20,26	31,80	0,48	2,30	1,30	6,30	8,20
		3	20,87	33,50	0,48	2,50	2,30	4,40	9,40
		Серед.	20,83	32,93	0,48	2,77	1,85	5,23	9,30
	Немагнітна складова	1	26,52	19,60	0,24	5,50	1,70	8,40	9,50
		2	26,72	19,90	0,25	5,70	1,40	9,40	10,30
		3	26,86	20,80	0,17	5,60	0,84	9,40	12,30
		Серед.	26,70	20,10	0,22	5,60	1,31	9,07	10,70

Хроміти Побужжя представлені: масивними ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 35\%$), вкрапленими (Cr_2O_3 16 - 35%) і рідкісновкрапленими ($\text{Cr}_2\text{O}_3 < 15\%$) рудами. Вони утворюють жилі, лінзоподібні та скеліподібні тіла. Найбільш вивчено південну ділянку Капітанівського прояву, у таблиці 1.7 представлені дані про його запаси.

Таблиця 1.7. Склад і запаси хромітів Капітанівського родовища

Запаси руди, млн.т	Масивні	Вкраплені	Рідковкраплені
	13,8	4,6	4,8
Вміст Cr_2O_3 , %	41.0	35.1	21.8
Вміст FeO, %	11.5	18.5	16.9
Вміст S, %	0.025	0.023	0.02
Вміст P_2O_5 , %	0.03	0.02	0.01

Природні шпінеліди хромовмісної серії можуть бути виражені формулою $(\text{Mg,Fe})\text{O}(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3$. Хромшпінеліди переважно пов'язані з ультраосновними магматичними породами. Шпінеліди побузьких хромітів можна розділити за

окремими групами. Низькохромисті (15-20% Cr_2O_3) шпінеліди ряду шпінель-хромпікатит із ксенолітів, мерцелітів у базальтах. Інша група – шпінеліди ряду шпінель-хромпікатит-мангохроміт із лерцомітів, що містять 50-55% Cr_2O_3 . Третя група - високохромисті (понад 55% Cr_2O_3) шпінеліди з дунітів, гарцбургітів і верлітів.[21].

1.2 Загальна характеристика й обсяги світового виробництва ферохрому

Зростання виплавки якісних марок сталі, що намітилося в останнє десятиліття, розширення їх сортаменту, вимагає випереджального виробництва легувальних компонентів, що володіють високими технологічними показниками. Близько 94% хромової руди, що видобувається у світі, використовується у феросплавній технології для виплавки ферохрому [23]. Високовуглецевий ферохром (4,0 – 10,0% C) отримують відновленням хромових руд вуглецем у потужних закритих і відкритих електричних печах. Ферохром використовується у виробництві нержавіючої сталі, у зв'язку зі збільшенням попиту у 2012 році на нержавіючу сталь, коли його світове споживання досягло рекордних 10,4 млн т.[24].

Високовуглецевий ферохром (4,0-10,0% C) отримують відновленням хромових руд вуглецем у потужних закритих і відкритих електричних печах. Процес безперервний із періодичним випуском металу і шлаку.

Середньовуглецевий ферохром (0,5-4,0% C) виробляють силікотермічним процесом і (або) рафінуванням високовуглецевого ферохрому в кисневих та (або) газокисневих конвертерах.

Низьковуглецевий ферохром (<0,5% C) отримують силікотермічним процесом у відкритих дугових печах невеликої потужності або змішуванням рідкого силікохрому й рудновапняного розплаву поза печі (у ківшах). Сплав із вмістом вуглецю $\leq 0,03\%$ отримують також рафінуванням у вакуумі подрібненого

та окисненого високовуглецевого ферохрому, а також знеуглецюванням у вакуумі шматків низьковуглецевого ферохрому (0,06-0,1% C) [23].

Значне збільшення виробництва у світі нержавіючих марок сталі спонукає до зростання обсягів і підвищення якісних показників хромовмісної сировини. Основним споживачем є Китай 4,3 млн. т, США – 0,4 млн т, інші країни – 5,65 млн т запасів (2012 рік). Водночас основні виробничі потужності перебувають у ПАР, Казахстані, Індії та Китаї. За оцінками [25,26] основне виробництво зосереджено у п'яти країнах (до 93%): ПАР, КНР, Казахстан, Індія та Росія (таблиця 1.8, рисунок 1.3).

Таблиця 1.8. Динаміка світового виробництва ферохрому, тис. т.

Країна	2002	2003	2004	2005	2006	Приріст за останній рік, %
Високовуглецевий ферохром						
ПАР	2288,7	2271,6	2960,3	1237,5	2818,4	+128
Казахстан	629,9	755,1	819,5	907,7	928,2	+2
Китай	231,3	423,3	532,0	680	800	+18
Індія	311,9	468,7	527,1	611,4	634,2	+4
Росія	24,3	76,3	147,2	295	304,3	+3
Фінляндія	248,2	250,5	264,5	234,9	243,5	+4
Зімбабве	290	261,1	218,1	257,3	213,5	-17
Бразилія	149,1	185,6	185,6	170,1	140,9	-17
Швеція	118,8	110,5	128,2	127,5	136,4	+7
Туреччина	-	24,6	25	15,5	55,9	+261
Албанія	22,8	37,8	34,7	34	17	-50
Ірак	15	17	17	17	17	0
Японія	87,7	6,6	5,7	1,9	3,5	84
Словаччина	4,9	1,9	1,712	0,867	0,019	-98
Норвегія	61,1	-	-	-	-	-
Усього	4483,7	4890,6	5866,6	4590,7	6312,7	+37,5
Низьковуглецевий ферохром						
Китай	100,7	111,5	103	174	250	+44

Подовження таблиці 1.8						
Росія	142,3	181,2	196,6	216,6	196,5	-9
ПАР	-	101,7	100,5	76	75	-1
Казахстан	59,8	68,6	71,6	71,7	71,9	0
Німеччина	20	18,3	24,9	22,7	26,7	+18
Бразилія	10,5	10,4	19,1	15,4	17,7	+15
Туреччина	11,2	10,8	8,7	10,5	12,1	+15
Японія	4,3	5,8	7,8	10	9,7	-3
Словаччина	0,826	0,023	0,072	-	-	-
Усього	459,6	508,3	532,3	596,9	659,6	+10,5

Вирішенню проблем виробництва хромистих сплавів було присвячено численні праці, авторами яких є: М.І.Гасік, В.І.Жучков, Х.М.Кадарметов, М.А.Рисс, Н.П.Лякішев, С.І.Хітрік, Б.І.Емлін, Г.М.Кожевніков, В.П.Зайко, В.І.Грінченко, В.М.Корнаухов та ін.

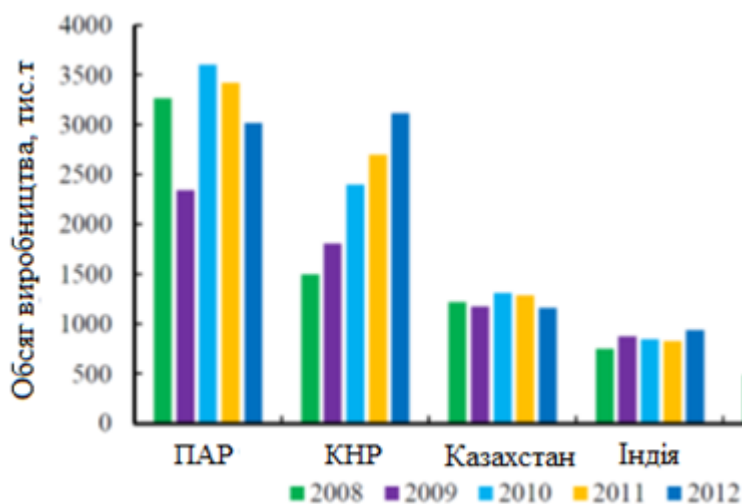


Рисунок 1.3. Обсяг виробництва ферохрому за 2008 – 2012 роки у перших чотирьох країнах-виробниках [27]

У таблиці 1.9 представлені деякі відомості зі світової практики про питому витраті феросплавів при виплавці сталі.

Таблиця 1.9. Середня світова витрата всіх феросплавів, кг/т

Феросплав	2001 г.	2012 г.
Fe - Mn	4,7	4,1
Si - Mn	4,4	7,3
Mn (сплави)	9,1	11,4
Fe - Si	4,7	5,1
Si (кр)	0,7	1,78
Fe - Cr	5,5	5,8
Fe - Ni	1,1	1,36
Усього	22,5	27,1

Зміни якісних показників виробленої у світі сталі забезпечуються як удосконаленням технології процесу, так і властивостями легуючих матеріалів. Це знаходить своє відображення і в структурі феросплавного виробництва, а також у нарощуванні виробництва феросплавів (рисунки 1.4 та 12.5).

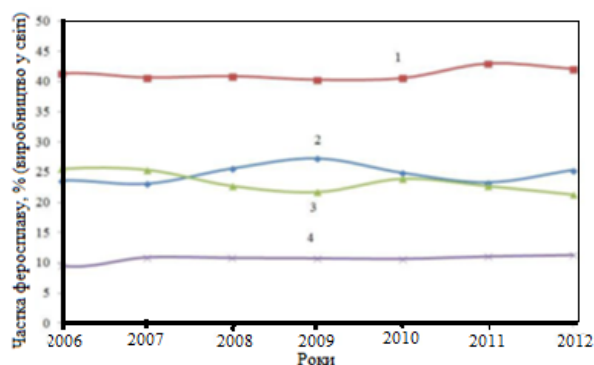


Рисунок 1.4. Зміна структури виробництва феросплавів у світі

1 – Mn сплави; 2 – Si сплави (Fe - Si + Si_{кр}); 3 – Cr сплави; 4 – інші

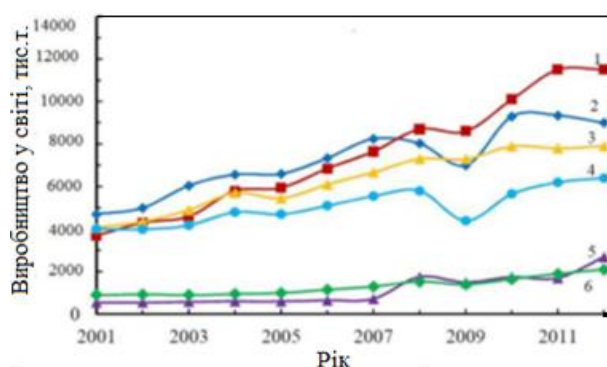


Рисунок 1.5. Виробництво феросплавів у світі [27]

1 – Si - Mn; 2 – Fe - Cr; 3 – Fe - Si; 4 – Fe - Mn; 5 – Si_{кр}; 6 – Fe - Ni

Чинним у країнах СНД ГОСТ 4757–91 (ISO 5448–81) передбачено три підгрупи низьковуглецевого ферохрому: 1) з низьким ($\leq 0,03\%$) вмістом фосфору; 2) із підвищеним ($\leq 0,05\%$) вмістом фосфору; 3) з високим вмістом хрому (75,0–95%) і низьким ($\leq 0,02\%$) вмістом фосфору (таблиця 1.10).

Таблиця 1.10. Хімічний склад, %, низьковуглецевого ферохрому (ГОСТ 4757–91, ISO 5448–81)

Позначення	Cr	C		Si	P	S	N
		>	≤	≤			
Підгрупа 1							
Fe-Cr...CO1P	45,0-47,0	-	0,015	1,5	0,03	0,03	0,15
Fe-Cr...CO2P		0,015	0,030				
Fe-Cr...CO3P		0,030	0,050				
Fe-Cr...C1P		0,050	0,100				
Fe-Cr...C2P		0,100	0,200				
Підгрупа 2							
Fe-Cr...CO1	Те саме	-	0,015	1,5	0,05	0,03	0,15
Fe-Cr...CO3		0,015	0,030				
Fe-Cr...CO5		0,030	0,050				
Fe-Cr...C1		0,050	0,100				
Fe-Cr...C3		0,100	0,250				
Fe-Cr...C5		0,250	0,500				
Підгрупа 3							
Fe-Cr...CO1P	Те саме	-	0,015	1,5	0,02	0,03	0,20
Fe-Cr...CO2P		0,015	0,030				
Fe-Cr...CO3P		0,030	0,050				

Низьковуглецевий ферохром (таблиця 1.11) одержують силікотермічним способом, відновлюючи хром і залізо хромітової руди кремнієм феросилікохрому в присутності оксиду кальцію. Хімічну сутність процесу можна уявити сумарною реакцією: $2/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Si} + 2\text{CaO} = 4/3\text{Cr} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Таблиця 1.11. Хімічний склад, %, низьковуглецевого ферохрому (ГОСТ 4757-79)

Марка	Cr, не менше	C	Si	P	S	Al
		не більше				
ФХ001А	68	0,01	0,8	0,02	0,02	0,7
ФХ001Б	68	0,01	0,8	0,03	0,02	0,7
ФХ002А	68	0,02	1,5	0,02	0,03	-
ФХ002Б	68	0,02	1,5	0,03	0,03	-
ФХ003А	68	0,03	1,5	0,02	0,03	0,7
ФХ003Б	68	0,03	1,5	0,03	0,03	0,7

Продовження таблиці 1.11						
ФХ004А	68	0,04	1,5	0,03	0,03	0,3
ФХ004Б	68					
ФХ005А	65	0,05	1,5	0,03	0,03	-
ФХ005Б	65	0,05	1,5	0,05	0,03	-
ФХ006А	65	0,06	1,5	0,03	0,03	0,3
ФХ006Б	65	0,06	1,5	0,05	0,03	0,3
ФХ010А	65	0,10	1,5	0,03	0,03	0,3
ФХ010Б	65	0,10	1,5	0,05	0,03	0,3
ФХ015А	65	0,15	1,5	0,03	0,03	0,3
ФХ015Б	65	0,15	1,5	0,05	0,03	0,3
ФХ025А	65	0,25	2,0	0,03	0,03	-
ФХ025Б	65	0,25	2,0	0,05	0,03	-
ФХ050А	65	0,50	2,0	0,03	0,03	-
ФХ050Б	65	0,50	2,0	0,05	0,03	-

У таблиці 1.12 наведено склад шлаку при виробництві низьковуглецевого ферохрому, в якому міститься понад 5% Cr_2O_3 .

Таблиця 1.12. Склад шлаку виробництва низьковуглецевого ферохрому при використанні хромової руди з різним вмістом Cr_2O_3

Показники	Зміст Cr_2O_3 в руді				
	42	44	46	48	50
Зміст хрому в ФСХ, %	24	24	24	24	24
Розрахункові показники:					
- вміст Сг в металі, %	65,1	65,41	65,79	66,07	66,39
- ступінь відновлення Сг, %	80	80	80	80	80
- перехід Сг	93,80	83,81	83,77	83,78	83,76
Склад шлаку, %					
Cr_2O_3	5,18	5,422	5,695	5,924	6,188
FeO	0,35	0,355	0,363	0,368	0,375
SiO_2	26,2	26,28	26,34	26,46	26,53
MgO	15	14,39	13,84	13,18	12,6
CaO	49	49,15	49,25	49,47	49,61
Al_2O_3	4,31	4,398	4,513	4,595	4,703
В шлаку CaO/SiO_2	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87

Рішення проблемних завдань теорії і технології виробництва хромістих сплавів, що стоять сьогодні, лежить у площині підвищення якості наявних і розробки нових феросплавів, раціональному використанні матеріальних, енергетичних ресурсів та захист довкілля. Способи вирішення - диверсифікація технологій та видової структури хромістих сплавів, упровадженням більш

ефективних інноваційних технологій, обладнання, засобів контролю й автоматизації виробничих процесів. Сучасний стан ресурсної бази феросплавного виробництва потребує аналізу можливостей застосування нових матеріалів виробництва кінцевого продукту. Насамперед, це доступність, екологічність, безвідходне виробництво й низька собівартість продукції. У зв'язку з цим нині спостерігається підвищений інтерес до переробки бідних руд і вилучення корисних компонентів із хвостів збагачення та відвалів [28,29].

Виробництво традиційних видів феросплавів зумовлено високою вартістю кінцевого продукту і складністю технології (рисунок 1.6) Щороку запаси багатих руд для виплавки феросплавів помітно скорочуються. Неминуче виснаження природних ресурсів змушує шукати нові джерела сировини і технології отримання легуючих матеріалів [3,30-33].

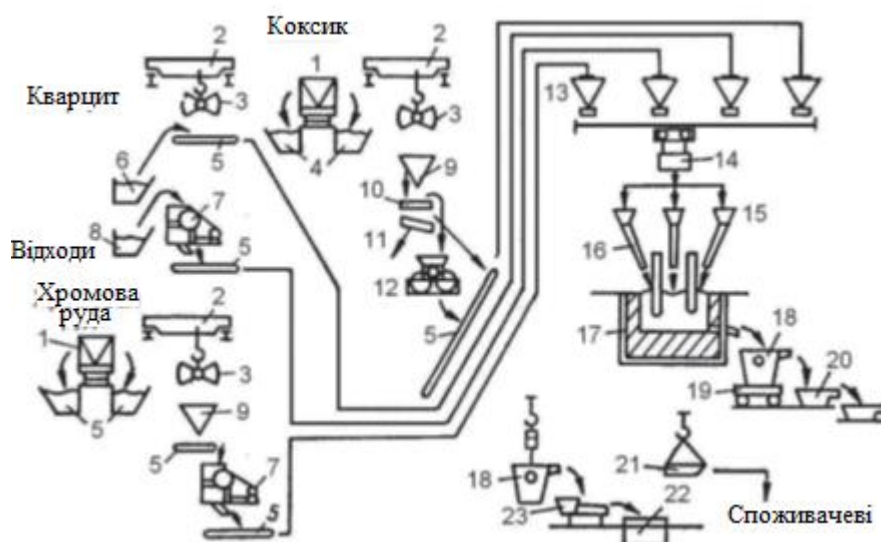


Рисунок 1.6. Технологічна схема виробництва вуглецевого ферохрому

- 1 – залізничний вагон; 2 – кран бруківки; 3 – грейфер; 4 – засіки;
 5 – живильник пластинчастий; 6 – відсіви кварциту; 7 – дробарка щокова;
 8 – власні повернення; 9 – бункер; 10 – грохот двоситний; 11 – відсіви;
 12 – дробарка двовалкова; 13 – бункер дозувальний з живильником;
 14 – візок дозувальний; 15 – пічний бункер; 16 – труботечка; 17 – піч
 рудовідновлювальна; 18 – ківш для випуску металу; 19 – візок;
 20 – шлаковня; 21 – короб; 22 – бак для грануляції металу; 23 – жолоб

1.3 Загальна характеристика способів отримання, фізико-хімічні властивості й застосування губчастих і порошкових лігатур

Пріоритетним напрямком розвитку чорної металургії нині є виробництво якісних марок сталі й композиційних матеріалів [34]. Реалізація таких технологій потребує забезпечення високоякісними легуючими добавками, які повинні відповідати певним вимогам до складу й фізико-хімічних властивостей. Губчасті лігатури (ГЛ) використовуються у тому числі при виплавці спеціальних марок сталі й порівняно з традиційними феросплавами володіють рядом переваг: одностадійна технологія отримання, значно нижча енергоємність їх отримання, більш високий рівень вилучення легуючого компонента з вихідної сировини, висока швидкість розчинення у ванні рідкого металу. Останнє досягається за рахунок високої поверхні контакту з металом і низькою щільністю, що дозволяє істотно економити цінну лігатуру за рахунок зниження чаду.

Останнім часом у зв'язку зі скороченням запасів якісних руд, накопиченням різних техногенних відходів, а також зі зростаючими потребами металургії спеціальних марок сталі в легуючих матеріалах, помітний розвиток отримує технологія виробництва губчастих лігатур методом твердофазного відновлення [35,36]. Ця технологія має низку істотних переваг порівняно з традиційною схемою феросплавного виробництва. Процес твердофазного відновлення дозволяє отримати низьковуглецеву губку одностадійним способом при значному зниженні енерговитрат і більш високому ступені вилучення легуючого елемента. У порівнянні з традиційним ферохромом використання губчастої Fe-Cr лігатури забезпечує більш високий ступінь засвоєння лігатури металевим розплавом і одночасно зниження часу розчинення [36]. Номенклатура споживаних лігатур постійно розширюється, що обумовлено зростанням асортименту складнолегованих сталей і сплавів. При виробництві лігатур на феросплавних заводах використовують переважно металотермічні процеси відновлення шихт

алюмінієм. У таблиці 1.13 наведено приклади кількох складів хромовмісних лігатур з молібденом, алюмінієм та іншими елементами.

Таблиця 1.13. Хімічний склад лігатур на основі хрому, %

Марка	Cr	Mo	Nb	Fe	Si	Al
Al-Cr-Mo-Fe						
АХМ-1	23-27	30-34	-	4-6	2	30-40
АХМ-	20-27	32-36	-	5-7	3,0-5,5	30-40
Nb-Cr-Al						
Н6Х-1	33-35	-	60-65	1,0	-	0,5-1,0
Н6Х-3	17-20	-	77-78	1,0	-	0,5-1,0
Ti-Cr						
ТХТ	64-70	18-23	-	1,8	0,6	9-12
Cr-W						
ХВ-1	50-60	2,5-4,0	30-40	2,0	0,8	2,0

В останні роки розширюється виробництво хромомарганцевих сталей, при виплавці яких використовують низьковуглецевий ферохром і металевий марганець. Однак при високому вихідному вмісті хрому ($> 70\%$) у ферохромі та марганці ($> 96\%$) у металевому марганці засвоєння їх металевим розплавом не перевищує 75% Cr та 52% Mn [37,38]. Губчасті лігатури порівняно легко подрібнюються, що дає змогу використовувати їх у порошковій металургії.

1.3.1 Фізико-хімічні особливості існуючих технологій отримання губчастих лігатур

Губчасті та порошкові матеріали знаходять все більше застосування у металургії а також деяких суміжних галузях. Технології виробництва цих матеріалів досить близькі, але мають певні відмінності. В даний час у світовій металургії успішно застосовуються десятки різних губчастих легуючих матеріалів, для виробництва яких розроблено стандарти й технічні умови. У зв'язку зі значним збільшенням виробництва якісних марок сталі у світі гостро

стоїть питання забезпечення цього виробництва необхідними легуючими матеріалами. Дефіцит природних ресурсів рік у рік стоїть дедалі гострішим, що виводить на перше місце у питаннях розробки нових марок сталі такі вимоги як ресурсо- й енергозбереження. У зв'язку з цим питання розробки нових видів легуючих матеріалів на основі використання бідних руд і різних техногенних відходів стають актуальними. У даний час у металургійному виробництві частка губчастих і порошкових лігатур постійно підвищується. Інтерес до використання губчастих лігатур при виплавці спеціальних сталей зумовлений можливістю суттєвої інтенсифікації процесу, а також значним скороченням енерговитрат на виробництво. Оптимізація технологічних параметрів на кожному етапі виробництва губчастих лігатур дозволяє управляти якісними показниками лігатур, що у свою чергу забезпечує більш високий рівень засвоєння і знижує енерговитрати. За рахунок великої питомої поверхні контакту з рідким металом губчаста лігатура швидко розчиняється у ванні металу, а за рахунок оптимальної щільності ($3-4 \text{ г/см}^3$) це розчинення відбувається на межі розділу метал-шлак, що запобігає окисненню цінних елементів. Проведені авторами [36] промислові експерименти дозволили досліджувати вплив виду легувальної добавки (феросплави, концентрати, губчасті лігатури) на рівень її засвоєння при виплавці сталі. Застосування губчастої лігатури дозволило значно поліпшити засвоєння елементів, що легко окислюють (хрому, ванадію) і важко розчинних у залізі (вольфрам, молібден) за рахунок зниження тривалості плавки внаслідок більш високої швидкості розчинення лігатури. На ряді металургійних заводів розроблено й успішно застосовуються технології отримання губчастих матеріалів: феромолібдену, феррованадію та інших матеріалів.

Процес виплавки сталі й подальша обробка металу тиском супроводжується утворенням окалини, в середньому до 12-18 кг/т сталі, можливо, і більша кількість. За деякими оцінками частка утилізованих відходів у сталеплавильному виробництві становить 78,9 %, але компенсація зазнаних при цьому витрат становить лише 4,4 %, що свідчить про значні матеріальні й фінансові втрати, яких зазнає металургійне підприємство через утворення відходів. Великий інтерес

являє утилізація відходів спеціальних високолегованих сталей із високим вмістом у них дорогих елементів. Найбільші обсяги відходів утворюються в процесі виробництва швидкорізальних сталей і можуть досягати 8,0% загального обсягу виробленої продукції [39]. Обсяги відходів виробництва швидкорізальних сталей за наявності ефективної технології їх підготовки становлять промисловий інтерес і можуть бути значним джерелом вторинних сировинних ресурсів. Пряме внесення таких відходів у повторний переділ пов'язане з більшими втратами. Тож потрібна науково обґрунтована технологія повернення такого роду відходів у виробництво.

Дедалі у виробництві якісних марок сталі все ширше застосовується хром у вигляді губчастого ферохрома. При цьому залишається дуже актуальним питання забезпечення металургійного виробництва якісним легуючим хромовмісним матеріалом. Як альтернатива феросплавам активно ведеться розробка технології губчастого ферохрому, який має низку цінних якостей.

У процесах виплавки спеціальних марок сталі широко використовуються різні легуючі добавки, що формують у сталях унікальні властивості. Ефективність використання таких, найчастіше дорогих матеріалів, визначається як технологічними параметрами процесу, так і властивостями лігатур. Можна виділити кілька найважливіших легуючих компонентів: молібден, хром, ванадій, кобальт і нікель [39]. Вольфраммолібденові швидкорізальні сталі знаходять дедалі ширше застосування [40-42]. Промислові втрати хрому, нікелю, молібдену та кобальту в сталеплавильному виробництві з урахуванням відходів таких виробництв [43-45] та обмежені природні запаси [46-52] визначають необхідність розробки нових технологій. Одним із найбільш ефективних способів економії легуючих матеріалів є зниження чаду. Використовуючи технологію твердофазного відновлення, можливе отримання металевих губчастих лігатур одностадійним способом, знижуючи при цьому витрати, підвищуючи ступінь вилучення елементів і регулюючи властивостями губчастих лігатур. Завдяки оптимізації таких найважливіших технологічних параметрів, як вміст вуглецю в кінцевому продукті, ступінь вилучення легуючого елемента, а також деяких

фізичних характеристик губчастої лігатури (щільність), можлива економія матеріальних та енергетичних ресурсів при виплавці сталі [49].

Складні (прості) карбіди, що утворюються в процесі відновлення хрому, мають значний вуглецевий потенціал. Виконаний далі аналіз термодинамічних закономірностей окисної газифікації карбідів дає підстави вважати, що вони можуть бути використані як вуглецеві відновники. Що стосується оксидів хрому, це буде описано в наступній частині. Організація такого процесу з використанням інших оксидів дозволить отримати складну за складом губчасту лігатуру з низьким вмістом вуглецю.

Серед застосовуваних у металургії технологій отримання губчастих матеріалів найбільше значення має технологія твердофазного відновлення. Водночас застосовуються метод гідридно-кальцієвого відновлення, технологія відновлення хлоридів металів, дифузійне насичення та ін. Одержувані цими методами губчасті матеріали можуть також використовуватися для виробництва порошків легованих сталей і сплавів.

Твердофазне відновлення. Як показує світовий досвід, найбільш ефективним способом отримання губчастих лігатур є глибока металізація концентратів на основі тугоплавких елементів у вигляді брикетів або таблеток. Існуючі технологічні схеми виробництва губчастих і порошкових матеріалів за способом відновлення умовно можна поділити на три групи:

- газове відновлення шихтових матеріалів;
- вуглецевотермічне відновлення;
- комплексне відновлення.

Кожна схема включає кілька етапів:

- 1) підготовка сировини й матеріалів;
- 2) брикетування шихти;
- 3) відновлення брикетів в умовах високих температур і контрольованої атмосфери у робочому просторі;
- 4) доопрацювання отриманого матеріалу.

Процес твердофазного відновлення можна реалізувати у стаціонарному шарі, у киплячому шарі, при відновленні брикетованої шихти, відновленні в шахтній печі, що обертається, у горизонтальній печі тощо. При цьому слід мати на увазі, що твердофазне відновлення відбувається при температурах на 20-30 % нижче традиційних рідкофазних технологій, що дозволяє значно економити енергоресурси. Остання обставина є вагомим аргументом у конкурентній боротьбі на ринку металопродукції [50,51]. Металізований губчастий матеріал порівняно легко подрібнюється. Метод твердофазного відновлення технологічно кращий, тому що не потребує складної попередньої підготовки шихти. Можна виділити його переваги:

1. Ступінь відновлення брикетів при металізації у пічних агрегатах 96,9-98,3 %.
2. Зростає продуктивність процесу відновлення.
3. При легуванні сталі швидкість його розчинення змінюється в інтервалі від 5 до 24 хвилин, залежно від вмісту елемента в металізованому продукті.
4. Засвоєння легуючого компонента розплавом змінюється в межах від 92,1 до 94,9 %, що значно вище, ніж при легуванні розплаву сталі концентратом, що у середньому становить 84,6%.
5. Скорочуються майже до 0,5 % мас. механічні втрати компонентів шихти й, отже, втрати лігатури.

Використання технології твердофазного відновлення дозволяє за допомогою оптимізації параметрів процесу забезпечити зниження вмісту сірки й фосфору в металізованому продукті орієнтовно в 4-6 разів. Позитивні результати отримано при розробці технічних рішень про інтенсифікацію процесу металізації вихідної сировини. Це дозволило підвищити питому продуктивність пічних агрегатів у 1,3-1,5 рази порівняно з аналогічним процесом у шахтній печі, вихід за провідними елементами близько до 100%, зниження питомої витрати електроенергії у 1,9-2,2 рази [38,39]. Дослідження термодинамічної рівноваги вуглецевотермічного відновлення оксидів хрому з рудної сировини свідчить про найбільшу ймовірність утворення складної карбідної фази та оксидної частини

супутніх домішок Si, Al, Ca і Mg, що також підтверджується рентгеноструктурним аналізом продуктів взаємодії хромової руди з вуглецем. На останніх стадіях процесу можливе утворення металевої фази у вигляді /Fe-Cr/ і навіть $Cr_{мет.}$, проте реакції утворення цих фаз не набувають значного розвитку і мають локальний характер, що підтверджено їх вмістом у цільовому продукті – не більше 5-10 %.

У металургії губчастих лігатур можна скористатися надійними й ефективними технологіями отримання металізованих паспортних матеріалів і сплавів для легування й розкислення сталі на основі техногенних (SiR). За літературними даними засвоєння хрому в сталі Р6М5К5-МП при використанні губчастих лігатур зросло від 0,777 до 0,847. Використання металу марки SiR1 на цій же сталі підвищує коефіцієнт засвоєння хрому від 0,725 до 0,866.

Твердофазний напрямок включає різні технологічні рішення, серед яких можна виділити технологію спільної металізації металооксидних техногенних матеріалів і концентратів, за допомогою **теплової обробки брикетів у капсулі**, поміщених у нагрівальну піч (у шахтних печах, індукційному нагріванні брикетованої шихти та інших пічних агрегатах). Температура нагрівання капсули не перевищує 1523 К при швидкості нагрівання 8-12 К/хв. Кінцевий продукт має рівень відновлення близько 96 % [50].

Використання як компонента шихти циклонного пилу й окалини швидкокорізальних сталей дає високі якісні показники губки. Технологічні властивості губчастої лігатури (щільність, вміст провідного елемента та ін.), що використовується при виплавці сталі, можуть регулюватися за допомогою співвідношення компонентів шихти, а також режиму відновлення. Введення в шихту дрібнодисперсних металодобавок (стружки, циклонного пилу силового шліфування, некондиційного за хімічним і гранулометричним складом порошку та ін.) у кількості 8,6-38,5 % мас. близьких за хімічним складом до марок виплавлюваних сталей, що, підвищує щільність до 4,8-5,3 г/см³, що забезпечує можливість збільшити витрату металізованих паспортних брикетів від 175 до 320 кг на тонну сталі [39,43]. Автори [52] встановили, що при комплексному

відновленні шихти з високохромистою окалиною стали в атмосфері продуктів конверсії метану ($O/C \geq 1,95$, при 1573K), отримана лігатура містила $[C] < 0,15\%$.

В цілому слід зазначити, що на кожному технологічному етапі виробництва губчастих лігатур у практиці успішно використовується метод планування експерименту, метою якого є оптимізація техніко-економічних показників отримання і застосування ресурсозбережних матеріалів на основі різноманітних техногенних відходів і рудних концентратів. Твердофазне відновлення не єдиний метод отримання ГЛ, використовується також відновлення хлоридів металів [2,53] і дифузійне насичення [54,55].

Технологія термодифузійного насичення. Метод, розроблений в ІПМ АН України [54], застосовується на Броварському заводі порошкової металургії для одержання високолегованих порошків [56]. Сутність методу полягає в утворенні хлоридів металів та їх випарування у газову фазу. Тож з руд, промислових продуктів і відходів металів вилучаються метали шляхом взаємодії їх з хлорувальним агентом. Багато хлоридів мають високий тиск пари в інтервалі температур 573-1373 К, що дозволяє здійснити процес отримання металів без розплавлення всієї перероблюваної маси матеріалу. Як правило, процес хлорування оснований на вибіркового хлоруванні металів (залізо і вміщувальні породи що залишаються у вихідному стані). Найактивнішими хлоринаторами при хлоруванні за ступенем активності є Cl_2 , HCl , $CaCl_2$, $NaCl$, KCl , $MgCl_2$ і $KMgCl_3$. Процес є рентабельним для багатьох виробництв і застосовується для переробки продуктів з низьким вмістом металів. Отримані залежності $\Delta G^0 = f(T)$, що стосуються відновлення хлоридів воднем, показують, що є принципова можливість відновлення більшої частини галогенідів водневою плазмою до отримання металу. З термодинамічної точки зору відновлення воднем з хлоридів неможливе для W (з WCl_2), Re, Mo, (їх $MoCl_2$), Nb.

Підготовка шихти включає дозування, змішування порошків заліза, хлориду хрому й карбонату амонію. Шихтова суміш піддається нагріванню при 1373-1403 К у герметичному контейнері. Гази, що утворюються в результаті термічного розкладання NH_4CO_3 , розпушують шихту, а хлорид водню взаємодіє з

Fe і Cr. Результатом такої взаємодії є дифузійне перенесення хрому у вигляді його хлориду за допомогою газової фази на поверхню заліза, його розкладання й дифузія вглиб заліза. Відбувається свого роду легування заліза хромом. Як недолік такої технології можна відзначити високу вартість порошків Fe і Cr. Одночасно використання такої технології дуже ефективно під час переробки наприклад бідних руд, тому що традиційні методи пов'язані з втратами і як наслідок низькими економічними показниками.

Метод гідридно-кальцієвого відновлення. Даний метод використовується здебільшого при виробництві порошків і губки, які містять елементи з підвищеною спорідненістю до кисню [2,57]. Оксиди – компоненти лігатури змішуються з гідридом кальцію та відновлюються при температурі 1473-1523 К. Отримана губка проходить стадії подрібнення й очищення від залишків оксиду кальцію. Дана технологія дає хороший результат за якістю губчастої лігатури, проте має висока вартість і складну кінцеву доробка, що ускладнює його широке застосування.

1.3.2 Фізико-хімічні властивості і напрямки застосування губчастих лігатур

У багатьох сферах металургійного виробництва використовується велика кількість губчастих лігатур, отриманих за різними ТУ. Дані лігатури розроблені під конкретну технологію і мають певні властивості. Як зазначалося раніше, за технологією твердофазного відновлення можна отримувати губчасті металізовані лігатури одностадійним способом при значному зниженні витрат і підвищенні ступеня вилучення елементів. Сортамент губчастих лігатур, технологія яких була випробувана й реалізована в дослідно-промислових і промислових умовах [2,35,36], наведено у таблиці 1.14.

Дослідження макроструктури лігатур показує, що при використанні в шихті окалини легуваних сталей лігатури мають більш розвинену мережу поверхні пір і однорідну структуру, досягнення якої при відновленні механічних сумішей утруднено.

Таблиця 1.14. Сортамент губчастих лігатур

Вміст елемента, % за масою:	Губчасті лігатури		
	хромиста	хромонікелева	молібденова
хром	13-18	1-20	-
нікель	-	9-80	-
молібден	-	-	5-59
вольфрам	-	-	1-2
вуглець	0,04-0,5	0,04-0,2	0,8-1,2
кисень	0,08-0,8	0,05-0,6	0,6-1,0
сірка	<0,025	<0,025	<0,2
фосфор	<0,030	<0,0030	<0,030
марганець	<0,25	<0,40	-
кремній	<0,30	<0,30	-
мідь	<0,2	<0,30	0,7-1,3
кольорові метали	-	-	0,1-0,3
оксиди (CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃)	-	<14	20-25
щільність, г/см ³	3,9-4,1	3,8-4,2	3,2-3,8

Такж слід зазначити, що відновлені частинки мають витягнуту форму й велику кількість місткових зв'язків, що характерно для матеріалів, які отримують комплексним відновленням. Властивості губчастих лігатур також визначаються також параметрами процесу відновлення й особливо відношенням О/С шихти. Вплив відношення О/С на кінетику відновлення шихти при отриманні губчастого феромолібдену [58] та його властивості [59] показує, що при підвищенні відношення О/С від 1 до 1,8-1,9 і температурі відновлення 1173-1373 К вміст молібдену у лігатурі збільшується з 64-71 до 76-79 % за масою, а при подальшому підвищенні О/С до 3 знову знижується до 65-70 % за масою. Встановлено також позитивний вплив залізного порошку, що вводиться в шихту, на кінетику комплексного відновлення брикетів [58]. Це детально проаналізовано нами і відображено у наступних розділах. Встановлено, що брикети, які містять залізо, не спікаються та не приварюються, мають меншу усадку. Комплексне

відновлення молібденового концентрату забезпечує також зниження вмісту сірки та фосфору в губчастій лігатурі у 4-6 разів. Брикети феромолібдену мають щільність 3,2-3,8 г/см³, а ферохрому та ферохромнікелю – 3,8-4,2 г/см³, що дозволяє використовувати їх при виробництві спеціальних сталей [58].

При твердофазному відновленні багатокомпонентної шихти гостро постає питання вмісту вуглецю в лігатурі. Вуглець у губчастих лігатурах практично весь знаходиться у вигляді складних карбідів Me_nC_m , де Me - Cr, Fe, Mo та інші метали. Залишковий кисень (рівноважний з вуглецем) є у вигляді оксидів простих і складних або у вигляді твердих розчинів, наприклад у залізі. Морфологія частинок металізованої губки на проміжній та кінцевій стадіях відновлення, досліджена методом растрової електронної мікроскопії [60,52], і вона показує, що для губчастої лігатури X18 на проміжній стадії відновлення з'являються карбіди хрому–заліза, що утворюють карбідну плівку світлого кольору (ступінь відновлення 80%, залишковий вміст вуглецю 0,85%). Кінцева стадія відновлення характеризується незначними карбідними та оксидними включеннями. Отже, у результаті регулювання складів шихти й параметрів процесу відновлення можна отримати губчасті лігатури зі стабільними хімічним складом і фізико-механічними характеристиками. Однак за результатами наших досліджень та аналізу літературних даних [39] можна зробити висновок, що керувати вмістом вуглецю в кінцевому продукті за допомогою оптимізації технологічних параметрів дуже складно й потрібні інші фізико-хімічні рішення.

Використання губчастих лігатур у металургії. Враховуючи велику кількість губчастих і порошкових лігатур, що застосовуються в даний час, не можливо здійснити докладний аналіз їх використання. Автори [39] наводять детальний та якісний аналіз застосування лігатур. Зростання світового виробництва якісної сталі тягне за собою збільшення обсягів і розширення асортименту легуючих матеріалів. Використання губчастих лігатур при виплавці спеціальних сталей забезпечує можливість істотної інтенсифікації процесу [53] за рахунок великої питомої поверхні контакту з рідким металом і швидкого розчинення у ванні металу, що також є результатом оптимальної щільності.

Розчинення відбувається на межі розділу метал-шлак, й оберігає елемент від окиснення. Проведені промислові експерименти [59] дозволили досліджувати вплив різного виду добавок (феросплави, концентрати, губчасті лігатури) на ступінь засвоєння елементів при виплавці швидкорізальної сталі (таблиця 1.15).

Таблиця 1.15. Засвоєння лігатури при виплавці сталі Р6М5 [49]

Легуючий матеріал	Засвоєння, %			
	Cr	W	Mo	V
Ферромолібден ФМо58	78-82	87-89	86-89	73-77
Концентрат оксидний молібденовий	77-81	86-89	83-87	67-69
Губчастий феромоліб- ден (КММ)	88-93	93-95	89-95	78-81

Як видно, застосування губчастих лігатур дозволило значно поліпшити засвоєння елементів, що легко окислюються (хрому, ванадію) і важкорозчинних в залізі (вольфрам, молібден) за рахунок зниження тривалості плавки внаслідок більш високої швидкості розчинення лігатури. Для дослідження можливості застосування залізохромистої та хромонікелевої губчастих лігатур при виплавці сталей проводилася серія дослідних плавок в індукційній печі з магнезитовою футеровкою [49]. При виплавці сталі 20Х2 застосовувалася губчаста лігатура Х18 (17,8 % Cr, 0,12 % C, 0,3 % O₂, 0,32 % Si, 0,27 % Mn, 0,030 % P, 0,025 % S, 0,29 % Ni, решта – залізо) та феррохром ФХО10.

При розплавленні шихти у піч додавалися шлакоутворювальні (вапно, плавиковий шпат), потім губчаста лігатура або феррохром. Після закінчення розчинення шлак скачують і відбирають проби металу. Хімічний склад виплавленого металу і засвоєння хрому наведені в таблиці 1.16.

З отриманих результатів випливає, що, незважаючи на підвищений вміст кисню в лігатурі, засвоєння хрому збільшується за рахунок більш високої пористості лігатури.

Таблиця 1.16. Засвоєння хрому при використанні різного виду легувальних добавок

Засвоєння Cr, %	Cr	Ni	C	S	P	Mn	Si
Губчаста лігатура X18							
98,3	1,87	0,21	0,19	0,04	0,03	0,40	0,14
Ферохром ФХО10							
97,6	1,76	0,20	0,18	0,04	0,18	0,40	0,18

Результати досліджень показали можливість отримання нержавіючої сталі шляхом прямого переплавлення губчастої лігатури X18H9, отриманої комплексним відновленням окалини нержавіючої сталі.

Переплав лігатури (паралельно плавка велася на відходах нержавіючої сталі X18H9) проводився у вакуумі (0,07-0,13 Па) за температури 1923 К [49], хімічний склад матеріалів до і після переплавки наведено в таблиці 1.17.

Таблиця 1.17. Хімічний склад (% за масою) нержавіючої сталі X18H9 до переплаву губчастої лігатури і відходів сталі у вакуумі (чисельник) і після переплаву (знаменник) [49]

Cr	Ni	C	S	P	Mn
Губчаста лігатура X18H9					
$\frac{17,8}{17,7-17,8}$	$\frac{8,7}{9,1-9,2}$	$\frac{0,15}{0,03-0,04}$	$\frac{0,02}{0,02-0,03}$	$\frac{0,03}{0,02-0,03}$	$\frac{0,35}{0,10-0,12}$
Відходи сталі X18H9					
$\frac{18,5}{18,7-18,0}$	$\frac{8,6}{8,8-9,0}$	$\frac{0,08}{0,05-0,06}$	$\frac{0,02}{0,02}$	$\frac{0,02}{0,03}$	$\frac{1,40}{0,50-0,56}$

Чад хрому при переплаві відходів становив 2,5-3,5%, а при переплаві лігатури до 1%. Слід також відзначити більш ніж дворазове зниження вуглецю під час переплаву лігатури.

Механічні випробування зразків сталі (після термічної обробки) представлені у таблиці 1.18 [49]. Вони показують, що механічні властивості сталі,

отриманої із губчастої лігатури, практично не відрізняються від механічних властивостей серійного металу.

Таблиця 1.18. Механічні властивості зразків сталі X18H9 [49]

Межа міцності, МПа	Межа текучості, МПа	Ударна в'язкість, МДж/м ²	Відносне подовження, %
Губчаста лігатура X18H9			
600-670	220-250	2,0-2,2	52-58
Відходи сталі X18H9			
640-680	230-260	1,8-2,0	55-60

Безумовно, губчасті лігатури мають набагато більший сортамент та ширше застосування. Застосування їх у сталеплавильному виробництві дозволяє підвищити вилучення легуючих елементів і скоротити тривалість плавки [49].

1.3.3 Використання лігатур при виплавці спеціальних марок сталі

Спеціальні сталі - це сплави на основі заліза, що відрізняються від звичайних сталей особливими властивостями, зумовленими або їх хімічним складом, або спеціальним засобом виробництва, або засобом їх обробки. Достатньо наявності одного з цих факторів, щоб сталь можна було назвати спеціальною. Найчастіше сталі характеризуються усіма трьома особливостями.

На сьогодні у світі випускається понад 1000 різних марок сталей, причому частка спецсталей з кожним роком неухильно зростає. Сталі й сплави спеціального призначення завдяки своїм унікальним властивостям широко застосовуються в електроенергетиці, станкобудуванні, машинобудуванні, медицині й охороні здоров'я, а також у створенні різних агрегатів і пристроїв для потреб автомобільної, хімічної та космічної промисловості (таблиця 1.19). Основні напрямки розвитку спецелектрометалургії за кордоном:

- 1) удосконалення технології виплавки та переплаву спецметалу, агрегатів, систем контролю й управління процесами для забезпечення гарантії якості металу, збільшення виходу придатного і зниження витрат;

2) створення нових менш витратних технологій для виробництва спеціального металу «наземного» (не авіакосмічної промисловості) застосування для істотного зниження собівартості металу.

Таблиця 1.19. Застосування спеціальних сталей і сплавів на основі нікелю

Група	Основні марки	Застосування
Сплави для електроніки	Mi205	електродний дріт, високовольтні «свічки»
	NiFe36	деталі для спаю зі склом, «масочні» телескопи.
	NiFe42	рамки з відводами
	NiCr80-20	нагрівальні елементи
Корозійностійкі	Flloy200	корпуси акумуляторних батарей
	Mjnel400: k500	штифти валів, що несуть деталі
	Incoloy925	у нафтогазовій промисловості
Жаростійкі	330	елементи пічних конструкцій
	600, 601	те саме, електродний дріт, теплозахисні фільтри
	800, 800H 800HT, 825	нафтогазова промисловість, обладнання для термообробки
Жароміцні	A286	елементи трубопроводів для дуття
	Inconel718	реактивні двигуни, газові турбіни нафтогазової галузі
	Nimonic80A	елементи дизельного двигуна
	Inconel725	нафтогазова промисловість
	HasteloyX	реактивні двигуни, що несуть компоненти

В даний час все більше уваги приділяється одержанню спеціальних сталей та сплавів методом порошкової металургії. Перспективи розвитку порошкової металургії насамперед пов'язують зі створенням нових легких міцних композиційних матеріалів і наноструктурних покриттів. Створення твердосплавних матеріалів з наноструктурою дозволить покращити різальні властивості й фізико-механічні характеристики матеріалу не менше ніж у 2-3 рази, а нанесення покриттів з використанням нанопорошків дозволяє збільшити

термін служби виробів у 5-6 разів. Водночас, виходячи зі «Стратегічних напрямів розвитку матеріалів та технологій до 2030 року», передбачається розробка технологій отримання надчистих за домішками й керамічними включеннями ультрадисперсних порошків на основі нового покоління титанових, інтерметалідних, ніобієвих і нікелевих сплавів, у тому числі «екстра» – порошків LMD наплавки, керамоподібних титанових сплавів, працездатних до температури 973 К, а також створення центру компетенції (трансферу технологій) за порошковими матеріалами й адитивними технологіями.

Хромиста сталь. На рисунку 1.7 наведено структурну діаграму хромистих сталей. З діаграми випливає, що в залежності від кількості хрому при вмісті вуглецю близько 0,45% можуть бути отримані сталі всіх класів. Добавка хрому ~1% дуже впливає на прожарюваність сталі й гальмує процес її відпустки.

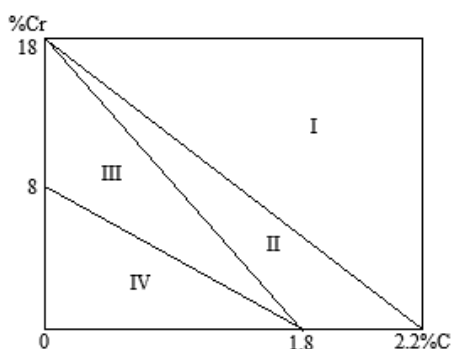


Рисунок 1.7. Структурна діаграма хромистих сталей:

I – подвійні карбіди;

II – мартенсит і подвійні карбіди;

III – мартенсит;

IV – перліт (+ферит або цементит)

Хром є сильним карбідоутворюючим елементом, тому в машинобудуванні широко поширені цементовані маловуглецеві сталі з добавкою хрому в кількості до 1,0% (сталі марок 15X і 20X). Велика чутливість хромистих сталей перлітного класу до термічної обробки й недефіцитність хрому зумовлюють їх широке поширення у машинобудуванні.

Однією з поширених хромистих машиноробних сталей є сталь марки 38ХА (0,34-0,42% С; 0,5-0,8% Мп; 0,17-0,37% Si; 0,8-1,1% Cr). Хром підвищує критичні точки A_{c1} і A_{c3} , нагрівання під загартування цієї сталі необхідно проводити до вищих температур, ніж для вуглецевих (~1133 К). Після загартування зазвичай проводять високу відпустку (823-873 К). У стані

постачання межа міцності сталі 38ХА становить 50 кг/мм^2 ; після загартування й відпуски – близько 90 кг/мм^2 . Унаслідок великої прожарюваності цієї сталі її механічні якості зі збільшенням перерізу виробу зменшуються не так інтенсивно, як у машиноробних сталей без домішки хрому [35].

Хром у кількості близько 1% вводять також в інструментальну сталь для підвищення твердості й покращення її різальних властивостей. Хромисті інструментальні сталі перлітного класу застосовують для виготовлення бритв, хірургічного інструменту (сталь Х05), вимірювального й різального інструменту, від якого вимагається висока твердість (сталь Х і 9Х). Подібні сталі використовують для виготовлення кулькових і роликів підшипників (наприклад, сталь ШХ15). Як приклад хромистої інструментальної сталі карбідного класу можна навести сталь марки Х12 (2,0-2,3% і 12-13% Cr) [35]. Цю сталь використовують для виготовлення матриць, штампів, волочильних дощок, свердел та іншого інструменту, від якого потрібна висока твердість і хороша стійкість на стирання.

Швидкорізальна сталь. Вище розглянуті спеціальні сталі, леговані одним елементом – марганцем чи хромом. Однак в даний час найчастіше використовують спеціальні сталі, леговані декількома елементами наприклад, хромомарганцеві, хромонікелеві, хромонікельмолібденові та ін. Необхідність ускладнення складів сталей обумовлена дедалі більшими вимогами техніки. Типовим прикладом такої складнолегованої сталі є інструментальна швидкорізальна сталь. Основними спеціальними домішками в швидкорізальній сталі є хром і вольфрам. Основна властивість швидкорізальної сталі полягає в її здатності після спеціальної термічної обробки не втрачати твердості при нагріванні до 873 К, внаслідок чого різці, виготовлені з такої сталі, допускають великі швидкості різання.

1.3.4 Технології отримання і застосування порошкових матеріалів

Нині напрямок – порошкова металургія – активно розвивається, зокрема технологічні схеми отримання порошкових лігатур. Металеві порошки й порошки

металевих сплавів є основною сировиною у технології виготовлення виробів методом порошкової металургії. Такі вироби мають унікальні властивості: корозійностійкі, жаростійкі, пористі, антифрикційні та ін. Світове виробництво порошків постійно зростає. Промисловість випускає такі порошкові матеріали: конструкційні, антифрикційні, тугоплавкі, твердосплавні та ін. За технологією порошкової металургії в даний час виготовляють вироби, які практично неможливо виконати іншим способом, які не потребують подальшої обробки [61].

Існуючі способи отримання порошків дуже різноманітні, і це дозволяє надати виробам з порошку необхідних фізичних, механічних та інших властивостей. Також метод виготовлення порошку визначає його якість і собівартість. Автори [61] представили досить чітку й вичерпну інформацію про методи одержання порошків, наведену на рисунку 1.8.

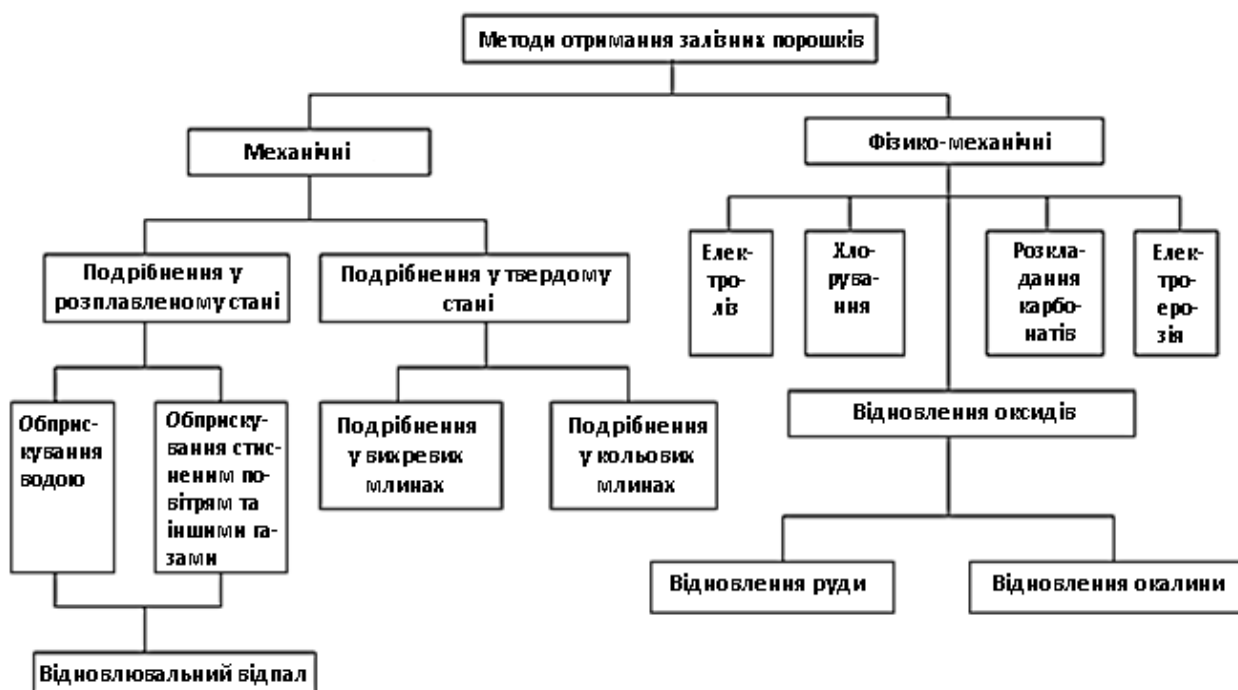


Рисунок 1.8. Способи одержання металевих порошків

Виділяють дві групи способів одержання порошків: фізико-хімічні й механічні. До фізико-хімічних методів належать технологічні процеси виробництва порошків, пов'язані з глибокими фізико-хімічними перетвореннями вихідної сировини. В результаті отриманий порошок за хімічним складом істотно

відрізняється від вихідного матеріалу. До фізико-хімічних методів відносяться: електроліз, термічна дисоціація карбонільних сполук, відновлення оксидів твердими відновниками й газами, метод випаровування й конденсації та ін.

Під механічними методами отримання порошків розуміють технологічні процеси, де в результаті дії зовнішніх механічних сил вихідний метал подрібнюється на порошок без зміни його хімічного складу. Найчастіше використовується подрібнення твердих матеріалів у млинах різних конструкцій. До механічних методів відносять: подрібнення металу різанням, розмелювання у кульових млинах, подрібнення у вихрових млинах, дроблення в інерційних дробарках, розпилення струменю рідкого металу паром, водою, стислим газом.

Більш універсальними є фізико-хімічні методи, але на практиці порошкової металургії чіткої межі між двома методами одержання порошку немає. Одержання металевих порошків шляхом відновлення з оксидів є найпоширенішим, високопродуктивним й економним методом. Автори [61] наводять класифікацію методів одержання порошків за відновлювальною технологією, наведену на рисунку 1.9.

Порошкові карбідосталі. Одним із перспективних напрямків у металургії є виробництво карбідосталі. Це композиційні матеріали, що складаються з рівномірно розподілених у сталевій матриці зерен карбідів тугоплавких металів з масовою часткою 10-70%. Одержання і дослідження їх розпочалося у 70-80-х роках [62,63]. Карбідосталі мають унікальні властивості, твердість і зносостійкість можна порівняти з твердими сталями, а міцність і в'язкість з легованими сталями. Результати досліджень [61] таблиці 1.20 і 1.21, показують, що сплави на основі карбідів хрому з нікелевою зв'язкою мають більш високу зносостійкість, ніж карбідотитанові безвольфрамові сплави.

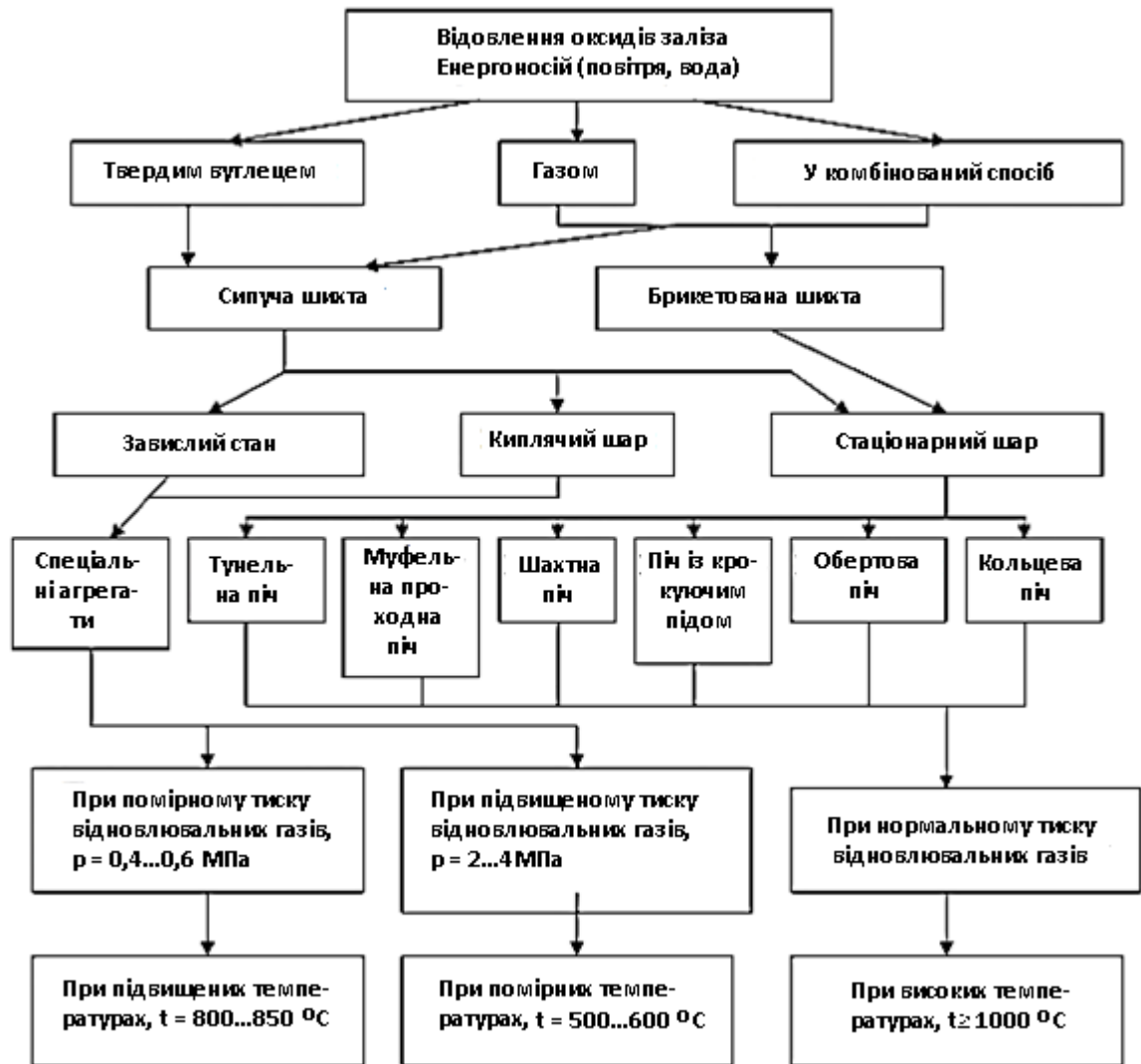


Рисунок 1.9. Одержання залізних порошків

Таблиця 1.20. Властивості карбідохромістих сплавів

Марка сплаву	Хімічний склад, %			Фізико-механічні властивості				
	Cr ₃ C ₂	Ni	P	Щільність, г/см ³	σ _{ізг.} , МПа	Ударна в'язкість, МПа м	Твердість HRA	Модуль пружності
КХН15-70	84-85	15-16	-	6,7-7,0	44	0,010	82	32
КХН20-71	78-80	20-22	-	6,8-7,1	500	0,015	80	33
КХН15ф-68	84,9	15	0,1-0,15	6,7-6,9	1200	0,017	83	34
КХН30-73	67-70	30-33	-	7,2-7,3	200	0,020	78	33

Таблиця 1.21. Характеристика карбідохромістих сплавів

Марка	Коротка технологія виготовлення	Сфера застосування	Замінники сталі
КХН18-70 КХН20-71 КХН20-73	Пресування суміші порошків під тиском 100-200МПа, спікання при 1290 ⁰ С протягом 1 години в захисному середовищі. Можливе гаряче пресування під тиском 8-15 МПа та Т=1100-1250 ⁰ С	Матриці та фільтри пресформ і штампів, наплав. знос. пов.	ХВГ, ШХ15, 3Х2В8, Х12, Х12м, Р18, Р9
КХН15Ф-68	Пресування суміші порошків під тиском 100МПа при 850 ⁰ С протягом 1 години; спікання при 1270 ⁰ С протягом 45 хв у вакуумі. Можливе гаряче пресування при 1050 ⁰ С й тиску 10МПа.	Матриці прес-форм і знос. констр. деталі	

Детальний огляд властивостей і технологій отримання карбідосталі наведено в роботах [64-69].

У даний час в рамках технології карбідосталі успішно розвиваються такі напрямки: технологія отримання матеріалів, заснована на процесах спікання під тиском – гарячого ізостатичного пресування (ГІП), гарячої екструзії (ГЕ) й гарячого штампування (ГШ). Методами ГІП і ГЕ у дослідних масштабах випускаються композити типу «швидкорізальна сталь – TiC» («УкрНДІСпецсталь» та «Дніпроспецсталь», м. Запоріжжя, Україна). В Україні розробляються технології отримання карбідосталі на основі ГШ з використанням TiC і Cr₃C₂. Використання карбіду бору відкриває перспективи створення нових типів композиційних матеріалів типу Ferro-TiC (США) й Ferro-Titanit (Німеччина) [63].

Як впливає з наведених матеріалів, розробка теоретичних основ отримання порошкових лігатур забезпечує створення нових матеріалів, що мають комплекс властивостей спеціальних марок сталі. При цьому забезпечується технологія ресурсо- та енергоекономії.

1.3.5 Порівняльний аналіз використання губчастих матеріалів і традиційних феросплавів у металургійному виробництві.

У динаміці зростання світового виробництва сталі простежуються її структурні зміни в бік випереджальних темпів розвитку якісних сталей відносно до масових. Провідні виробники розглядають електрометалургію якісних сталей як найбільш сучасну й ефективну технологію виплавки сталі. Очікується, що у світі частка електросталі становитиме 50%. Обсяг виплавки якісних марок сталі, що виріс за останнє десятиліття, показав значний дефіцит легуючих компонентів. Для України останнє обумовлено нестачею власних природних матеріалів для вітчизняного виробника (наприклад хромових руд), слабкістю фінансової системи й посиленням конкуренції на зовнішньому ринку [38]. Найбільш ефективним виходом із такого становища може бути використання вторинних мінеральних ресурсів. Застосування губчастих матеріалів у металургійному виробництві забезпечує істотні переваги перед традиційними феросплавами. Світове зростання виробництва таких матеріалів свідчить про перспективність їхнього використання. Насамперед губчасті матеріали використовуються у сталеплавильному виробництві й у порошковій металургії. Переваги отримання й застосування губчастих матеріалів у металургії спеціальних сталей обумовлені:

- високим вилученням легуючого елемента з рудних і техногенних матеріалів;
- отримання лігатури з регульованими властивостями, що дає змогу підвищити рівень засвоєння її рідким металом і скоротити час;
- суттєво скоротити енергоємність виробництва;
- використовувати різні за природою та властивостями вихідні матеріали;
- підвищення якісних показників одержуваної продукції та ін.

На прикладі феромолібдену можна зазначити такі важливі переваги його застосування [38]:

- вихід сирих брикетів з шихти 92 ... 93%; ступінь відновлення брикетів при металізації у пічних агрегатах 96,9...98,3 %;

- при легуванні розплаву сталі 08X17H15M3T (ЕП-580) молібденом металізованого концентрату швидкість його розчинення змінюється в інтервалі від 5 до 24 хвилин, залежно від вмісту молібдену в продукті.
- засвоєння молібдену розплавом змінювалося у межах від 92,1 до 94,9 %, що значно вище за легування обпаленим молібденовим концентратом, яке становить (в середньому) 84,6 %;
- введення КММ у рідку ванну й ківш забезпечує доволі високе засвоєння молібдену (на 3...5 % вище порівняно з введенням феромолібдену в піч).
- скорочуються практично до 0,5% мас., механічні втрати молібдену.

Загалом застосування губчастих лігатур забезпечує значну економію матеріальних й енергетичних ресурсів у металургійному виробництві. Фізико-хімічною основою одержання металізованого продукту є комплексне відновлення вихідної сировини. Автори [38] визначають, що розробка і впровадження у виробництво заходів інтенсифікації процесу, забезпечує збільшення продуктивності більш ніж у 1.3-1.5 рази, підвищення вилучення провідного елемента ~ до 100% та зниження питомих витрат електроенергії у 1,9-2,2 рази.

Використання порошкових лігатур у технології порошкової металургії забезпечує високу ефективність застосування. Спираючись на результати дослідження авторів [70-72], можна сформулювати деякі вимоги до порошкових лігатур:

- 1) однорідний хімічний та гранулометричний склад, середній діаметр частинок лігатури повинен бути у 2-7 разів менший від частинок шихти;
- 2) порошкова лігатура містить 2-3 легуючих елементів;
- 3) стійкість лігатури до сегрегації та окиснення;
- 4) форма і питома поверхня.

Також у межах використовуваного методу отримання порошкових лігатур існують певні вимоги до підготовки шихтових матеріалів - обраного технологічного устаткування тощо.

1.4 Аналіз утворення й використання техногенних відходів хромової промисловості при виробництві губчастих лігатур

Сучасний стан ресурсної бази феросплавного виробництва потребує аналізу можливостей застосування нових матеріалів для виробництва кінцевого продукту [73]. Насамперед, це доступність, екологічність, безвідходне виробництво й собівартість продукції. Саме тому нині спостерігається підвищений інтерес до переробки бідних руд і вилучення корисних компонентів з хвостів збагачення та відвалів [28,29]. Китай застосовує нову технологію отримання ферохрому в електропечах постійного струму (DC - furnace), для якої можливе використання тонких хромових концентратів без їх окусування [74]. Отримання таких концентратів відбувається на рудниках ПАР після вилучення платиноїдів. Туреччина, яка має приблизно 400 млн т бідних руд, розглядає їх як ресурс на майбутнє [75]. У США реалізується проект «Мінеральні піски Арізони», де розглядається питання вилучення хромшпінеліду з пляжного піску, у якому його трохи більше 10%.

До техногенних родовищ належать спецвідвали забалансових руд, здобутих в результаті розробки родовищ хромових руд, хромітвмісні хвости, що утворилися в процесі збагачення руд, вміст Cr_2O_3 в яких може досягати 30% і вище. Ці родовища вимагають специфічних підходів до вивчення й оцінки.

1.4.1 Джерела утворення техногенних відходів, їх хімічний та мінералогічний склад

Науково-технічний прогрес у сучасному світі супроводжується різким збільшенням споживання природних ресурсів та одночасним зростанням кількості різних виробничих відходів, проблема раціонального використання яких пов'язана з ефективністю промислових технологій, захистом навколишнього середовища й новими розробками в галузі утилізації відходів. На багатьох гірничо-збагачувальних підприємствах скупчилися відвали дрібної руди, яку неможливо використовувати у відновлювальних агрегатах без попереднього окусування,

тоді як промислова переробка цієї руди дозволить отримати не лише економічний, а й екологічний ефект за рахунок утилізації відвалів і зменшення площі їхнього складування. Як приклад можна навести хромову руду, дрібна фракція якої (<10 мм) в даний час фактично не знаходить широкого застосування через складності її окискування, бо для виплавки ферохрому в рудовідновлювальних печах за існуючою технологією використовується тільки велика рудна фракція ($+10$ мм). Крім того, розвинене металургійне виробництво практично завжди супроводжується утворенням дрібнодисперсної техногенної сировини (металургійні шлами, прокатна окалина), що складається на спеціальних полігонах, які погіршують екологічну обстановку, й утилізується недостатньо ефективно. Наприклад, прокатна окалина, що містить лише оксиди заліза й цінних легуючих металів, є підготовленою металургійною сировиною і потребує відновлення в окремому циклі, але використовується лише як добавка при виробництві залізорудного агломерату.

Збільшення у світі виробництва високолегованих і спеціальних марок стали створило певний дефіцит легувальних матеріалів. Зростають також вимоги до якісних показників феросплавів і лігатур. Усе це відбувається на тлі дефіциту мінеральної сировини, що наростає, і в необхідності розробки нових безвідходних та енергоекономних технологій отримання легуючих матеріалів. Сучасне металургійне виробництво супроводжується величезними втратами мінеральної сировини як різних відходів. За фазовим стану відходи може бути: твердими – пил, шлами, шлаки; рідкими – розчини, емульсії, суспензії; газоподібними – оксиди вуглецю, оксиди азоту, сполуки сірки та інші. За виробничими циклами може бути: відходи при збагаченні – хвости, шлами, зливи; відходи у пірометалургії – розчини, опали, гази.

Виробництво понад 94% феросплавної продукції реалізується в рудовідновлювальних печах, проходячи через стадії підготовки шихти, прогріву, відновлення та плавлення та супроводжується значними втратами цінних компонентів [76]. Утворення відходів у феросплавному виробництві відбувається, переважно у вигляді шлаків, пилу і шламів газоочищення, а також феросплавного

газу. Їх використання відповідає як рішенню комплексного використання мінеральної сировини, так і екологічних завдань.

Одним із видів техногенних відходів виробництва високовуглецевого ферохрому є пил (феропил), що є сумішшю дрібних частинок руди, коксу й інших матеріалів завантажуваних у піч. При виплавці ферохрому у відкритій печі винос пилу в обсязі газів становить $50\text{--}60\text{ г/м}^3$, в окремих випадках досягає 100 г/м^3 . При виплавці даного сплаву в закритій печі запилення відпрацьованого газу менше і становить $15\text{--}20\text{ г/м}^3$. Питомий вихід пилу на 1 т ферохрому для закритої печі становить $50\text{--}150$ і $25\text{--}75\text{ кг/т}$ для відкритої печі [77]. У роботі [78] йдеться про спосіб утилізації відвальних відходів у вигляді пилу, у подальшому перетворенням їх у вигляді брикетів. Технології, що існують на даний момент у світовій феросплавній промисловості, вимагають адаптації їх до нових шихтових матеріалів, що певною мірою спричинить зміну технологічних інструкцій до використання нових легуючих матеріалів при виплавці сталі. [79].

У зв'язку із зазначеними обставинами особливого значення набувають процеси вуглецевотермічного відновлення оксидної сировини, що дозволяють підтягнути в переробку неокусковані шихтові матеріали, проте ці процеси досі не набули належного розвитку. Причина полягає в тому, що процес твердофазного відновлення залишається недостатньо вивченим і зводиться до спільного нагрівання оксиду металу з твердим вуглецем, тоді як механізм процесу все ще не має належного дослідного обґрунтування, внаслідок чого одночасно існують різні точки зору на пряме відновлення У зв'язку з тим і діюче виробництво ферохрому і феромарганцю зі шматкової шихти не можна назвати ефективним - шлакові втрати провідного металу досягають 15%.

У плавильній металургії гострою необхідністю є розробка нового процесу, що дозволяє, насамперед, отримувати феросплави з неокускованих марганцевих і хромових руд із високим ступенем вилучення цільового металу (на рівні 90–95%). Створення технології, що базується на застосуванні дрібної рудної фракції, дозволить залучити до переробки значні запаси складованої сировини [80,1,81].

Відходи металургійного виробництва можна класифікувати за різними ознаками, за фазовим станом і за виробничими циклами [82].

В результаті твердофазного відновлення при відносно низькій температурі й використанні у якості відновника звичайного енергетичного вугілля утворюється метало-оксидний композит, що містить чисте первородне залізо й нерозбавлений шлакотвірними добавками концентрат оксидів невідновлених металів.

Використанням запропонованих варіантів технології вирішується питання не лише отримання заліза з комплексних руд, але й їхньої безвідходної переробки з вилученням усіх цінних компонентів [83]. Одним із головних питань карботермічного відновлення є відновлення техногенних відходів, які переважно накопичуються у вигляді пилу і шлаків при виробництві ферохрому. Зерна первинного хромшпінеліду в хромових рудах завжди катаклазовані, внаслідок чого вони набувають закритої та відкритої тріщинуватості, розпадаються на окремі уламки, зцементовані між собою силікатними мінералами (серпентином або хлоритом). Індивіди хромшпінеліду уламкової форми й силікати, що їх цементують, становлять мінеральний агрегат. [84]. Найбільш перспективними для техногенних відходів, які доцільно вводити у виробництво легуючих матеріалів є:

1. Бідні хромові руди.
2. Некондиційні руди
3. Шлами збагачувальних фабрик.
4. Шлами газоочищення.

Але й виробництво ферохрому, і феромарганцю зі шматкової шихти не можна назвати ефективним: шлакові втрати провідного металу досягають ~15%. Тож шлаки феросплавного виробництва повинні бути доопрацьовані з метою більш глибокого вилучення легувального компонента.

Створення технології, що базується на використанні дрібної рудної фракції, а також різних техногенних відходів, дозволить залучити до переробки значні запаси складованої сировини й певною мірою вирішити екологічні проблеми. У металургії при створенні нових і реконструкції діючих виробничих потужностей

необхідно впровадження безвідходних і маловідходних технологічних процесів, що забезпечують економне, раціональне використання рудної сировини:

- залучення до переробки газоподібних, рідких і твердих відходів виробництва, зниження викидів і скидів;
- широке впровадження у технологічний процес багатотонажних відвальних твердих відходів гірничого і збагачувального виробництва;
- переробка у повному обсязі всіх доменних і феросплавних шлаків;
- підвищення ефективності існуючих і новостворюваних процесів уловлювання побічних компонентів із відхідних газів і стічних вод;
- широке використання сухих способів очищення газів від пилу для всіх видів металургійних виробництв;
- розробка й широке впровадження на металургійних підприємствах високоефективного очисного обладнання, а також апаратів контролю різних параметрів забрудненості довкілля.

1.4.2 Фізико-хімічні основи використання бідних хромових руд і техногенних матеріалів

Останніми роками у світі наростає дефіцит хромових руд, які відповідають технологічним вимогам до змісту провідного елемента, фракційному складу співвідношенню Cr/Fe (не менше 3), а також вмісту шкідливих домішок і складу вміщувальної породи. Підприємства феросплавної галузі все ширше використовують як шихтові матеріали різні некондиційні руди і техногенні відходи, що тягне за собою зміни в технології, а також якісних показників готової продукції. Неоднорідність хімічного й мінералогічного складу таких матеріалів вносить додаткові труднощі, пов'язані з їхньою підготовкою до плавки. У роботах [71] йдеться про спосіб утилізації відвальних відходів у вигляді пилу, з подальшим перетворенням їх у вигляді брикетів, які можуть успішно перероблятися за технологією твердофазного відновлення.

Бідні хромові руди Найбільш раціональним способом використання бідних хромових руд є отримання з них або їх концентратів безпосередньо хромовмісних

феросплавів, придатних для обробки сталі або для подальшого переділу [85,86].

Спираючись на виконані дослідження з оцінки металургійних характеристик [87,88], можна визначити варіанти введення таких руд у виробництво:

1. Селективне відновлення компонентів руди з поділом на металевий напівпродукт зі зниженим вмістом хрому (~20%), придатний для виплавки корозійностійких марок сталей, та оксидний продукт із підвищеним вмістом Cr_2O_3 , придатний для виплавки високосортних марок ферохрому.
2. Раціональне підшихтування бідних вітчизняних хромових руд до багатих імпортованих з виробництвом стандартних марок ферохрому [89].
3. Отримання нових сплавів, у тому числі товарного високовуглецевого ферохрому з пониженим вмістом хрому (так званого «charge chrome», «чардж-хрому»), вуглецю, підвищеним вмістом кремнію, а також комплексних феросплавів, що містять, крім хрому, інші необхідні елементи (Mn, Si та ін.).
4. Отримання переробних сортів феро- і силікохрому та їх використання при виплавці рафінованих сортів ферохрому.

Отримані авторами [87,88] результати твердофазного відновлення бідних руд показали добрі результати. Так вміст хрому в продуктах металізації становило 2,3 – 2,5%, а металевій фазі 14 - 21%. Раціональне підшихтування бідних руд до багатой хроморудної сировини [90-92] широко застосовується у виробництві Fe-Cr на підприємствах Казахстану. Технологія виробництва високовуглецевого ферохрому зі зниженим вмістом хрому зі 100% бідних Саранівських руд успішно пройшла промислові випробування в умовах ВАТ «СЗФ» [93,94] у 2003 році, проте через незатребуваність сталеплавниками нового сплаву технологія не отримала належного застосування. Лише у 2011 році за погодженням з вітчизняними і зарубіжними (Японія) споживачами хромових феросплавів було організовано виробництво «Charge chrome».

Некондиційні рудні матеріали. При видобуванні та збагаченні хромової руди утворюється значна кількість багатой за вмістом Cr_2O_3 дрібнофракційної (<10 мм), яка внаслідок підвищеного пиловиносу і втрат [95] не може бути

використана в шихті рудовідновлювальних електропечей, у зв'язку із чим потрібне її окискування. Цей матеріал обмежено застосовується у феросплавному виробництві, особливо при отриманні феросплавів силікотермічним способом [26,3]. У світі існує зараз два основні способи застосування дріб'язку хромової руди для виробництва високовуглецевого ферохрому за умови збереження прийнятних техніко-економічних показників процесу [96-98]:

- виплавка вуглецевого ферохрому в рудовідновлювальних печах постійного струму, де не потрібне додаткове окискування сировини та застосування коксу як відновника;
- окискування дрібниць руди одним із традиційних способів: брикетування, обгорткування, агломерації з подальшою плавкою в РВП.

Нині у світі видобувається 13-14 млн т. хромових руд, у яких вміст фракції 0-10 мм становить 75-80%, близько 30% знаходиться у вигляді порошків і пилу [19,99]. Така ситуація, наприклад, склалася на Донському ГЗК [100]. У процесі збагачення корисні компоненти руди перерозподіляються між фракціями, при цьому значна кількість легувального елемента концентрується у фракції <3мм.

Шлами. За даними екологів у Казахстані, біля Актюбинського заводу хромових сполук у ставках шламо-накопичувачах складаються мільйони тонн хроматного шламу. Хімічний та рентгенофазовий склад проби шламових хвостів Донського ГЗК наведено в таблицях 1.22 і 1.23.

Таблиця 1.22. Фазовий склад проби шламових хвостів

Найменування	Формула	%
Хроміт	$(\text{Fe}_{0.194}\text{Mg}_{0.834})(\text{Cr}_{0.723}\text{Al}_{0.24})_2\text{O}_4$	43,3
Хризотил	$3\text{MgO } 2\text{SiO}_2 \text{ } 2\text{H}_2\text{O}$	39,2
Шпінель	MgFeAlO_4	10,7
Клінохром	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	5,1
Бровнілерит	$\text{Fe}_{1.33}\text{Al}_{0.67}\text{Ca}_2\text{O}_5$	1,7

Ці відходи займають величезну територію і є джерелом забруднення ґрунту, повітряного й водного басейнів одним із найбільш токсичних елементів –

шестивалентним хромом. З іншого боку, хроматний шлам виробництва хромату натрію має у своєму складі: $\text{MgO} \sim 30 - 40\%$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 5 - 15\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 5-8\%$, $\text{Fe} \sim 10 - 12\%$, $\text{SiO}_2 \sim 10 - 15\%$ і може бути класифіковано як цінну поліметалеву техногенну сировину.

Таблиця 1.23. Хімічний склад шламових хвостів

Найменування	Зміст	Найменування	Зміст
Cr_2O_3	25,47	NiO	0,355
Fe_3O_3	9,1	CuO	0,01
SiO_2	21,53	PbO	0,053
Al_2O_3	1,5	As_2O_3	0,033
H_2O связан.	7,8	Sb_2O_3	0,273
CaO	0,75	K_2P	0,12
MgO	29,4	Na_2O	0,06
MnO_2	0,053	P_2O_5	0,18
SO_3	0,5	CO_2	<0,72
ZnO	1,53	п.п.	0,681
Co_3O_4	0,027		

Дана сировина має перевагу перед мінеральною сировиною, тому що не вимагає витрат на вилучення з надр та подрібнення. Запаси відходів значні – понад 8 млн тонн [101,102]. Завдання утилізації відкидного хроматного шламу належить до складнорозв'язних, що зумовило закриття виробництва у низці розвинених країн Європи та Японії [103,104]. Запропоновано різні варіанти вирішення задачі утилізації шламу, його знешкодження, а також виділення зі шламу корисних складових. Ці варіанти включають використання шламу при виробництві будівельних матеріалів, фасадної зеленої фарби, антибактеріальних покриттів, як антисептик деревини, при виготовленні пігменту – хромату свинцю [105]. До цього переліку входить спосіб відновлення хрому (VI), присутній у шламі, описаний у роботі [106]. Згідно із зазначеним способом шлам прожарюють у присутності сірки без доступу повітря при 773 – 823K. У цьому процесі Cr (VI) відновлюється до Cr (III). У ряді охоронних документів [107-112] представлені способи додаткового вилучення хрому зі шламу.

Феропил. Є одним з видів техногенних відходів виробництва високовуглецевого ферохрому і сумішшю дрібних частинок руди, коксу та інших матеріалів, що завантажуються в піч. При виплавці ферохрому у відкритій печі винос пилу в обсязі газів становить 50-60 г/м³, в окремих випадках досягає 100 г/м³. При виплавці даного сплаву в закритій печі запилення відпрацьованого газу менше і становить 15-20 г/м³. Питомий вихід пилу на 1 т ферохрому для закритої печі становить 50-150 і 25-75 кг/т для відкритої печі. Ураховуючи кількості утворюваног пилу і високого вмісту [79] корисного компонента, цей матеріал є цінним для феросплавного виробництва. У роботі [80] автори пропонують утилізувати відвальні відходи у вигляді пилу через їх брикетування й подальшу переробку в печах.

При дробленні феросплаву утворюється велика кількість дрібниць, що уловлюється пил аспіраційними установками (близько 30% від виходу придатного). Цей пил є фракцією 0,01-1мм, містить 65-69% легувального елемента і є некондиційним матеріалом. Переплав такого пилу недоцільний, бо відліт і чад сягає 60-75%. Утворений пил газоочищення (Cr₂O₃ - 42%, С - 6-7%), придатний для отримання окатишів, по одній печі може становити до 15000т/рік/плюс дозувальний пил (Cr₂O₃ до 40%) - 5500т/рік. Аспіраційний пил від дроблення (Cr₂O₃ – 69%) – 1000т/рік [19,100]. Застосування пилових матеріалів для виробництва окатишів випробувано на Аксуському заводі феросплавів. Отримані результати були задовільними.

1.5 Технології збагачення бідних хромових руд та техногенних матеріалів

Як зазначалося вище, за умов дефіциту легуючих матеріалів питання включення до технологічної схеми некондиційних шихтових матеріалів і різних техногенних матеріалів набуває стратегічного значення. Пряме включення таких матеріалів у шихту ускладнено через невідповідність їх за хімічним і фракційним складом, шкідливими домішками та ін. технологічними показниками. Водночас

утилізація різних відходів у металургійній промисловості є питанням реалізації безвідходної технології та сприяє ресурсозбереженню, а також зниженню забруднень водного й повітряного басейнів. Для ефективного використання таких матеріалів у виробництві лігатур необхідне фізико-хімічне обґрунтування й технологічні рекомендації до їх використання. Вихідними даними для цього є результати комплексного дослідження руд, некондиційних матеріалів і техногенних відходів. Значна частина таких матеріалів потребує попереднього збагачення. Слід зазначити, деякі хромові руди також проходять процес збагачення. У монографії Білецького В.С. [17] дається аналіз способів збагачення руд, які застосовувалися до 1988р. Автори [95] внесли додаткові відомості до інформації про збагачення. У процесах збагачення використовують відмінності мінералів корисного компонента й породи в щільності, магнітній сприйнятливості, змочуваності електропровідності, крупності, формі зерен, хімічних властивостях та ін.

Основними способами збагачення й отримання концентратів на сьогодні є гравітаційний, флотаційний, а також спосіб магнітної сепарації для деяких варіантів руд (рисунк 1.10). Збільшення магнітної сприйнятливості руди внаслідок окислювального випалу відбувається як наслідок кристалохімічних перетворень оксиду. При окиснювальному випалі й магнітній сепарації хромової руди відбувається виділення цінних супутніх елементів Ni, Co та металів платинової групи.

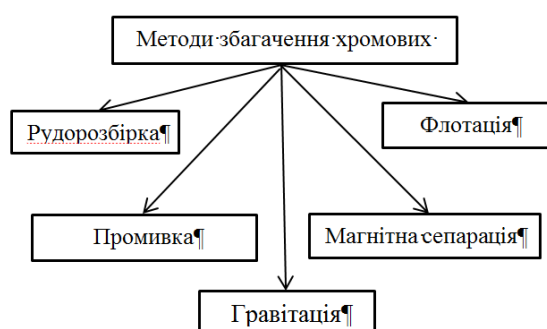


Рисунок 1.10. Методи збагачення хромових руд

Гравітаційний поділ хромової руди Питома вага хромової руди становить $4,1 \sim 4,7 \text{ г/см}^3$, а для вміщувальної породи цей показник становить $2,7 \sim 3,2 \text{ г/см}^3$.

Таким чином, ґрунтуючись на різниці у питомій масі між мінералами, можна їх поділити. Гравітаційний метод, у результаті якого буде виходити три сорти концентрату: концентрат, отриманий збагаченням у важких суспензіях великою відсадкою 50-3 мм для феросплавної промисловості, концентрат відсадкою 3-0,2 мм для вогнетривів і концентрат столів. Останній піддається огортуванню на грануляторі з такою добавкою як сполучний розчин силікату натрію. Втрати оксиду хрому за цією схемою становлять 14-16% [113,114]. З хромової руди з масовою часткою оксиду хрому 10,4 % виділили фракції, хімічний склад яких наведено у таблиці 1.24. Для отримання важкої та легкої фракцій використовували концентрацію на столах, для виділення магнітної фракції – поліградієнтну сепарацію [115].

Таблиця 1.24. Порівняльні дані поділу хромових руд крупністю 0,15-0 мм гравітаційним і магнітним методами

Фракція	Вихід, %	Масова частка Cr_2O_3 , %	Вилучення Cr_2O_3 , %
Важка	18,5	49,5	88,1
Легка	81,5	1,5	11,9
Магнітна	16,0	50,6	78,9
Немагнітна	84,0	2,6	21,1
Вих. руда	100,0	10,4	100,0

Для вилучення хроміту використовується спеціальне обладнання гравітаційного поділу, такого як вібраційні столи, спіральні жолоби та пристрої. Вібраційні столи ширше використовуються через високу точність поділу. Серед машин для збагачення хромової руди відсадні пристосування призначені для хромових порід із середнім і дрібним розміром зерна, а вібростоли – для дрібнозернистої хромової руди. Комбінація відсаджувальних пристроїв і струшувальних столів найбільш поширена на установках гравітаційного поділу для кращого вилучення. Слід відзначити певні обмеження даного методу:

1. Деякі хромові руди мають підвищену пухкість, і при їх дробленні утворюється багато дрібниць, яку складно розділити гравітаційно.
2. Велика різниця в розмірах зерен хромової породи різних родовищ вимагає різних комбінації пристроїв, струшувальних столів, спіральних жолобів, щоб сформувати складну технологічну схему обробки хрому для кращого результату вилучення. Гравітаційному збагаченню піддають також хвости класу крупності $-0,2 + 0$ мм [116-118]. Вміст оксиду хрому в даному класі становить 28,3% при вилученні 92,72% і виходом 82,66%. Дані зі збагачення хвостів крупності $-0,2+0,071$ мм на концентраційному столі наведені в таблиці 1.25 та рис. 1.11, класу крупності $-0,071+0$ мм на відцентровому сепараторі в таблиці 1.26.

Таблиця 1.25. Збагачення хвостів на концентраційному столі

Найменування	Вихід, %		Вміст Cr_2O_3 , %	Вилучення	Вилучення
	від класу	від вихід.		Cr_2O_3 , % від класу	Cr_2O_3 , % від вихід.
Концентрат КС	29,42	4,84	48,8	73,02	7,45
Напівпродукт КС	14,3	2,35	11,5	8,36	0,85
Хвости КС	56,28	9,27	6,5	18,62	1,9
Разом	100,0	16,46	15,64	100,0	10,2

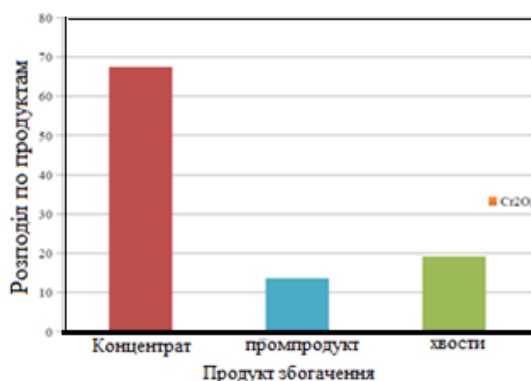


Рисунок 1.11. Розподіл Cr_2O_3 за продуктами гравітаційного збагачення

Отримані результати гравітаційного збагачення хвостів ДГЗК показали доцільність застосування кожного класу крупності різних методик. З метою поліпшення показників гравітаційного збагачення хвостів ДГЗК розроблено

спосіб попередньої хімічної активації у розчині гідрокарбонату натрію, що призводить до трансформації фазового складу [119].

Таблиця 1.26. Збагачення хвостів на відцентровому сепараторі Knelson

Найменування	Вихід, %		Вміст Cr_2O_3 , %	Вилучення Cr_2O_3 , % від класу	Вилучення Cr_2O_3 , % від вихід.
	від класу	від вихід.			
Концентрат основний сепарації	48,5	32,1	42,8	66,64	55,0
Напівпродукт контрольної сепарації	13,6	9,02	32,8	14,2	11,72
Хвости сепарації	37,9	25,08	15,75	19,16	15,80
Разом	100,0	66,2	31,14	100,0	82,52

Магнітна сепарація хромової руди. Хромові руди мають слабкий магнетизм і це може бути основою для магнітної сепарації. Крупність руди, що збагачується - до 150 мм. На результати магнітної сепарації істотно впливає різниця між питомими магнітними сприйнятливостями розділюваних зерен а також неоднорідність поля сепаратора за величиною магнітної сили і крупність частинок збагачуваного матеріалу [120]. Для успішного поділу мінералів в магнітних сепараторах необхідно, щоб відношення магнітної сприйнятливості рудних і нерудних розділювальних зерен, що при збагаченні (величина коефіцієнта селективності магнітного збагачення) була не менше 3 - 5. Для збільшення контрастності магнітних властивостей розділюваної суміші використовують термообробку. Розрізняють низькоінтенсивну й високоінтенсивну сепарацію. У першому випадку можна позбутися магнетиту, що володіє високим магнетизмом, підвищуючи тим самим співвідношення Cr/Fe . Цей метод використовується для неякісних хромових руд. При високоінтенсивній сепарації можливе пряме вилучення хроміту з руди. Однак при цьому неможливо підвищити співвідношення Cr/Fe . Цей варіант переважно придатний для дрібнодисперсного рудного матеріалу. Хромові руди відносяться за магнітною сприйнятливостю до парамагнітних мінералів і коливаються близько $50 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Для їх сепарації використовуються сильні неодимові магніти.

При випалюванні хромової руди з добавкою оксидів заліза значно збільшується магнітна сприйнятливість серпентину (основного мінералу порожньої породи) без істотної зміни магнітних властивостей хромшпінеліду (рудний мінерал). Цей метод дозволяє використовувати для збагачення суху магнітну сепарацію із застосуванням високопродуктивних і ефективних магнітних сепараторів з низькою та середньою напруженістю магнітного поля. Випалення руди повинно проводитися при температурі 1543-1573K не менше однієї години. На показники збагачення великий вплив має рівномірність випалення [121].

У порівнянні з іншими методами собівартість магнітної сепарації для шматкових сильномагнітних матеріалів найнижча, для дрібнодисперсних друга після найдешевшого методу гвинтової сепарації. Продуктивність сепараторів для кускових руд досягає 500 т/год, для тонкоподрібнених сильномагнітних - 200 т/год, слабомагнітних - 40 т/год. Метод магнітної сепарації не використовується окремо, як правило, застосовується спільно з гравітаційним поділом. З руди з вмістом 44% Cr_2O_3 отримують концентрат із вмістом 50% і вилученням 80% оксиду хрому. При обжигмагнітному збагаченні досягається зниження капітальних витрат за 35 % проти гравітаційного методу. Однак випал магнітний метод пов'язаний із значним пиловиділенням, що погіршує умови праці обслуговуючого персоналу [122]. Отже, додаткові переділи – збагачення руд і окускування отриманих концентратів – неминуче призведуть до втрати оксиду хрому і збільшення собівартості стандартних хромистих феросплавів.

Флотація хромової руди. Залежно від характеру і способу утворення міжфазних кордонів (вода -масло - газ), на яких відбувається закріплення розділюваних компонентів вирізняють кілька видів флотації: масляна, плівкова, пінна, електрофлотація [123-125].

Хімічне збагачення хромової руди. Однією з цілей хімічного збагачення є збільшення співвідношення Cr/Fe в хромітовому концентраті, отриманому фізичними методами, а іншою метою є обробка певних хромових руд, які не можуть бути оброблені фізичними методами або неекономні для фізичних методів. За даними [126,127] хімічну активізацію хвостів збагачення проводили

в розчині, який містив 120г/дм^3 NaHCO_3 при $T \sim 373\text{-}523\text{K}$, тривалістю 90 хвилин, відношенню $P:T = 10.0$ і добавками до пульпи газу (12-14% CO_2).

Комбінований спосіб збагачення фізико-хімічними й хімічними методами збагачення є одним з основних напрямків збагачення хромової руди на сьогодні. Хімічні методи безпосередньо витягують хром з руди і перетворюють його на карбід хрому й оксид хрому. Хімічні методи включають селективне вилуговування, окислювально-відновне, плавильне, вилуговування сірчаної та хромової кислотами, відновлення і вилуговування сірчаною кислотою та ін.

Перед визначенням способу збагачення необхідно провести випробування на збагачення на хромітовій руді, аналізувати типи елементів і вихідну структуру хромітової руди й налаштовувати цільовий метод збагачення для отримання ідеального індексу збагачення.

Заключні операції збагачення. Фінішним етапом підготовки хромових руд до подальшої переробки є зниження вологості до кондиційного рівня, а також для регенерації оборотних вод. Цей етап реалізується через згущення пульпи, зневоднення та сушіння продуктів збагачення. Для зневоднення продуктів збагачення використовують способи дренування (грохоти, елеватори), центрифугування (фільтрувальні, відсаджувальні й комбіновані центрифуги), згущення (згущувачі, гідроциклони), фільтрування (вакуум-фільтри, фільтр-преси) і сушіння.

1.6 Окомкування дрібних хромових руд і продуктів збагачення техногенних матеріалів

У зв'язку з постійним виснаженням родовищ хромових руд щільної розробляютьсяявної структури ферохромова промисловість повинна використовувати пухкі породи й дрібні фракції концентратів. Однак недосконалість технології переробки дрібної фракції хромової руди призводить до дефіциту і зростання вартості кускової руди. При цьому слід зазначити, що дрібна фракція, направлена у відвал (-10 мм), містить за деякими оцінками 49,0-50,5 %

Cr_2O_3 , що вище вмісту хрому в шматковій руді. Такі некондиційні за фракційним складом дрібниці може бути більш ніж 20-50 %. Тож постає питання у площині підготовки дрібної фракції до використання і відпрацювання технології переробки отриманого матеріалу [128-130]. Вирішення цього завдання тягне за собою поліпшення екологічної обстановки, що пов'язано з переробкою техногенних родовищ і відходів різних виробництв.

Досі не було надійних технологій переробки дисперсних відходів чорної металургії. Фізичний стан металовмісних відходів – пастоподібний вид замасленої окалини, дрібнодисперсний склад пилу газоочисток, непостійний гранулометричний склад з переважанням дрібних фракцій магнітного продукту – не дозволяє використовувати їх у металургійному виробництві без спеціальної підготовки. Ця обставина вимагає запровадження додаткового переділу, пов'язаного з підготовкою та окускуванням такого роду матеріалів [131]. Також наявні технологічні схеми переробки дрібнодисперсних матеріалів не забезпечують необхідний обсяг виробництва, що свідчить про актуальність окускування дрібнодисперсних матеріалів, які містять хром. Таким чином, залучення дрібних фракцій багатой хромової руди у виробництво феросплавів можливе при успішному вирішенні проблеми їх окускування, методи якого відомі та стосовно хроморудної сировини різняться за своєю техніко-економічною ефективністю. В даний час є кілька способів окускування матеріалів: агломерація (спікання), виробництво окатишів, брикетування, гіперпресування та ін. Слід також відзначити, що ці технології далекі від досконалості, у зв'язку з постійно мінливим мінералогічним, хімічним і гранулометричним складом шихтових матеріалів. Важливим залишається і питання пошуку ефективних видів палива та інших шихтових матеріалів.

1.6.1 Фізико-хімічні й технологічні особливості процесу агломерації дрібних хромовмісних матеріалів

Використання дрібнодисперсних фракцій у різних технологічних схемах переробки не розвивається. Існуючі схеми підготовки дрібниці до переробки не

можуть бути універсальними і постійно вдосконалюються. Незважаючи на необхідність постійно коригувати технологію агломераційного виробництва у зв'язку зі змінюваністю якісних показників шихтових матеріалів цей спосіб окускування є основним за обсягами виробництва. На сьогоднішній день у світі найбільшою є частка феросплавів, отриманих з використанням агломератів. Починаючи з 80-х років минулого століття, провідними металургійними виробниками проводиться пошук нових техніко-економічних рішень у галузі агломерації. Агломерація хромових руд утруднена високою температурою плавлення зерен хромшпінеліду (>2000 K) і цементуючих порід (>1673 K); їх спікання відбувається лише при досягненні 1673-1723 K і навіть 2083 K [132], що створює значні труднощі у роботі агломераційних установок.

Незважаючи на певні труднощі агломерації хромової дрібниці, у світовій практиці феросплавного виробництва не припиняються лабораторні й промислові випробування різних варіантів технології. Розроблено та впроваджено у виробництво значну кількість способів агломерації [133-138], що регламентують як склад шихти, так і умови спікання, вирішуючи при цьому завдання отримання агломерату із заданими властивостями.

Агломерацією дрібниці хромових руд займалися в обмежених масштабах в Тоямі (Японія) [139], також робився ряд спроб агломерації хромових руд без флюсувальних добавок на типових конвеєрних агломераційних машинах, призначених для окускування залізорудних матеріалів, які дали негативні результати [96,140]. Надалі було проведено роботи [133,131,141,142], створені задля зниження температури плавлення хромітової руди рівня, прийнятного до роботи стандартного устаткування агломашини. Для цих цілей було рекомендовано вводити в шихту для виробництва агломерату флюсувальні кремнеземовмісні матеріали [133,131], шунгітову породу [141], залізні [142,144] й боратові руди [131] і т.д. Пошук шляхів удосконалення технології виробництва хромового агломерату у світовій практиці здійснюється переважно у напрямі підбору флюсувальних матеріалів та формуванні аглошихти раціонального складу [143]. Температури плавлення мінералів хромових руд досягають 2133 – 2723K

[144], а використання флюсувальних добавок дозволяє знизити температури спікання при окискуванні дрібних руд. Типовий фракційний склад дрібниці хромових руд Донського ГЗК, що йде на агломерацію, наведений у таблиці 1.27 [145].

Таблиця 1.27. Фракційний склад дрібниці хромових руд Донського ГЗК

Фракція, мм	5-10	2,5-5	1-2,5	0,16-1	0,1-0,16	0,063-0,1	0,05-0,063	0,-0,05
Зміст, % мас	11,53	11,42	12,97	10,38	35,43	11,79	4,81	1,67

Для визначення раціональної кількості коксу, флюсу, повернення, вологості аглошихти на основі складання матриць експериментів за методикою [146] було проведено кілька серій попередніх спікань. В одній із серій експериментів вміст глини в шихті варіювався в широких межах (1 – 10%). У широкому діапазоні зміни вхідних параметрів було оцінено зміну основних показників процесу агломерації шихт з додаванням флюсувальних матеріалів. Аналіз результатів експериментів показав, що досить високі показники виходу придатного, питомої продуктивності та міцності агломерату, досягаються при вмісті компонентів % мас.: ~5 флюсів (глин); 6 - 7 коксика; 6 – 8 вологи. Інтенсифікація процесу спікання досягалася за рахунок поліпшення газодинамічного режиму, а також утворення достатньої кількості рідкої фази, що сприяє «стягуванню» твердих частинок манжетами рідкого розплаву [147], для хромових руд потрібен підбір флюсуючих матеріалів, що забезпечують добре окомкування і необхідні рівні розм'якшення та плавлення руди. Слід зазначити, що використання хромового агломерату реалізується у традиційному феросплавному виробництві. Для отримання губчастих матеріалів агломерат також може використовуватися, проте необхідна енерговитратна стадія підготовки до відновлення (дроблення, подрібнення, відсів, брикетування і т.д.). Процес агломерації дрібниці хромової руди ускладнюється у зв'язку з її тугоплавкістю, що призводить до погіршення техніко-економічних показників роботи агломашин через низьку стійкість

обладнання і нестабільність якості одержуваного агломерату. Конкурентоспроможність агломерації як методу падає.

1.6.2 Технологія виробництва хромовмісних окатишів

При видобутку і підготовці хромової руди до переробки в рудовідновлювальних печах утворюється велика кількість некондиційних матеріалів, які за змістом корисного компонента є цінним матеріалом. Так на Аксуському заводі феросплавів утворюється [148]:

1. Хромовий пил газоочищення (Cr_2O_3 до 42%, С - 6-7%). ~ 15000т/рік.
2. Хромовий аспіраційний пил дозування і трактів подачі шихтових матеріалів (Cr_2O_3 до 40%), ~5500т/рік.
3. Аспіраційний пил від дроблення ферохрому (Cr до 67%) ~1000т/рік.

Даний матеріал був використаний у шихті для виробництва окатишів.

У світі (ПАР, Фінляндії та деяких інших країнах) поширеним способом окускування хромової руди є обгорткування [149] (окатування) з подальшим випалом або з попереднім підігрівом і відновленням перед подачею в рудовідновлювальну електропіч. Питання вдосконалення технології виробництва окатишів є предметом багатьох винаходів та патентів [150-157].

Досить інтенсивно проводяться лабораторні та промислові випробування з отримання та використання хромових окатишів для виплавки феросплавів. На базі лабораторних досліджень розроблена технологія виробництва обпалених окатишів з дрібниці хромистої руди з використанням керамзитової глини.

Промисловими плавками високовуглецевого ферохрому з окатишів доведено доцільність їх використання: збільшилася продуктивність печі на 8,46%, скоротилася витрата електроенергії на 5,42%, а ступінь вилучення хрому зріс до 94,3%. Відновлення оксидів хрому і заліза в окатишах проходило з досить високою швидкістю вже при 1523-1573 К, а в хромовій руді така ж швидкість відновлення оксидів досягається лише при 1973 К. Але процес плавки з використанням окатишів має ряд істотних недоліків: 1) високі капіталовкладення; 2) необхідність високого ступеня організації виробництва й наявності кваліфікованого персоналу при завантаженні в піч гарячих окатишів; 3) високі

витрати на подрібнення та випал; 4) обмеження за складом сировини (вміст кремнезему в руді обмежений для попередження спікання шихти в випалювальній печі, що обертається). Це стримує застосування процесу виробництва окатишів для виплавки сплавів хрому. У промислових масштабах окатування освоєно у Фінляндії, Японії (з нагріванням і відновленням окатишів) та інших країнах.

Застосування неопалених окатишів і брикетів пов'язане з проблемами їх низької міцності на удар і стирання, що ускладнює транспортування до споживача; навіть за відносно невисоких температурах у робочому просторі печі дані матеріали схильні до руйнації. Виготовлення обпалених окатишів технологічно досить складне й витратне. З практики виробництва відомо, що технології обгорткування і брикетування поступаються за співвідношенням «продуктивність / витрати на процес» такому способу як агломерація. **Технологія Оутокумпу.** У світовій практиці окускування дрібниці хромових руд найбільш поширені технології фірми Outokumpu Oy (Оутокумпу) і SRC (Solid state reduction of chromium). За цією технологією виплавляється вуглецевий ферохром з використанням гарячих металізованих окатишів. За цією технологією працюють заводи в Греції, на Філіппінах, в Індії, Туреччині і ПАР. На підприємствах фірм Hernic і Samancog введені в дію фабрики з виробництва окатишів потужністю по 350 тис. т. Принципова схема технології представлена на рисунку 1.12

Одержання обпалених окатишів складається з операцій: подрібнення та дозування компонентів шихти (хромової руди та коксу), їх перемішування з бентонітом, окомкування, високотемпературної обробки (випалу), охолодження, сортування з отриманням готового продукту – окатишів. Тонкоподрібнену руду і коксову дрібницю ($< 0,1$ мм) змішують, зволожують і обгортають у чашовому окомкователі. Сирі окатиші попередньо сушать, а потім піддають остаточному випалюванню та частковій металізації у обертової випалювальної печі при 1573-1723 К. Нагріті окатиші зі ступенем металізації ~ 60 % подаються в суміші з кварцитом і шматковим коксом у закриту рудовідновлювальну піч.

Окремо слід зупинитися на випаленні сирих окатишів. Окатиші через конвеєр-живильник надходять на стрічку випалювальної печі. Нижній та верхній

шари окатишів ретельно обезпильюються для захисту отворів перфорованої сталеві стрічки випалювальної печі від забивання.

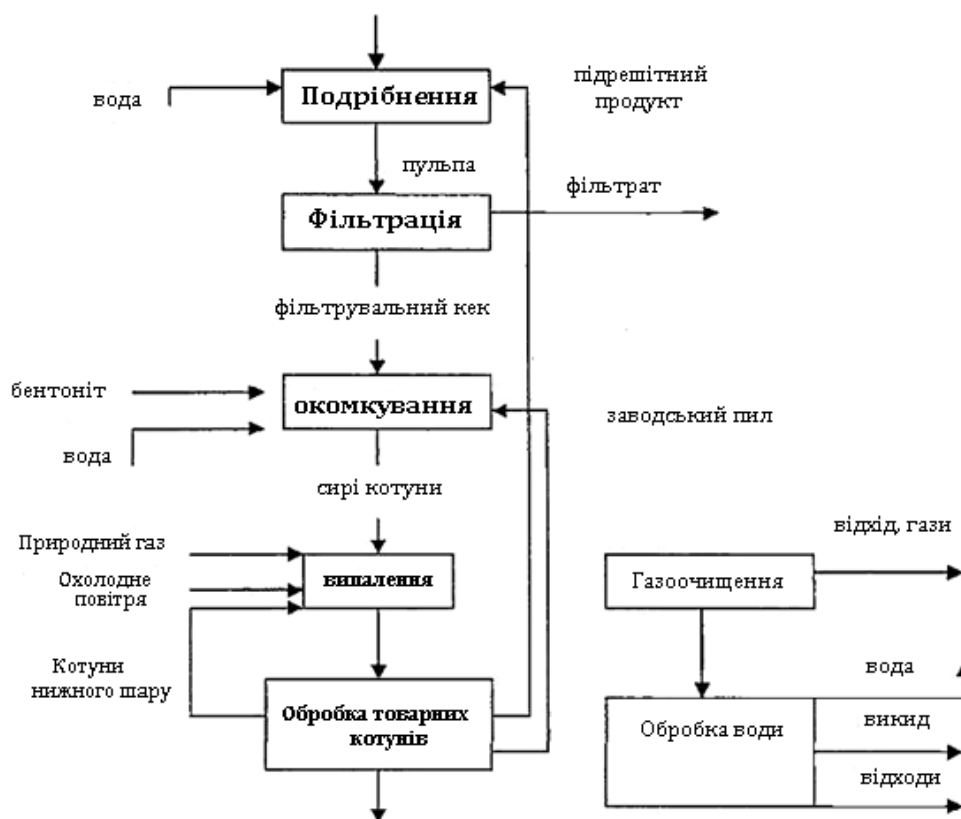


Рисунок 1.12. Технологічна схема Оутокумпу

Одержання обпалених окатків складається з операцій: подрібнення та дозування компонентів шихти (хромової руди й коксу), їх перемішування з бентонітом, згрудкування, високотемпературної обробки (випалу), охолодження, сортування з отриманням готового продукту – окатків. Тонкоподрібнену руду і коксову дрібницю ($< 0,1$ мм) змішують, зволожують і обгортають у чашовому згрудковувачі. Сирі окатки попередньо сушать, а потім піддають остаточному випалюванню й частковій металізації в обертової випалювальної печі при 1573-1723 К. Нагріванні окатки зі ступенем металізації $\sim 60\%$ подаються в суміші з кварцитом і шматковим коксом у закриту рудовідновлювальну піч.

Окремо слід зупинитися на випаленні сирих окатків. Окатки через конвеєр-живильник надходять на стрічку випалювальної печі. Нижній та верхній шари окатків ретельно знепильюються для захисту отворів перфорованої сталеві стрічки випалювальної печі від забивання.

Випалювальна піч складається з двох зон сушіння, підігріву, випалу та трьох зон охолодження. Температура газів зони підігріву 1373-1473 К, в камері випалу температуру газу підвищують до температури випалу, яка становить понад 1673 К. Після зони охолодження металізовані окатиші проходять стадії доробки.

Технологія SRC-Premus. За цією технологією виплавляється вуглецевий ферохром з використанням гарячих металізованих окатишів. Сирі окатиші направляють на стрічкові сушарки, а потім у шахтну випалювальну піч – для попереднього нагрівання (до декількох сотень градусів), після чого піддають остаточному випалюванню і частковій металізації у випалювальній обертовій печі при 1573-1723 К із застосуванням мазуту як палива. Нагріті окатиші зі ступенем металізації ~ 60 % подаються в суміші з кварцитом і шматковим коксом в закриту рудовідновлювальну піч. Економія енергії в результаті безпосереднього завантаження котунів в електропіч у нагрітому стані становить 400-500 кВт·год/т сплаву.

1.6.3 Технологія брикетування мінеральних і техногенних матеріалів

Брикетування набуло поширення наприкінці минулого століття. Як сполучні речовини застосовується рідке скло, сульфітно-спиртова барда з додаванням кварцового пеку, пилу газоочисток, концентрату алюмінієвого шлаку. У 2001 р. науково-впроваджувальна фірма «Брік-2» (м. Єкатеринбург) запропонувала нову технологію безперервного виробництва брикетів на Донський збагачувальній фабриці (ДОФ-1), прив'язавши схему ланцюга апаратів до існуючої схеми сушіння концентрату 0-3 мм. Як сполучне застосоване рідке скло в кількості 6% від загальної маси концентрату. Отримувані брикети є волого-і термостійкими, але відрізняються низькою транспортабельністю через недостатню механічну міцність на стирання. Застосовується брикетування у низці зарубіжних країн ПАР, США, ФРН [131,158]; Досвід використання брикетів з дрібниці хромової руди є і в ПАТ «Сіровський завод феросплавів» [159].

З 2011 року використовується брикетування твердою вакуумною екструзією, створене компанією J.C.Steele&Sons, Inc. (США), яке дозволяє

ефективно окусковувати різні техногенні та природні матеріали та паливо, надаючи брикетам екструзії (брексам) металургійних властивостей, як сполучний використовується портландцемент [160-162,163]. Цей спосіб часом може бути конкурентоспроможним з агломерацією чи окатуванням. Можливе виготовлення монобрикету (тільки концентрат), або брикет із шихтової суміші. При розробці технології брикетування [164,165], разом із оцінкою мінералогічного та гранулометричного складу концентрату, необхідно правильно вибрати вид, кількість складових, режим пресування й термічної обробки. За допомогою цих чинників можна програмувати властивості отриманих брикетів, які є визначальними за якістю брикетів.

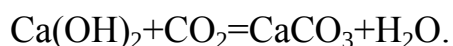
У роботах [166,165] наведено досить докладний аналіз використання у світі технології брикетування. Підприємства, розраховані на застосування шихти, що складається на 100 % з брикетів, є в ПАР, ФРН, Індії, Японії.

При виробництві Fe-Cr губчастих лігатур і порошкових матеріалів широко використовується технологія металізації брикетованої шихти й подальша доробка. Управління технологічними параметрами брикетування хромовмісної шихти дозволяє регулювати щільність брикетів, що у свою чергу, дає можливість керувати процесом легування сталі. Брикети, що містять хром, використовуються для прямого легування при виплавці сталі марок 20-40X12, 40X13, 95X18, X12M4Ф, 4X5MФС та ін. в дуговій печі ДСП-25. Така організація процесу рівнозначна застосуванню середньовуглецевого ферохрому за ГОСТ 4757-79 марок ФХ100-ФХ400. Засвоєння хрому рідкою сталлю становить 87-93%, проте витрати за такою технологією значно нижчі. Коли використовувати кам'яновугільні смоли й розчин сульфідів як складник, а кокс як відновник, тиск пресування становить 13,1 мПа, випалювання 2 години при 1173 К. Міцність таких брикетів на роздавлювання склала 1,5 мПа при 7 % складника і 4,5 мПа при 9% сульфідного лугу. За деякими оцінками, 75-80% хромових руд представлені дрібними фракціями і лише 20-25 – кусковими рудами. При цьому потужні рудовідновлювальні печі, що використовують кускову руду, споживають~ 60-65% всієї видобутої руди. Багато підприємств віддають перевагу методу брикетування,

тому що виготовлення котунів пов'язане зі значними капітальними витратами. Ряд фірм працювали на шихті, що складається на 100% з брикетів. Це «Palmier Chrome Corporation» (ПАР), «R.M.B. Alloys» (ПАР), «Samancor» (ПАР), «Gesellschaft fur Electrometallurgie, GF/E» (ФРН, «Facor», Індія, «Awamura» (Японія) та ін. Застосовується брикетування у низці країн ПАР, США, ФРН [119, 146]; Досвід використання брикетів з дрібниці хромової руди є і в ПАТ «Серівський завод феросплавів» [159].

Ряд підприємств проектують і реконструюють з метою застосування брикетованої шихти. Сировиною для виробництва брикетів служать хромові руда, гашене вапно й меласа. Вихідна шихта різного фракційного складу піддається гуркотінню. Фракцію 6,3-9,5 мм сушать при 973-11173 К до вологості не вище 2,5%. Вапно після гідратації на 93-97% змішують з висушеною рудою, сюди ж додають меласу при температурі 308-313 К. Після ретельного змішування у трьох змішувачах шихта брикетується. Брикети зазнають грохочення. Фракція 25,4-38 мм повертається, а понад 38 мм – складу. Через 10-12 годин брикети набирають повної міцності. Міцність брикетів на стиск становить 8-25 МПа. Після зміцнення брикети не втрачають своєї міцності. Механізм зміцнення брикетів визначається двома гіпотезами:

1. Затвердіння забезпечується карбонізацією гашеного вапна



2. Більш поширена гіпотеза: меласа бере участь у реакції утворення сполуки кальцію.

Автори [167,168] запропонували при виготовленні брикетів з дрібних концентратів як сполучний використовувати матеріал, який має основу у вигляді концентрату алюмінієвого шлаку (ХАК). При використанні брикетів або окатишів з крихкої шматкової руди вміст вуглецю у феррохромі досягає 7-8%, кремнію – 1%. Причиною високого вмісту вуглецю є висока реакційна здатність хрому. На шихті, що складається на 100% з брикетів, працює фірма «Р. М. Елойз» (ПАР) на двох відкритих печах потужністю 30 МВА кожна, які в даний час працюють з навантаженням 25 МВт. Фірма «Саманкор» (ПАР), що використовувала шматкову

руду в закритій печі потужністю 48 МВА, перейшла на застосування брикетів. Тож брикетовану шихту можна застосовувати у печах будь-якого типу. Практика показує, що собівартість виробництва брикетів нижча, ніж агломерату або котунів з випалом. Водночас розробка технологічних параметрів брикетування потребує вирішення кількох важливих завдань:

- 1 умови пресування шихти;
- 2 фізико-хімічні властивості брикетів;
- 3 металургійні властивості; 4 економічна доцільність брикетування.

Для кожного процесу брикети повинні відповідати певним вимогам, наприклад, для електроплавки:

1. За високих температур брикети не повинні руйнуватися до початку плавлення.
2. Опір стиску не менше 25 кг/см^2 , максимум 75 кг/см^2 .
3. Міцність при скиданні має перевищувати 5 %.
4. Опір стирання не менше 80%.
5. Відновність брикетів.
6. Пористість.
7. Сполучні речовини повинні забезпечувати вищезазначені параметри при мінімальній їх кількості та не вносити зміни до хімічного складу шихти.

Розробка теоретичних і технологічних аспектів виробництва брикетів на основі дрібнодисперсних рудних концентратів, а також техногенних матеріалів є предметом великої кількості наукових публікацій, наприклад [167 -171].

Багато в чому отримання брикетів з необхідними високими властивостями залежить від виду брикетування сполучного матеріалу. Так, у літературі вказується, що для брикетування вихідних хромовмісних матеріалів доцільно застосовувати кам'яновугільний або нафтовий пек чи органічні сполучні матеріали, які містять значну кількість вуглецевого відновника, корисного для ефективного отримання ферохрому при виплавці в рудотермічних печах.

Аналіз показав, що для брикетування пилоподібної хромової руди найкращим є застосування неорганічних зв'язувальних матеріалів й силікат-кальцієві водні розчини – цементні зв'язувальні матеріали та силікат-натрієві водні розчини – рідке скло. Однак брикети, отримані з використанням низькомодульного рідкого скла з малою щільністю, погіршують їх міцність і

Складається з трьох основних ділянок: сушіння рудо-коксової суміші, брикетування, сушіння брикетів. Вологий вихідний продукт подається до барабанної сушарки А2 з теплоносієм (продуктом згоряння). Теплоносій утворюється шляхом спалювання природного газу в камері згоряння (топці) А1. Відпрацьований теплоносій потрапляє в блок пилеочищення А3, рукавний фільтр А21 і викидається в атмосферу вентилятором В2. Висушений пісок транспортується стрічковим конвеєром А4 класифікатор А5. Після класифікації відібраний кварцовий пісок потрапляє до бункеру А6, потім шнековим пітетелем А7 подається в елеватор А8. Після елеватора за допомогою шнекового живильника А9 відбувається засипання продукту до млина А10. Подрібнений продукт змішують з пилом газоочисток, поверненням і сполучним у спеціальному змішувачі безперервної дії з підігрівом А11. Потім продукт через бункер А12 шнековим живильником А13 подається до валкового пресу А14. Далі брикети потрапляють на грохот А15 видалення облої і, потім, на стрічкову сушарку А17. Теплоносій на стрічкову сушарку подається з топки А18 в 10 зон. Продукти згоряння, пройшовши через брикети, потрапляють на блок циклонів А19, рукавний фільтр А19 та викидаються в атмосферу вентилятором В5. Пил газоочищення повертається.

Практика застосування брикетованої хромової руди при виплавці високовуглецевого ферохрому показала можливість повної заміни кускової руди на брикети. Позитивним є заміна дефіцитного коксу на вугілля, що знизило фосфор і збільшило продуктивність печі. Кращим для оздоблення дрібнодисперсної руди є спосіб брикетування її на валкових брикетерах.

При роботі на брикетах немає обмежень хімічного складу хромової руди; можна використовувати руди, що містять 5-6% SiO_2 і більше, які зазвичай утворюють настилі в обертовій печі. Брикети хромової руди є також добрим шихтовим матеріалом для виробництва $\text{Fe} - \text{Si} - \text{Cr}$; вже кілька печей при виплавці феросилікохрому працюють на шихті зі 100% брикетів.

Переваги хромовуглецевих окускованих шихт найбільшою мірою можуть бути реалізовані при поєднанні їхньої плавки з попереднім нагріванням і

металізацією. У Японії на виробництві високовуглецевого ферохрому працює піч потужністю 23 мВА, в яку завантажують попередньо частково відновлені гарячі котуни, що знижує витрату електроенергії на 46%. Такі процеси дозволяють використовувати запилені руди й дешеві відновники і флюси. Деякі узагальнені вимоги до якості брикетованої сировини представлені у таблиці 1.28.

Таблиця 1.28. Вимоги до брикетів для феросплавного виробництва

Показник	Значення показника
Вміст корисних компонентів	вибирається в залежності від способу отримання феросплавів (вуглецевий, силікотермічний, алюмінотермічний)
Вміст шкідливих домішок	сірка – не більше 0,03 %; фосфор – не більше 0,03 %
Фізичні властивості: – розмір брикету – пористість – вологість	20-60 мм не більше 10 % не більше 2 %
Міцність брикетів: – на скидання – на стиск – на стирання	не менше 85 % не менше 100 кг/брикет не більше 15 %
Атмосферостійкість	не повинні руйнуватися під впливом вогкості, тепла й холоду
Термічна міцність	збереження цілісності брикетів до 1273-1373К
Металургійні властивості	брикети повинні мати високий питомий електроопір

Слід також зазначити, що при використанні губчастих матеріалів порошкової металургії значний вплив на фазоутворення в процесі відновлення брикетів мають умови пресування, зокрема тиск пресування. Автор [171] за результатами дослідження робить висновок, що при термічному синтезі при 1323-1473 К брикетів виготовлених при тиску пресування 450 МПа спостерігається інтенсивне утворення складних карбідів: бороцементиту $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})$ та борокарбіду заліза $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$. Менш інтенсивно утворюються бориди заліза Fe_2B та FeB . У процесі синтезу більш щільних брикетів (тиск пресування – 700 МПа) формуються переважно бориди заліза Fe_2B і FeB , тоді як утворення складних

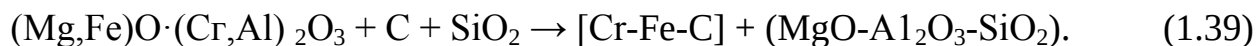
карбідів бороцементиту $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})$ і борокарбіду заліза $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ не відбувається.

Термічний синтез супроводжується $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворенням залізної основи. Отже, можна відзначити, що вибір оптимальних умов виготовлення й сушіння брикетів дуже істотно впливає на якість одержуваної лігатури для порошкової металургії. Умови брикетування впливають на фізико-хімічні властивості губчастих лігатур, які, своєю чергою забезпечують високий рівень засвоєння провідного елемента.

1.7 Аналітичний огляд існуючих уявлень про фізико-хімічні особливості твердофазного відновлення хрому

Фізико-хімічні закономірності твердофазного відновлення хрому в простих і складних системах значною мірою залежать як від якісних показників вихідної сировини, так і від умов процесу. Шихтові компоненти в процесі твердофазного відновлення представлені некондиційними рудами, техногенними відходами металургійного виробництва, які мають різний хімічний та мінералогічний склад. Враховуючи це, для ефективного ведення процесу необхідне глибоке вивчення наявних літературних даних, що стосуються фізико-хімічних закономірностей процесу отримання хромовмісних лігатур на стадії збагачення й обгорткування рудовугільної шихти, процесу металізації.

Н.П. Лякішев та М.І. Гасик [172] наводять огляд робіт з відновлення хрому й заліза вуглецем. Процес відновлення хрому та заліза з хромшпінелідів у загальному вигляді представлений реакцією:



Тож формування залізо-хромистої лігатури відбувається вже на стадії відновлення заліза та хрому.

Значна кількість досліджень присвячена вивченню особливостей механізму [173] відновлення хрому углеродом при 1273 – 1573K, тобто. у сфері твердофазного відновлення. Встановлено, що використання дрібнодисперсних

рудних і вуглецевих компонентів шихти забезпечує досконалість контакту оксид-вуглець і сприяє прямій взаємодії. Також було відзначено залучення карбідів, що утворилися в процесі відновлення окидів при нестачі вільного вуглецю [174-176].

Швидкісні параметри відновлення хрому вуглецем при 1743-1993K були вивчені авторами [177], відзначено невисоку швидкість використання графіту. Заміна графіту на активніший вуглець, наприклад деревне вугілля, помітно інтенсифікувало процес. Прискорення процесу спостерігалось також при підвищенні температури й утворенні карбідного розплаву. За оцінкою авторів, ланкою, що лімітує процесу, є дифузія вуглецю і хрому в продуктах.

Автори [178] досліджували відновлення синтетичного хроміту вуглецем при 1433-1573K. Швидкісні закономірності процесу аналізували за стадіями його реалізації. Встановлено, що контроль швидкості належить масопереносу кисню до місця реакції.

Спільне відновлення хромового й магнетитового концентратів або окремо хромового концентрату сродоводжується появою більш ранніх стадій атомів $Fe_{мет.}$, які насичуються вуглецем (можливе утворення карбіду Fe_3C). Досліджено [179] розвиток процесу відновлення хрому розчиненим у залізі вуглецем. Визначено константи рівноваги реакції, які склали $2,3 \cdot 10^3$ і $7,6 \cdot 10^4$ відповідно для 1773 і 1908K. Енергія активації процесу, за оцінкою авторів, складала 272 кДж/моль. Процес, на їх думку, лімітувався дифузією хрому в плівці оксиду.

О.М. Морозов та С.С. Лісняк [180] вивчали процес відновлення синтезованих мінералів системи Fe-Cr-O [$FeCr_2O_4$; $Fe^{2+}(Fe^{3+}_{0,2}Cr_{0,8})_2O_2$] вуглецем. Показано, що при 1323-1523K із хромистих шпинелів одночасно відновлюються Fe і Cr. Співвідношення між відновленим залізом і хромом визначається температурою.

Авторами [181] проведено дослідження процесів металізації хромових і хромовугільних ($C = 7,1-18,4 \%$) котунів в інтервалі температур 1023-1573K у потоці відновлювальних та інертних газів. Показано, що найбільший ступінь металізації - 70-90% вдається отримати при відновленні хромовуглецевих окатишів воднем. При збільшенні вмісту вуглецю в котунах зростає і ступінь

металізації. При переплаві металізованих окатишів ступінь відновлення хрому становив 90-95%.

У роботі [182] автори досліджували твердофазне відновлення елементів зі зразків хромових руд масиву Рай-Із (Полярний Урал) віднесених до кате-горії густовкраплених. Встановлено, що кускова густовкраплена руда, що має меншу пористість, ніж середньовкраплена, відновлюється повільніше. Відмінності у характері відновлення руд можна пояснити відмінностями у структурі та обсязі доби. У середньовкрапленій руді забезпечується більш легкий доступ у глибину шматка газоподібних носіїв вуглецю по порах і тріщин у породі, що вміщає.

У роботі [183] описуються результати проведених випробувань щодо відновлення хромітової дрібниці у твердому стані з використанням газової суміші з природного газу, водню й азоту. У роботі зазначається, що близько 47% використовуваної енергії, що, необхідно для протікання реакцій відновлення заліза й хрому з оксидів, а до 40% енергії витрачається на нагрівання вихідних матеріалів. Заміна електрики на більш дешевому джерелі енергії дозволяє суттєво знизити витрати на отримання ферохрому. Слід зазначити, що при твердофазному відновленні енергетичні витрати істотно нижчі за ту частину, яка забезпечує нагрівання шихти і розплавлення.

У роботі [184] розглядаються експерименти з відновлення синтетичного і природного хромітів у суміші метану і водню щодо реакції гідрогенізації вуглецю й карбідних сполук. Було вивчено відновлення хромітовуглецевих котунів у середовищі водню. Розглядалися кінетичні характеристики одержання губчастого ферохрому. Досліди з відновлення проводилися при температурах понад 1073К. Висока швидкість відновлення хрому досягається за температури 1273К, відновлення відбувалося з топохімічної реакції. За результатами серії ізотермічних експериментів встановлено, що значення енергії активації відновлення $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ дорівнюють 196,1 та 280,3 кДж/моль для першої та другої стадій відповідно.

У статті [185] показано, що оксид тривалентного хрому може бути відновлений в газовій суміші водню й метану до металевого хрому або його

карбідів. Механізми й умови протікання цих реакцій визначені із застосуванням моделювання розкладання метану за допомогою регульованої подачі вуглецю. Ця робота є основою для досліджень у галузі відновлення хромітових руд у коксовій печі або природним газом.

Автори [186] зазначають: незважаючи на те, що відновлення хромітових руд поширене значно менше, ніж відновлення залізних руд, існують два комерційно успішні підприємства - Shunan Denko в Японії і СМІ в ПАР, на яких реалізована технологія Showa Denko Solid -State-Reduction of chromite ore (процес твердофазного відновлення хромітів SRC), і які визнані найбільш енергоефективними у світі.

У роботах [187,188] наголошується, що існуюча технологія феросплавного виробництва внаслідок здорожчання і дефіциту коксу, а також переходу від максимальної металізації до максимальної енергоефективності печі призвели до створення ефективнішого процесу Premus. У цій технології використовуються Південноафриканські хромові руди із середнім вмістом 44...50% Cr_2O_3 . Технологія являє собою отримання хромовугільних котунів, їх відновлювальний випал у трубчастій печі, що обертається, і до відновлення гарячих котунів у закритій рудовідновлювальній печі з утилізацією СО.

Метою досліджень авторів [184] була розробка процесу відновлення окисленої хромової руди, що сприяє зниженню витрати електроенергії та коксу у виробництві ферохрому. На початку проведення експериментів хромові руди були окислені при температурі 900°C в атмосфері повітря з витримкою 2 години і використовувалися як основний матеріал в експерименті. У період попереднього окислення хромітової руди, присутній у шпинелі оксид FeO окислюється до Fe_2O_3 , формуючи виділення нової фази кристалографічним площинам $\{111\}$ зерен хромшпинеліду [189].

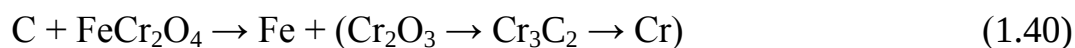
Цікавим є робота [190], в якій опубліковані результати експериментів щодо відновлення та плавки хромових руд Кемпінсайського родовища (м. Хромтау, Казахстан), отриманих при розвідці й розробці проекту «Схід – Хром». У роботі детально досліджено мінералогічний склад руд, проведено лабораторні

експерименти з кінетики відновлення і руднотермічної плавки казахстанських руд. Показано, що ступінь відновлення руд, подрібнених до фракції – 75 мкм (80%), склав понад 70% Cr та 80% Fe. Аналогічна двостадійна технологія здійснюється корпораціями Outokumpu (Фінляндія) та CODIR (Німеччина) [191-194]. Збагачені концентрати (~ 44% Cr₂O₃) хромової руди фінських родовищ Кемі подрібнюють до -74 мкм, додають сполучні добавки, окамковують з отриманням окатишів діаметром 11...13 мм, сушать, попередньо відновлюють у трубчастій печі при 1623-1723К. Питома витрата електроенергії в обох випадках знижується до 3000 кВт/т (Outokumpu) і 1200 кВт/т (CODIR).

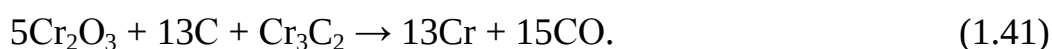
У роботі [195] наведено результати дослідження добавок флюсувальних матеріалів на ступінь металізації мекодисперсних хромових руд (-75 мкм), спресованих у брикети. Вихідні тонкомолоті матеріали (руда, боксити, глина) фракції -74 мкм були ретельно перемішані з бокситом, в іншому випадку глиною. В ході експерименту при температурі 1500⁰С з ізотермічною витримкою 30 хв ступінь металізації хрому при додаванні бокситу (~45% Al₂O₃, ~16% SiO₂) склала 90%, а при добавках глини (~ 16% Al₂O₃, ~58% SiO₂) досягла 95%.

Виконаний у роботі [181] термодинамічний аналіз карботермічного відновлення оксидів хрому з руд Кемпїрсайського родовища показав, що:

- відновлення здійснюється не через газову фазу (CO), а шляхом безпосередньої взаємодії з вуглецем;
- відновлення має послідовний (стадійний) характер, який можна записати в дещо спрощеному вигляді:



- перша стадія відновлення (хромшпінелі) може розпочатися при 973 К;
- у першому наближенні стехіометричне рівняння відновлення може бути записане у вигляді:



Наведений вище аналіз деяких робіт, присвячених проблемі твердофазного відновлення хрому, показав певні протиріччя як в описі механізму процесу, так і в термодинамічних і кінетичних закономірностях в цілому. Відновлення елементів з

оксидів належить до найбільш поширених і складних видів металургійних процесів. Від глибини розуміння цих процесів багато в чому залежать їх інтенсифікація та створення нових ефективних технологій переробки рудної сировини.

ВИСНОВКИ

1. Сучасний розвиток металургійної галузі в Україні та у світі спрямований на збільшення виробництва якісних марок сталі, що потребує підвищення якості існуючих легуючих матеріалів, а також розробку нових лігатур. Виробництво губчастих багатокомпонентних лігатур методом твердофазного відновлення забезпечує значне зниження енергетичних витрат, більш високий рівень вилучення провідного елемента з мінеральної сировини. Ступінь засвоєння при використанні губчастих лігатур становить 90-98%, що значно вище за традиційні технології.

2. Видобуток, транспортування, збагачення, а також переробка хромових руд супроводжується утворенням різних за хіміко-мінералогічним і гранулометричним складом відходів. Бідні хромові руди, некондиційні руди, хвости збагачення, шлами, феропил, пил аспіраційних установок та ін. за вмістом хрому можна порівняти з кондиційною рудою. Залучення у виробництво даних матеріалів через твердофазне відновлення забезпечує значну економію мінеральної сировини.

3. Проаналізовано постадійне використання некондиційних руд та техногенних відходів при підготовці їх до процесу твердофазного відновлення: збагачення за різними схемами, окускування, термічне зміцнення брикетів. Отримання губчастих лігатур із заданими фізико-хімічними та технологічними властивостями може бути забезпечене шляхом оптимізації технологічних процесів на всіх стадіях підготовки шихтових матеріалів, а також у процесі твердофазного відновлення

4. Виконано порівняльну оцінку якісних показників губчастих Fe-Cr лігатур та традиційних марок ферохрому. Показано, що рівень засвоєння легуючого елемента металевим розплавом для губчастих лігатур становить 95-98%, тоді як при введенні ферохрому ця величина 85-88%. Показано значну економію енергетичних та матеріальних ресурсів на виробництво губчастих лігатур та вищі якісні та технологічні показники цього матеріалу

5. Аналіз літературних даних свідчить, що різні виробничі відходи переважно застосовуються для подшихтовки при агломерації чи брикетування. Проведено фізико-хімічний аналіз можливого застосування некондиційної руди та техногенних матеріалів як компоненти шихт для отримання губчастих лігатур в процесі твердофазного відновлення. На основі аналізу різних техногенних матеріалів показано необхідність доопрацювання таких матеріалів.

6. Розглянуто фізико-хімічні та технологічні особливості збагачення та окомкування некондиційних руд та техногенних відходів. Відзначено певні труднощі агломерації хромовмісних матеріалів у зв'язку з високою температурою плавлення. Це вимагає застосування різних флюсів, склад яких залежить від хімічного та мінералогічного складу компонентів агломераційної шихти. Показано, що найбільш прийнятним способом огрудкування є брикетування шихти. Технологія дозволяє прогнозувати властивості брикетів, що впливає на технологічні параметри твердофазного відновлення та якісні показники лігатури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Хром Казахстана / В.И. Гриненко, О.И. Поляков, М.И. Гасик, П.С. Петлюх, В.Н. Шашкин, В.М. Выходцев, Г.А. Елпышев, К.А. Амиралин. М.: Металлургия, 2001. 416 с.
2. Gasik M., Dashevskii V., Bizhanov A. Ferroalloys: Topics in Mining. Springer Cham, 2020. 531 s. https://doi.org/10.1007/978-3-030-57502-1_527
3. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. М.: ЭЛИЗ. 1999. 582с.
4. Абдулабеков Е.Э. Теория и технология производства хромистых сплавов / Е.Э. Абдулабеков, К.К. Каскин, А.Х. Нурумгалиев. Алматы: Республиканский издательский кабинет по учебной и методической литературе, 2010. 279 с.
5. Смирнов В.О., Білецький В.С. Переробка, збагачення і комплексне використання корисних копалин. Донецьк: Східний видавничий дім, 2012. 619 с. Режим доступу: [Microsoft Word - 1_Абстракт.doc \(kpi.kharkov.ua\)](#)
6. В.Р. Bhardwaj "The Complete Book on Ferroalloys (Ferro Manganese, Ferro Molybdenum, Ferro Niobium, Ferro Boron, Ferro Titanium, Ferro Tungsten, Ferro Silicon, Ferro Nickel, Ferro Chrome)", Asia Pacific 480 pages ISBN-13 978-9381039298
7. Afzal Khan D.M. Carbothermic reduction of chromite in induction furnace and in plasma reactor. Journal of advanced scientific and technical research. 2012. Vol. 5. №2. P. 644-655. Режим доступу: [International journal of advanced scientific and technical research Issue 2 volume 5, October 2012 Available online on http://www.rpublication.com/ijst/index.html](http://www.rpublication.com/ijst/index.html) ISSN 2249-9954
8. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Хромиты. М.: Геологтехиздат, 1963. Вып. 15. 36с.
9. Nafziger R.H. A review of the deposits and beneficiation of lower-grade chromite. *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* 1982. P. 205-226. Режим доступу: <https://www.saimm.co.za/Journal/v082n08p205.pdf>

10. Zayakin O. V., Zhuchkov V. I. Promising Directions of the Application for Poor Raw Materials of the Ferroalloy Production. FERROALLOYS: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development: Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists. Yekaterinburg, Russia. 29 October-2 November 2018. p. 70-76.

11. Zhuchkov V. I., Zayakin O.V., Leont'ev L. I., Esenzhulov A. B., Ostrovskii Ya. I. Main trends in the processing of poor chrome ore raw materials. Russian Metallurgy (Metally). 2008. P. 709-712. DOI:[10.1134/S0036029508080132](https://doi.org/10.1134/S0036029508080132)

12. Farjadi M.H., Azari J. Effect of chrome ore quality on ferrochrome production efficiency. Proceedings of Tenth International Ferroalloys Congress (INFACON X). Cape Town, South Africa. 1-4 February 2004, 2008. P.709-712. Режим доступу: [Effect of Chrome Ore Quality on Ferrochrome Production Efficiency \(pyrometallurgy.co.za\)](http://pyrometallurgy.co.za)

13. Бірюкович Л. О. Кристалохімія тугоплавких сполук : навч. посіб. / Л. О. Бірюкович. К. : НТУУ «КПІ», 2016. 112 с.

14. Кац М.Ш. Вариации состава хромшпинелидов вмещающих пород актюбинских хромитовых руд. СПб.: Химия, 1966. С. 25-35.

15. Kim V.A., Razdobreev V.G., Kudarinov S.Kh., Bivoino D.G., Dzhundibaev M.K. Production of Carbon Reducing Agents from High-Ash Coal. *Coke and Chemistry*. 2015. Vol. 58. №5. P. 19-22.

16. Кравець В. Г., Білецький В. С., Смирнов В. О. Техніка і технологія збагачення корисних копалин: навч. посіб. для студ. спеціальності 184 «Гірництво». Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 286с.

17. Білецький В.С. Мінеральні ресурси та добувна промисловість країн світу [Електронний ресурс]. Режим доступу: [УКРАЇНСЬКА ГІРНИЧА ЕНЦИКЛОПЕДІЯ::Ресурси країн світу::УКРАЇНА \(ukrlife.org\)](http://ukrlife.org)

18. Zhantasov K.T., Myrhalyskov Zh.U., Turakulov B.B., Zhantasov M.K. Improvement of a Preparation Process of Chromite Raw Material Used for Ferroalloys

and Pigments Manufacture. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2015. Vol. 17. № 3. P. 251-260. DOI:[10.18321/ectj251](https://doi.org/10.18321/ectj251)

19. Gasik M.I. Handbook of Ferroalloys. Theory and Technology. Elsevier. 2013. 536 s. ISBN: 978-0-08-097753-9

20. Keith Frye. The Encyclopedia of Mineralogy by Keith Frye. Springer, 1981. 814 p. ISBN 0879331844, 978-0879331849

21. Гріншпунт В.О. Металургійні властивості хромітових руд Побужжя і розробка раціональних режимів отримання високовуглецевого ферохрому: Автореф. дис...канд.техн.наук: 05.16.02. Дніпропетровськ, 2006. 23 с.

22. Гріншпунт Вадим Олександрович. Металургійні властивості хромітових руд Побужжя і розробка раціональних режимів отримання високовуглецевого ферохрому : Дис... канд. наук: 05.16.02. Дніпропетровськ, 2006.

23. Marvin J Udy Chromium, V2: Metallurgy Of Chromium And Its Alloys Hardcover – July 21, 2012, Literary Licensing, LLC, 412 pages, ISBN-13 978-1258437893

24. Johan Basson, Jorma Daavittila Handbook of Ferroalloys: Chapter 9. High Carbon Ferrochrome Technology Elsevier Inc. Chapters, 2013 г. - 536 pages ISBN 0128055022, 9780128055021.

25. Chromium Statistics and Information [Электронный ресурс]. Режим доступа: [Chromium Statistics and Information | U.S. Geological Survey \(usgs.gov\)](https://www.usgs.gov/centers/natural-resources/programs/chromium-statistics-and-information)

26. Амоша А.И., Большаков В.И., Залознова Ю.С. и др. Украинская металлургия: современные вызовы и перспективы развития. Донецк: Ин-т экономики промышленности НАН Украины, 2013. 113 с.

27. Dyussenova S., Kenzhaliyev B., Abdulvaliyev R., Gladyshev S. Processing of chromite plant tailings. XIII International Mineral Processing and Recycling Conference. Belgrad, 2019. P. 178-182.

28. Murthy Y., Tripathy S.K., Kumar C.R. Chrome ore beneficiation challenges and opportunities – A review. *Minerals Engineering*. 2011. Vol.24. №5. P.375-380.

29. Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. Алматы: Наука КазССР, 1988. 207 с.
30. Sommerfeld, M.; Friedrich B. Replacing fossil carbon in ferroalloy production with a focus on bio-based carbon: a review. *Minerals*. 2021. №11. 1286. <https://doi.org/10.3390/min11111286>
31. Edneral F.P. Electrometallurgy of Steel and Ferro-alloys. Central Books Ltd, 1980. 525 p. ISBN 0714714135, 978-0714714134
32. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Металлургия ферросплавов. М.: МИСиС, 2009. 199 с.
33. Гасик М.М., Острик П.Н., Попов А.Н. Получение легированных железных порошков комбинированным восстановлением. Материалы 7-й Междунар. Конф. По металлургии порошков в Польше. Краков: АГХ, 1988. Т1. С. 21-28.
34. Borysov V., Hevko I., Torubara O., Borysova S. Revealing new patterns in resource saving processing of chromium containing ore raw materials by solid phase. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Т.1. №12. Р.24-29. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.196653>
35. A study of environmentally tree obtaining molybdenum-based alloying material by solid phase extraction / S. Hryhoriev, A. Petryshchev, K. Krupey, A. Andreev [and other]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 12. № 6. Р. 35-40. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.119498>
36. Гасик Л.Н., Игнатьев В.С., Гасик М.И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. Киев: Техника, 1975. 142с.
37. Приходько Э.В. Металлохимия комплексного легирования. М.: Металлургия, 1983. 184 с.
38. Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. Губчатые и плавленные лигатуры из рудного и техногенного сырья (термодинамика, фазовые и структурные превращения, технология получения и использования, повышение степени утилизации, экономика). Запорожье: ЗНУ, 2013. 306с.

39 Grigorova D., Paunova R. Kinetics of reduction of waste fayalite by calcium carbide. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol.54. №6. P.1256-1262.

40. Григорьев С.М., Нагорный Ю.И., Былим С.Ю. Разработка и оптимизация многофункциональной системы зависимостей технико-экономических показателей производства металлизированного молибденового концентрата. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2006. №1. С. 101-103.

41. Гогаев К. А. Разработка технологических основ производства заготовок концевых режущих инструментов из порошков быстрорежущих сталей: Дис... д-ра техн. наук: 05.16.06; 05.03.05. К., 1994. 272 с.

42. .Uslechtile Nastrojove Oceli. Treti dorl. Vydani. Poldi-spojene Narodni poduik. Kladno, 1993. 52s.

43. Григорьев С. М., Петрищев А. С. Оптимизация технологических параметров получения и использования сплавов для легирования и раскисления быстрорежущих сталей. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2008. № 1. С. 61-66.

44. Eugene Ivanov N B Panteleeva O M Varakuta The problem of rational use of mineral resources and mining waste in the context of sustainable development of regions May 2023 Conference: 4th International Conference on Sustainable Futures: Environmental, Technological, Social and Economic Matters. May 23-26, 2023, Kryvyi Rih, Ukraine.

45. Higley L.W., Neumeier L.A., Fine M.M., Nartma J.C. Development of a pyrometallurgical techgiqui to recycle stainless steel wastes. *Concerv. And Recycl.*, 1979. №3. P. 53-62.

46. Yujie Wang, Bo Mao, Shuangjie Chu , Sai Chen , Hui Xing . Advanced manufacturing of high-speed steels: A critical review of the process design, microstructural evolution, and engineering performance. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 24, P. 8198-8240. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.269>

47. Tverdov A.A., Zhura A.V., Sokolova M.A. Problems of the integrated use of mineral resources and the development of technogenic deposits. *Rational development of mineral resources*. 2013. №5. P.16-20.
48. Гудим Ю.А., Кацман Ц.М., Рудашевский Л.Я. Экономия дефицитных и дорогостоящих материалов при выплавке стали. *Чер. Metallургия; Бюл. НТИ*. 1985. №11. С. 3-14.
49. Острик П. Н., Гасик М. М., Пирог В. Д. *Металлургия губчатых и порошковых лигатур*. К.: Техника. 1992. 128 с.
50. Randall M. German. *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. Wiley, 1998. 496 p. ISBN 0471157392, 978-0471157397
51. Thummler F., Oberacker R. *An Introduction to Powder Metallurgy*. Institute of Materials, 1993. 332 s.
52. Механизм комбинированного восстановления железа и хрома в квазибинарной оксидной системе /А.А. Попов, П.Н. Острик, В.С. Плашинский и др. *Изв. Вузов. Чер. Metallургия*. 1987. №6. С.73-77.
53. Zhigang Zak Fang, James David Paramore, Pei Sun, K. S. Ravi Chandran. Powder metallurgy of titanium – past, present, and future. *International Materials Reviews*. 2017. Vol.63. №2. P. 1-53. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003>
54. Kurganov A., Rosenau P. On reaction processes with saturating diffusion. *Nonlinearity*. 2005. Vol. 19. №1. DOI:[10.1088/0951-7715/19/1/009](https://doi.org/10.1088/0951-7715/19/1/009)
55. Prasan K. Samal, Joseph W. Newkirk *ASM Handbook, Volume 7: Powder Metallurgy*. ASM International, 2015. 907 p. ISBN: 978-1-62708-089-3
56. Освоение промышленного выпуска порошка марки Х30 на Броварском заводе порошковой металлургии / А.К. Гайдученко, В.Н. Грисюк, В.Н. Клименко и др. *Порошковая металлургия*. 1972. №12. С. 6-17.
57. D.L. Olson *ASM Handbook, Volume 6: Welding, Brazing, and Soldering 10th Edition* ASM International, 1993, 1299 pages ISBN-13 978-0871703828
58. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М.Григорьев, П.Н.Острик, Л.Н.Игнатов и др. *Сталь*. 1987. № 10. С. 87-90:

59. Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов в металлизированном молибденовом концентрате / Григорьев С.М., Пивень А.Н., Острик П.Н., Игнатов Л.Н. *Сталь*. 1986. №10. С. 82-84.

60. Кинетика комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr-O и Fe-Ni-Cr-O / А.А.Попов, П.Н.Острик, И.В.Волков и др. *Изв. Вузов. Чер. Metallургия*. 1987. №8. С. 1-4.

61. Богодухов С.И., Проскурин А.Д., Козик Е.С. Получение и свойства порошковых материалов: учебное пособие. Оренбург ГОУ ОГУ, 2009. 178с.

62. Павлиго Т. М. Технологічні особливості одержання карбідосталей на основі швидкорізальної сталі з використанням гарячого штампування порошкових заготовок в пористих оболонках: Дис... канд. наук: 05.16.06. Київ, 2007.

63. By Jing Li, Chengbin Shi. Carbide in Special Steel: Formation Mechanism and Control Technology (Engineering Materials). Springer, 2021. 584 p. ISBN 9811614555, 978-9811614552

64. Напара-Волгин С.Г., Орлова Л.Н., Мамонова А.А., Дзегановский В.П. Процессы структурообразования при спекании гетерофазных материалов на основе нержавеющей сталей. *Порошковая металлургия*. 1997. №1,2. С.103-111; №9,10. С.109-115.

65. Шевченко О.М. Особливості структури карбідосталі із зміцненням карбідами хрому, що утворюються при гарячому пресуванні. *Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. тр. К.: ИПМ НАН України, 2015. Вип. 21. С. 68-74.* <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/114434>

66. Шевченко О.М., Буженец Е.И., Палагута Н.Г. и др. Получение новых износостойких композиционных материалов типа карбидостали. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях: тез. Докл. VI Международной конференции (Понизовка, Украина, 20-24 сентября 2010).* Понизовка, 2010. С.176.

67. Механические, триботехнические и коррозионные свойства спеченной нержавеющей стали аустенитного класса марки X23N18 с присадками карбида

хрома / Напара-Волгин С.Г., Орлова Л.Н., Кудь В.К. и др. *Порошковая металлургия*. 1998. №9,10. С.93-97.

68. Кирилук Є. С. Закономірності фазо- і структуроутворення та властивості порошкових зносо-корозійностійких матеріалів на основі системи хромиста сталь-високовуглецевий ферохром: дис...канд. техн.наук: 05.16.06; НАНУ, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича. К., 2021. 184 с.

69. Changing of defect's structure and properties of super hard nanostructured Ti-Si-N coatings, fabricate dusing CPVD, before and after annealing / Pogrebnjak A. D., Bondar O. V., Sobol O. V., Beresnev V. M. *Soft Nanosci. Lett.* 2013. №3. P. 46-51.

70. Conard B.R., McAneney T.B., Sridhar R. Thermodynamics of iron-nickel alloys by mass spectrometry. *Metall Trans B.* 1978. №9. P. 463-468.
<https://doi.org/10.1007/BF02654422>

71. Schatt W., Wieters K-P. *Powder Metallurgy: Processing and Materials*. EPMA, 1997. 492 p. ISBN 1-899082-05-50

72. Zapf G., Dalal K. Modern Developmenst in Powder Metallurgy. Metal Powder Industries Federation, 1977. Vol. 10. P. 129-152.

73. Cheremisinoff N.P. Handbook of Solid Waste Management and Waste Minimization Technologies. Elsevier: [Butterworth-Heinemann](#), 2003. 477 p. ISBN 9780750675079

74. Elci B., Malazgirn A. Turkish progress and recent in chrome benficiation. *Mining Turkey Magazine*. 2013. Vol. 3. №5. P. 46-52.

75. Yorukoglu A., Delibas O. Mineral potential of Turgey. *Mining Turgey Magazine*. 2012. Vol. 2. №2. P. 18-23.

76. Technologies of rendering harmless and regenerating solid and liquid inorganic industrial wastes / Jandieri G., Jishkariani G., Sakhvadze D., Tavadze G. The Jubilee Conference on Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science. Dedicated to the 100 Anniversary of Acad. Ferdinand Tavadze. Institute of Metallurgy and Materials Science. Tbilisi, 2012. P. 303-318.

77. Байкулатова К. III. Вторичное сырье – эффективный резерв материальных ресурсов. Алма-Ата, 1982. 152 с.

78. Пат. 95108281, МПК6С 22 В 1/24, А 01. Способ получения хромовых брикетов /В.П. Зайко, В.Н. Карноухов, А.М. Сунчаков, С.М. Доржиев, В.И. Гернер, В.В. Обрезков, И.В. Малков, И.М. Магидсон. – заявл. 01.06.95; опубл. 27.01.97, Бюл. № 12. 3 с.

79. Dyussenova S., Burns P. C., Kenzhaliyev B., Abdulvaliyev R., Gladyshev S. Integrated processing of tailings of chromium-containing ores. 19th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference: SGEM. Sofia, 2019. Vol. 19. P. 855-860. DOI:10.5593/sgem2019/1.3/S04.110.

80. Сарсенов А.М., Жугинисов М.Т., Базарбаева С.М. Рациональное использование минерального сырья при переработке хромитовых руд. Вестник ТарГУ имени М. Х. Дулати "Природопользование и проблемы антропосферы". С. 112-119.

81. Сарсенов А., Кабиева А., Амерханова Ш. Проблемы увеличения комплексного использования сырья при переработке хромитовых руд *Промышленность Казахстана*, 2012. №2. С.79-82.

82. Luidold S., Antrekowitsch H. Recovery of Metals from Different Secondary Resources (Waste). Elsevier, 2014. P.255-268. DOI:[10.1016/B978-0-12-396459-5.00018-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00018-0)

83. Pre-reduction and characteristics of Kazakhstan ore samples / S. McCullough, S. Hockaday, C. Johnson, N.A. Barcza. The Twelfth International Ferroalloys Congress: INFACON XII. June 6 – 9, Helsinki, Finland. 2010. P. 249-257. Режим доступа: [\(PDF\) Pre-reduction and smelting characteristics of kazakhstan ore samples \(researchgate.net\)](https://www.researchgate.net/publication/3122580270)

84. Shnyukov S., Lazareva I., Osypenko V., Omelchenko A., Bilan O., Bunkevych O. Strategic and Critical Minerals of Ukraine: Modern Challenges and Requirements for Quality Monitoring (Iron Ores as an Example). 16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment, Vol. 2022, P.1-5. DOI: <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2022580270>

85. Zayakin O.V. Complex physico-chemical and manufacturing study of chromium-containing alloys production processes. XX Mendeleev Congress on general

and applied chemistry. Vol. 3. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. P. 119.

86. Murthy Y.R., Tripathy S.K., Kumar C.R. Chrome ore beneficiation challenges and opportunities. A review. *Minerals Eng.* 2011. Vol. 24. P. 375-380.

87. Asish Kumar Das, Somnath Khaoash, Sarada Prasad Das, Birendra Kumar. Processing of Low-Grade Chromite Ore for Ferroalloy Production: A Case Study from Ghutrigaon, Odisha, India. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2020. Vol. 73. P. 2309-2320. <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02032-5>

88. Ul'tarakova A, Tastanov Y, Sadykov N, Tastanova A, Yerzhanova Z. Physical and Chemical Studies of Smelting Products of Calcinated Composite Pellets Produced from Chromium Production Waste. *Journal of Composites Science*. 2023. Vol. 7. №9. P. 386. <https://doi.org/10.3390/jcs7090386>

89. Viacheslav Borysov, Ihor Hevko, Oleksii Torubara, Svitlana Borysova. Revealing new patterns in resource-saving processing of chromium-containing ore raw materials by solid-phase reduction. February 2020. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 1(12 (103)):24-29. DOI:10.15587/1729-4061.2020.196653.

90. Пышкин И. А., Бородин .Е. Ю., Тюленев Е. А., Водин И. И. Физико-химические особенности процесса получения высокоуглеродистого феррохрома. Молоді вчені 2021 - від теорії до практики: матеріали XII Всеукраїнської конференції молодих вчених (Дніпро, 25 бер., 2021 р.). Дніпро, 2021. С. 92–95.

91. Maslyuk, V.A., et al. "Structure and properties of iron-high-carbon ferrochrome powder composites." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 52, no. 5-6, Sept. 2013, pp. 291+. *Gale Academic OneFile*, link.gale.com/apps/doc/A352493204/AONE?u=anon~4bfa4612&sid=googleScholar&xid=30c4fd1c.

92. Никопольские ферросплавы: коллективная монография / Гасик М.И., Куцин В.С., Лапин Е.В., Олышанский В.И. и др. Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2004. 272с.

93. Eissa M., El-Farmawy H. Carbothermic smelting of high carbon ferrochromium alloy from low and high grade chromite ores. *Ironmaking & Steelmaking: Processes, Products and Applications*. 2012. Vol. 39. № 1. P. 31-37. <https://doi.org/10.1179/1743281211Y.0000000047>

94. John Relander, Matti Honkaniemi Production of ferrochrome from low-grade ores *International Journal of Mineral Processing* Volume 15, Issues 1–2, August 1985, Pages 83-8 [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(85\)90025-0](https://doi.org/10.1016/0301-7516(85)90025-0)

95. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургия ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. М.: Интермет Инжиниринг, 1999. 764 с.

96. Adjustment of high-carbon ferrochrome composition in dc furnaces / O. Privalov, Ye. Abdulabekov, Zh. Nurmukhanbetov, M. Kospanov, Zh. Mussabekov. The thirteenth International Ferroalloys Congress: Infacon XIII. Almaty, Kazakhstan, 9-12 june 2013. P. 109-114. Режим доступа: [0109-Privalov.pdf \(pyrometallurgy.co.za\)](https://pyrometallurgy.co.za/0109-Privalov.pdf)

97. Shoko N.R., Malila N.N. Briquetted chrome ore fines utilisation in ferrochrome production at Zimbabwe Alloys. *Proceedings of Tenth International Ferroalloys Congress: INFACON X*, 1 – 4 February 2004, P. 291-299. Режим доступа: [Briquetted Chrome Ore Fines Utilisation in Ferrochrome Production at Zimbabwe Alloys \(pyrometallurgy.co.za\)](https://pyrometallurgy.co.za/Briquetted_Chrome_Ore_Fines_Utilisation_in_Ferrochrome_Production_at_Zimbabwe_Alloys)

98. Varakuta O. M. The problem of rational use of mineral resources and mining waste in the context of sustainable development of regions. 4th International Conference on Sustainable Futures: Environmental, Technological, Social and Economic Matters, May 23-26, 2023, Kryvyi Rih, Ukraine. Режим доступа: [ICSF_2023-final84-new.pdf](https://www.icsf2023.com/ICSF_2023-final84-new.pdf)

99. Kapure, G.; Tathavadkar, V.; Rao, C.; Rao, S.; Raju, K. Coal based direct reduction of preoxidized chromite ore at high temperature. In *Proceedings of the 12th International Ferro-Alloys Congress (INFACON XII)*, Helsinki, Finland, 6–9 June 2010; pp. 293–301. [Google Scholar].

100. Ringdalen E., Rocha M., Neto J. R., Malvik T. Properties of chromite ores from Ferbasa and their effect on Cr-losses to slag during HCFerCr production at Ferbasa.

The thirteenth International Ferroalloys Congress Efficient technologies in ferroalloy industry: Infacon XIII, June 9 - 13, 2013, Almaty, Kazakhstan ISBN 9965-729-34-4

101. Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана. Под ред. А.А. Абдулина, С.Ж. Даукеева и др. (справочник). Алматы: Изд. Инст. геол. наук им. К. Сатпаева, 2000. 122 с.

102. Сарсенов А.М. Экологическая безопасность и ресурсосбережение при переработке хромитовых и боратовых руд. Алматы: Высшая школа, 2000. 233 с.

103. Tastanov Y., Serzhanova N., Ultarakova A., Sadykov N., Yerzhanova Z., Tastanova A. Recycling of Chrome-Containing Waste from a Mining and Processing Plant to Produce Industrial Products. *Processes*. 2023. Vol.11. №6. 1659. <https://doi.org/10.3390/pr11061659>

104. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M. An analysis of the sodium chromate production process with chromic waste recycling. *Management of Environmental Quality*. Vol. 16. №. 6. P. 615-626. <https://doi.org/10.1108/14777830510623682>

105. Marvin J Udy, William A Hamor. Chromium, V1: Chemistry of Chromium and Its Compounds. Literary Licensing, LLC, 2013. 450 p. ISBN 978-1258746025

106. Патент № 2096511. Способ получения водонерастворимых соединений хрома / Джузеппе Бруцоне, Диего Перроне и др. Оpubл. 20.11.97.

107. Yun Guo, Hong-Yi Li, Shuo Shen, Jie Cheng, Jiang Diao, Bing Xie. A novel process for comprehensive resource utilization of hazardous chromium sludge: Progressive recovery of Si, V, Fe and Cr. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 405. №5. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124669>

108. А.с. СССР №975580. Способ переработки хроматных шламов / Середа Б.П., Пономарева И.М., Портнягина Э.В. и др. Оpubл. 23.11.82.

109. Tiangui Wang, Menglin He, Qian Pan. A new method for the treatment of chromite ore processing residues. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 149. №2. P. 440-444. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.009>

110. Dyussenova S., Abdulvaliyev R., Abdykirova G. The study of the possibility of obtaining chromite containing concentrate from tailings. Materials of

International Practical Internet Conference “Challenges of Science”, 22 November 2018, <https://doi.org/10.31643/2018.043>

111. CN102303940B. Method for treating sludge containing trivalent chromium. Режим доступа: [CN102303940B - Method for treating sludge containing trivalent chromium - Google Patents](#)

112. Галогенаммонийная технология переработки минерального сырья http://www.ft.innoclusters.ru/ru/stati/galogjenammonijnaja_tjekhnologija_pjerjerabotki_minjeralnogo_syrja

113. Leont'ev L.I., Grigorovich K.V., Kostina M.V. The devepment of new metallurgical materials and technologies. *Steel in Translation*. 2016.Vol. 1. №1. P. 6-15.

114. Turner J.F. Gravity concentration - Past, present and future. *Minerals Engineering*. 1991. Vol. 4. №3/4. P. 215.

115. Ramamurthy Y., Tripathy S.K., Kumar C.R. Chrome ore beneficiation challenges and opportunities – A review. *Miner. Eng.* 2011. №24. P. 375-380.

116. Tastanov Y, Serzhanova N, Ultarakova A, Sadykov N, Yerzhanova Z, Tastanova A. Recycling of Chrome-Containing Waste from a Mining and Processing Plant to Produce Industrial Products. *Processes*. 2023. Vol. 11. №6. <https://doi.org/10.3390/pr11061659>

117. Ферросплавное производство казахстана и пути расширения сырьевой базы отрасли м.Ж. Толымбеков Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда, РК СУЧАСНА МЕТАЛУРГІЯ: ПРОБЛЕМИ ТА РІШЕННЯ Міжнародна науково-практична конференція 9 – 11 грудня 2015 року, Національна металургійна академія України (Дніпропетровськ, Україна).

118. Nafziger, R.H. A review of the deposits and beneficiation of lower-grade chromite. *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* 1982, 82, 205–226. Available online: <https://www.saimm.co.za/Journal/v082n08p205.pdf> (accessed on 29 July 2023)

119. Inal S., Erkan I., Alp I. Production of chromite concentrate from magnetic wastes of ore processing plant. 15-th International Mineral Processing Symposium, Istanbul-Turkey, October 19-21, 2016. P. 1270-1284. Режим доступа: [\(PDF\)](#)

[PRODUCTION OF CHROMITE CONCENTRATE FROM MAGNETIC WASTES OF ORE PROCESSING PLANT \(researchgate.net\)](#)

120. Малая горная энциклопедия (Мала гірнича енциклопедія). т. II. (за редакцією В. С. Білецького). Донецьк: Донбас, 2007. 652 с.

121. Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis. Stockholm: Cambridge University Press, 2007. 540p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511812781>

122. Гигиеническая оценка трудовой деятельности работников, занятых открытой добычей и обогащением хромовой руды / Жалимбетов М.К., Жарылкасын Ж., Сраубаев Е.Н. и др. *Медицина труда и промышленная экология*. 2008. № 2. С. 11-13.

123. Houot R. Beneficiation of iron ore by flotation. *Review of industrial and potential applications*. 1983. Vol. 10. №3. P. 183-204.

124. Barry A. Wills, James Finc. Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. Elsevier Science, 2015. ISBN 9780080970547.

125. Leont'ev, L.I., Alymov, M.I. The development of new metallurgical materials and technologies. Part 2. Powder nanomaterials. *Steel Transl.* **46**, 313–318 (2016). doi.org/10.3103/S0967091216050089

126. Sheshukov O, Mikheenkova M, Vedmid L, Egiazaryan D. Mechanochemical Activation Effect on Technogenic Iron Oxide Reduction Kinetics. *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15. №1. P.320. <https://doi.org/10.3390/ma15010320>

127. Journal of Mining and Metallurgy, 56 A (1) (2020) 15 - 22 THE METHOD OF PROCESSING TECHNOGENIC TAILINGS OF CHROMIUM
S. Dyussenova, B. Kenzhaliyev , R. Abdulvaliyev , S. Gladyshev Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Kazakhstan

128. Kim A.S., Akberdin A.A, Sultangaziev R. B. Using Basalt Rocks for Agglomeration of Refractory Chromite Ores of Kazakhstan. *Metallurgist*. 2020. №63. P.1005-1012. DOI:[10.1007/s11015-020-00919-8](https://doi.org/10.1007/s11015-020-00919-8)

129. Ultarakova A., Tastanov Y., Sadykov N., Tastanova A., Yerzhanova Z. Physical and Chemical Studies of Smelting Products of Calcinated Composite Pellets Produced from Chromium Production Waste. *J. Compos. Sci.* 2023. Vol.7. №9. 386. <https://doi.org/10.3390/jcs7090386>

130. Shabanov E. Zh., Izbembetov D. D., Baisanov S. O., Shadiev M. F. Technology for the production of high-carbon ferrochromium using mono-briquettes. *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2018. Vol.61. №9. P. 702-707. DOI:[10.17073/0368-0797-2019-9-702-707](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-702-707)

131. О перспективах создания эффективной технологии окускования мелочи хроморудного сырья Казахстана / Сухарников Ю.И., Мирко В.А., Акбердин А.А. и др. *Комплексное использование минерального сырья Казахстана*. 1998. №2. С.76-80.

132. Edneral F. P. Electrometallurgy of Steel and Ferro-alloys: Steel casting. Manufacture of ferro-alloys. Том 2. Mir Publishers, 1979. 215p.

133. Vaish A.K., Singh S.D., Goswarni N.G., Ramachandrarav P. Agglomeration of Chrome Ore Fines for Ferrochrome Making - A Step Towards Increased Competitiveness. NML Jamshedpur 831007, 1997. P. 51-58. Режим доступа: [297712154.pdf \(core.ac.uk\)](https://www.core.ac.uk/files/297712154.pdf)

134. Akberdin, A.A. Agglomeration of refractory chromite ore [Текст] / A.A. Akberdin, A.S. Kim, R.A. Akberdin // Proceedings of INFACON XIII - The Thirteenth International Ferro Alloy Congress. Efficient technologies in ferroalloy industry. (June 9-12, 2013 - Almaty, Kazakhstan). Volume I. – P. 1 – 4.

135. Akberdin A.A., Kim A.S., Akberdin R.A. Agglomeration of refractory chromite ore. The Thirteenth International Ferro Alloy Congress. Efficient technologies in ferroalloy industry: INFACON XIII. June 9-12, 2013, Almaty, Kazakhstan. Vol. I. P. 1-4. Режим доступа: [0001-Akberdin.pdf \(pyrometallurgy.co.za\)](https://www.pyrometallurgy.co.za/files/0001-Akberdin.pdf)

136. Development of Chromite Sinter from Ultra-Fine Chromite Ore by Direct Sintering Sanjay Agarwal, Jagannath Pal, Dinabandhu Ghosh ISIJ International 2014, Volume 54, Issue 3, Pages 559-566

137. Benerjee G.N., Ray S.C., Das Gupta. Sintering studies on chromite fine and concentrates. *Trans. Indian Inst. Met.* 1987. V.40. №3. P. 269-273.
138. Морита Азирико, Катамура Макото. Спекание хромовой руды с серпентином в производстве ферросплавов (Ниссин сэйко к.к.): Заявка 51-87623 Яп. Опубл. 4.02.78 (РЖМ. 1988. 5Г297П).
139. Stephanus P. du Preez, Tristan P.M van Kaam et al. An Overview of Currently Applied Ferrochrome Production Processes and Their Waste Management Practices. *Minerals*. 2023. №13. P. 809. <https://doi.org/10.3390/min13060809>
140. Banerjee G.N., Dasgupta R., Mishra B.K. Sintering studies on chromite fines and concentrates and some design aspects. *Journal of Mines, Metals and Fuels*. 2010. Vol. 58. №9. P. 251–254.
141. Ramu A., Roychoudhury B., Rao P.V.T. Briquetting of chrome ore for Standard Chronic. Ltd. R&D Internal Report № 22/96, Tata Steel
142. 1186680. СССР. Способ агломерации хромовых руд / Н.А. Гладков, В.С. Якушев, А.А. Гринвальд, И.Х. Балмагамбетов; опубл. 1985, Бюл. № 39.
143. Фролов Ю.А. Агломерация. Технология. Теплотехника. Управление. Экология. М.: Metallurgizdat, 2016. 672 с.
144. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Metallurgy of chrome. M: Metallurgy, 1965. 362 с.
145. Mohanty J.N., et al. Proceedings of 3rd International Symposium on Beneficiation of Agglomeration, 16-18th January 1991, Bhubaneswar. P. 602.
146. Tiwary M., Rao P.V.T. Optimisation of pelletising parameters for chromite fines - studies at Tara Steel. 47th ATM of IIM. Hyderabad, 14-17th Nov. 1993.
147. Endres S.C., Ciacchi L.C., Mädler L. A review of contact force models between nanoparticles in agglomerates, aggregates, and films. *Journal of Aerosol Science*. 2021. Vol. 153. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105719>
148. Производство хроморудных окатишей из мелкодисперсных отходов / Жунусов А.К., Кулумбаева Н.К., Нурмагенбетова Ж.О., Толымбекова Л.Б. *Наука и техника Казахстана*. 2007. № 3. С.39-44.

149. Фукагава Макото, Синода Тэрухиса. Спекание хромовой руды: Заявка 62-112739 Яп. Оpubл. 23.05.87 (РЖМ. 1988. 5Г297П).
150. Технологическая инструкция «Производство окатышей хромовых обожженных на ДОФ-2» ТИ-7.5-09-35-2007. Хромтау ДГОК, 2007. 40 с.
151. Абдулабеков Е.Э. Физико-химические исследования и разработка технологии производства окатышей из мелочи хромовых руд с применением керамзитовой глины: дисс. канд. техн. наук. 05.16.02. Караганда: ХМИ, 2006. 129 с.
152. Ravichandran S.R., Ganguly Amit. Palletization of chrome ores from Sukinda valley deposits. *Indian J. Technol.* 1980. V.17. №7. P.269-271.
153. Ивабути Хироси и др. Способ получения окатышей, используемых в производстве ферросплавов: Заявка 55-38923 Яп. Оpubл. 18.03.80 (РЖМ. 1980. 3Г249П).
154. Ямагаси Кадзуо и др. Способ получения окатышей для электропечи: Заявка 49-37883 Яп. Оpubл. 14.10.74 (РЖМ. 1975. 8В135П).
155. Катаяма Хироси, Току да Масанори. Восстановление окатышей хромовой руды с углеродсодержащим покрытием. *Тэцу то хагане*. 1978. Т.63. №11. С.91.
156. Сухарников Ю.И., Мирко В.А., Акбердин А.А. и др. О перспективах создания эффективной технологии окускования мелочи хроморудного сырья Казахстана // Комплексное использование минерального сырья Казахстана. –1998. – №2. – С.76-80.
157. Harman C.N., Rama N.S., Harman S. R. Use of sintered pellets in production of high carbon Ferro chrome: Infacon XI. Deli, India, 2007. P. 67-74.
158. Акбердин А.А. Разработка теории и технологии подготовки и металлургической переработки железорудного и ферросплавного сырья с использованием химически активных компонентов: дисс. докт. техн. наук.: 05.16.02. Караганда: ХМИ, 1994. 334 с.
159. CN102301016B. An improved process for production of high carbon ferrochrome (hcfecr) and charge chrome with the use of a new type of chromite ore

agglomerates. Режим доступа: [CN102301016B - An improved process for production of high carbon ferrochrome \(hcfecr\) and charge chrome with the use of a new type of chromite ore agglomerates - Google Patents](#)

160. Dalmia Y. K., Kurunov I. F., Steele R. B., Bizhanov A. M. Production of a new generation of briquettes and their use in blast-furnace smelting. *Metallurgist*. 2012. Vol. 56. P. 164-168. <https://doi.org/10.1007/s11015-012-9553-4>

161. Gasik M., Dashevskii V., Bizhanov, Ferroalloys: Theory and Practice; Springer: Cham, Switzerland, 2020. A.Bizhanov (2022) Briquetting in Metallurgy. CRC Press, p 326

162. Harald Huber-Kasberger, Alexander Fleischanderl, Stefan Hötzing. Briquetting of Ferrous Fines – Saving Resources, Creating Value / AISTech 2017 Conf. Proc., Vol. II, P. 973-978.

163. Drobíková K., Valová S., Motyka O., Kutláková K.M., Plachá D., Seidlerová J. Effects of binder choice in converter and blast furnace sludge briquette preparation: Environmental and practical implications. *J. Waste Manag.* 2018. Vol. 79. P. 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.051>

164. Гетманчук В.М., Волков В.С., Колоярцев В.Л. и др. Применение хромоугольных окатышей при производстве углеродистого и перedельного феррохрома: Сб. тр. Челяб. электрометаллургического комбината. 1975. Вып. 4. С. 43-49.

165. Çiçek T., Cengizler H., Cöcen I. Briquetting Fine Chromite Concentrates Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium, Bodrum-Turkey, 2012. P. 1-9. Режим доступа: [\(PDF\) Briquetting Fine Chromite Concentrates \(researchgate.net\)](#)

166. Разработка и реализация технологии брикетирования хромитового концентрата на Донском горно-обогатительном комбинате / Тиль В.В., Шашкин В., Фурсенко А.Ф. и др. *Промышленность Казахстана*. 2002. №2. С.84-89.

167. Донской С.А., Матвиенко В.А., Лазарев Г.А. и др. Связующая смесь для изготовления хромитоалюмококсовых (ХАК) брикетов: Пат РФ по заявке 5016235/022 (079375) от 10.12.91.

168. Носков В.А., Маймур Б.Н. Брикетирование – перспективное направление подготовки сырых материалов и промышленных отходов к технологическому переделу. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. научных трудов. Днепропетровск: ИЧМ НАН, 1998. Вып. 2. С.151-158.

169. Bizhanov A. Briquetting in Metallurgy. CRC Press; 1st edition, 2022. 326 p. ISBN 9780367462307

170. Носков В.А., Маймур Б.Н. Подготовка брикетированием мелкофракционных отходов горно-металлургического и машиностроительного комплексов Украины к утилизации в металлургических агрегатах. Сообщение 2. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2002. №2. С.99-104.

171. Ожогин В.В. Основы теории и технологии брикетирования измельченного металлургического сырья: монография. Мариуполь: ПГТУ, 2010. 442 с.

172. Marvin J Udy Chromium, V2: Metallurgy Of Chromium And Its Alloys Hardcover – July 21, 2012, Literary Licensing, LLC, 412 pages, ISBN-13-**1258437893**

173. Hazar-Yoruç, A.B. Reduction mechanism of chromite spinel with carbon. Min. Metall. Explor. 2007, 24, 115–120. [Google Scholar] [CrossRef]

174. Rindalen E. The high carbon ferrochromium process, reduction mechanisms. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 1999. P. 32.

175. Algie S.H., Finn C.W.P. Reaction mechanisms in the reduction of Winterveld chrome spinel with graphite and carbon. Council for Mineral Technology, 1984. 49 s. ISBN 0869996797.

176. Hazar Yoruç A.B. Reduction mechanism of chromite spinel with carbon. *Minerals & Metallurgical Processing*. 2007. №24. P. 115-120. <https://doi.org/10.1007/bf03403367>

177. Toshio Shimoo, Tatsuyuki Okamjtj et. al. Reduction of Cr_2O_3 with solid carbon ft high temperatures. *J. Jap. Inst. Metals*. 1987. V.51. №12. P.1145-1151.

178. Sunder M., Seshadri V. Kinetics of reduction of synthetic chromite with carbon. *Trans, Iron and Steel Inst. Jap*. 1982. V.22. №12. P.925-933.

179. Xiao Y.-Y., Wang L.-J., Liu S.-J., He X.-B., Chou K.-C. Kinetic mechanism of FeCr_2O_4 reduction in carbon-containing iron melt. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2023. Vol. 59. №1. P. 113-123. <https://doi.org/10.2298/JMMB230215010X>

180. Rankin W. J. The composition and structure of chromite during reduction with carbon. *Trans.Inst. Min. Met.* 1979. №88. P. 107-113.

181. [Madhavi V.](#), [Reddy A.V.B.](#), [Reddy K.G.](#), [Madhavi G.](#), [Prasad T.](#) An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium. *Research Journal of Recent Sciences*. 2013. Vol. 2. №1. P. 71-83. Режим доступа: [Microsoft Word - 13.ISCA-RJRS-2012-344.docx](#)

182. Farjadi M.H., Azari J. Effect of chrome ore quality on ferrochrome production efficiency. Proceedings: Tenth International Ferroalloys Congress; INFACON X. 1-4 February 2004. Cape Town, South Africa, P.103-107. Режим доступа: [Effect of Chrome Ore Quality on Ferrochrome Production Efficiency \(pyrometallurgy.co.za\)](#)

183. Harman C.N. Reduction of chromite fines in solid state using a mixture of gases containing natural gas, hydrogen and nitrogen. *INFACON XII*. Helsinki, Finland, 2010. P. 388-390. Режим доступа: [Infacon proceedings DVD.indd \(pyrometallurgy.co.za\)](#)

184. Qayyum M.A., Reeve D.A. Восстановление хромитов смесью метана и водорода до губчатого феррохрома. *Maney Publishing: Canadian Metallurgical Quarterly*. 2006. №3. С.193-200.

185. Read P.J., Reeve D.A., Walsh J.H., Rehder J.E. Восстановление хромитов в среде смеси газов $\text{CH}_4\text{-H}_2$ и Cr_2O_3 . *Maney Publishing: Canadian Metallurgical Quarterly*. 2004. №4. С. 587-595.

186. Naiker O. The development and advantages of Xstrata Premus process. *INFACON XI*. Delhi, India, 2007. P. 112-119. Режим доступа: [THE DEVELOPMENT AND ADVANTAGES OF XSTRATA'S PREMUS PROCESS \(researchgate.net\)](#)

187. Naiker O., Riley T. Xstrata Alloys in profile. *South African Pyrometallurgy, S.A.I.M.M.* 2006. P. 297-305. Режим доступа: [Xstrata \(pyrometallurgy.co.za\)](#)

188. Yoshimura R. et al, Studies on the pelletizing of Chrome ores – Consideration a point of view on the properties of the raw materials. *Metallurgical research Laboratory, Metals and Alloys Division*. Showa Denko K.K. Ferroalloys. Vol.22. 1981. P. 14-19.

189. Kapure G., Tathvadkar V., Rao C.B., Rao S.M., Raju K.S. Coal based direct reduction of preoxidized chromite ore at high temperature. *INFACON XII*. Finland, Helsinki, 2010. P. 293-301. Режим доступу: [\(у форматі PDF\) Пряме відновлення попередньо окисленої хромітової руди на основі вугілля при високій температурі \(researchgate.net\)](#)

190. McCullough S., Hockaday S., Barcza N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples. *INFACON XII*. Finland, Helsinki, 2010. P. 249-262. Режим доступу: [\(PDF\) Pre-reduction and smelting characteristics of kazakhstan ore samples \(researchgate.net\)](#)

191. Honkaniemi M. Suvanto P. The Outokumpu ferrochrome process. *UNEP Industry and Environmental*. 1991. P. 63-66.

192. Riekkola-Vanhanen M. Finnish expert report on best available techniques in ferrochromium production. Helsinki: Finnish Environment Institute, 1999. P. 50.

193. Neuschütz D. Kinetic Aspects of Chromite Ore Reduction with Coal at 1200 to 1550°C. *INFACON VI*. Cape Town, South Africa, 1992. P. 65-70. Режим доступу: [Supplement to the SAIMM Journal Boo1.pdf \(pyro.co.za\)](#)

194. Xiao Y., Schuffenecker C., Reuter M., Holappa L. Solid state reduction of chromite with CO. *INFACON VI*. Cape Town, South Africa, 2004. P. 26-35. Режим доступу: [Solid State Reduction of Chromite with CO \(pyrometallurgy.co.za\)](#)

195. Ying Li, Huiting Chen, Abourehab Hammam, Han Wei. Study of an Organic Binder of Cold-Bonded Briquettes with Two Different Iron Bearing Materials. *Materials*. 2021. №14. P. 2952. <https://doi.org/10.3390/ma14112952> Режим доступу: [materials-14-02952.pdf](#)

РОЗДІЛ 2

ТЕРМОДИНАМІЧНІ Й КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ І КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ З МЕТОЮ ФОРМУВАННЯ ГАЗОВОЇ ФАЗИ В ПРОЦЕСАХ ТВЕРДОФАЗНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ

2.1 Роль газової фази в технології твердофазного відновлення простих та складних оксидів

Вихідною сировиною у процесах твердофазного відновлення служить руда чи продукти її попередньої переробки – концентрат, окатиші, брикети. Для відновлення різних за своїми фізико-хімічними властивостями компонентів руди потрібні певні умови: температура, тиск, склад газової фази, тип відновника. Газоподібні реагенти – H_2 , CO і CH_4 не завжди здатні відновити оксид до металу в межах заданих умов. Більш універсальним відновником є вуглець. У реальних технологічних процесах здійснюється комплексне відновлення (вуглець + газ), а участь вуглецю реалізується у рамках двостадійної схеми Л. Грюнера.

Формування газової фази з високим значенням відновлювального потенціалу в багатьох металургійних процесах є найважливішою ланкою. Вона може бути технологічно відокремлена від стадії відновлення, а може бути поєднана з нею. Останній варіант є найбільш складним для аналізу й управління, проте саме він є складовою твердофазного відновлення оксидів. Тож на першому етапі вуглець газифікується за рахунок CO_2 і H_2O . Окислювальна газифікація вуглецевих матеріалів забезпечує отримання відновлювальних газів і служить невід'ємною, а найчастіше провідною ланкою в процесах відновлення рудних матеріалів.

Вуглець забезпечує навуглецювання металів й утворення карбідів, які використовуються у різних процесах. Можлива також пряма взаємодія вуглецю з киснем оксиду. Вуглець у металургійних процесах бере участь

прямо або через утворення карбідів у стадію газифікації. Можливі варіанти газифікації вуглецю, що представлені на рисунку 2.1

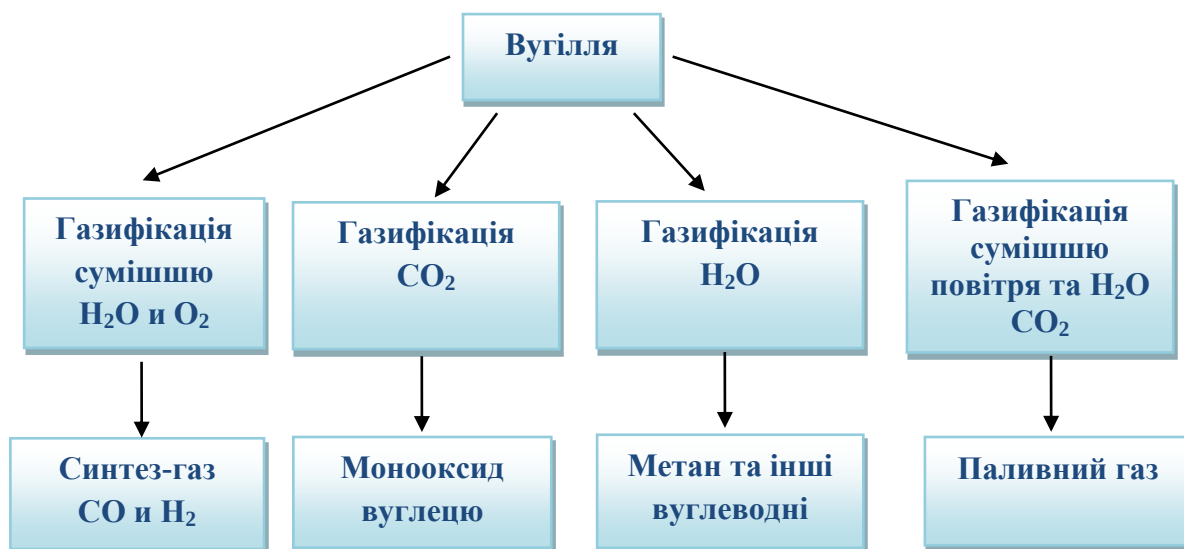


Рисунок 2.1. Існуючі варіанти окислювальної газифікації вугілля

Теоретичні дослідження [1-3] спрямовані на побудову математичних моделей процесу, спираючись на результати вивчення тепло- й масопереносу та експериментально визначені кінетичні рівняння реакції вуглецю з окиснювачем. Експериментальні дослідження [3-7] у свою чергу зводяться до вимірювання швидкості реакції залежно від температури поверхні вуглецю, але при цьому не враховується внутрішня поверхня частинки вуглецю, що призводить до великого розкиду даних, що описаних різними типами рівнянь. Це призводить до утворення різних приватних систем.

2.2 Аналіз термодинамічних закономірностей окислювальної газифікації вуглецевих матеріалів

Розробка фізико-хімічних закономірностей твердофазного відновлення окисної сировини передбачає також термодинамічний і кінетичний аналіз ланки газифікації вуглецю й карбідів [8,9]. Найважливішими термодинамічними

параметрами процесу є температура початку газифікації та рівноважний склад газової фази, спираючись на які можуть розраховуватися відновлювально-окислювальний (ВОП) і вуглецевий потенціали (УП) газової фази. Останні універсальні характеристики газової фази дають можливість оцінювати поведінку різних оксидів в умовах даної газової фази.

Процес газифікації вуглецевих матеріалів термодинамічно можна уявити рівновагою системи С-Н-О, тому що окислювальна газифікація відбувається за рахунок CO_2 , H_2O , O_2 або інших кисневмісних окислювачів. Отже, термодинамічно цей процес відбувається у межах системи С-Н-О.

2.2.1 Термодинамічний аналіз системи С-Н-О

Система С-Н-О для теорії металургійних процесів має важливе значення. В її рамках формується газова фаза, яка бере участь в процесах відновлення оксидів, окиснення домішок, горіння палива (газифікація вуглецевих матеріалів), конверсія вуглеводнів та ін. Система представлена 3 компонентами, двома фазами і має $c=n+k-f=2+3-1(2)=4(3)$ ступеня свободи. Рівновага системи визначається: T , P_Σ , співвідношенням С/О і 2Н/С для однофазного й T , P_Σ і співвідношенням 2Н/О для двофазного варіантів. Критерієм, що визначає поділ системи на однофазну та двофазну, є активність вуглецю: $a_c < 1$ і $a_c > 1$ відповідно. Положення розмежувальної поверхні ізоактивності вуглецю (a_c наближається до 1) визначається відносинами С/О, 2Н/С й температурою. Активність вуглецю газової фази визначає її вуглецевий потенціал.

Формальний термодинамічний аналіз системи С-Н-О може бути виконаний за відомим алгоритмом для одно- та двофазного варіантів стану системи. Розрахунок рівноважного складу газової фази значно спрощується, якщо знехтувати парціальним тиском кисню й метану. Концентрація кисню на 5-6 порядків нижча, ніж інших компонентів, а вміст метану за температур вище 1100 К менше 0,5 %. Тож розрахунок зводиться до визначення парціальних тисків CO , CO_2 , H_2 і H_2O , які пов'язані реакцією водяного газу



за заданими T , P_{Σ} відношенням C/O та $2H/C$.

Складаючи систему рівнянь і вирішуючи її, отримуємо вирази для розрахунку компонентів рівноважної газової фази однофазної системи:

$$P_{CO} = \frac{-a_1 + \sqrt{a_1^2 + 4 \cdot a_0 \cdot a_2}}{2a_2}; \quad P_{CO_2} = \frac{P_{\Sigma}}{1+g} - P_{CO}; \quad P_{H_2O} = \frac{P_{\Sigma}}{1+g} \cdot \frac{1-2m}{m} + P_{CO}. \quad \text{де}$$

$$b = g - \frac{1}{m} + 2; \quad a_0 = \frac{b}{1+g} \cdot P_{\Sigma}; \quad a_1 = \frac{K_{2,1}}{m} - 2K_{2,1} + 1 + b; \quad a_2 = (K_{2,1} - 1) \cdot (1+g)/P_{\Sigma};$$

$$m = C/O; \quad g = 2H/O; \quad \lg K_{2,1} = \frac{4404,85}{T} - 4,053; \quad P_{\Sigma} = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O}.$$

Параметри T , P_{Σ} , m і q задаються.

Для двофазної системи вхідними параметрами є константи рівноваги реакцій 3.1 та 3.2 ($K_{3,1}$, $K_{3,2}$), T , P_{Σ} і відношення $2H/C$. Константа рівноваги реакції газифікації вуглецю:



$$\text{визначається за виразом } \lg K_{2,2} = \frac{-20529,84}{T} + 20,979$$

Розрахункові рівняння мають вигляд:

$$P_{CO}^3 + \frac{K_{2,2}}{n+1}(1+2nK_{2,1}) \cdot P_{CO}^2 + \frac{K_{2,2}}{n+1}[K_{2,1} \cdot K_{2,2}(n+1) + (n-1) \cdot P_{\Sigma}] \cdot P_{CO} - \frac{K_{2,1} \cdot K_{2,2}^2}{n+1} \cdot P_{\Sigma} = 0$$

$$P_{H_2O} = \frac{P_{\Sigma}}{n} - \frac{n+1}{n} P_{CO} - \frac{2n-1}{n} P_{CO_2}; \quad P_{H_2} = \frac{n-1}{n} P_{\Sigma} + \frac{P_{CO}}{n} + \frac{n+1}{n} P_{CO_2}; \quad P_{CO_2} = \frac{P_{CO}^2}{K_{2,2}}.$$

Розрахунок CO виконується різними математичними способами, наприклад метод дотичних Ньютона. Результати розрахунку рівноважного складу газової фази можуть бути у вигляді таблиць та графіків і є вихідними даними для визначення відновлювально-окисного (ВОП) й вуглецевого потенціалів (ВП).

Представлений алгоритм розрахунку системи $C-H-O$ є формальним, тому що не відображає реального вихідного складу реагуючих фаз. В умовах реальних металургійних процесів склад окислювача може бути багатокомпонентним, що надає значний вплив на ланку газифікації та склад газової фази в цілому.

Термодинамічний аналіз системи $C-H-O$ може бути обмежений приватними системами: $(C+O)_{\text{шихти}} + H_2, H_2O$; $(C+O)_{\text{шихти}} + CO, CO_2$; $(C+O)_{\text{шихти}} + (H_2: H_2O +$

CO: CO₂). Проте слід зазначити, що для металургійних процесів такий підхід може бути реалізований, наприклад, у технології Midrex-процесу, для якого формування відновлювальної газової фази здійснюється в окремому від шахтної печі агрегаті – реформері - за допомогою парової конверсії природного газу. Технологічну модель процесу відновлення можна представити як взаємодії кисневмісних компонентів шихти з вуглецем і газової сумішшю (H₂, H₂O, CO та CO₂), яка є продуктом парової конверсії природного газу.

У металургійній технології взаємодія твердої частини шихти й вихідних компонентів газовою фазою відбувається в єдиному реакційному просторі. Газова фаза формується за рахунок вдування в робочий простір відновлювальних газів (можливо подача інертного газу), газифікації вуглецю шихти CO₂ і утвореною водяною парою а також невеликою кількістю внесеного газоподібного кисню. Пайова участь останнього окислювача надзвичайно мала. Враховуючи вищевикладене, ланка газифікації вуглецю при вуглецевотермічному відновленні можна розглядати як систему C-%CO-%CO₂; при комплексному відновленні: C-%H₂-%H₂O-%CO-%CO₂. Формально вважатимуться опосередковану участь пов'язаного кисню у процесі газифікації через стадію утворення CO₂ і H₂O внаслідок реакцій відновлення оксиду. Використання природного газу в процесах твердофазного відновлення значно ускладнює алгоритм розрахунку рівноважного складу газової фази, тому що додатково запускаються процеси конверсії та диспропорціонування метану.

2.2.2 *Термодинамічне дослідження процесу газифікації вуглецю водяною парою та діоксидом вуглецю*

При термодинамічному аналізі ланки газифікації її зазвичай розглядають відокремлено від ланки відновлення. Використовуючи такий підхід, можна отримати необхідну інформацію про рівноважний склад газової фази й температуру початку газифікації. Розрахунок рівноважного складу газової фази виконується на основі реакцій 3.2 і:





$$K_{2.2} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}, \text{ позначивши } P_{\text{CO}} = x \text{ та враховуючі, що } (P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \alpha),$$

$$\beta = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ отримаємо } K_{2.2} = \frac{x^2}{(\alpha - x)}, \text{ звідки } x^2 + K_{2.2} \cdot x - K_{2.2} \cdot \alpha = 0.$$

Даний вираз дозволяє розрахувати рівноважний склад газу для реакції (2.2) за заданими значеннями α і β , температурою і тиском.

Газифікація вуглецю водяною парою виконується за алгоритмом на основі реакції 2.3 та 2.4.

$$K_{2.3} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}; \text{ звідки } \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{2.3}}{P_{\text{CO}}} = A; \text{ Приймаємо } P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = \beta \text{ і}$$

$$\text{отримуємо рівняння для розрахунку } P_{\text{H}_2} = \frac{A \cdot \beta}{(1 + A)}.$$

$$K_{2.4} = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \text{ звідки } \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{K_{2.4}}{P_{\text{CO}_2}} = B.$$

Рівняння для розрахунку має вигляд: $(B-1) \cdot P_{\text{H}_2}^2 - 2\beta \cdot B \cdot P_{\text{H}_2} + \beta^2 \cdot B = 0$.

На рисунку 2.2 представлені результати розрахунку рівноважного складу газової фази процесу газифікації вуглецю за різних умов. Запропонований алгоритм розрахунку стосується газифікації моноокислювачем однак, на практиці окислювач багатокомпонентний.

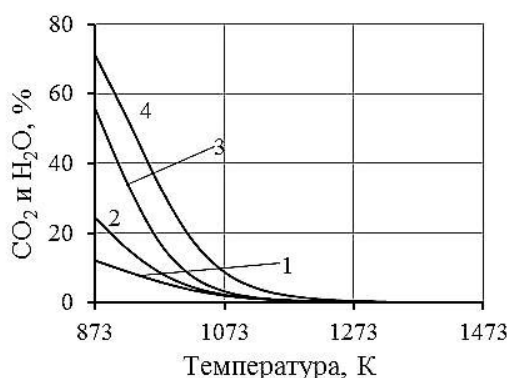


Рисунок. 2.2. Рівноважний склад газової фази газифікації вуглецю

1,2 – H_2O , 3,4 – CO_2 при:

1 – $\alpha=0,75$ і $\beta=0,25$;

2 – $\alpha=0,25$ і $\beta=0,75$;

3 – $\alpha=0,25$; 4 – $\alpha=0,75$

На практиці можливі різні варіанти вихідного складу ланки газифікації: (H_2 - H_2O); (CO - CO_2); (CO - CO_2 - C); (H_2O - CO_2 - O_2); (H_2 - CO - C); (H_2 - H_2O - CO - CO_2) і (H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C). Ці варіанти реалізуються, наприклад, при використанні

продуктів конверсії метану або отриманої іншим способом газу для відновлення (самостійно або з вуглецем) оксидів, властивості такої газової фази будуть інші. При нагріванні різних за складом газових сумішей разом із вуглецем утворюються рівноважні газові фази, що розрізняються за природою, складом і властивостями. Таким чином, варіюючи вихідними співвідношеннями $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$, $\text{CO}_2:\text{CO}$ за наявності у системі вуглецю, рівноважна газова фаза матиме різний ВОП. Детальний аналіз цього наведено у роботі [7]. Автори наводять рівняння для розрахунку ВОП за кожною приватною підсистемою, а також зручну для читання графічну інформацію. Але враховуючи специфіку металургійної технології, необхідно обережно підходити до представленої інформації, оскільки газифікація проходить одночасно з реакціями відновлення.

2.2.3 *Термодинамічне дослідження процесу газифікації вуглецю комплексним окиснювачем*

Термодинамічні закономірності газифікації вуглецевих матеріалів досить повно вивчені, але може бути доповнені відомостями, що стосуються участі комплексного окислювача, термодинамічного моделювання, а також розрахунком температури початку газифікації і температури початку вуглецевотермічного і комплексного відновлення оксидів. Важливою є інформація про рівноважний склад газової фази ланки газифікації, на основі якої виконується розрахунок ВОП та УП. За результатами цих двох потенціалів можна оптимізувати процес відновлення конкретного оксиду за складом газової фази та вмістом вуглецю в кінцевому продукті. Викладене дає підставу припустити, що принаймє один з варіантів газифікації, як самостійного процесу, представлених у роботі [7], не можна перенести на твердофазне відновлення. Газифікація та відновлення – дві взаємовпливові ланки єдиного процесу. У процесі твердофазного відновлення газова фаза може бути представлена у вигляді:

- 1) продукту парової конверсії природного газу – до 75 % H_2 + 25 % CO та інші (CO_2 , H_2O , O_2);
- 2) H_2 + незначної кількості H_2O ; 3) інертного газу – аргону або азоту;

4) вуглеводневих газів; 5) різних за складом сумішей $H_2 + CO$; 6) інших варіантів.

Тож газифікація вуглецю можлива після утворення у процесі відновлення «помітних» кількостей H_2O , CO_2 або за наявності внесеного окислювача. Точно визначити співвідношення C/O на момент початку газифікації складно. Залишається варіант, при якому в реактор вводять спільно з відновлювальними компонентами й окислювачі, але і в цьому випадку одночасно запускаються реакції відновлення і газифікації (конверсії), що призводить до їхнього взаємного впливу через склад змінюваної газової фази.

Термодинамічний аналіз дає можливість розглядати процес газифікації відокремлено у змодельованих умовах. При такому підході можна виділити деякі окремі варіанти системи $C-H-O$ за участі вуглецю й окислювача (CO_2 , H_2O), які можуть бути реалізовані в процесах відновлення: H_2-H_2O-C ; $CO-CO_2-C$; H_2-CO_2-C ; $CO-H_2O-C$; CO_2-H_2O-C . Варіанти з участю вільного кисню не розглядаються, тому що це вибухонебезпечно, але вони можливі. Як виняток можна вибрати варіант $H_2O-CO_2-O_2-C$. Можливий також складніший варіант $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$. Подані варіанти можуть бути реалізовані і без участі вуглецю. Розрахунок рівноважного складу газової фази, а також ВОП виконується за заданими вихідними умовами T , P , C/O та H/O . Отримані результати графічно можна подати як температурна залежність $\lg P_{O_2}$ і у вигляді номограми [7,10]. Комплексне відновлення характеризується наявністю вуглецю як самостійної фази. На наведеній далі номограмі в області нижче лінії mn є умови термодинамічної стійкості вуглецю.

Область концентраційного трикутника $C-H-O$, як зазначалося авторами [7,11], можна умовно розбити на три приватні підсистеми (рисунк. 2.3, а): $C-CO-H_2$, $CO-CO_2-H_2O-H_2$ та $CO_2-O_2-H_2O$. Прийнято, що газова фаза може перебувати в рівновазі з вуглецем у перших двох варіантах. На рисунку 2.3, б показано можливе розподіл системи $C-H-O$ за наявності метану.

Розрахунок ВОП виконується за даними рівноважного складу газової фази. Для окислювально-відновних процесів цікаві перші два варіанти. За оцінкою авторів [7,11] перший варіант найпростіший, тому що $P_{O_2} \sim$ нуля, а $\lg P_{O_2} \rightarrow -\infty$.

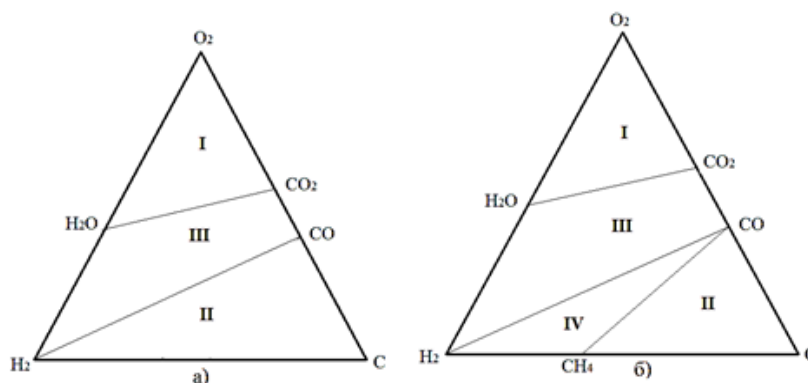


Рисунок 2.3. Умовний поділ діаграми C-O-H: I – O₂, CO₂, H₂O;

II – C, H₂, CO; III - H₂, H₂O, CO, CO₂; IV - H₂, CO, CH₄

Для підсистеми H₂O-CO₂-O₂ кисневий потенціал не залежить від температури й визначається парціальним тиском кисню. Найважливіша для металургійних процесів приватна система CO-CO₂-H₂O-H₂, яка може бути в контакті з вуглецем.

Для варіанту за участю метану область концентраційного трикутника можна розділити на чотири підсистеми: CO₂-O₂-H₂O, CO-CO₂-H₂O-H₂, C-CO-CH₄ та CO-H₂-CH₄. При цьому необхідно враховувати, що термодинамічно CH₄ стійкий до ~900 K і вище він конвертує або диспропорціонує. Однак повністю виключати метан із процесів твердофазного відновлення за участі складної газової фази не слід, тим більше, що він може подаватися до відновлювального агрегату спільно з іншими газами.

У роботі [7] автори детально проаналізували параметри водяного газу в зазначених областях як без вуглецю (як самостійна фаза), так і за його наявності. Отримані результати дозволяють кількісно оцінити кисневий потенціал газової фази за різних вихідних умов газифікації (T, склад газу, що подається). Для відновлювальних процесів, зокрема, було б зручніше подати графічну інформацію про лінію розмежування у вигляді рівняння. Це дозволить спростити аналіз процесу газифікації стосовно вибраних умов.

Твердофазне відновлення здійснюється за участю відновлювальних газів (H₂, CO), вуглецевмісних матеріалів або разом газів і вуглецю. Оцінка кисневого потенціалу (ВОП) газової фази виконується за наведеними далі алгоритмами [6].

При газовому відновленні оксидів у робочий простір вдувається газова фаза, що складається з $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ у різних співвідношеннях. Кисневий потенціал газової фази визначається рівнянням дисоціації молекул H_2O та CO_2 :



$$\Delta G_T^{\text{O}} = 493,455 - 106,036 \cdot T,$$

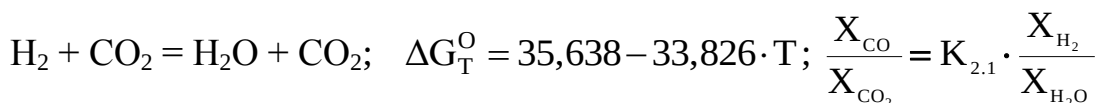


$$\Delta G_T^{\text{O}} = 564,732 - 173,688 \cdot T.$$

Вирази для кисневого потенціалу з урахуванням вихідного співвідношення $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ та CO/CO_2 мають вигляд:

$$\ln P_{\text{O}_2} = 2 \ln \left(\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2}} \right) - \frac{59,352}{T} + 12,754 \quad \text{і} \quad \ln P_{\text{O}_2} = 2 \ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}} \right) - \frac{67,925}{T} + 20,891.$$

За рівнянням реакції водяного газу, визначаємо співвідношення: $\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2}}; \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}}$

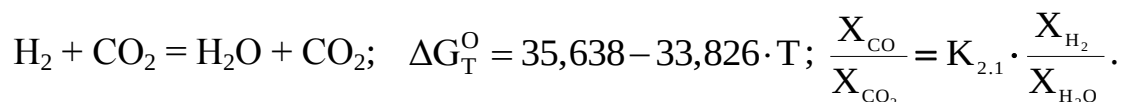
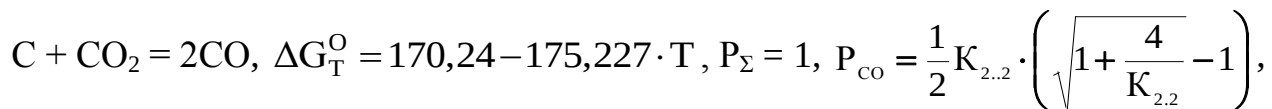


На номограмах, що визначають співвідношення між $\ln \left(\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2}} \right) - \ln P_{\text{O}_2} - T$ для

$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ кисневий потенціал газової фази представлений при заданій температурі горизонтальною лінією. На рисунку 2.4 автори [7] наводять номограму для системи $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, де лінії 1 та 2 – значення $\lg P_{\text{O}_2}$ при 800 і 1093 К відповідно. На номограмі нанесено розрахункові лінії рівноваги $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ для реакцій відновлення оксидів заліза. На рисунку 2.5 представлені аналогічні розрахункові лінії для реакцій відновлення оксиду хрому при утворенні карбідів.

Вуглецевотермічне відновлення оксидів. Цей варіант відповідає системі $\text{C}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{O}_2$ при надлишку вуглецю. Розрахунок кисневого потенціалу виконується аналогічно, як і для газового відновлення, значення CO і CO_2 визначаються реакції газифікації вуглецю і залежать тільки від температури:

кисню. Для розрахунку рівноважних параметрів даної системи використовуються реакції (2.2) та (2.1).



Комплексне відновлення характеризується наявністю вуглецю як самостійної фази. На наведеній вище номограмі в області нижче лінії *mn* реалізуються умови для стійкості вуглецю, тобто реалізується комплексне відновлення. Для варіанта газифікації вуглецю за участю комплексного окислювача ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$) двофазна система має $c = n + k - f = 3 + 3 - 2 = 4$ ступеня свободи, однофазна – 5 ступенів свободи. Для металургійних процесів більший практичний інтерес представляє саме двофазна система, яка у своєму складі має: $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}$. Однак необхідно мати на увазі, що практична реалізація такого варіанту може бути при високому вмісті вуглецю і дуже низькому кисні.

Рівноважний склад газової фази є функцією температури (T), загального тиску (P_Σ), відношення C/O і C/H ; при $P_\Sigma = \text{const}$ – залишаються три параметри T , C/O і C/H . Різна спорідненість H_2O , CO_2 і O_2 до вуглецю і різне співвідношення поміж них впливає на рівноважний склад газової фази. У системі можливе утворення метану за реакціями:



Кожна з реакцій можлива лише за наявності у системі H_2 і CO , які є продуктами реакції газифікації чи вносяться до системи. На рисунку 2.6 показано залежність $\Delta G^0 = f(T)$ для можливих реакцій газифікації вуглецю та метаноутворення.

Результати, наведені на рисунку 2.6, свідчать, що процес газифікації вуглецю за допомогою комплексного окислювача за термодинамічної переваги умовно можна розділити на етапи, що реалізуються при зростанні температури:

1 газифікація за участю кисню; 2 реакція утворення метану;

3 конверсія метану; 4 завершення газифікації вуглецю за рахунок H_2O і CO_2 ;
5 формування складу газової фази за допомогою реакції водяного газу.

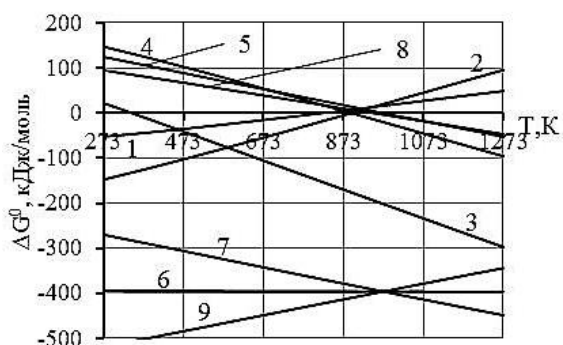


Рисунок 2.6. Температурна залежність зміни енергії Гіббсу реакцій газифікації вуглецю і метаноутворення:

1 – $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$; 2 – $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

3 – комплексний окислювач;

4 – $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$; 5 – $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$;

6 – $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; 7 – $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$; 8 – $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$; 9 – $\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

Газова фаза містить H_2O , H_2 , CO_2 , CO , O_2 , CH_4 і для повного розрахунку рівноважного складу необхідна система з 6 рівнянь:

1. $P_{\Sigma} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 + \text{CH}_4$;

2. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$;

3. $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ або $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

4. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ або $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}_2$;

5. $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ або $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2} \cdot a_c}$; 6. $\text{C}/\text{O} = \text{const.}$

У початковому розрахунку можна пропустити кисень, його вміст на 5-6 порядків нижчий від інших компонентів. Надалі за необхідності значення P_{O_2} можна розрахувати за рівновагою реакцій горіння H_2 чи CO .

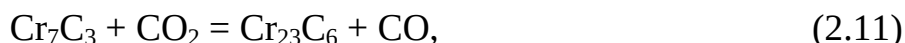
Вирішення такої системи рівнянь може бути виконане з використанням, наприклад програми MATLAB R2018b.

2.2.4 Термодинамічні особливості окислювальної газифікації карбідів заліза та хрому

Присутність вуглецю та вуглецевмісних газів створюють умови для науглецювання відновленого металу й утворення простих і складних карбідів. Залежно від співвідношення C/O у вихідній шихті на етапі повного витрачання

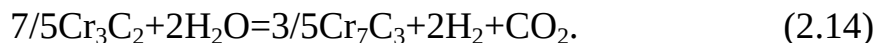
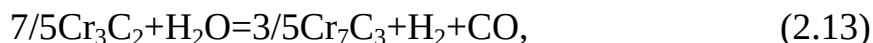
вуглецю в процес відновлення можуть залучати карбіди, якщо це не виходить за температурні межі твердофазного відновлення. Більш детально питання формування й участі карбідів у процесах відновлення будуть розглянуті у розділі 6. Разом з тим слід зазначити, що участь карбідів у відновленні оксидів реалізується за такою ж фізико-хімічною моделлю, що й для вуглецю – через ланку газифікації. Можна також гіпотетично припустити, що за певних умов діє механізм прямої взаємодії карбіду з оксидом, як це відбувається для вуглецю. Але, враховуючи відмінності відновлювального потенціалу карбіду й вуглецю, такий механізм може реалізуватися при високих температурах, що перевищують граничні для твердофазного відновлення. Термодинамічний аналіз процесу газифікації карбідів дозволяє отримати інформацію про температуру початку процесу відновлення й рівноважний склад газової фази. На підставі цих даних може бути зроблено висновок про можливу участь карбіду у процесі твердофазного відновлення оксидів.

Відновлення залізо-хромистої шихти супроводжується утворенням простих і складних карбідів та їх газифікацією за реакціями:



Аналогічні реакції відбуваються і при газифікації простих карбідів водяною парою чи комплексним окислювачем. Аналіз утворення й газифікації складних карбідів ускладнений через відсутність термохімічних даних про такі карбіди. Можлива участі карбідів у процесі відновлення дозволяє значно знизити вміст вуглецю в кінцевому продукті.

На прикладі парової та вуглекислотної газифікації Cr_3C_2 розглянуто алгоритм розрахунку складу рівноважної газової фази. Результати розрахунку можуть бути представлені у вигляді номограми й сумісні з реакціями відновлення, наприклад оксидів нікелю і заліза (NiO , FeO). Газифікація карбіду хрому водяною парою реалізується за реакціями:



Розрахунок рівноважної газової фази аналогічний, як і для вуглецю і спирається на реакції 2.13 і 2.14.

$$K_{2.13} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}; \text{ звідки } \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{2.13}}{P_{\text{CO}}} = A.$$

Приймаємо $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = \beta$ та отримуємо рівняння для розрахунку

$$P_{\text{H}_2} = \frac{A \cdot \beta}{(1 + A)} \quad K_{2.14} = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \text{ звідки } \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{K_{2.14}}{P_{\text{CO}_2}} = B; \quad P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = \beta.$$

Рівняння для розрахунку має вигляд $(B - 1) \cdot P_{\text{H}_2}^2 - 2\beta \cdot B \cdot P_{\text{H}_2} + \beta^2 \cdot B = 0$

Значення P_{CO} і P_{CO_2} отримано з розрахунку рівноваги реакції (3.10). На рисунку 2.7 представлені результати розрахунку складу газової фази при $\alpha = \beta = 0,5$.

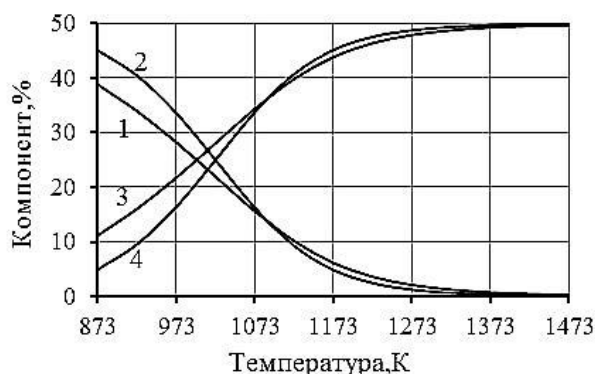


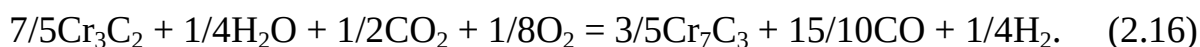
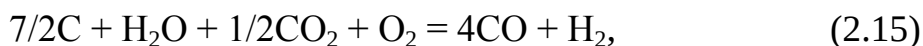
Рисунок 2.7. Рівноважний склад газової фази газифікації Cr_3C_2 водяною парою за реакцією 2.10 і 2.13:
1 – H_2O , 2 – CO_2 , 3 – H_2 і 4 – CO

Менш дослідженими є процеси газифікації карбідів складної газовою фазою H_2O , CO_2 і O_2 . Окиснювально-відновлювальні властивості утвореної газової фази, що також залежать від T , P_{Σ} , співвідношення C/O і C/H .

2.2.5 Термодинамічне моделювання процесів газифікації вуглецю та карбідів

Термодинамічне моделювання, виконане з використанням програмного комплексу HSC Chemistry 5.0, дозволяє аналізувати рівноважний склад компонентів у заданому температурному діапазоні. Моделювання виконано на

основі реакцій газифікації вуглецю й карбіду хрому Cr_3C_2 за допомогою комплексного окислювача $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$:



Результати термодинамічного моделювання, які представлені на рисунках 2.8 і 2.9, а також температурні залежності зміни енергії Гіббса для найважливіших реакцій процесу газифікації вуглецю (рис. 2.6) є основою для побудови гіпотетичної термодинамічної моделі процесу газифікації.

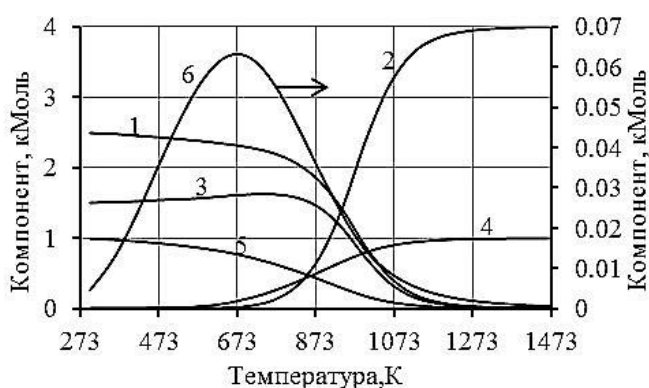
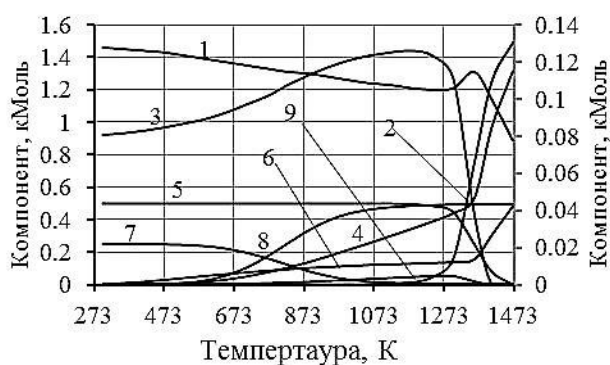


Рисунок 2.8. Термодинамічне моделювання процесу газифікації вуглецю за рахунок комплексного окислювача ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$):

1 – C; 2 – CO; 3 – CO_2 ; 4 – H_2 ;
5 – H_2O ; 6 – CH_4

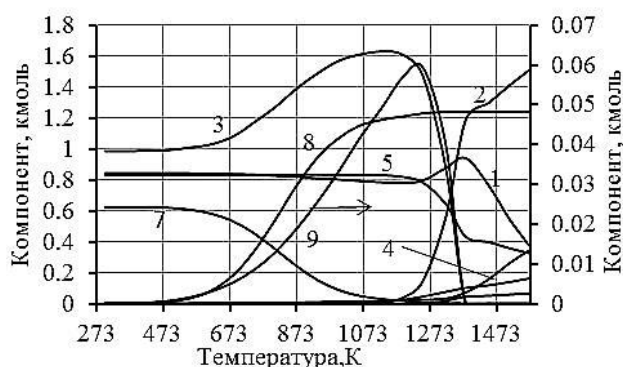
Моделювання газифікації карбіду Cr_3C_2 виконано й у варіанті процесу без кисню, результати представлені на рисунку 2.9.



а

Рисунок 2.9. Термодинамічне моделювання процесу газифікації карбіду хрому Cr_3C_2 за участі комплексного окислювача а) ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) і б) ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$):

1 – Cr_3C_2 ; 2 – CO; 3 – C;
4 – Cr_7C_3 ; 5 – Cr_2O_3
6 – Cr_{23}C_6 ; 7 – CH_4 ; 8 – H_2 ;
9 – Cr



б

Термодинамічно процес газифікації починається в області низьких температур, і можна припустити, що першими запускаються реакції за участі кисню (лінії 6,7 та 9 на рис. 2.6), які, маючи високі значення константи рівноваги, йдуть практично до кінця, кінцевий продукт – CO_2 . Отже, на момент виділення із системи кисню, у ній залишаються $\text{C-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Однак при постійному початковому співвідношенні C/O розрахувати розподіл кисню за реакціями газифікації практично неможливо. Рівноважний вміст кисню можна визначити за рівновагою реакції дисоціації H_2O (або CO_2). Вихід із системи O_2 і зниження частки $\text{C}_{\text{тв.}}$ переміщує $\Delta G^0 = f(T)$ для реакції газифікації вуглецю в область високих температур і більш позитивного значення енергії Гіббса.

На другому етапі процесу запускається реакція утворення метану (лінія 3 на рис. 2.6) та паралельно реакція водяного газу, яка регулює склад рівноважної газової фази. На користь цього свідчать результати термодинамічного моделювання: підвищення частки H_2 та CO_2 і зростання CH_4 . Утворення метану термодинамічно можливе до температури $\sim 908 \text{ K}$, вище за яку домінує реакція парової конверсії метану. При $T \sim 1083 \text{ K}$ термодинамічні переваги переходять до реакції вуглекислотної конверсії. Частка утвореного метану незначна і після завершення її конверсії в системі залишається вуглець, який піддається газифікації за рахунок CO_2 і H_2O . Паралельно реакція водяного газу перерозподіляє компоненти газової фази. Участь CO_2 і H_2O у газифікації буде не рівнозначно, так як при $T > 1083 \text{ K}$ вуглець має більшу спорідненість до CO_2 . Тож термодинамічно вуглець газифікується за рахунок CO_2 , внаслідок чого зростає концентрація CO та знижується CO_2 , що, ймовірно, зміщує рівновагу реакції водяного газу у бік утворення H_2 та CO_2 , але підвищення температури також впливає на реакцію водяного газу. Результати виконаного моделювання підтверджують дані висновки: при $T > 1073 \text{ K}$ підвищується зміст CO , H_2O та знижується вміст CO_2 та H_2 .

Моделювання процесу газифікації карбіду Cr_3C_2 (рис. 2.9) має важливу особливість – можлива поява оксиду хрому Cr_2O_3 . Для варіанта газифікації без газоподібного кисню також утворюється оксид хрому (рис. 2.9, а). Складно

увидіти, що утворення Cr_2O_3 пов'язане з появою на початковій стадії металевого хрому та його подальшим окисненням. Імовірно, має місце інша схема: утворення оксикарбіду $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1}$ із його руйнацією за схемою $3\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + 3\text{CO}$. За літературними даними утворення оксикарбіду відбувається шляхом ізоморфного заміщення атомів вуглецю атомами кисню. В області досліджуваних температур хром має більшу спорідненість до кисню, ніж вуглець, що може служити термодинамічний аргумент на користь утворення Cr_2O_3 . Результати моделювання показують практичну відсутність CO, що може бути наслідком його розпаду й утворення сажистого вуглецю. Синхронно зі зростанням вуглецю, зростає частка водню, що, ймовірно, зумовлено участю H_2O в газифікації карбіду безпосередньо чи утворенням оксикарбіду. Результати термодинамічного аналізу показують більшу частку карбіду Cr_{23}C_6 , ніж Cr_7C_3 , незважаючи на те, що ймовірність утворення тригонального карбіду вища. Імовірно, що газифікації карбіду Cr_3C_2 реалізується за зональною схемою.

Наведений вище аналіз результатів термодинамічного моделювання має гіпотетичний характер і потребує додаткового фізико-хімічного обґрунтування. Результати моделювання свідчать, що варіювання співвідношення C/O, а також складу окислювальної фази ($\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$), призводять до зміни складу і ВОР газової фази, але практично не впливають на послідовність перетворень. Газифікацію карбіда за допомогою комплексного окислювача термодинамічно можна умовно розділити на стадії, як показано вище, їх послідовність така:

1. Утворення оксикарбіду; 2. Розпад оксикарбіду з утворенням ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3$);
3. Розпад CO з утворенням сажистого вуглецю; 4. Утворення метану;
5. Конверсія метану; 6. Газифікація вуглецю й подальша газифікація карбіду;
7. Регулювання складу газової фази у вигляді реакції водяного газу.

Зменшення співвідношення C/O призводить на певному етапі до переходу системи з однофазного стану до двофазного. Двофазна система C-O-H, маючи у складі вільний вуглець, забезпечує відновлення різних за своїми фізико-хімічними властивостями оксидів, що було показано раніше. Разом із тим наявність вільного вуглецю призводить до його розчинення у металевій фазі, а також до утворення

карбідів, що ускладнює отримання лігатури з низьким вмістом вуглецю. Однак реалізувати відновлення оксидів хрому, марганцю та ін. лише за рахунок газової фази в області низьких температур ускладнюється жорсткими вимогами до складу газової фази.

2.3 Дослідження кінетичних закономірностей процесу газифікації вуглецевих матеріалів

Для теорії та практики твердофазного відновлення оксидів кінетичний аналіз має важливе значення, таке саме, як термодинаміка процесу. Розробка механізму твердофазного відновлення, а також технологічних параметрів процесу вимагає детального аналізу швидкісних закономірностей, що дозволить визначити ланку лімітувального процесу, а також умови її інтенсифікації.

У літературі є багато робіт [напр. 12-15] які присвячених дослідженню кінетичних закономірностей газифікації вуглецю. Однак не існує єдиної методики дослідження кінетики, а через багатофакторність процесу неможливо отримати аналітичний вираз для швидкості процесу. Рівняння носять емпіричний характер і застосовується для обмежених умов. Дослідження кінетики процесу газифікації вуглецевих матеріалів реалізується з використанням двох підходів:

- прямі вимірювання будь-якого параметра, наприклад, втрати маси вуглецевого матеріалу від вибраного фактора при фіксованих значеннях інших;
- моделювання процесу газифікації вуглецевих матеріалів в умовах певних значень обраних чинників.

Дослідження кінетики процесу газифікації базується переважно на дифузійно-кінетичній теорії горіння вуглецю. Однак у рамках цієї теорії додатково необхідні такі характеристики як: опис пористої структури вуглецю, особливості реакційної поверхні, параметри процесу та ін., які одночасно є функціями стадії процесу.

Гетерогенну реакцію, якою є газифікація вуглецю, можна умовно уявити сукупністю окремих стадій:

- дифузія газоподібного окислювача з ядра газового потоку до реакційної поверхні, зовнішня дифузія;
- дифузія окислювача за внутрішніми порами вуглецевого матеріалу, внутрішня дифузія;
- адсорбція молекул окисника на активних центрах поверхні вуглецю з утворенням проміжних поверхневих комплексів;
- хімічне реагування;
- десорбція продуктів реакції з поверхні вуглецю;
- дифузія продуктів від поверхні в газовий потік.

Ця схема умовна, а окремі стадії не мають чітко окреслених кордонів.

У процесі газифікації вуглецю набувають розвитку різні перетворення, серед яких можна виділити найбільш значущі для відновлення оксидів реакції (3.2), (3.3), (3.1), (3.8), а також:



Найбільше практичного значення мають реакції парової та вуглекислотної газифікації вуглецю, а також реакція водяного газу. Взаємодія вуглецю з CO_2 , на думку авторів [12-15], у реальних технологіях також кінетично пов'язані з процесом парової газифікації.

Кінетика процесу газифікації залежить від швидкості перетворень у газовій фазі, на поверхні вуглецю, а також від процесів дифузії в прикордонному шарі й порах і від теплоперенесення. Це вносить суттєві корективи до результатів термодинамічних розрахунків. Процес газифікації загалом і окремі реакції, залежно від умов, можуть відбуватись у дифузійної, кінетичної чи проміжної області. У реальних умовах процес газифікації найімовірніше протікає у проміжній області та його швидкість залежить від кінетичних і дифузійних чинників. Слід також враховувати, що газифікація вуглецю сприймається як ланка складного процесу відновлення оксиду. Ця обставина важливо і відрізняє газифікацію вуглецю як технологічний процес від газифікації як ланки вуглецевотермічного відновлення.

Окисна газифікація вуглецевих матеріалів за участі CO_2 , H_2O та їх сумішей не тільки відкриває можливість отримання енергетичних і технологічних газів. Вона служить невід'ємною, а найчастіше і провідною ланкою в процесах вилучення ряду металів з руд – зокрема при вуглецевотермічному й комплексному (газовуглецевотермічному) відновленні заліза, хрому та ін. Цим визначається інтерес до вивчення зазначеного процесу. Однак про швидкісне співвідношення реакцій вуглекислотної та парової газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ думка неоднозначна ([16,17]). Результати досліджень [18,19] свідчать на користь реакції газифікації за рахунок H_2O . Це підтверджується результатами кінетичних досліджень газифікації вуглецевих матеріалів. Додатковим аргументом можуть бути результати дослідів, які показали, що часткова заміна CO_2 водяною парою не уповільнює, а істотно інтенсифікує процес.

Але слід зауважити факт невідповідності встановлених кінетичних закономірностей і термодинамічних передумов газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ діоксидом вуглецю та водяною парою. Так, при температурі вище 1073 К перевага у спорідненості до кисню переходить від CO до H_2 . Зміна вільної енергії в реакціях (2.2) та (2.3) вказує на перевагу першої з них. Термодинамічні співвідношення, отримані з урахуванням відомостей [20], представлені на рисунку 2.10.

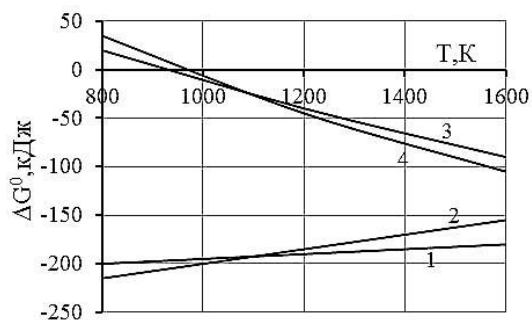


Рисунок 2.10. Температурна залежність зміни вільної енергії Гіббса (ΔG^0) реакцій:

1 – $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$;
3 – $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$; 4 – $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$

Усунути протиріччя між термодинамічними передумовами та кінетичними даними можливо з урахуванням особливостей перебігу гетерогенних реакцій (2.2) і (2.3). Насамперед слід вказати, що коефіцієнт вільної дифузії $D_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ у кілька разів перевищує $D_{\text{CO}/\text{CO}_2}$ [21]. Тому зовнішній, міжчастковий і

внутрішньочастковий газообмін у досить великих порах у системі $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ протікає швидше, ніж у системі CO-CO_2 . Переваги легших газів (H_2 , H_2O) зберігаються у сумішах складного складу за участю моно- й діоксиду вуглецю. У тонких порах частинок шихти, на які поширюються закони кнудсенівської молекулярної течії, кожен із газів переміщається незалежно від інших. Коефіцієнт дифузії D_k обернено пропорційний кореню квадратному з молекулярної маси газу. Отже, за будь-якого механізму дифузії, транспорт $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ здійснюється швидше.

Виповнено аналіз перебігу адсорбційно-хімічних взаємодій CO_2 і H_2O з вуглецем. Первинним актом цих взаємодій є адсорбція молекул окислювачів на поверхні $S_{\text{ТВ}}$. Розвиток її за температур, що виключають хімічне реагування, вивчено газохроматографічним методом. Експериментальні дані адекватно описуються статечною ізотермою із коефіцієнтом кореляції $y \geq 0,9$. Результати вимірювань оборотної адсорбції $\Gamma^{\text{об}}$ та незворотну $\Gamma^{\text{н}}$ у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Ізотерми адсорбції CO_2 і H_2O на поверхні графіту й деревного вугілля при 573K

$S_{\text{ТВ}}$	Газ	Вид адсорбції	$\Gamma_{\Sigma} \cdot 10^6$, моль/г при P, кПа	
			Рівняння	Коефіцієнт кореляції
Спект.графіт	CO_2	незворот.	$\Gamma^{\Sigma} = 0,0002 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 0.0163$	$R^2 = 0.9887$
		оборотна	$\Gamma^{\Sigma} = 0,443 \cdot \ln P_i + 0.5944$	$R^2 = 0.9494$
	H_2O	незворот.	$\Gamma^{\Sigma} = 0,014 \cdot \ln P_i + 0.0439$	$R^2 = 0.9935$
		оборотна	$\Gamma^{\Sigma} = 0,5611 \cdot \ln P_i + 1.0015$	$R^2 = 0.9883$
Активов. вугілля	CO_2	незворот.	$\Gamma^{\Sigma} = 1,0088 \cdot \ln P_i + 1.7171$	$R^2 = 0.9954$
		оборотна	$\Gamma^{\Sigma} = 8,8116 \cdot \ln P_i + 14.8$	$R^2 = 0.9957$
	H_2O	незворот.	$\Gamma^{\Sigma} = 2,4748 \cdot \ln P_i + 3,6906$	$R^2 = 0.9898$
		оборотна	$\Gamma^{\Sigma} = 15,231 \cdot \ln P_i + 26,987$	$R^2 = 0.9851$

Зі порівняння експериментальних даних випливає, що сумарна адсорбція ($\Gamma^{\text{об}} + \Gamma^{\text{н}}$) і її незворотна частка її значно вище в атмосфері водяної пари. Хімічна асорбція молекул CO_2 і H_2O при невисокій температурі досліджень повинна бути

пов'язана з яскраво вираженими акцепторними властивостями цих молекул, прояву яких сприяє наявність колективізованих π -електронів у кристалічній ґратці $C_{\text{тв}}$. Зауважимо, що більша спорідненість до π -електрона молекул H_2O раніше зафіксована нами щодо провідності $Fe_2O_3-\alpha$ (n-напівпровідника) в атмосфері водяної пари та діоксиду вуглецю [22]. Результати цих досліджень наведені у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Температурна залежність електропровідності гематиту

Атмосфера	Рівняння (σ , $mOm^{-1} \cdot m^{-1} \cdot 10^{-2}$)	Коефіцієнт кореляції
Ar	$\sigma = 0,0007 \cdot T^2 - 0,8047 \cdot T + 223,25$	$R^2 = 0.9914$
Ar + 4 % H_2O	$\sigma = 0,0009 \cdot T^2 - 1,0747 \cdot T + 308,55$	$R^2 = 0.9931$
Ar + 4 % CO_2	$\sigma = 0,0089 \cdot T^2 - 1,0730 \cdot T + 297,55$	$R^2 = 0.9929$

Закономірності адсорбційно-хімічних взаємодій в ході парової та вуглекислотної газифікації $C_{\text{тв}}$. вивчені шляхом виміру швидкості поверхневих реакцій. Ці вимірювання виконані методом імпульсної газової хроматографії, що дозволило виключити вплив дифузного газообміну на результати дослідження. Отримані дані відображені у таблиці 2.3.

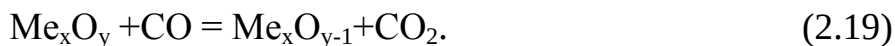
Таблиця 2.3. Швидкість поверхневих реакцій вуглецю з CO_2 та H_2O (v)

Вид $C_{\text{тв}}$	Температура, К	Реакційний газ	(v) $C_{\text{тв}}$, %/с
Графіт	1223	CO_2	0,044
		H_2O	0,110
	1273	CO_2	0,60
		H_2O	0,206
Деревне вугілля	1223	CO_2	0,308
		H_2O	0,605
	1273	CO_2	0,431
		H_2O	1,460

Наведені результати досліджень свідчать про значні переваги парової газифікації $C_{\text{тв}}$. у порівнянні з вуглекислотою. Ці переваги зростають із підвищенням температури. Високі швидкості реакції (2.3) щодо реакції (2.2) визначаються сукупністю дифузійних та адсорбційно-хімічних процесів.

2.3.1 Розрахунок швидкості газифікації вуглецю як ланки відновлення рудовуглецевого окатишу

Механізм вуглецевотермічного відновлення ряду оксидів описується дволанковою схемою, що включає реакції (3.2) і



Газифікації $C_{\text{ТВ}}$ найчастіше є реакція, що лімітує і визначає кінетичні закономірності процесу. Швидкість газифікації $C_{\text{ТВ}}$ можна описати рівнянням:

$$v = KSP(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^p), \frac{\text{моль CO}_2}{\text{с}} \quad (2.20)$$

де $C_{\text{CO}_2}^p$ і C_{CO_2} – рівноважна й фактична концентрація діоксиду вуглецю в обсязі шихти відповідно (моль $\text{CO}_2/\text{см}^3$); S – площа поверхні вуглецю (см^2); P – тиск вуглецевмісних газів $\text{CO}_2\text{-CO}$ (у відносних одиницях); K – константа швидкості хімічної реакції (см/с). Константи швидкості реакції (2.2):

$$K = K_0 \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}. \quad (2.21)$$

Для різних вуглецевих матеріалів величина енергії активації E не однакова й у середньому становить 190 кДж/моль. Передекспоненційний множник K_0 може бути визначений виразом:

$$\lg K_0 = 2 + 2,62 \cdot 10^{-5} E. \quad (2.22)$$

Відновлюваний окатиш складається з суміші оксидних і вуглецевих частинок малих розмірів. Прийmemo, що ці частинки мають сферичну форму й однаковий розмір r_0 (см). Тоді вихідна поверхня однієї з них визначиться співвідношенням:

$$S_1 = 4\pi \cdot r_0^2. \quad (2.23)$$

Позначивши масу вуглецю в окатиші через G_c , а щільність його через ρ_c (для графіту – 2,1 г/см³), знайдемо загальну кількість частинок $C_{\text{ТВ}}$

$$n = \frac{3G_c}{4\pi \cdot r_0^3} \cdot \rho_c, \quad (2.24)$$

а площа поверхні їх становитиме:

$$S = S_1 \cdot n = \frac{3G_c}{r_o \cdot \rho_c} \quad (2.25)$$

При лімітувальній ролі реакції (2.2) концентрація CO_2 на поверхні вуглецю (C_{CO_2}) наближається до рівноваги реакції (2.19). У разі близькості швидкостей обох ланок процесу величина C_{CO_2} буде проміжною між рівновагами цих ланок. З урахуванням співвідношення:

$$C_i = \frac{P_i}{RT} = \frac{(\%i)}{100 \cdot RT} \quad (2.26)$$

різниця концентрацій, наприклад, діоксиду вуглецю визначається виразом

$$\Delta C = \frac{(\%CO_2)_{5.2} - (\%CO_2)_{3.19}}{100 \cdot RT} \cdot P \quad (2.27)$$

Тут тиск $P = P_{CO_2} + P_{CO}$ виражений в атмосферах (1 атм дорівнює $1,01325 \cdot 10^5$ н/м²), а ΔC – моль CO_2 /м³.

Для розглянутого варіанта різницю концентрацій діоксиду вуглецю ($C_{CO_2} - C_{CO_2}^P$) можна визначити за рівнянням:

$$\Delta C = \frac{(\%CO_2) - (\%CO_2)_P}{100 \cdot RT} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^5}{10^6}, \frac{\text{моль} CO_2}{\text{см}^3}, \quad (2.28)$$

де множник $1,01325 \cdot 10^5 / 10^6$ відображає переведення відносних одиниць тиску P (або атм) у Паскалі (н/м²) і метрів у см.

Оскільки швидкість реакції (2.2) зазвичай оцінюють у кількості вуглецю, газифікованого в одиницю часу, та враховуючи, що 1 моль CO_2 газифікує 1 грам-атом вуглецю (12 г), розрахункове рівняння перетворимо на

$$v = 12KSP \cdot \frac{(\%CO_2) - (\%CO_2)_P}{10^3 \cdot RT} \cdot 1,01325, \frac{\text{г} C}{\text{с}} \quad (2.29)$$

У початковому періоді відновлення величина S пов'язана з вихідним радіусом частинок вуглецю r_o . З розвитком процесу радіус зменшується, що враховується при розрахунку швидкості газифікації $C_{ТВ}$.

Використовуючи наведену методику, виконано розрахунок швидкості газифікації вуглецю у процесі вуглецевотермічного відновлення оксидів заліза та

хрому для заданих характеристик оксидів і вуглецю. Розрахунок виконаний для варіантів процесу: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$ і $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$. Отримані результати представлені у таблиці 2.4

Таблиця 2.4. Кінетичні значення процесу газифікації вуглецю

Процес	T, K	$(\% \text{CO}_2)_{\text{ВІДНОВ. РІВН.}}$	$(\% \text{CO}_2)_{\text{ГАЗИФ. РІВН.}}$	$v_{\text{ГАЗИФ.}}, \text{ гС/хв}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$	1173	77,1208	2,3687	15,8451
	1273	81,7582	0,6135	19,0289
	1373	85,1125	0,1892	21,5949
	1473	87,5862	0,0682	23,9311
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$	1173	0,0068	2,3687	0,5006
	1273	0,0178	0,6135	0,1406
	1373	0,0252	0,1892	0,0172
	1473	0,0424	0,0682	0,0070
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$	1073	0,2104	10,3477	1,8024
	1173	0,2016	2,3687	0,4594
	1273	0,1944	0,6135	0,0927
	1373	0,1885	0,1892	0,0002
	1473	-	0,0682	-

Аналіз даних свідчить на користь дволанкової моделі відновлення, коли швидкість процесу визначається ланкою газифікації вуглецю. Слід зазначити, що результати розрахунку близькі до експериментальних даних, що підтверджує модель механізму процесу.

2.3.2 Експериментальні дослідження кінетики газифікації вуглецевих матеріалів за різних умов

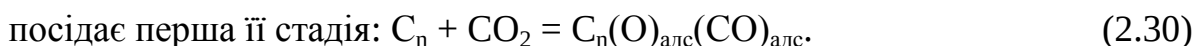
У процесах відновлення за участі твердого вуглецю розвиток взаємодії його з CO_2 і H_2O багато в чому визначає швидкість вилучення хрому та інших металів з рудних матеріалів. Зазначені взаємодії зазвичай протікають у потоці газів складного складу, про роль окремих компонентів якого думка неоднозначна. Це

стосується, зокрема, оцінки співвідношення швидкостей газифікації $C_{\text{ТВ}}$ діоксидом вуглецю та водяною парою. На кінетичні характеристики газифікації різних форм вуглецевих матеріалів, крім складу вуглецевої фази, також впливають стан поверхні, температура, різні інтенсифікаційні впливи та ін. Як зазначалося раніше, складно описати швидкість газифікації аналітичним виразом і практичні результати представлені емпіричними рівняннями.

Залежно від умов процес газифікації може відбуватися у дифузійному, кінетичному чи перехідному режимах. Виконані нами розрахунки свідчать, що швидкість газифікації дрібнодисперсних вуглецевих матеріалів в області помірних температур, як правило, регламентується швидкістю хімічної реакції вуглецю та окислювача (CO_2 , H_2O та O_2). Вплив процесів дифузії є несуттєвим. Використовуючи методику імпульсної газової хроматографії, були виміряні швидкості поверхневих реакцій, що дозволило проаналізувати закономірності адсорбційно-хімічної взаємодії в процесі парової та вуглекислотної газифікації $C_{\text{ТВ}}$. Така методика виключає вплив дифузійного газообміну на результати.

Як свідчать отримані дані та літературні джерела (напр. [23-25]), під час вуглецевотермічного відновлення рудних матеріалів важлива, а найчастіше і визначальна роль належить ланці газифікації $C_{\text{ТВ}}$. Були додатково вивчені швидкісні закономірності реакції вуглекислотної газифікації за участі вуглецю різної реакційної спроможності. На рисунку 2.11 наведено результати газифікації графіту, деревного вугілля та піролігніну діоксидом вуглецю при 1273 К.

Вони підтверджують низьку реакційну здатність графіту (без $\text{Fe}_{\text{мет.}}$) і високу реакційність двох інших вуглецевих матеріалів. У ході реакції (2.2) важливе місце



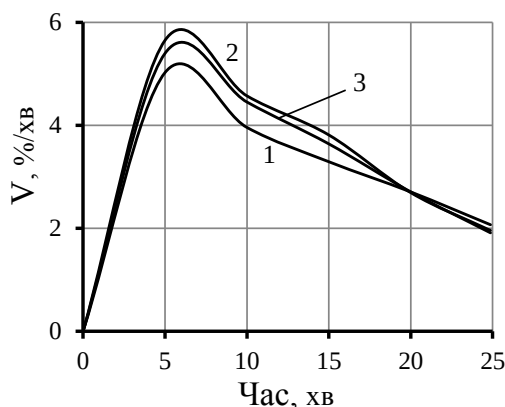


Рисунок 2.11. Кінетика газифікації вуглецевих матеріалів при 1273K вуглекислим газом:

1 – графіт; 2 – деревне вугілля;
3 – піролігнін

Було вивчено адсорбцію CO_2 на поверхні $\text{C}_{\text{ТВ}}$. Експериментальні дані в дослідях з графітом і деревним вугіллям наведені у таблицях 2.5 та 2.6.

Таблиця 2.5. Ізотерми адсорбції діоксиду вуглецю на поверхні графіту

Т, К	Рівняння	Коефіцієнт кореляції
433	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = -0,0018 \cdot P_{\text{CO}_2}^2 + 0,1339 \cdot P_{\text{CO}_2} + 0,0974$	$R^2 = 0.9859$
573	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = -0,0015 \cdot P_{\text{CO}_2}^2 + 0,1161 \cdot P_{\text{CO}_2} + 0,0735$	$R^2 = 0.9898$

Таблиця 2.6. Ізотерми адсорбції CO_2 на поверхні деревного вугілля й піролігніну

Вид $\text{C}_{\text{ТВ}}$	Т, К	Рівняння	Коефіцієнт кореляції
Деревне вугілля	433	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 9,1112 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 20.929$	$R^2 = 0.9982$
	573	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 8,8853 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 20.253$	$R^2 = 0.998$
Піролігнін	433	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 7,2211 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 16.731$	$R^2 = 0.9974$
	573	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 6,7577 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 15.881$	$R^2 = 0.9961$

Було проведено також вимірювання швидкості газифікації вуглецевих матеріалів за участі водяної пари, отримані результати представлені на рисунках 2.12-2.14. Вони свідчать про великі переваги парової газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ незалежно від його реакційної здатності.

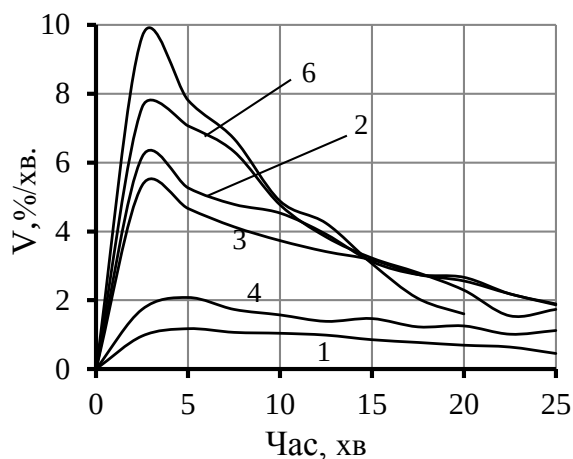


Рисунок 2.12. Кінетика газифікації різних вуглецевих матеріалів діоксидом вуглецю і водяною парою при 1273К 1, 2, 3 - CO_2 ; 4, 5, 6 - H_2O :

1, 4 – графіт; 2, 5 – деревне вугілля;
3, 6 – піролігнін

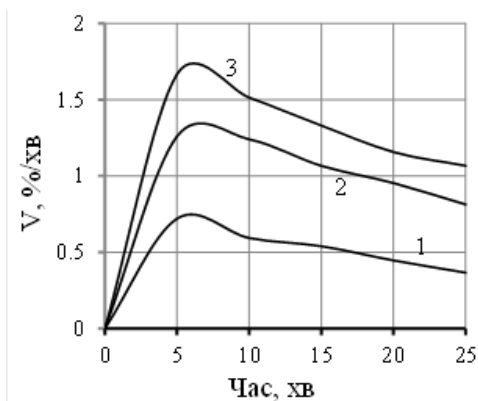


Рисунок 2.13. Кінетика газифікації графіту при 1273К:

1 – у потоці 70% $\text{CO}_2 + \text{Ar}$;
2 – 70% $\text{CO}_2 + \text{H}_2$;
3 – 70% $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

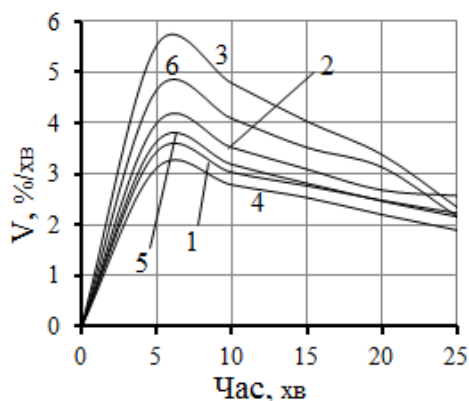


Рисунок 2.14. Вплив складу газової фази на кінетику газифікації різних вуглецевих матеріалів при 1273К:

1, 2, 3 – деревне вугілля;
4, 5, 6 – піролігнін
1, 4 – 70% $\text{CO}_2 + \text{Ar}$; 2, 5 – 70% $\text{CO}_2 + \text{H}_2$; 3, 6 – 70% $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

На рисунку 2.12 представлені результати газифікації трьох форм твердого вуглецю його діоксидом і водяною парою при 1273 К. Вони свідчать про великі переваги парової газифікації $\text{C}_{\text{тв}}$ незалежно від його реакційної здатності. Введення водню в потік CO_2 (натомість аргону) інтенсифікував процес – у дослідах із графітом швидкість його зростала вдвічі (рис. 2.13). Якісно подібний, але кількісно менший ефект спостерігався при газифікації високореакційного вуглецю – деревного вугілля і піролігніну (рис. 2.14).

Результати вимірювання сумарної адсорбції H_2O за двох температур показані в таблиці 2.7. Результати досліджень свідчать, що на відміну від CO_2 , необоротна адсорбція H_2O вже на низькореакційному графіті при 573 К досягає ~ 3% від сумарної величини. На поверхні високореакційного вуглецевого відновника необоротна адсорбція водяної пари піднімається до рівня 15%.

Відмінності в адсорбованості та характері адсорбції діоксиду вуглецю й водяної пари значною мірою слід пов'язати з неоднаковою енергією хімічних зв'язків у молекулах цих газів.

Таблиця 2.7. Ізотерми сумарної адсорбції H_2O на поверхні різних видів $\text{C}_{\text{тв}}$.

Вид $\text{C}_{\text{тв}}$	Т, К	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\Sigma} \cdot 10^6$ моль/г при Р, кПа	
		Рівняння	Коефіцієнт кореляції
Графіт	433	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\Sigma} = 0,6087 \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + 1.0227$	$R^2 = 0.9979$
	573	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\Sigma} = 0,6076 \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + 1.0230$	$R^2 = 0.9979$
Деревне вугілля	433	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\Sigma} = 19.4421 \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + 32.139$	$R^2 = 0.9905$
	573	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\Sigma} = 18.505 \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + 30.398$	$R^2 = 0.9963$
Піролігнін	433	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\Sigma} = 14.341 \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + 24.372$	$R^2 = 0.9946$
	573	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\Sigma} = 13.146 \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + 22.598$	$R^2 = 0.9921$

Так, енергія зв'язку $\text{C}=\text{O}$ у молекулі CO_2 становить 606,7 кДж/моль, а міцність зв'язку $\text{O}-\text{H}$ у молекулі H_2O значно менша – 457,7 кДж/моль [26]. Адсорбційні переваги H_2O перед CO_2 є важливою передумовою для прискореної газифікації $\text{C}_{\text{тв}}$ водяною парою, про що свідчать кінетичні дослідження. Раніше такого висновку дійшов автор [16].

Отримані експериментальні дані свідчать про більш високу адсорбційність H_2O порівняно з CO_2 для усіх форм $\text{C}_{\text{тв}}$. Це дозволяє зробити висновок, що адсорбційно-хімічні чинники переважають над термодинамічними навіть в умовах високих температур, коли спорідненість H_2 до кисню перевищує спорідненість до нього монооксиду вуглецю.

2.4 Теоретичний аналіз та експериментальні дослідження інтенсифікації процесу газифікації вуглецевих матеріалів

Для інтенсифікації процесу газифікації необхідно застосовувати методи, що прискорюють хімічну реакцію: температура, зовнішній тиск, величина доступної поверхні реагування, хіміко-каталітичні та інші дії на реагуючу систему. Підвищення температури обмежене появою рідких фаз і спіканням частинок. Збільшення тиску значно ускладнює технологічне обладнання. Крім того, позитивний ефект підвищеного тиску газової фази має загасаючий характер [27]. Глибоке подрібнення вуглецю збільшує відкриту для окислювача поверхню, проте газифікація такого матеріалу пов'язана із труднощами організації процесу. Тож найбільш прийнятним методом інтенсифікації процесу газифікації є хіміко-каталітичний вплив на реагуючу систему, тобто запровадження каталітичних добавок. За літературними даними й результатами наших досліджень як каталітичні добавки використовуються деякі солі лужних металів: хлориди, карбонати та ін. Величина добавки не перевищує 4-5 %, а введення її здійснюється через водний розчин або шляхом спільного перемішування та "розтирання".

2.4.1 *Вплив металевого заліза на швидкість процесу газифікації вуглецевих матеріалів*

Істотний вплив на швидкісні закономірності газифікації має $Fe_{мет.}$, що з'являється на певному етапі відновлення рудних матеріалів чи внесене в шихту окремо. Існують різні гіпотези, але вони не мають однозначних доказів. За однією з них $Fe_{мет.}$ прискорює останню стадію процесу газифікації вуглецю - виділення CO за допомогою руйнування кето-комплексів [28,29]. При цьому, як правило, вважають, що вона реалізується шляхом впровадження атомів металу в кристалічну решітку $C_{тв.}$ і призводить до послаблення міжвуглецевих зв'язків. Однак можливий інший механізм каталітичної дії металевого заліза, сутність якого зводиться до наступного [28,29]. Існують умови для перебігу реакції

$\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$, що призводить до утворення на поверхні металевої фази залізо-кисневих комплексів. Концентрація їх велика поблизу кристалів вюститу (де газ збагачений CO_2) та знижена у зерен вуглецю (де газ збагачений CO). Наявність градієнта концентрацій викликає міграцію атомів кисню вздовж поверхні заліза до зерен $\text{C}_{\text{тв.}}$. У місцях тісного контакту кристалів $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ і $\text{C}_{\text{тв.}}$ кисень переходить на поверхню вуглецю (що володіє великою спорідненістю до кисню). Надалі атоми кисню частково мігрують поверхнею $\text{C}_{\text{тв.}}$, частково впроваджуються в міжбазисні простори його ґрат, що призводить до збільшення адсорбційної ємності вуглецю та доповнює розвиток стадії газифікації вуглецю. Тож із виникненням залізо-кисневих комплексів у металі виникає дефіцит електронів. Він може поширюватися на зерна графіту, що примикають, бо робота виходу з $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ і $\text{C}_{\text{тв.}}$ практично однакова. Втрата кристалічними ґратами графіту частини колективізованих π -електронів є своєрідною підготовкою до його окислення; відбувається ослаблення міжвуглецевих зв'язків, що сприяє руйнуванню кето-груп. Ймовірно, вплив $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ реалізується обома шляхами одночасно. І все ж на користь другої схеми механізму свідчить дуже затяжне зростання швидкості відновлення графітом на етапі $\text{FeO}_{\text{min O}} \rightarrow \text{Fe}$. Як зазначалося, найтісніший зв'язок між каталітичною дією $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ і досконалістю його контакту зі $\text{C}_{\text{тв.}}$, було показано у дослідженнях [30]. Шарувата структура графіту сприяє доброму контакту твердих реагентів і прояву автокаталізу на етапі $\text{FeO}_{\text{min O}} \rightarrow \text{Fe}$. Підтримці цього контакту сприяє сильне усадка порошку шихти у процесі відновлення. Перетворені при кристалохімічних перетвореннях оксидні фази ніби стягуються до центрів, що знаходяться всередині обсягу суміші, що реагує. Це було названо «збиральною кристалізацією» нових фаз. Вона найбільш успішно розвивається поблизу зерен графіту, забезпечуючи досконалий контакт його з металевим залізом, що з'являється. Викладені вище результати досліджень свідчать, що $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ прискорює газифікацію різних видів вуглецевих відновників. Однак досягнена ступінь прискорення неоднакова. Вона сильно залежить від властивостей $\text{C}_{\text{тв.}}$ і досконалості контакту вуглецевої та металевої фаз.

2.4.2 Хіміко-каталітичний вплив на адсорбційно-хімічну ланку процесу окислювальної газифікації вуглецю

Дієвим способом інтенсифікації окисної газифікації $C_{\text{ТВ.}}$, а також вуглецевотермічного й комплексного відновлення в цілому є хіміко-каталітичний вплив на реагуючу систему. Це можна зробити шляхом введення в шихту малих кількостей сполук лужних металів. Що стосується газифікації бурого вугілля за умов, введення добавки 3% K_2CO_3 призвело до інтенсифікації процесу, отримані дані представлені на рисунку 2.15. Введення добавки підвищувало максимальну швидкість газифікації до 13,75%/хв.

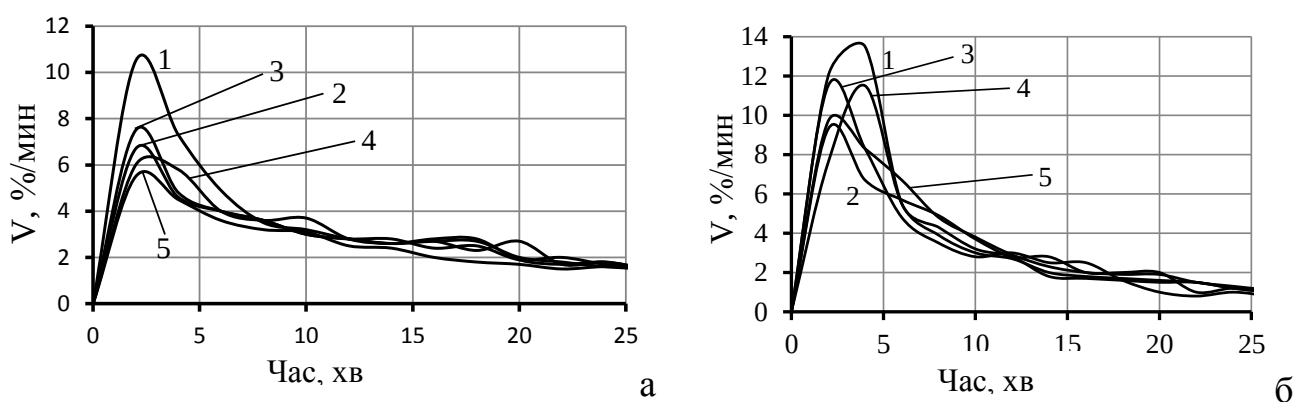


Рисунок 2.15. Швидкість газифікації бурого вугілля при 1123K а) і 1273K б) у присутності 3% K_2CO_3 :

1 – H_2O+CO_2 ; 2 – CO_2 ; 3 – CO_2+O_2 ; 4 – H_2O+O_2 ; 5 – H_2O

Для уточнення швидкісних закономірностей вуглекислотної та парової газифікації різних форм $C_{\text{ТВ.}}$ у присутності каталізатора було проведено дослідження, результати яких ілюструються на рисунку 2.16.

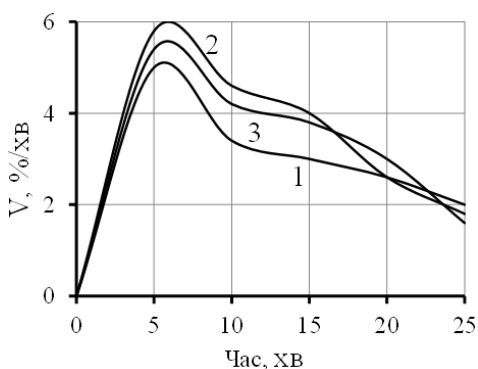


Рисунок 2.16. Кінетика газифікації піролігніну вуглекислим газом при 1273K:

1 – без добавки; 2 – 1% Na_2CO_3 ;
3 – 1% KCl

У таблиці 2.8 наведено результати вимірювання сумарної адсорбції CO₂ на поверхні графіту в присутності 3% натрію карбонату при двох температурах.

**Таблиця 2.8. Ізотерми сумарна адсорбція CO₂ на поверхні
(графіту + добавка 3% Na₂CO₃)**

Т, К	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} \cdot 10^6$ моль/г при Р, кПа	
	Рівняння	Коефіцієнт кореляції
433	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 0,4952 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 0.6584$	$R^2 = 0.933$
573	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 0,4441 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 0.5731$	$R^2 = 0.9153$

Експериментальні дані можуть бути описані рівнянням статечною ізотермою [26,28]:

$$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 3,68 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,643 \cdot 10^{-4} P_{\text{CO}_2}}{1 + 0,631 \cdot 10^{-4} P_{\text{CO}_2}}, \quad \Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 3,58 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,542 \cdot 10^{-4} P_{\text{CO}_2}}{1 + 0,552 \cdot 10^{-4} P_{\text{CO}_2}} \quad (2.31; 2.32)$$

Коефіцієнти кореляції для двох зазначених температур склали 0,925 і 0,930 відповідно. Розрахункові величини адсорбції наведені у таблиці 2.9.

**Таблиця 2.9. Ізотерми сумарна адсорбція CO₂ на поверхні
деревного вугілля і піролігніну**

Вид С _{тв}	Каталізатор	Т, К	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} \cdot 10^6$ моль/г при Р, кПа	
			Рівняння	Коеф. кореляції
Деревне вугілля	3 % Na ₂ CO ₃	433	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 11,3741 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 19.664$	$R^2 = 0.9901$
		573	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 11,1841 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 19.114$	$R^2 = 0.9923$
Піролігнін	3 % Na ₂ CO ₃	433	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 9,9051 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 15.94$	$R^2 = 0.9988$
		573	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 8,0784 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 13.506$	$R^2 = 0.997$
	3 % KCl	573	$\Gamma_{\text{CO}_2}^{\Sigma} = 7,9351 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} + 13.242$	$R^2 = 0.9976$

Прискорення газифікації вуглецю водяною парою також можливе шляхом введення малих добавок у шихту солей лужних металів. Ефект інтенсифікації

виявляється значним і не поступається що спостерігається під час вуглекислотної газифікації $C_{\text{тв}}$. Це ілюструється рисунком 2.17.

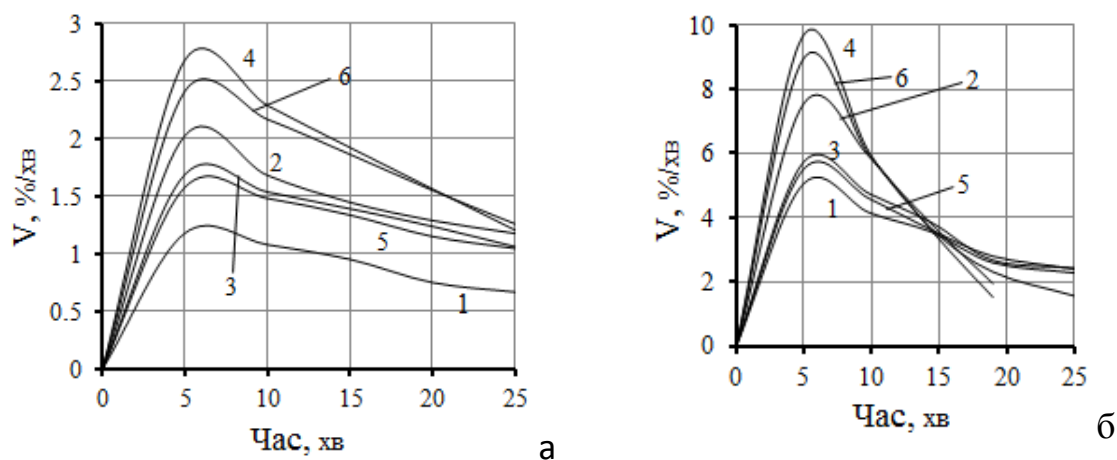


Рисунок 2.17. Вплив добавок на кінетику газифікації графіту (а) і піролігніну (б) при 1273К різними газами:

1, 3, 5 – CO_2 ; 2, 4, 6 – H_2O ; 1, 2 – без добавки; 3, 4 – 1% Na_2CO_3 ; 5, 6 – 1% KCl

Для уточнення інтенсифікуючого впливу солей лужних металів було перевірено вплив їх на адсорбцію водяної пари на поверхні вуглецевих матеріалів, що вирізняються реакційною здатністю. Величини сумарної адсорбції H_2O , виміряної на зразках графіту з добавкою 3% вуглекислого натрію, відображені у таблиці 2.10.

Таблиця 2.10. Ізотерми сумарної адсорбції H_2O на поверхні (графіт + 3% Na_2CO_3)

Т, К	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} \cdot 10^6$ моль/г при Р, кПа	
	Рівняння	Коефіцієнт кореляції
433	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 1.821 \cdot \ln P_{H_2O} + 3.141$	$R^2 = 0.9901$
573	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 1.5861 \cdot \ln P_{H_2O} + 2.9346$	$R^2 = 0.9723$

Результати досліджень при двох зазначених температурах відповідно можуть бути описані рівняннями:

$$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 9,975 \cdot 10^{-6} \frac{3,187 \cdot 10^{-4} P_{H_2O}}{1 + 3,247 \cdot 10^{-4} P_{H_2O}}, \quad \Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 8,688 \cdot 10^{-6} \frac{4,704 \cdot 10^{-4} P_{H_2O}}{1 + 4,654 \cdot 10^{-4} P_{H_2O}} \quad (2.33; 2.34)$$

Подібний комплекс досліджень був проведений з використанням зразків високореакційних форм $C_{\text{ТВ}}$. У таблиці 2.11 відображені результати вимірювань сумарної адсорбції водяної пари на зразках деревного вугілля та піролігніну, що містять добавку каталізатора.

Таблиця 2.11. Ізотерми сумарної адсорбції H_2O на поверхні деревного вугілля й піролігніну в присутності 3% Na_2CO_3

Вид $C_{\text{ТВ}}$	Т, К	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} \cdot 10^6$ моль/г при Р, кПа	
		Рівняння	Коефіцієнт кореляції
Деревне вугілля	433	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 75.739 \cdot \ln P_{H_2O} + 135,1$	$R^2 = 0.9832$
	573	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 75.059 \cdot \ln P_{H_2O} + 129,56$	$R^2 = 0.9916$
Піролігнін	433	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 65.694 \cdot \ln P_{H_2O} + 122,46$	$R^2 = 0.961$
	573	$\Gamma_{H_2O}^{\Sigma} = 64.274 \cdot \ln P_{H_2O} + 105,94$	$R^2 = 0.9935$

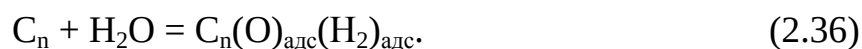
Проведені дослідження свідчать про велику ефективність каталітичних добавок у плані збільшення загальної адсорбції водяної пари на зразках високореакційного вуглецю. Як видно з даних таблиць 2.8-2.11, величина її у присутності Na_2CO_3 зростала у 4-5 разів. Адсорбція водяної пари перевищувала адсорбцію діоксиду вуглецю ще більшою мірою (табл. 2.8, 2.10). У присутності каталізатора сильно зростала частка незворотної адсорбції H_2O . Вона досягала при 573 К на поверхні піролігніну рівня 25-30%.

2.4.3 Теоретична модель механізму газифікації вуглецю

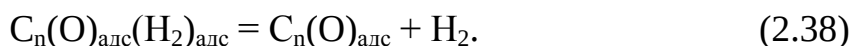
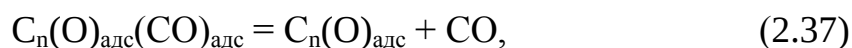
Результати виконаних досліджень [31] свідчать про перевагу парової газифікації $C_{\text{ТВ}}$ порівняно з вуглекислотою, що зростає зі збільшенням температури. Швидкісні переваги парової конверсії зумовлені сукупністю дифузійних та адсорбційно-хімічних процесів.

Механізм газифікації можна описати, спираючись на уявлення, що розвинені авторами [32,33]. Схема механізму має вигляд: обидві гетерогенні

реакції – (2.2) і (2.3), починаються з утворення поверхневих адсорбційних комплексів:



Як було зазначено вище, утворенню водень-вуглецевих комплексів належать певні переваги. Вони зростають за рахунок великої різниці в енергії хімічних зв'язків в молекулах H_2O і CO_2 – вона становить 467,60 та 707,79 кДж/моль у зв'язках O-H та C=O відповідно [34]. Наступний етап газифікації $C_{\text{ТВ}}$ включає десорбцію CO і H_2 , що не пов'язано з руйнуванням структури вуглецевого матеріалу й не вимагає великих енергетичних витрат:



Заключний етап обох розглянутих реакцій поставлений в ідентичні умови – він вимагає істотних енергетичних витрат, бо пов'язаний із вилученням атомів вуглецю із кристалічних ґрат:



Отже, підвищені швидкості адсорбційно-хімічних взаємодій реакції (2.36) пов'язані переважно з умовами розвитку першого етапу газифікації $C_{\text{ТВ}}$.

Істотний інтерес являє вивчення особливостей газифікації вуглецевих матеріалів за участю сумішей CO_2 - H_2O . Результати деяких досліджень, виконаних нами, відображені на рисунках 2.13, 2.14. Зіставлення експериментальних даних свідчить, що сума швидкостей газифікації вуглецю CO_2 і H_2O , здійсненої кожним з окислювачів самостійно, поступається швидкості процесу в потоці суміші цих газів. В основі такої неадитивності результатів є певні причини. Вище ~ 1073 К спорідненості H_2 до кисню більше, ніж у CO (рис. 2.10). У сукупності з високою концентрацією діоксиду вуглецю в газовій фазі це забезпечує перебіг реакції (2.1). Регенована водяна пара інтенсифікує газифікацію $C_{\text{ТВ}}$, забезпечуючи неадитивність результатів процесу з роздільною і спільною подачею в реактор CO_2 і H_2O . У газифікації вуглецю його діоксид бере участь прямо й побічно, тому

що. окисний потенціал CO_2 додатково використовується через посередництво водню за реакцією (2.1).

Представлені результати досліджень розкривають причини невідповідності між термодинамічними можливостями і реальним співвідношенням швидкостей гетерогенних реакцій (2.2) та (2.3). Переваги останньої визначаються більш інтенсивним розвитком дифузійного газообміну та адсорбційно-хімічних взаємодій за участю $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$.

2.5 Метан у металургійному виробництві: джерела утворення, участь у фізико-хімічних процесах

Метан (CH_4) є одним із найпоширеніших вуглеводнів на землі. До його основних джерел відносяться: природний, попутний нафтовий і сланцевий газ, гідрати метану, шахтний CH_4 . Розвідані світові запаси природного газу щорічно збільшуються [35]: так у 1991 році вони становили 131200 млрд м^3 , на 2001 рік – 168600 млрд м^3 , на 2011 рік – 208400 млрд м^3 , але в початок 2015 року – 209310 млрд м^3 . На теперішній час найбільш доступним для видобутку й переробки є метан у складі природного (ПГ) і попутного нафтового (ПНГ) газів.

Метан використовується у металургії як енергетичний і технологічний газ. У вигляді технологічного газу для металургії метан більшою мірою застосовується в різних процесах прямого одержання заліза і як добавка до доменного дуття. Також метан може утворюватися в складних технологічних процесах. Широко використовується метан для одержання відновлювальних газів (CO , H_2) за допомогою його каталітичної конверсії. Участь метану в металургійних технологіях також забезпечує процес газового чи комплексного відновлення оксидів. При газовому відновленні оксидів метан взаємодіє з киснем оксиду безпосередньо або через ланку конверсії. Метан також схильний до розпаду з виділенням сажистого вуглецю, що запускає комплексне відновлення. У цілому роль метану в основних металургійних переділах досліджена недостатньо. Автори [36] на прикладі доменної технології проаналізували основні джерела

надходження й витрачання метану, а також провели термодинамічне моделювання за основними реакціями за участю метану. Результати представлені на рисунку 2.18 і в таблиці 2.12.

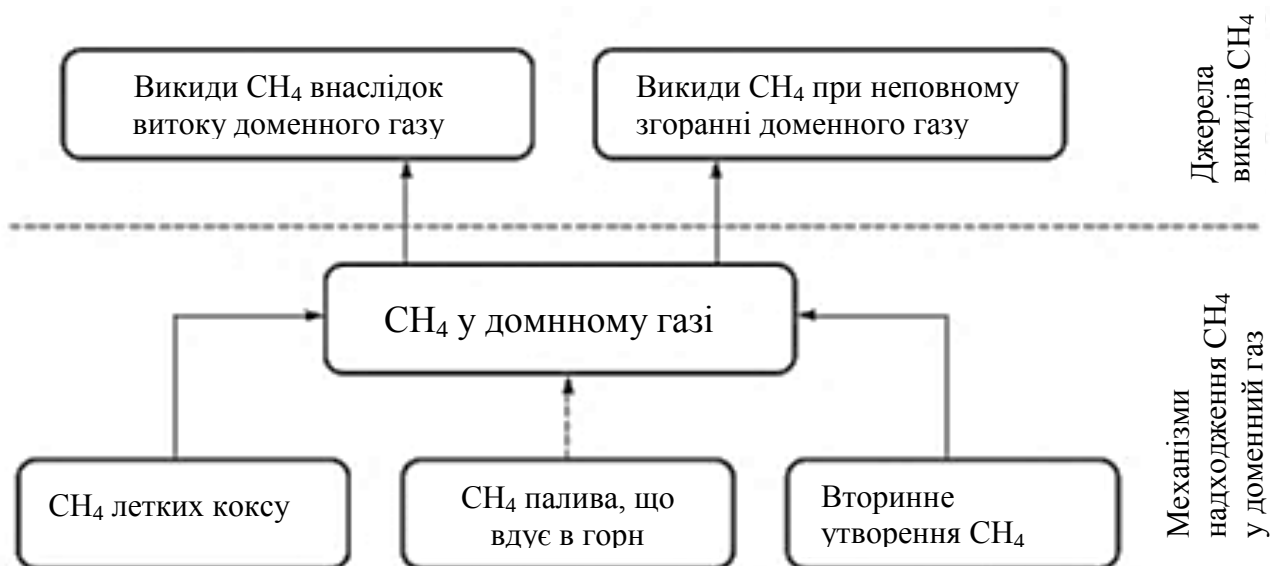
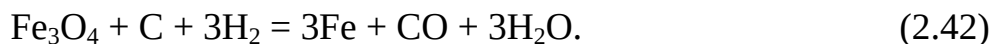
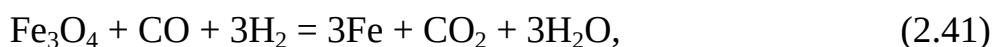
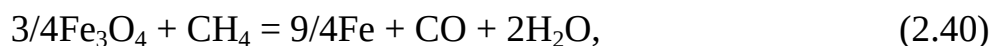


Рисунок 2.18. Можливі механізми утворення й джерела викидів метану в доменному виробництві

Таблиця 2.12. Характеристика деяких реакцій вторинного утворення та руйнування CH_4 у доменній печі, $\log K$

Реакція	Температура, К					
	273	473	673	873	1073	1273
$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	10,04	3,88	1,19	-0,33	-1,32	-2,01
$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	28,16	11,32	4,23	0,30	-2,20	-3,92
$\text{C} + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$	21,39	8,62	3,35	0,50	-1,27	-2,47
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	22,49	8,95	3,15	-0,12	-2,22	-3,70
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$	33,83	13,69	5,31	0,72	-2,17	-4,15
$\text{CH}_4 + \text{CO} = 2\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	10,29	2,41	-0,34	-1,50	-2,03	-2,27
$\text{CH}_4 + 2\text{CO} = 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	26,19	11,00	4,89	1,60	-0,44	-1,82
$\text{CH}_4 + 2\text{CO} = 2\text{C} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	13,74	5,93	2,93	1,39	0,47	-0,14
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,40	1,19	0,77	0,55	0,42	0,32
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	153,2	88,38	62,12	47,90	38,96	32,83
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	31,53	26,03	24,17	23,29	22,77	22,42

Відновлення за участю метану, наприклад Fe_3O_4 , можна представити реакціями:



Перші дві реакції – газове відновлення, остання – комплексне. Однак за певних умов перша реакція також може реалізуватися як комплексне відновлення: у разі розпаду метану й випадання сажистого вуглецю.

Хімічні перетворення метану у процесі відновлення можна поділити на термічне й термokatалітичне. Термічне перетворення реалізується, наприклад, як термоокислювальне, тобто молекула метану окислюється киснем оксиду. Термokatалітичне перетворення за аналогією з хімічними технологіями, піділяється залежно від умов, на окислювальне й неокислювальне. Що стосується процесів відновлення оксидів, найбільш імовірно термokatалітичне окислювальне перетворення метану за допомогою конверсії. В якості каталітичної поверхні виступає свіжовідновлена металева фаза або інші шихтові матеріали. Така схема участі метану аналогічна початковій стадії хімічної технології отримання синтез-газу, що дістала назву gas-to-liquids (GTL) технології [37,38].

Технологія GTL включає наступні етапи:

- 1) підготовка газової окислювальної фази та вуглеводневого газу (осушення, очищення від сірки);
- 2) виробництво синтез-газу;
- 3) перетворення синтез-газу на синтетичну нафту (синтез Фішера-Тропша), метанол або диметилловий ефір;
- 4) облагородження і дистиляція продуктів, що утворюються.

Кінцева мета GTL технології – отримання вищих вуглеводнів, палива та інших хімічних продуктів з використанням спеціальних твердих каталізаторів, тоді як для металургії необхідно отримати максимально можливий вихід $\text{H}_2 + \text{CO}$ при встановленому співвідношенні $\text{H}_2 : \text{CO}$. Труднощі побудови фізико-хімічної моделі процесу відновлення оксидів за участі

метану полягає в утворенні складних приватних підсистем та їх взаємозалежності. Можливий варіант розв'язання цього завдання – роздільний аналіз конверсії метану і відновлення оксидів, що, безумовно, не відображає реальної картини процесу. Стадія конверсії визначається складом природного газу, який необхідно переробити, та кінцевим мольним співвідношенням $\text{H}_2:\text{CO}$, яке відповідає кращим умовам відновлення оксидів.

2.6 Конверсія метану як ланка процесу твердофазного відновлення оксидів хрому

Участь метану у процесах металургійного виробництва реалізується у двох напрямках: як енергоносія і як компонента технологічного процесу. Безумовно, більш доцільною є участь метану безпосередньо у відновлювально-окисних процесах, а також його роль у забезпеченні вуглецевого потенціалу газової фази і джерела сажистого вуглецю. У високотемпературних металургійних агрегатах, газова фаза яких містить окисні компоненти (CO_2 , H_2O та O_2), метан піддається окисній конверсії та термічному розпаду.

Конверсія метану - це складний і багаторівневий фізико-хімічний процес, що залежить від різних за природою факторів. Для металургії конверсія метану має на меті отримання відновлювального газу (H_2+CO). Важливе значення має також утворення у процесі конверсії сажистого вуглецю, який впливає на фізико-хімічні закономірності відновлення оксидів та карбідоутворення.

Існують варіанти конверсії: парова, вуглекислотна, парціальне окиснення метану. Недостатньо розроблений варіант конверсії за рахунок пов'язаного (гратчастого) кисню, який надзвичайно важливий для металургійних процесів.

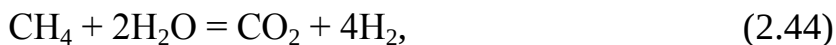
2.6.1 Термодинамічні закономірності парової конверсії метану

При паровій конверсії метану (SMR – steam methane reforming), окислення проводять водяною парою при високих температурах за наступною основною реакцією:



$$\Delta H_{298}^0 = +206 \text{ кДж/моль}$$

Можлива також реакція конверсії при збільшеній кількості водяної пари:



$$\Delta H_{298}^0 = +181,88 \text{ кДж/моль}$$

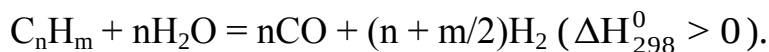
У промисловості переважно використовують метод парової конверсії (3.43). Реакцію ведуть у присутності нанесених каталізаторів при 973-1173 К у спеціальних агрегатах. Вибір і виготовлення каталізаторів є досить складним процесом і є предметом дослідження наукових колективів, що працюють у галузі хімічних технологій. Застосування каталізаторів у металургійних технологіях вельми обмежене і стосується роботи спеціальних агрегатів-реформерів для процесів прямого отримання заліза. Серед каталізаторів з неблагородних металів, що застосовуються для деяких технологій металургійного виробництва, найбільшу активність має нікель [39]. Роль каталітичної поверхні в процесі відновлення може виконувати свіжовідновлене залізо або поверхня рудних матеріалів, але ефективність останніх низька.

Побічним продуктом парової конверсії метану є діоксид вуглецю CO_2 , що утворюється в кількості кількох відсотків щодо реакції водяного газу:



$$\Delta H_{298}^0 = -41,2 \text{ кДж/моль}$$

Парова конверсія інших вуглеводнів протікає аналогічно. Взаємодія їх з водяною парою може бути у загальному вигляді виражена рівнянням:



Парова конверсія метану сьогодні є основним промисловим методом, який досить детально досліджений. Водночас фізико-хімічні закономірності парової конверсії метану в реформерах не коректно переноситиме на процеси відновлення в металургійних агрегатах. Термодинамічно парова конверсія можлива при температурі вище $\sim 893 \text{ К}$, має високу ендотермічність. У системі також можуть протікати реакції водяного газу та вуглекислотної конверсії. Остання отримує

термодинамічний перевагу при $T=1083$ К. Отже газова фаза, що утворюється за участю реакцій (2.43), (2.45) та реакції



містить надмірну кількість CO_2 , що знижує її відновний потенціал. Утворення CO_2 можливе також за участю реакції (2.44).

Головним напрямком у розвитку процесу парової конверсії є поліпшення властивостей каталізатора, підвищення експлуатаційних характеристик матеріалу реактора й перехід до проведення цієї реакції у мембранних реакторах і апаратах із псевдозрідженим шаром каталізатора [40].

Однією з важливих вимог до конвертованого газу є допустима кількість залишкового метану, яка для різних процесів коливається від 0,3 до 3 % об. [41].

Збільшення кількості поданої водяної пари також підвищує конверсію метану, однак призводить до істотних змін складу конвертованого газу. Бажано подавати якнайменше водяної пари, але це у свою чергу створює ризик відкладення вуглецю на каталізаторі, що можна уявити реакціями диспропорціонування метану та реакцією Будуара:



$$\Delta H_{298}^0 = +74,6 \text{ кДж/моль}$$



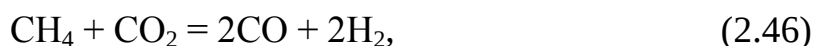
$$\Delta H_{298}^0 = -172,4 \text{ кДж/моль}.$$

Відкладення вуглецю залежить навіть від виду каталізатора [42].

Як було сказано вище, для синтезу вуглеводнів необхідне співвідношення H_2/CO становить 2. Для зниження даного співвідношення в установках парового реформера в перероблюваний газ разом із водяною парою додають діоксид вуглецю CO_2 , який утворюється в процесі парової конверсії метану і при спалюванні палива в печі реформера. Процес у такому випадку називається паровуглекислотною конверсією (SDR – steam dry reforming).

2.6.2 *Термодинамічні закономірності вуглекислотної конверсії метану*

Ця технологія є кращою для отримання синтез-газу, тому що реалізується в більш «м'яких» умовах та екологічно більш прийнятна. Вуглекислотна конверсія (УКМ), або сухий риформінг, є взаємодією двох парникових газів CO_2 і CH_4 . Сухий риформінг для отримання синтез-газу проводять переважно при співвідношенні $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. Також цей процес дозволяє використовувати як сировину біогаз (40-70% CH_4 і 30-60% CO_2), що утворюється при анаеробному перегниванні рослинних субстратів (наприклад, кукурудзи), відходів лісопиляння та деревообробок. Процес сухого риформінгу може представлений бути реакцією:



$$\Delta H_{298}^0 = +247 \text{ кДж/моль}.$$

З підвищенням температури вихід H_2 і CO реакції УКМ зростає, досягаючи межі поблизу 1173 К. Для хімічних технологій реакція поки що перебуває у стадії дослідження [43,44], але для металургії реалізована, наприклад, в технології Midrex-процесу.

У реакції використовуються каталізатори на основі Ni , а також що містять Cr , Mn і Co . Водночас з вимог до синтез-газу (співвідношення H_2/CO) застосовуються різні за складом каталізатори. Значна частина публікацій про сухий риформінг стосується створення ефективних каталізаторів. Вуглекислотна конверсія метану може супроводжуватися відкладенням вуглецю в області високих температур через високу ендотермічність реакції. Значні труднощі у практичній реалізації УКМ пов'язані з високим тепловим ефектом, що створює проблему підведення тепла, інакше кажучи, високі енерговитрати. Паралельно з реакцією УКМ можуть відбуватися побічні реакції: (2.43), (2.45), (2.47), (2.48) та:



$$\Delta H_{298}^0 = -16,0 \text{ кДж/моль}.$$

Зазначені реакції дозволяють детальніше проаналізувати термодинамічні аспекти УКМ, зокрема процеси відкладення вуглецю, коксоутворення.

Температурний інтервал коксоутворення дуже широкий: розпад метану за високих температур, а розпад СО за низьких. Проте розпад метану дає значно більше вуглецю [43,44]. Видалення вуглецю відбувається з допомогою парової чи вуглекислотної його газифікації.

2.6.3 *Термодинамічні закономірності парціального окислення метану*

Застосування кисню у процесах конверсії метану нині найбільш перспективний напрямок. Цей спосіб може бути описаний реакціями:



$$\Delta H_{298}^0 = -35,6 \text{ кДж/моль}.$$



$$\Delta H_{298}^0 = -802 \text{ кДж/моль}.$$

Парціальне окислення метану (ПОМ) можна реалізувати за двома схемами: некаталітичний процес при високих температурах (1373-1573 К) або у присутності каталізатора при 1073-1223 К [45,46]. Повне окислення метану приводить до утворення окислювальної газової вази.

Парціальне окиснення метану (РОХ) – це дуже екзотермічний процес. Технологія забезпечує високий вихід синтез-газу (СГ) без каталізатора. Для зниження сажеутворення всі реагенти повинні бути ретельно змішані, температура реакції повинна бути не нижче 1473 К [47,48] або необхідно підмішувати невелику кількість водяної пари. Процес протікає в широкому діапазоні температур, проте, крім основної реакції, процес ускладнюється іншими реакціями, зокрема реакцією водяного газу та її зворотною реакцією (гідрування CO_2). Необхідно також відзначити, що парціальне окиснення може протікати через стадію повного окиснення метану, продукти якої запускають парову та вуглекислотну конверсію. Розділяють гомогенне парціальне окиснення в обсязі (РОХ) та гетерогенне на каталізаторі (СРОХ) [49,50].

Для отримання чистого водню або для збільшення співвідношення H_2/CO в СГ, після РОХ окремо проводять стадію конверсії оксиду вуглецю CO водяною парою реакції (2.45). Взаємодія з водяною парою відбувається в присутності каталізаторів і при певній температурі.

Парціальне окиснення метану протікає значно швидше, ніж парова конверсія. Однак використання процесу при підвищених температурах, що забезпечує його без каталізатора, розроблено недостатньо. Це стосується особливостей застосування парціального окиснення метану для технології отримання синтез-газу у процесі Фішера-Тропша. Для твердофазного відновлення цей варіант найперспективніший, тому що застосування каталізаторів сильно ускладнює організацію процесу. У технологічних схемах отримання синтез-газу, даний варіант має значні недоліки: процес вибухонебезпечний, тому що протікає за ланцюговим механізмом, і дорогий; можливе руйнування каталізатора та ін.. [50,51]. За цією схемою виходить синтез-газ складу $H_2: CO = 2:1$.

Як зазначалося раніше, при підвищених температурах можлива некаталітична конверсія метану. Це важливо у процесах твердофазного відновлення оксидів, що реалізуються при температурах 1273-1573 К. Тож некаталітичне парціальне окиснення метану може мати місце у процесах відновлення оксидів за участю метану. Тоді можна говорити про конверсії метану пов'язаним (гратчастим) киснем. Паралельно у реакційному просторі відновлювального агрегату можуть проходити процеси парової та вуглекислотної конверсії метану. Термодинамічні переваги окислення метану решітчастим киснем у процесі твердофазного відновлення важко оцінити. Цей варіант конверсії, незважаючи на його значущість, розроблено недостатньо. У технологічній схемі отримання синтез-газу з використанням зазначеного процесу застосовується автотермічний риформінг, що поєднує парову конверсію та парціальне окиснення метану. Отримуваний склад синтез-газу може відрізнятися залежно від співвідношення кисню, пари та метану. Температура синтез-газу на виході з реактора 1173-1273 К, тиск - від 0,1 до 8 МПа. Процес частіше ведуть

після парової конверсії або проводять разом одну стадію [52]. За відсутності каталізаторів (POX) процес конверсії протікає при температурі вище 1373 К.

2.6.4 Оптимізіція процесу конверсії метану шляхом автотермічного риформінгу

Дуже перспективним для металургії губчастих лігатур є використання технології автотермічного риформінгу метану (ART), яка широко використовується в хімічній промисловості [53]. В основі цієї технології реалізуються два варіанти конверсії метану: парціальне окиснення та парова конверсія. Поєднання екзотермічної реакції парціального окиснення метану й ендотермічної парової конверсії дозволяє регулювати як теплову сторону процесу, так і склад продуктів [54].

Основні реакції ART:

- парціальне окиснення $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$; $\Delta H_{298}^0 = -35,6 \text{ Дж/моль}$;
- парова конверсія $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$; $\Delta H_{298}^0 = +206,4 \text{ Дж/моль}$.

Технологія ATR була розроблена Societe Belge de l'Azote та BASF у 1930 роках. Наприкінці 1950 року фірмою Haldor Topsoe та Societe Belge de l'Azote технологія була використана для отримання СГ у виробництві метанолу та аміаку [55]. Ключовим для технології став спеціально розроблений пальник CTS, який зараз використовується у більшості процесів ATR у світі, розроблених як компанією Haldor Topsoe, так і іншими. Основними ліцензіарами є Haldor Topsoe, Lurgi (нині частина Air Liquide), ICI, Foster Wheeler.

Реактори ATR зазвичай експлуатуються в діапазоні температур 1173-1773 К тиску до 80 бар [56]. Схема реактора представлена на рисунку 2.19 і складається з пальника, камери згоряння і каталізаторного шару. Суміш ПГ і пара підігрівається та змішується з киснем у пальнику реактора. Турбулентне дифузійне полум'я при горінні забезпечує інтенсивне перемішування, це має важливе значення для зниження сажистого вуглецю. Для цього в камері згоряння повинна забезпечуватись рециркуляція газу з гарячої зони назад до пальника.

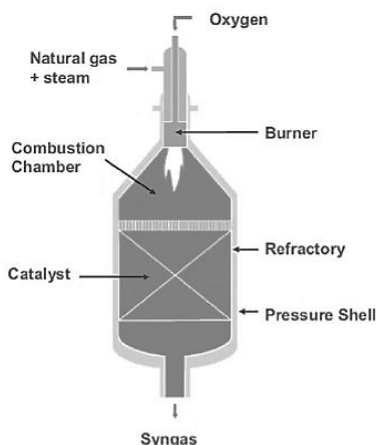


Рисунок 2.19. Реактор автотермічного риформінгу (ATR) [57]

Весь кисень витрачається в камері згоряння, де частково відбувається гомогенне окислення метану в обсязі. Метан, що залишився, і продукти реакції надходять в розташований нижче шар каталізатора, в якому відбувається остаточна конверсія метану в СГ з поглинанням тепла. На виході з реактора виходить рівноважна газова суміш з відповідним співвідношенням H_2/CO і температурою порядку 1123-1323 К [58]. Проте температура може регулюватися. Тепло для ендотермічної реакції конверсії надходить від екзотермічної реакції горіння метану. Температура верхніх шарів каталізатора становить близько 1273-1673 К. Як каталізатор конверсії використовується нікелевий каталізатор, проте можливий і інший матеріал каталізатора. Можлива конверсія CO обмежена і чим вище температура на виході з реактора, тим менший вміст CO_2 у СГ. Процес можна здійснити за дуже високих об'ємних швидкостей. Кількість необхідного каталізатора визначається переважно оптимальним розподілом потоків всередині апарату і перепадом тиску [59].

2.6.5 Нові напрямки у технології отримання синтез-газу

У технології отримання синтез-газу проводяться дослідження, пов'язані з розробкою нових напрямів у технології, які можуть становити практичний інтерес і для металургії. До нових напрямів слід зарахувати:

1. **Можливість конверсії за малих часів контакту (SCT-CPO)** було вперше показано у 1992-1993 роках [60]. За час контакту (від 10^{-5} до 10^{-1} с) та температурі 873-1473 К. Так, при хорошому змішуванні компонентів майже повна конверсія метану, суміш $\text{H}_2 + \text{CO}$ може бути досягнута за часів контакту близько

1мс. Цей процес може бути з каталізатором або нейтральним засипанням. Метан окислюється за «прямим» механізмом;

2. Ріформінг з хімічним циклом метал $\rightarrow$ оксид $\rightarrow$ метал_або

$\text{Me}_x\text{O}_{y-1} \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ (chemical looping oxidation) є новим процесом, що розробляється, парціального окислення вуглеводневої сировини [61];

3. Використання реакторів з **мембранами, проникними для кисню**, дозволяє розділити потоки метану й кисню. Наприклад, можна пропускати метан на зовнішній, а кисень – на внутрішній стороні трубчастої мембрани, оточеної шаром каталізатора [62]. Ці реактори дають змогу використовувати високі об'ємні швидкості подачі сировини. При низьких значеннях CH_4/O_2 високі конверсія та селективність можуть бути досягнуті вже за 773-873 K;

4. Прикладом використання мембран може бути процес з використанням **мембран, проникних для водню**, встановлених у каталізаторному шарі парового ріформера [63]. Мембрану використовують для видалення водню з реакційної зони, що сприяє збільшенню конверсії метану і зниженню температури реакції.

У даний час розробляється процес з використанням димових газів як окислювача метану. Димові гази зазвичай містять: 8-10 % CO_2 , 18-20 % H_2O , 2-3 % O_2 , 67-72 % N_2 , тож окислення відбувається киснем, водяною парою та CO_2 , це так званий три-ріформінг [64].

2.6.6 Термодинамічні закономірності конверсії метану за участі комплексного окислювача

У хімічної технології використовується комбінована конверсія, яка являє собою послідовно або паралельно включення двох реформірів. Це дозволяє значно збільшити рівень перетворення метану майже до 100 %. Використовувати подібну технологію в металургії можливо, проте необхідне детальне техніко-економічне обґрунтування, наприклад, поєднати її з Midreco-процесом. Як зазначалося раніше, успішне й економічно виправдане застосування метану в металургії може бути реалізовано у вигляді виділення етапу підготовки відновлювальних газів на окрему технологічну стадію.

При використанні метану в процесі твердофазного відновлення оксидів газова фаза має складний склад. Конверсія метану може протікати за рахунок суміші (CO_2 , H_2O та O_2) у робочому просторі відновлювального агрегату, куди метан подається у суміші з окислювачами. Однак для такого процесу необхідний ретельний фізико-хімічний аналіз, який може забезпечить високу ефективність конверсії (вихід $\text{CO}+\text{H}_2$), а також безпеку. Слід зазначити, що відновлення оксидів у таких умовах буде пов'язане з великою кількістю приватних реакцій та побудувати фізико-хімічну модель процесу складно.

Формальний термодинамічний аналіз дозволяє визначити пріоритет участі окислювачів (кисень, водяну пару та вуглекислий газ) у процесі конверсії. Однак можлива не тільки послідовна, а й паралельна участь окислювачів, що значно ускладнить аналіз газової фази. Глибина конверсії метану значною мірою залежить від відношення $\text{CH}_4:(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2)$, а склад газової фази від співвідношення окисних компонентів. На рисунку 2.20 представлені деякі варіанти конверсії CH_4 комплексним окисником.

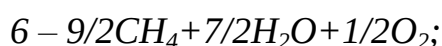
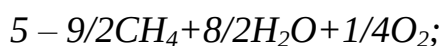
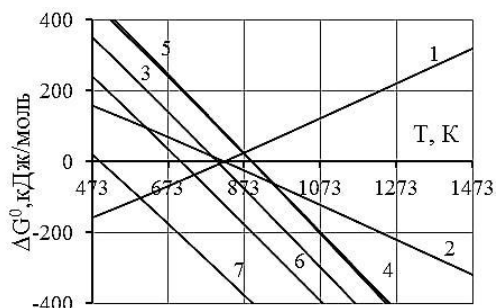
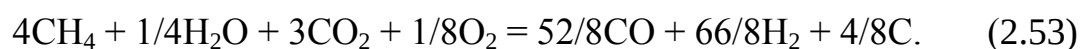
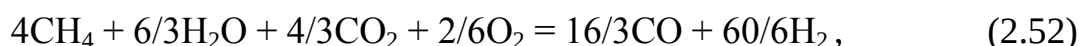


Рисунок 2.20. Температурна залежність зміння енергії Гіббса для реакцій конверсії метану різними окислювачами: 1 – розпад CH_4 ; 2 – утворення CH_4 ; 3 – $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$; 5 – $9/2\text{CH}_4 + 8/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2$; 6 – $9/2\text{CH}_4 + 7/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$; 7 – $9/2\text{CH}_4 + 5/2\text{H}_2\text{O} + 4/4\text{O}_2$

Залежно від заданих умов процесу система конверсії метану реалізується в однофазному або двофазному варіантах. Як приклад конверсії CH_4 комплексним окислювачем (газоподібний кисень) наведено реакції:

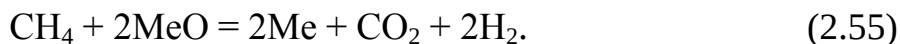
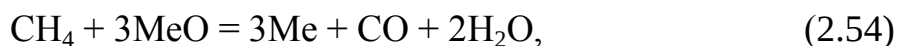


Рівноважний парціальний тиск газоподібного кисню для відновлення оксиду не перевищує 10^{-6} - 10^{-8} атм і його роль незначна, за винятком варіанта

введення в систему суміші ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$). Однак такий варіант не є безпечним. Найкращий варіант участі пов'язаного кисню.

Численні публікації свідчать про те, що деякі термодинамічні обмеження конверсії метану можна подолати, використовуючи як окислювач газоподібний або пов'язаний кисень. Конверсія метану пов'язаним киснем для металургійних процесів більш прийнятна, ніж для хімічних технологій, тому що у процесах відновлення більш значуще не селективність продуктів конверсії, а максимальне отримання газів $\text{CO} + \text{H}_2$ і мінімальне CO_2 та H_2O . Таким чином, підбір каталізатора, що впливає на селективність продуктів, не має першорядного значення для відновлення, але ефективність може суттєво впливати на процес у цілому. Разом із тим, якщо в якості каталізатора виступає змінна поверхня відновлювального оксиду (до металу чи карбїду), то паралельно буде змінюватися і ступінь окислення метану, а значить ступінь відновлення оксиду. Вплинути на відновлення оксиду метаном можна за допомогою впливу на глибину окислення CH_4 шляхом підбору оптимального складу окислювача: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$.

Фізико-хімічний аналіз процесу конверсії метану за допомогою ґратчастого (зв'язаного) кисню пов'язаний із певними труднощами. Так, практично неможливе розділення конверсії метану киснем оксиду і пряме відновлення оксиду метаном, термодинамічно це дві сторони одного процесу, що мають різне призначення: конверсія – отримання синтез-газу; відновлення – видалення кисню оксиду. Фізико-хімічні моделі обох процесів у деяких ланках, ймовірно, матимуть відмінності, й насамперед це стосується окремих стадій адсорбційно-хімічної ланки. Формально пряме відновлення оксиду метаном можна уявити реакціями:



Можливо також розпад метану на поверхні оксиду за реакцією (2.47) та подальше відновлення оксиду продуктами розпаду $\text{C} + 2\text{H}_2$, що рівноцінно комплексному відновленню. Реакція розпаду метану термодинамічно дозволена при $T > 823 \text{ K}$, реакції відновлення, наприклад для оксиду нікелю, запускаються при нижчих температурах, а FeO при більш високих (рисунк 2.21).

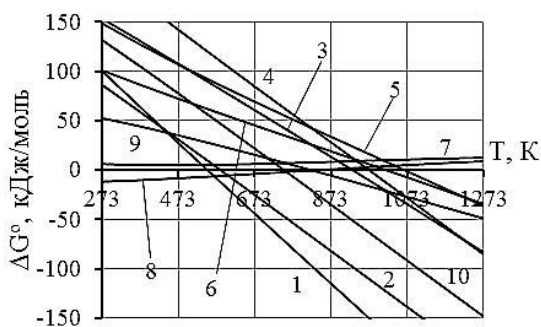
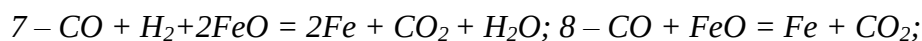
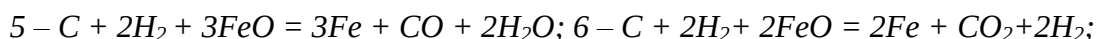
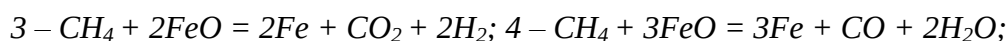
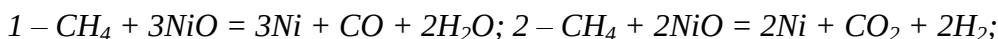
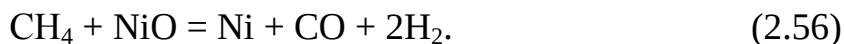


Рисунок 2.21. Температурні залежності ΔG^0 для реакцій:



Конверсія метану за допомогою пов'язаного (гратчастого) кисню, як і відновлення оксиду метаном, залежить від природи оксиду, тобто від спорідненості металу оксиду до кисню та інших чинників. Виходячи з мети процесу конверсії (отримання відновлювального газу), можна записати реакцію:



Термодинамічно такий процес менш імовірний, ніж (2.54), (2.55) і ймовірніший, ніж розпад метану (2.47). Одночасно з наведеними реакціями здійснюється взаємодія монооксиду вуглецю з водяною парою за реакцією (2.45). Поява в системі H_2O та CO_2 (реакції 1 та 2, рис 2.21) може запустити також реакції парової та вуглекислотної конверсії метану. Наявність у системі пов'язаного кисню, а також H_2O та CO_2 , залежно від умов призводить до послідовної (або одночасної) конверсії метану.

Необхідно відзначити, що відновлення оксидів метаном більш термодинамічно переважно, ніж відновлення продуктами розпаду ($\text{C} + \text{H}_2$). Що ж до відновлення продуктами конверсії метану ($\text{CO} + \text{H}_2$) чи чистим воднем чи CO , цей процес у сфері низьких температур (до ~ 550 K) більш термодинамічно кращий, ніж відновлення метаном.

За літературними даними, що стосуються конверсії метану за участі кисню [65,66,51], наведено два гіпотетичні макромеханізми процесу, які можна застосувати до конверсії пов'язаним киснем:

- 1) **послідовний механізм** - глибоке окиснення метану до CO_2 і H_2O киснем каталізатора (градчастим або адсорбованим) на першій стадії $\text{CH}_4 + 4\text{O}_{\text{кат.}} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ і участь продуктів у наступній паровій та вуглекислотній конверсії метану;
- 2) **прямий механізм** - повна дисоціація метану та кисню на поверхні: $\text{CH}_4 =$ (поетапно $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}$) $= \text{C} + 4\text{H}_{\text{адс.}}$; $\text{O}_2 = 2\text{O}_{\text{адс.}}$ та взаємодія адсорбованих частинок: $\text{C} + \text{O}_{\text{адс.}} = \text{CO}$ $2\text{H}_{\text{адс.}} = \text{H}_2 + \text{CO}$.

Для процесу конверсії метану за участю пов'язаного кисню ближчий перший механізм. Як уже зазначалося, на нашу думку, це макромеханізм, який не враховує взаємодії на адсорбційно-хімічному рівні. Крім того, конверсія пов'язаним киснем відрізняється від ПОМ активністю кисню. Представлені вище механізми конверсії метану також не дають детальної картини, лише загальні напрями. Важко уявити, що молекула CH_4 , проходячи через ряд етапів дисоціації, не взаємодіє з киснем решітки оксиду або, що менш імовірно, з окисними компонентами газової фази. Необхідно також враховувати, що на механізм конверсії метану гратчастим киснем впливають ряд факторів, зокрема стан поверхні оксиду; дисперсність; ступінь окислення; характер взаємодії металу (оксиду) з вуглецем, киснем і воднем; умови процесу. Загалом, враховуючи чисельність факторів та їх мінливість у процесі, складно провести кордон між механізмами синтезу метану. Припускаючи, що перетворення метану відбуваються на поверхні оксиду, гіпотетична модель процесу має вигляд:

1. CH_4 , потрапляючи на поверхню оксиду, піддається конверсії, забезпечуючи при цьому відновлення й утворення газової фази складного складу – CO , CO_2 , H_2 , H_2O . Утворені молекули H_2 і CO «конкуруватимуть» з метаном за кисень оксиду, знижуючи частку ПОМ.
2. Деяке зниження «окислювального потенціалу поверхні» створює передумови для залучення в процес конверсії утворених H_2O та CO_2 .

3. Поява металевої поверхні може активувати процеси розпаду CH_4 та CO з утворенням сажистого вуглецю. Цей факт має численні експериментальні докази.
4. Утворений активний вуглець (аморфний) розчиняється в металевій фазі, досягає пересичення, що призводить до появи карбідної фази. Одночасно вуглець піддається газифікації за рахунок H_2O та CO_2 з утворенням відновлювальних газів H_2 та CO , а також прямо взаємодіє з оксидом.

Наведена схема є гіпотетичною, проте формально відповідає процесу твердофазного відновлення оксиду. Безумовно, не можна повністю ототожнювати схему окисної конверсії метану на кисневмісних каталізаторах і відновлення оксидів метаном. Для побудови достовірної моделі процесу потрібні додаткові дослідження. Аналіз конверсії метану на поверхні оксиду на адсорбційно-хімічному рівні дозволить подати більш повну й детальну картину процесу. Натомість виконати докладний аналіз надзвичайно складно, враховуючи високу варіативність процесу та складну сполученість окремих стадій. Так фізико-хімічна модель окисної газифікації вуглецю, наведена раніше, може бути як складова частина моделі конверсії.

2.7 Фізико-хімічні закономірності конверсії метану на свіжовідновленому залізі.

Використання природного газу в металургії зводиться переважно до вирішення енергетичних питань. Одночасно він використовується і як сировина для отримання відновлювальних газів, що застосовуються у різних металургійних технологіях. Найбільш актуально це для процесів і технологій прямого отримання заліза, а також для доменного процесу. Окисна конверсія природного газу - це складний фізико-хімічний процес, який протікає на каталітичній поверхні або, при високих температурах, некаталітичним способом. Роль каталітичної поверхні складна і певною мірою зводиться до зниження енергетичних бар'єрів, що значно прискорює реакцію конверсії, а також впливає на склад утвореної газової фази. Однак каталітична поверхня надзвичайно чутлива до різних негативних факторів,

що призводять до її отруєння, тому в багатьох технологіях конверсія проводиться окремо від відновлювального агрегату у реформері. Роль каталітичної поверхні може виконувати й відновлене нове залізо (або інша металева поверхня). Тож для підвищення продуктивності комплексу «реформер-шахтова піч» є можливим введення частини природного газу, спільно з окислювальними компонентами в зону охолодження металізованих окатишів.

2.7.1 Термодинамічні закономірності формування газової фази у системи «метан – окислювач»

Окислювальна конверсія метану являє собою систему C-O-H, рівновагу якої було проаналізовано раніше. Сучасні узагальнені методи розрахунків рівноваги представлені в роботах [67-69]. Розрахунок рівноваги системи оснований на системі рівнянь:

- 1.Рівняння Дальтона. 2.Рівняння матеріального балансу.
 - 3.Рівняння констант рівноваги, в яких беруть участь компоненти газової фази.
- Для оцінки властивостей газової фази, що утворюється в процесі конверсії метану, використовують окислювальний та науглецювальний потенціали. Ступінь окислення продуктів можна визначити за вихідними коефіцієнтами витрати речовин на конверсію. Загалом для паровуглекислотної конверсії метану:



Для гомогенних систем, коли відсутній обмін будь-якого елемента (O_2 або C) з конденсованими фазами, величина β залишається постійною, тому використовувати цей параметр є доцільним для оцінки гетерогенних рівноваг. Порівняння дійсного ступеня окиснення з рівноважним значенням дозволяє визначити кількість O_2 або C, яке виділяє або поглинає газова суміш, досягаючи рівноваги з конденсованими фазами. Взаємодія метану з паровуглекислотним окислювачем формує газову фазу CO_2 , CO, H_2 і H_2O , а також невеликої кількості інших компонентів: O, O_2 , O_3 , H, OH, HO_2 , H_2O_2 , C, CH_4 , CH_2 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 , HCO, H_2CO [70,71]. В основу розрахунку рівноважного складу газової фази, за

відсутності конденсованих фаз, покладено рівняння водяного газу й рівняння парової конверсії метану:



Коли потрібно точно знати склад вихідної суміші, закон збереження маси системи, що реагує, зручно подати рівняннями поелементного складу. У загальному випадку рівняння паровуглекислотної конверсії має вигляд:



Рівняння поелементного балансу мають вигляд:

по вуглецем $x+y-u-b=0$, по воднем $z+w+2u-a=0$, по киснем $2x+y+w-a=0$

За даними [72] константи рівноваги реакцій (2.45) та (2.43) мають вигляд:

$$K_{3.45} = \frac{z \cdot x}{y \cdot w} = -1910 \cdot T^{-1} + 1.546 \quad (2.58)$$

$$K_{3.43} = \frac{y \cdot z^3 \cdot P^2}{w \cdot u \cdot (x + y + z + w + u)^2} = -10752 \cdot T^{-1} - 1.225 \cdot \lg T + 4.36 \cdot 10^{-3} T - 1.290 \cdot 10^{-6} T^2 + 12.655 \quad (2.59)$$

Встановлено, що при збільшенні температури вміст CH_4 у продуктах конверсії падає за всіх відношень $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ та тисків. У таблиці. 2.13 наведено значення ступенів конверсії метану при різних значеннях β , що задаються співвідношенням $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. З таблиці випливає, що в умовах надлишку H_2O при $\beta = 5/9$, що досягається відношенням $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 5$, практично повне

Таблиця 2.13. Ступінь конверсії CH_4 водяним паром за різних умов

Т, К	$\alpha=1; \beta=1/5; \psi=3$		$\alpha=5; \beta=5/9; \psi=7$		$\alpha=10; \beta=10/14; \psi=12$	
	Тиск, кПа		Тиск, кПа		Тиск, кПа	
	98	1960	98	1960	98	1960
973	76,20	27,80	99,50	67,90	100,0	89,0
1173	96,70	67,90	100,0	97,90	100,0	99,8
1273	98,50	80,50	100,0	99,50	100,0	99,9
1373	99,40	89,50	100,0	100,0	100,0	100,0

перетворення метану може бути досягнуто за температури 1173К. Для вихідних сумішей стехіометричного складу ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$), що характеризуються величиною $\beta = 1/5$, для досягнення ступенів конверсії метану, близьких до 100%, були необхідні високі температури, що пов'язано зі зменшенням повноти перетворення CH_4 при зменшенні відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, отже, і величини β .

При температурі 973К, що представляє практичний інтерес стосовно і конверсії метану в шахтній печі, практично повне перетворення CH_4 при нормальному тиску може досягатися в умовах надлишку окислювача.

Підвищення дійсного ступеня окислення вихідної суміші за інших рівних умов, сприяючи більш повній конверсії CH_4 , призводить до значних змін у складі рівноважного газу. Як видно з наведених даних, кількість окисних або баластових газів (CO_2 і H_2O) зі зростанням **а** і відповідно, **в** зростає, а відновників ($\text{H}_2 + \text{CO}$) - падає. Зі зростанням температури ця тенденція посилюється, що пояснюється особливостями рівноваги реакції водяного газу. Відношення H_2/CO у рівноважній газовій фазі зі зростанням ступеня окисленості вихідної суміші зменшується. Негативний вплив тиску на повноту конверсії метану обумовлено 2-кратним збільшенням обсягу газової суміші в результаті реакції. Однак при відношенні $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 > 5$ і температурах вище 973 К реакція конверсії метану водяною парою протікає майже повністю при всіх тисках, і тиск практично не впливає на склад отриманого газу.

Найбільш важливими у плані організації процесу конверсії метану колошниковими газами, основним окислювальним компонентом яких є CO_2 , є результати розрахунку рівноважних складів продуктів вуглекислотної конверсії CH_4 . Визначальними реакціями процесу в цьому випадку є:



Результати розрахунків наведено у таблиці. 2.14.

Таблиця 2.14. Рівноважний склад продуктів парової конверсії метану [61,62]

Т, К	Склад газу, об.%	а=1;β=1/5;Ψ=3		а=5;β=5/9;Ψ=7		а=10;β=10/14;Ψ=12	
		тиск, кПа		тиск, кПа		тиск, кПа	
		98	1960	98	1960	98	1960
873	CO ₂	6,055	-	-	-	-	-
	CO	9,312	-	-	-	-	-
	H ₂	52,156	-	-	-	-	-
	CH ₄	19,266	-	-	-	-	-
	H ₂ O	13,211	-	-	-	-	-
1173	CO ₂	0,1	1,89	5,48	5,44	4,48	4,85
	CO	24,11	18,00	7,22	6,86	2,62	2,82
	H ₂	74,30	61,01	43,6	42,34	28,1	27,90
	CH ₄	0,82	10,50	0,00	0,26	0,00	0,02
	H ₂ O	0,67	8,60	43,7	45,10	64,80	64,41
1373	CO ₂	0,02	0,37	4,24	4,20	4,05	4,05
	CO	24,75	23,3	8,46	8,29	3,65	3,65
	H ₂	74,93	71,05	42,30	41,60	27,10	27,10
	CH ₄	0,16	2,83	0,00	0,01	0,00	0,00
	H ₂ O	0,16	2,45	45,00	45,90	65,20	65,20

З отриманих даних випливає, що характер температурного впливу на повноту вуглекислотної конверсії метану такий же, як і у випадку парової конверсії, що обумовлено ендотермічністю реакцій парової конверсії і (2.57). Підвищення тиску, як і для газових сумішей H₂O-CH₄, призводить до зменшення повноти конверсії CH₄. При паровій конверсії значний вплив у бік зменшення конверсії метану в рівноважному газі надає також збільшення відношення CO₂/CH₄. в.

Зіставлення даних табл.2.13 і 2.15 показує, що вид окислювача за інших рівних умов не впливає на ступінь конверсії метану, особливо при підвищених температурах. Результати розрахунків дозволяють також оцінити зміну відношення H₂/CO в газі залежно від температури та складу вихідної суміші CH₄-

CO. При $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ це відношення до зростання температури підвищується при постійному тиску.

Таблиця 2.15. Ступінь конверсії метану вуглекислим газом

Т, К	$\alpha=1; \beta=2/6; \psi=1$		$\alpha=5; \beta=10/14; \psi=2/6$		$\alpha=10; \beta=20/24; \psi=2/11$	
	Тиск, кПа		Тиск, кПа		Тиск, кПа	
	98	1960	98	1960	98	1960
973	85,80	29,00	99,50	71,90	100,0	94,80
1173	97,00	69,50	100,0	99,40	100,0	98,50
1273	98,90	82,60	100,0	99,90	100,0	100,0
1373	99,50	90,60	100,0	100,0	100,0	100,0

При збільшенні вмісту діоксиду вуглецю в сумішах $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ і підвищення температури відношення H_2/CO в газі різко зменшується. Цей факт пояснюється протіканням взаємодії діоксиду вуглецю, що знаходиться в надлишку, з воднем, що утворюється. Одночасно це збільшує відношення H_2/CO . Термодинамічно ця реакція за умов високих температур спрямована у бік виведення з реакції водню. Оскільки охолоджені до 313К колошникові гази містять для 7-8% водяної пари, певний практичний інтерес представляє процес паровуглекислотної конверсії метану. Регулюванням складу вихідної парогазової суміші може бути отриманий газ з відношенням H_2/C у широкому діапазоні значень, тоді як при паровій конверсії $\text{H}_2/\text{CO} > 3$, а для вуглекислотної не перевищує 1.

Одночасне перебіг реакцій метану з H_2O та CO_2 ускладнює процес, внаслідок накладання їх одна на одну. Відмінність такого процесу та окремо реакцій, що протікають, обумовлюється різною поведінкою реакції водяного газу, яка в залежності від умов може протікати в прямому або зворотному напрямку. Рівноважні склади газових сумішей для різних вихідних відносин $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)/\text{CH}_4$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, $((\mathbf{a}+\mathbf{b})$ і $\mathbf{a}/\mathbf{b})$, в таблиці.2.16.

Таблиця 2.16. Рівноважний склад продуктів паро вуглекислотної конверсії метану

Т, К	Склад газу, об. %	а + в = 1				а + в = 3			
		а/в=0,25; $\beta=1,8/5,8$; $\psi=2,2/1,8$ а=0,2; в=0,8		а/в=1,0; $\beta=1,58/5,5$; $\psi=2,5/1,5$ а=0,5; в=0,5		а/в=0,25; $\beta=5,4/9,4$; $\psi=2,6/3,4$ а=0,6; в=2,4		а/в=1,0; $\beta=4,5/4,5$; $\psi=1,5$ а=1,5; в=1,5	
		Тиск, кПа		Тиск, кПа		Тиск, кПа		Тиск, кПа	
		49	245	49	245	49	245	49	245
1000	CO ₂	1,890	9,991	1,636	8,171	20,910	25,288	15,899	19,159
	CO	42,765	33,320	34,980	24,980	35,790	31,859	25,750	21,832
	H ₂	50,335	32,876	57,949	40,229	30,690	25,223	40,657	34,025
	CH ₄	3,450	16,902	3,535	17,395	0,080	3,594	0,097	4,054
	H ₂ O	1,560	6,911	1,900	9,225	12,530	14,036	17,597	20,930
1100	CO ₂	0,455	3,547	0,391	2,976	18,796	19,327	13,780	14,240
	CO	44,444	40,705	36,845	32,572	37,907	37,403	27,880	27,300
	H ₂	53,528	44,321	61,048	51,814	28,789	28,046	38,771	37,760
	CH ₄	1,01	7,486	1,054	7,807	0,005	0,464	0,007	0,610
	H ₂ O	0,559	3,941	0,662	4,831	14,503	14,780	19,562	20,090
1200	CO ₂	0,150	1,185	0,111	1,000	17,100	17,169	12,160	12,219
	CO	44,835	43,507	37,298	35,690	39,579	39,504	39,508	29,442
	H ₂	54,467	50,330	61,970	58,826	27,120	27,028	37,155	37,021
	CH ₄	0,349	5,081	0,366	3,242	0,001	0,050	0,001	0,074
	H ₂ O	0,219	1,897	0,255	2,242	16,200	16,249	21,176	21,244

Аналіз табличних даних показує, що з підвищенням температури вміст CH₄ у рівноважному газі, як і у разі парової та вуглекислотної конверсії, різко знижується, що пов'язано зі зростанням відношення окислювачів до метану (а+в). У той самий час зміна відносини H₂O/CO₂ (а/в) мало впливає на ступінь перетворення метану. Зі збільшенням тиску кількість залишкового метану зростає тим значніше, що нижча температура. Однак склад вихідного газу при паровуглекислотній конверсії метану значно впливає на вміст відновлювальних

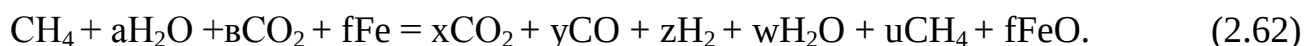
компонентів газової суміші. Концентрація монооксиду вуглецю в конвертованому газі з підвищенням температури зростає за всіх розглянутих умов, тоді як концентрація CO_2 падає.

Вплив температури на рівноважний вміст H_2 і H_2O складніший. При відношенні $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)/\text{CH}_4 = 1$ ($\mathbf{a+b} = 1$) з підвищенням температури концентрація H_2O падає, а H_2 – зростає за всіх тисків. Для значень $(\mathbf{a+b}) = 3$ спостерігається зростання концентрації H_2O із зростанням температури. Збільшення вмісту H_2 відбувалось лише за високих тисків (490 і 3920 кПа), тоді як із 49 кПа спостерігалось зменшення концентрації H_2 . Це пояснюється зсувом рівноваги реакції водяного газу залежно від температури та відношення ($\mathbf{a/b}$). Ці залежності, своєю чергою, породжують складний характер впливу складу вихідної суміші, температури й тиску на відношення H_2/CO . Зокрема, в умовах надлишку окислювача (наприклад, при $\mathbf{a+b=3}$) підвищення температури викликає закономірне зменшення відношення H_2/CO при всіх тисках, причому чим більший відносний вміст водяної пари в суміші $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$, тим паче різке падіння відносини H_2/CO має місце. При стехіометричному вмісті окислювачів ($\mathbf{a+b=1}$) характер температурного впливу на величину H_2/C визначається відносним вмістом H_2O та CO_2 . При відношенні $\mathbf{a/b} > 1$ підвищення температури також призводить до зменшення H_2/C . Однак якщо вміст CO_2 вищий за H_2O ($\mathbf{a/b} < 1$), спостерігається незначне збільшення відношення H_2/CO зі зростанням температури. При постійній температурі зі збільшенням відношення $\mathbf{a/b}$ вихідної суміші зростає відношення H_2/CO . Змінюючи відносний вміст окисних компонентів у вихідній газовій суміші, можна в широких межах регулювати відновний потенціал утворюваного газу.

Враховуючи дифузійні й кінетичні переваги водню порівняно з монооксидом вуглецю при відновленні оксидних матеріалів у широкому температурному інтервалі, доцільне одержання кінцевих газових сумішей з високим ставленням H_2/CO . Це може бути досягнуто використанням вихідної газової суміші, збагаченої водяним парам. З цією метою можна, наприклад, до охолодженого колошникового газу, що вдмухується в нижню частину печі,

додавати додатково водяну пару, піднімаючи відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ вище 1. Цей захід дозволяє отримати газову суміш, що володіє високими відновними властивостями, в якій вміст H_2 може 2 -3 рази перевищувати вміст CO . Однак при організації процесу конверсії на свіжовідновлених окатишах необхідно забезпечити вміст окислювачів (H_2O і CO_2) на рівні, що виключає окислення Fe .

Оцінка окиснювально-відновного потенціалу газоподібних продуктів конверсії метану по відношенню до заліза зводиться до розгляду умов трифазної рівноваги системи C-H-O-Fe . Узагальнений запис рівняння конверсії метану за участю CO_2 та H_2O у присутності заліза має вигляд:



Визначення рівноважного складу продуктів конверсії здійснюється шляхом розв'язання системи 5 рівнянь із п'ятьма невідомими. Проте, на відміну від гомогенного рівноваги, число рівнянь констант рівноваг для аналізованої системи C-H-O-Fe збільшується до трьох ($n+k-f = 5+2-4$). В умовах обміну газової фази зі зв'язаним киснем, крім (2.43) та (2.45), необхідно врахувати реакції:



$$K_{1.19} = \frac{w}{z} = \frac{949}{T} - 1,140 \quad (2.64)$$

Оскільки число рівнянь матеріального балансу для системи ($\Phi=3$, $K=4$) зменшується до одного, як параметр доцільно задатися величиною ψ (H_2/C). Результати розрахунку представлені у таблиці 2.17. Розрахунок рівноважного складу газової суміші призводить до однозначного визначення концентрації кисню у газовій фазі, тобто дозволяє визначити рівноважний ступінь окиснення β_p . Справжній ступінь окиснення газової суміші може бути виражена через стехіометричні коефіцієнти вихідної газової суміші. Різниця між рівноважною β_p і дійсною β_d окиснення дозволяє визначити відновний потенціал даної газової суміші $\Delta\beta$ [73]:

$$\Delta\beta = \beta_p - \beta_d \quad (2.65)$$

Якщо $\beta_p > \beta_d$, залізо не окислюється, при зворотних співвідношеннях ($\beta_p < \beta_d$) продукти конверсії CH_4 будуть окислювати $\text{Fe}_{\text{мет.}} \rightarrow \text{FeO}$, наприклад, при паровій конверсії CH_4 з відношенням $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ параметр $\psi = 4$, а величина $\text{CH}_4 = 0,3$.

Таблиця 2.17. Рівноважний склад газової фази системи

Fe-FeO-CH₄-CO-CO₂-H₂-H₂O

ψ	Т, К	Склад газової фази, об. %					β_p
		CO ₂	CO	CH ₄	H ₂ O	H ₂	
0,69	873	28,82	31,99	8,85	7,88	22,46	0,5204
	973	24,00	35,28	0,50	12,24	27,98	0,5940
	1073	21,00	38,18	0,03	14,06	26,72	0,5917
	1173	18,75	40,44	0,00	15,46	25,35	0,5867
	1273	16,95	42,24	0,00	16,28	24,23	0,5824
	1473	14,30	44,89	0,00	18,21	22,60	0,5760
1,0	873	23,70	26,31	11,64	9,96	28,39	0,4524
	973	20,20	29,77	0,04	15,0	34,36	0,5613
	1073	17,75	32,25	0,04	17,22	32,74	0,5660
	1173	15,84	34,16	0,00	18,94	31,06	0,5651
	1273	14,32	35,68	0,00	20,31	29,69	0,5642
	1473	12,08	37,92	0,00	22,31	27,69	0,5626
2,0	873	13,49	14,98	14,60	14,79	42,14	0,3294
	973	13,39	19,69	0,76	20,14	46,02	0,4921
	1073	11,82	21,49	0,05	22,97	43,67	0,5104
	1173	12,31	22,33	0,00	24,75	40,61	0,5185
	1273	9,54	23,79	0,00	27,08	39,59	0,5247
	1473	8,05	25,28	0,00	29,75	36,92	0,5335
3,0	873	8,65	9,61	13,47	17,74	30,53	0,2814
	973	9,97	14,67	0,72	22,72	51,92	0,4521
	1073	8,87	16,11	0,04	25,84	49,14	0,4771
	1173	7,92	17,08	0,00	28,41	46,59	0,4905
	1273	7,16	17,84	0,00	30,47	44,53	0,5010
	1473	6,04	18,96	0,00	33,46	41,54	0,5160

Як очевидно з таблиці 2.17, значення $\beta_p > 0,333$ при всіх температурах вище 873 К. Отже, продукти конверсії будуть окислювати залізо до вюститу тільки при температурах 873К і нижче. При відношенні $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ $\psi = 3$, $\beta_d = 0,2$ рівноважна газова суміш, яка характеризується значеннями β_p , що перевищують β_d при всіх температурах і відновлюють вюстит до заліза у всьому діапазоні температур.

У всіх випадках, коли $\beta_p \neq \beta_d$ рівновагу в системі С-Н-О-Fe досягається за рахунок виділення або поглинання з неї певної кількості кисню. Питома кількість його є працездатністю газової суміші за киснем. Ця величина не є такою ж, як і відновлювальний потенціал, незалежним параметром даної газової суміші, але дозволяє однозначно характеризувати аналізовану гетерогенну систему.

За величиною відновного потенціалу складної газової фази можна визначити її максимальну теоретичну працездатність до відібрання кисню, R_0 :

$$R_0 = \frac{16}{22.4} P \cdot R_0^{\max} \cdot \Delta\beta_p, \text{ кг/Н м}^3, \quad (2.66)$$

де: $16/22,4$ – переказний коефіцієнт з $\text{м}^3/\text{Нм}^3$ в $\text{кг}/\text{Нм}^3$; $R_0^{\max}$ визначаємо через параметр ψ (відношення кількості H_2 к С в системі):

$$R_0^{\max} = \frac{2 + \psi}{1 + \psi} \cdot \frac{16}{22.4}, \text{ кг/Нм}^3 \quad (2.67)$$

Передбачається, що у процесі відновлення (окислення) газова фаза обмінюється з конденсованою фазою лише киснем. Кількість H_2 і вуглецю, отже, і значення параметра ψ , залишаються незмінними.

Розглянута вище методика визначення працездатності газової фази кисню відноситься до випадку, коли система знаходиться в рівновазі. У реальному процесі робота системи з відновлення (окислення) твердої фази завжди менше максимально можливої теоретичної працездатності. Фактична робота складної газової фази за киснем визначиться виразом:

$$R_0^g = \frac{16}{22.4} \cdot P \cdot R_0^{\max} \pm \Delta\beta_d, \quad (2.68)$$

де: $\Delta\beta_d = (\beta_d^K - \beta_d^H)$; β_d^K - окислення складної газової фази на виході з реакційної зони (кінцева); β_d^H - на вході; $\Delta\beta_d$ - величина погашення відновного потенціалу у реальному процесі відновлення.

Як видно з даних таблиці. 2.17, на величину рівноважного ступеня окисленості, а отже, і відновлювального потенціалу системи в цілому, помітний вплив у бік зростання надає підвищення температури. Це досягається в основному за рахунок збільшення рівноважного вмісту при одночасному зниженні кількості CO_2 . Залежність від тиску обумовлена тим, що в газовій фазі, яка містить CH_4 , зсув рівноваги призводить до зміни обсягу газу системи. Підвищення тиску має сприяти зменшенню обсягів системи, тобто буде, як і відсутність конденсованих фаз, призводити до збільшення рівноважних концентрацій метану. Зниження тиску, навпаки, зменшуватиме концентрацію метану. Результати розрахунку рівноваг у системі $\text{Fe-FeO-CH}_4\text{-CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 98 і 392 кПа наведені в таблиці 2.18. Як бачимо, при 873 К ступінь конверсії метану зі зростанням тиску від 98 до 392 кПа різко падає. З підвищенням температури негативний вплив тиску зменшується і при 1073К для розглянутої трифазної системи практично зникає.

**Таблиця 2.18. Вплив тиску на рівновагу системи
 $\text{Fe-FeO-CH}_4\text{-CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ при різних температурах ($\psi=2$)**

Тиск, кПа	Т, К	Рівноважний склад газової фази, об.%				
		CO_2	CO	CH_4	H_2O	H_2
98	873	13,49	14,98	14,6	14,79	42,14
	973	13,39	19,69	0,76	20,14	46,02
	1073	11,82	21,49	0,05	22,97	43,67
392	873	10,91	12,12	30,92	11,96	34,09
	973	13,11	19,27	2,85	19,71	45,05
	1073	11,81	21,46	0,18	22,94	43,61

Отже, підвищення тиску в низькотемпературному процесі конверсії метану виявляється шкідливим за рахунок метанізації. Аналіз розрахункових даних показує, що підвищення концентрації метану в системі за низьких температур, викликане зростанням тиску, призводить до підвищення концентрації H_2O і CO_2 в системі та зниження відновлювальної здатності. В умовах шахтної печі розглянуті закономірності мають бути скориговані з урахуванням присутності у вихідному газі значних кількостей водню.

Виходячи з розглянутих вище термодинамічних закономірностей, можна припустити, що введення H_2 в газову суміш ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) викликає зниження дійсного ступеня окисленості β_d вихідної композиції, що, у свою чергу, сприяє підвищенню відновного потенціалу газоподібних продуктів ($\Delta\beta$). Однак природно при цьому очікувати зменшення ступеня перетворення метану зі зростанням вмісту водню у вихідній суміші за інших рівних умов. Ці міркування підтверджуються результатом розрахунків рівноважних кількостей продуктів парокисневої конверсії метановодневих сумішей з різним відношенням H_2/CH_4 , виконані в роботі [74] в інтервалі температур 100-1300K і тисків 98, 490, 980, 900 кПа. Оскільки присутність кисню не впливає на ступінь перетворення метану, виконуючи тільки роль джерела тепла, виявлені закономірності мають загальний характер і повинні, зокрема, відбуватися і при конверсії CH_4 пароводневою сумішшю. Наведені дані свідчать про термодинамічний зсув рівноваги у присутності водню у бік вихідної суміші, що позначається у зростанні кількості залишкового CH_4 у продуктах конверсії. Однак ступінь впливу водневого гальмування виявляється різним залежно від умов організації процесу. Зокрема, вплив водню меншою мірою позначається при низьких тисках і значно більшою мірою при тисках вище 1960 кПа. Так, при 98 кПа кількість метану в рівноважному газі не перевищувала кілька десятих часток відсотка навіть при вмісті водню у вихідній суміші на рівні 75-80%. При тисках 4900 кПа ступінь перетворення знижувалася до 50% при 1100 K, до 80% при 1200 K і до 95% при 1300 K. Для конверсії CH_4 ці значення відповідно становили 87, 97 і 100%.

Зі зменшенням температури конверсії метан-водневої суміші, кількість CH_4 , що не прореагував як і у разі конверсії чистого метану закономірно зменшується. При високих тисках (490 кПа) слід враховувати вплив водневого гальмування на конверсію метану. Показано, що зі зростанням відношення H_2/CH_4 абсолютна величина суми баластових компонентів рівноважного газу ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) зменшується. Цьому сприяє збільшення об'ємного вмісту H_2 вихідної суміші. На відміну від варіанта конверсії чистого метану, при перетворенні метан-водневих сумішей для тих же температур сума активних компонентів ($\text{H}_2 + \text{CO}$) у рівноважному газі знижується. Вплив тиску на відносний вміст ($\text{CO} + \text{H}_2$) у газі буде тим більшою, чим вищий вміст водню у вихідній газі. І тут позначається водневе гальмування при конверсії метану. Відношення активних компонентів газу до баластних підвищується зі збільшенням відношення H_2/CH_4 .

Загалом слід зазначити, що при виборі режимних і витратних показників процесу конверсії метан-водневих сумішей слід керуватися тими самими принципами, як і за конверсії чистого метану. У цьому випадку необхідно лише враховувати вплив водневого гальмування на конверсію, що природно призводить і до необхідності відносного підвищення витрати окислювача (H_2O або CO_2) за інших рівних умов. Можна припустити також, що присутність у конвертованому газі молекул H_2 зменшує ймовірність зустрічей молекул CH_4 та окислювачів як безпосередньо в газовому обсязі, так і в адсорбційному шарі, що призводить до зменшення швидкості процесу, ускладнюючи тим самим досягнення рівноважного стану. Отже, кінетичний фактор, діючи в напрямку зниження досягненого ступеня конверсії може породжувати складні кількісні співвідношення окремих компонентів газової суміші.

2.7.2 Експериментальні дослідження процесу конверсії природного газу на свіжовідновленому залізі

Конверсію досліджено в діапазоні температур 923-1173К з використанням газової фази наступного складу: 1) 70% H_2 + 15%ПГ + 15% CO_2 ;

2) 70% H_2 + 12%ПГ + 18% CO_2 ;

3) 70% H_2 + 15%ПГ + 15% H_2O ;

4) $70\% \text{H}_2 + 12\% \text{ПГ} + 18\% \text{H}_2\text{O}$;5) $70\% \text{H}_2 + 15\% \text{ПГ} + 12\% \text{CO}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$.

Ступінь металізації окатишів становила $\sim 98,5\%$ і не змінювалася в процесі конверсії, також аналіз показав відсутність вуглецю в окатишах як до, так і після конверсії. Результати конверсії ПГ за сталості відносини $V_{\text{ПГ}}^{\text{поч}} : V_{\text{CO}_2}^{\text{поч}}$, масі каталізатора й потоці газової суміші, представлені в таблицях 2.19 та рисунку 2.22. Вони представляють загальний обсяг ПГ, конвертованого за 1 хв; обсяг конвертованого газу в перерахунку на 1 мл поданого в реактор ПГ та на 1 г

каталізатора $\alpha = \frac{(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}})_{\text{факт.}}}{(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}})_{\text{равн.}}} \cdot 100\% \text{ уд.}$; ступінь конверсії ПГ. При 1033 и 1173 К

значення практично характеризують перетворення ПГ в цілому, бо рівноважні концентрації CH_4 зневажливо малі; при 923 К перетворення ПГ мають суттєві термодинамічні обмеження.

Таблиця 2.19. Вплив температури на процес вуглекислотної конверсії при $V_{\text{ПГ}}^{\text{поч}} : V_{\text{CO}_2}^{\text{поч}} = 1:1$

Температура конверсії, К	$V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}}$, мл/хв	$(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}})_{\text{пит.}}$, мл/хв	$\alpha, \%$
923	2,4	0,022	13,7
1033	8,1	0,076	32,4
1173	17,7	0,164	70,9

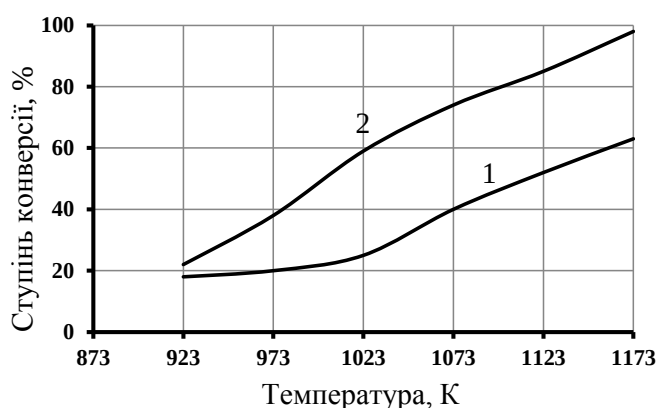


Рисунок 2.22. Вплив температури на рівень вуглекислотної конверсії природного газу ($W=167 \text{ мл/хв}$; $m_{\text{кат.}} = 4,32 \text{ г}$); при 1 - $V_{\text{ПГ}}^{\text{поч}} : V_{\text{CO}_2}^{\text{поч}} = 1:1$; 2 - $V_{\text{ПГ}}^{\text{поч}} : V_{\text{CO}_2}^{\text{поч}} = 1:1,5$.

Як випливає з даних таблиці 2.19 та рисунку 2.22 підйом температури сильно форсує взаємодію природного і вуглекислотного газів, підвищує ступінь конверсії

CH_4 при незмінних W і $m_{\text{кат.}}$. У тому ж напрямку діє збільшення частки окислювачів у газовому потоці. Одночасне підвищення температури й відносини $V_{\text{CO}_2}^{\text{поч}} : V_{\text{ПГ}}^{\text{поч}}$ дозволяє наблизити до 100%. Встановлено, що фактичний склад конвертованого газу не збігається із рівноважним. Однак характер впливу температури і концентрації окислювача, природно, зберігається, підйом температури обумовлює зростання співвідношення $\%(\text{H}_2 + \text{CO}) : \%(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ у продуктах конверсії, а збільшення вмісту CO_2 у вихідній газовій суміші зменшує зазначене співвідношення. Подібні закономірності мали місце у процесі парової конверсії за тих самих величин W і $m_{\text{кат.}}$, результати в таблиці. 2.20.

Таблиця 2.20. Вплив $T_{\text{кон.}}$ і складу газової суміші на процес парової конверсії

$V_{\text{CO}_2}^{\text{поч.}} : V_{\text{ПГ}}^{\text{поч.}}$	T, K	$V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}}, \text{мл/хв}$	$(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}})_{\text{пит.}}, \text{мл/хв}$	$\alpha, \%$
1:1	923	8,5	0,079	33,9
1:1,5	1033	13,8	0,159	68,8
	1173	19,5	0,0225	97,5

Ступінь перетворення ПГ практично не змінюється при заміні CO_2 водяною парою, система не досягає рівноваги. Газова фаза, порівняно з продуктами вуглекислотної конверсії, збагачена воднем, що зумовлено відмінностями характеру реакцій парової конверсії і (2.60); певні корективи вносить розвиток оборотної реакції водяного газу. Характер впливу температури й вмісту окислювача у вихідному газовому потоці на величину і співвідношення $\%(\text{H}_2 + \text{CO}) : \%(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ в конвертованому газі не відрізняються від розглянутих раніше. Паровуглекислотна конверсія ПГ дозволяє за рахунок зміни складу вихідної газової фази регулювати в досить широких межах співвідношення H_2/CO в газоподібних продуктах. Результати досліджень (при непомітних W і $m_{\text{кат.}}$) наведено у таблиці 2.21.

Таблиця 2.21. Вплив $T_{\text{кон.}}$ і складу газової суміші на процес паровуглекислотної конверсії

Т конверсії, К	$V_{\text{ПГ}}^{\text{конв}}$, мл/хв	$(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв}})_{\text{уд.}}$, мл/хв	α , %
923	1,6	0,015	9,1
1033	8,0	0,074	32,0
1173	16,0	0,148	64,0

Експериментальні дані підтверджують висновок про практичну рівноцінність CO_2 і H_2O як окислювачів ПГ, висновок про характер впливу температури на величину і відновлювальний потенціал конвертованого газу. Вони узгоджуються із результатами термодинамічного аналізу. Виконані експериментальні дослідження показали, що підвищення загального тиску газової суміші від 101 до 150 кПа призводить до зниження α : при 1033 К остання зменшилася від 32,4 до 30,5%. Підйом температури і вмісту окислювачів у вихідному газовому потоці з метою інтенсифікації та збільшення ступеня конверсії ПГ має обмеження, пов'язані зі спіканням окатишів. Вплив швидкості газового потоку (W) на перетворення ПГ було вивчено при 1033К і $m_{\text{кат}} = 4,32$ р. Результати представлені у таблиці 2.22.

Таблиця 2.22. Вплив швидкості газового потоку на процес вуглекислотної конверсії ПГ

W , мл/хв	$V_{\text{ПГ}}^{\text{конв}}$ мл/хв	$(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв}})_{\text{уд.}}$, мл/хв	α , %
167	13,9	0,161	69,5
208	13,5	0,125	54,0

Показано, що зростання W помітно знизило ступінь конверсії ПГ і величину $(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв}})_{\text{пит.}}$. Це слід пов'язати із прискореною фільтрацією газової суміші через шар каталізатора при незмінній його поверхні.

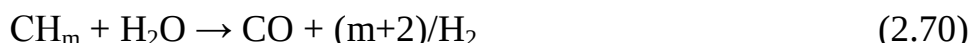
Результати досліджень, зокрема, не досягнення конвертованим газом рівноважного складу, свідчать про значну роль кінетичних факторів у перетворенні ПГ на $\text{Fe}_{\text{мет.}}$. Велика роль хімічного етапу, у якому тісно

переплітаються адсорбційно-десорбційні процеси та хімічне реагування ПГ з окислювачами. Літературні відомості дозволяють схематично описати розвиток зазначеного етапу як сукупність двох стадій:

- розкладання метану на поверхні каталізатора з утворенням радикалів типу CH_3 , CH_2 , CH , H , що можна відобразити рівнянням:



- окислювально-відновну взаємодію, яка у разі парової конверсії метану протікає за реакцією:



Подібним чином можна уявити і взаємодію CH_m із CO_2 . Є підстави вважати, що стадія (2.70) як відносно повільна визначає кінетичні закономірності процесу. Інтенсифікацію конверсії ПГ та збільшення α при підйомі температури та парціальних тисків окислювачів у газовому потоці (при $m_{\text{кат}} = \text{const}$) можна пов'язати з прискоренням реакції (2.70).

Результати досліджень свідчать про те, що при співвідношенні ПГ та окислювача 1:1 ($W = 167$ мл/хв, $m_{\text{кат}} = 4,322$ г) підйом температури від 923 до 1173 К дозволив збільшити вміст ($\text{H}_2 + \text{CO}$) у газоподібних продуктах конверсії від 73- 74 до 91-93% при одночасному зниженні концентрації ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) від 13,5-14% до 3,5-4,5%. Подібні зрушення мали місце і у разі співвідношення $V_{\text{ПГ}}^{\text{поч}} : V_{\text{CO}_2}^{\text{поч}} = 1:1,5$. Таке суттєве зростання частки окислювачів не викликало значного зменшення відновлювального потенціалу газу. Зростання $m_{\text{кат}}$ дозволило підняти при 1033 К співвідношення ($\text{H}_2 + \text{CO}$): ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) вдвічі.

Таким чином, встановлено низку факторів, що суттєво впливають на швидкість і ступінь перетворення ПГ по свіжовідновленому губчастому залізі.

2.7.3 Теоретичні й експериментальні дослідження процесу конверсії природного газу за участю H_2O , CO_2 і O_2

Для оптимізації процесу конверсії метану, з метою отримання газової фази з високим відновним потенціалом, проаналізовано вплив складу вихідної суміші на якісні й кількісні зміни в рівновазі аналізованої системи. У таблицях 2.23 та 2.24

Продовження табл. 2.24							
900	98	93,14	12,05	7,1	44,85	1,41	34,59
	980	61,80	11,67	2,92	27,11	9,02	49,28
1000	98	99,48	10,07	9,87	45,63	0,11	34,12
	980	82,7	10,53	7,24	38,06	3,72	40,45
1100	98	99,96	8,72	11,40	44,53	0,006	35,34
	980	96,31	8,72	10,83	43,02	0,75	36,68
1200	98	99,99	7,4	12,60	43,4	0,001	36,60
	980	99,44	7,43	12,51	43,17	0,01	35,78
$\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1:3:0,6$							
800	98	77,24	12,01	1,92	32,16	4,1	49,81
	980	49,98	9,43	0,6	15,39	10,02	64,60
900	98	96,7	11,45	4,83	40,08	0,56	43,08
	980	68,5	10,47	2,28	26,4	5,87	54,98
1000	98	99,8	8,69	7,97	38,68	0,003	44,65
	980	89,0	8,71	7,75	38,0	0,3	45,24
1100	98	99,98	7,64	9,03	37,63	0,005	46,7
	980	98,2	7,64	9,0	37,54	0,04	45,78

При порівнянні результатів слід враховувати, що 0,6 моля кисню еквівалентні 1,2 молям H_2O . Якісні закономірності процесу за участю лише водяної пари зберігаються і в присутності кисню, тому підвищення температури супроводжується зростанням ступеня конверсії метану (ω). Зміна співвідношення H_2/C продуктах конверсії з температурою визначається особливостями рівноваги реакції водного газу. Вище 1000 K значення (ω) близько 100%, оскільки в рівноважній газовій фазі присутні лише сліди CH_4 . Зростання тиску газу при парокисневій конверсії CH_4 , як і відсутність кисню, помітно зменшує ступінь конверсії. Як впливає з таблиць 2.24-2.26, у присутності кисню чітко спостерігається зростання конверсії CH_4 . Ефективність часткової заміни водяної пари киснем визначається повнотою перетворення CH_4 в заданих умовах за суто парової конверсії. Цілком закономірно, що в цих умовах вплив кисню на величину практично відсутній. Цілком закономірно, що тенденції зростання ступеня конверсії природного газу і зниження відношення $(\text{H}_2+\text{CO})/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ у присутності кисню повинні зберегтися і посилюватися і для випадку, коли кисень вводять до складу окислювачів на додаток до поданої водяної пари тобто за збереження постійного співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Дані таблиці 2.26 дозволяють

оцінити кількісні зміни у складі продуктів конверсії зі збільшенням вмісту кисню у вихідному газі від 0,4 до 0,7, за постійного відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$

Таблиця 2.25. Рівноважний ступінь перетворення при паровій та парокисневій конверсії метану

Т, К	Тиск, кПа	Ступінь конверсії CH_4 , %		Коефіцієнт збільшення ω при O_2	Ступінь конверсії CH_4 , %		Коефіцієнт збільшення ω при O_2
		$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:2	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ 1:1:0.6		$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{O}_2$ 1:4	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ 1:3:0.6	
800	98	40,9	59,8	1,45	61,5	77,24	1,26
	980	-	-	-	27,4	49,93	1,82
900	98	73,4	85,3	1,16	91,7	96,7	1,05
	980	32,9	53,9	1,64	50,0	68,5	1,37
1000	98	95,8	98,4	1,03	99,4	99,8	1,004
	980	56,6	73,3	1,30	77,6	89,0	1,15
1100	98	99,6	99,9	1,003	99,94	99,9	1,004
	980	82,2	91,5	1,11	95,2	98,2	1,03

Таблиця 2.26. Рівноважний склад продуктів парокисневої конверсії CH_4 (98 кПа)

Склад вихідної суміші, молі	Т, К	Склад продуктів конверсії, %				
		CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:4:0,4$	1000	8,814	6,449	40,171	0,06	45,535
	1100	7,697	6,587	39,119	0,002	46,595
	1200	6,768	7,517	38,196	0	47,519
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:4:0,5$	1000	9,201	5,068	37,719	0,02	47,99
	1100	8,106	6,178	36,673	0,002	49,041
	1200	7,183	7,102	35,754	0	49,961
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:4:0,6$	1000	9,582	4,692	35,256	0,016	50,454
	1100	8,515	5,770	34,226	0,01	51,488
	1200	7,604	6,681	33,319	0,00	52,396
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:4:0,7$	1000	9,956	4,322	32,764	0,011	52,927
	1100	8,925	5,360	31,779	0,001	53,935
	1200	8,033	6,253	30,889	0,0	54,825

За умови надлишку окислювача вважається, що кисень витрачається на згоряння $\text{H}_2(\text{CO})$ до $\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)$ і є переважно лише джерелом тепла. Закономірності паровуглекислотно-кисневої конверсії CH_4 представляють безпосередній практичний інтерес по відношенню до умов шахтної печі Midrex

процесу, в якому як окислювач використовується колошниковий газ, що містить CO_2 і H_2O . Що стосується реальних умов металізації окатишів, закономірності, що розглядаються, повинні бути скориговані з урахуванням вмісту у вихідній газовій суміші відновлювальних газів і співвідношення окисних компонентів і природного газу. У таблиці 2.27 наведено рівноважні склади вихідних газових сумішей $\text{CH}_4 + n\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2$, де $n=0, 1, 2, 3, 4$.

Таблиця 2.27. Рівноважний склад продуктів парокисневої конверсії метану в присутності водню (98 кПа)

Склад вихідної суміші, моль	Т, К	Склад продуктів конверсії, %				
		CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:4:0,6$	1000	9,582	4,692	35,253	0,016	50,454
	1100	8,515	5,770	34,226	0,001	51,488
	1200	7,604	5,681	33,318	0,00	52,396
$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:1:4:0,6$	1000	7,515	4,961	42,438	0,033	45,053
	1100	6,510	5,987	41,503	0,003	45,997
	1200	5,680	6,819	40,681	0,00	46,820
$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:2:4:0,6$	1000	6,052	5,016	48,159	0,054	40,719
	1100	5,138	5,969	47,349	0,005	41,539
	1200	4,402	6,709	46,623	0,000	42,266
$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:3:4:0,6$	1000	4,979	4,959	52,821	0,077	37,164
	1100	4,157	5,837	52,143	0,007	37,856
	1200	3,510	6,489	51,508	0,001	39,492
$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:4:4:0,6$	1000	4,166	4,841	56,697	0,102	34,194
	1100	3,433	5,650	56,142	0,009	34,766
	1200	2,863	6,223	55,589	0,001	35,321

З розрахунку випливає, що при 1000 К вміст продуктах конверсії CH_4 залишається мізерно малим навіть при введенні у вихідну суміш до 4 молекул H_2 на кожну молекулу CH_4 . Закономірно збільшується одночасно вміст H_2 у продуктах (понад 20%) і зменшується більш ніж на 10% кількість ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$), практично залишається незмінним. Термодинамічні розрахунки дають характеристики складів продуктів конверсії CH_4 різними окислювачами, але не враховують теплову сторону процесу.

У реальних умовах шахтної печі вибір оптимальних витрат кисню багато в чому визначається енергетикою найпростіших реакцій конверсії метану, оскільки на повноту перетворення CH_4 кисень практично не впливає. У таблиці 2.28 наведено термохімічні характеристики реакцій конверсії, віднесені до стехіометричної кількості H_2O и O_2 (р. 1 і 2).

Таблиця 2.28. Термохімічні характеристики реакцій конверсії метану при 1100 К для різних складів окислювача

№ з/п	Склад вихідної суміші $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{H}_2$	Рівняння реакції	ΔH^0 , кДж
1	1:1:0:0	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206,4
2	1:0:0,5:0	$\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$	-35,6
3	1:0,5:0,25:0	$\text{CH}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = \text{CO} + 2,5\text{H}_2$	+85,4
4	1:1:0,6:0	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2 = 0,29\text{CO}_2 + 0,71\text{CO} + 2,9\text{H}_2 + 0,91\text{H}_2\text{O}$	-94,98
5	1:2:0,6:0	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2 = 0,43\text{CO}_2 + 0,57\text{CO} + 2,2\text{H}_2 + 1,76\text{H}_2\text{O}$	-103,46
6	1:2:0:0	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 0,20\text{CO}_2 + 0,80\text{CO} + 3,19\text{H}_2 + 0,81\text{H}_2\text{O}$	+195,58
7	1:4:0,6:0	$\text{CH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2 = 0,60\text{CO}_2 + 0,40\text{CO} + 2,40\text{H}_2 + 3,60\text{H}_2\text{O}$	-108,86
8	1:4:0,7:0	$\text{CH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 0,7\text{O}_2 = 0,625\text{CO}_2 + 0,375\text{CO} + 2,225\text{H}_2 + 3,775\text{H}_2\text{O}$	-158,27
9	1:4:0,6:1	$\text{CH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2 = 0,52\text{CO}_2 + 0,48\text{CO} + 3,32\text{H}_2 + 3,68\text{H}_2\text{O}$	-105,85
10	1:4:0,6:4	$\text{CH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2 + 4\text{H}_2 = 0,38\text{CO}_2 + 0,62\text{CO} + 6,18\text{H}_2 + 3,82\text{H}_2\text{O}$	-99,79

З даних випливає, що при заміні половини об'єму водяної пари еквівалентною кількістю кисню в сумішах стехіометричного складу (р.3) ендотермічність процесу конверсії CH_4 , а отже, і його енергоємність зменшується майже в 3 рази. Додаток в стехіометричну суміш (зі співвідношенням $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$) 0,6 об'єму кисню (р.4) призводить до виділення значної кількості тепла, яка в 2,5 рази перевищує тепловий ефект реакції конверсії CH_4 чистим киснем (р.2). Результати дослідження кінетики каталітичного перетворення природного газу за допомогою CO_2 свідчать про те, що заміна окислювача вносить суттєві корективи у розвиток процесу. Встановлено, що реакція вуглекислотної конверсії поверхні каталізатора починає протікати з помітною швидкістю вище 873 К [73]. Співвідношення $\text{CO}_2/\text{CH}_4 \leq 0,5$ у газоподібних продуктах. свідчить про течію, поряд із зазначеною реакцією, реакцію розпаду метану. При співвідношеннях $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 0,9$ в газоподібних продуктах конверсії виявляються водяні пари.

Ступінь перетворення метану значно зростає. Швидкість реакцій парової та вуглекислотної конверсії описується одним і тим же рівнянням:

$$v = \frac{k \cdot P_{\text{CH}_4}}{1 + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} + b \cdot P_{\text{CO}}}, \quad (2.71)$$

де: P_{CH_4} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , P_{CO} - парціальний тиск відповідних газів; k – константа швидкості реакції; a, b – постійні при $T = \text{const}$.

Експериментальні дані свідчать про каталітичне прискорення вуглекислотної конверсії парами води. Можна припустити, що протікає реакція парової конверсії, що супроводжується швидким утворенням H_2O реакції водяного газу. Результати досліджень (напр. [74]) свідчать про те, що при нормальному тиску та температурі 973 К, киснева конверсія протікає в 10 разів швидше реакції парової та вуглекислотної конверсії.

2.7.4 Експериментальні дослідження конверсії природного газу за участю кисню

Конверсія здійснювалася в потоці газових сумішей, що містять від 12 до 18% природного газу; концентрацію ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) змінювали в межах 6-8%, а кисню 0-3%. Водень, який забезпечував підтримку відновлювального потенціалу на рівні складу колошникового газу шахтної печі, вводили у кількості 70-85%. За його рахунок варіювали сумарну концентрацію природного газу та окислювачів у газовому потоці. У таблиці 2.29 наведені повні склади сумішей, що використовуються у процесі конверсії.

Таблиця 2.29. Склади конвертованих газових сумішей

№ суміші	Склад газової фази, %					Співвідношення ПГ:CO ₂ :H ₂ O:O ₂
	H ₂	ПГ	CO ₂	H ₂ O	O ₂	
1	76	12	12	-	-	1:1:-:-
2	76	12	10,5	1,5	-	1:0,87:0,125:-
3	76	12	6	6	-	1:0,5:0,5:-
4	76	12	-	12	-	1:-:1:-
5	70	12	18	-	-	1:1,5:-:1
6	70	12	9	9	-	1:0,75:0,75:-

Продовження таблиці 2.29						
7	70	12	-	18	--	1:-:1,5:-
8	70	18	6	6	-	1,:0,5:0,5:-
9	79	12	3	3	3	1:0,25:0,25:0,25
10	60,74	16,51	5,5	5,5	2,75	1:0,333:0,333:0,165
11	73	12	6	6	3	1:0,5:0,5:0,25
12	85	12	-	-	3	1:-:-:0,25

Паровуглекислотну конверсію ПГ вивчали при 1033 і 1173K на свіжовідновлених зернах залізних окатишів ($T_{\text{мет.}} = 1033 \text{ K}$) фракції 0,5-2 мм, маса каталізатора - 2,88 г, об'ємна витрата газів - $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{годину}$. Використані суміші стехіометричного складу (1-4) (табл. 2.29), а також суміші з півторакратним надлишком або ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) (5-7) або природного газу (8); співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ варіювали. Результати наведено у таблиці. 2.30.

Таблиця 2.30. Вплив температури і складу конвертованої суміші на повноту паровуглекислотної конверсії природного газу

T, K	№ суміш	$V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}}$, НМЛ/хв	$(V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}})_{\text{пит.}}$ $\text{T}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	ω , %	Склад продуктів конверсії, %			η
					ПГ	H_2+CO	$\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$	
1033	1	16,5	0,239	68,7	3,22	93,56	3,22	29,1
	2	16,5	0,239	68,7	3,22	93,56	3,22	29,1
	3	16,4	0,237	68,3	3,26	93,48	28,7	28,7
	4	16,4	0,237	68,3	3,26	93,48	3,26	28,7
	5	21,8	0,315	90,8	0,9	93,27	5,92	15,7
	6	21,0	0,304	87,5	1,2	92,56	6,2	14,9
	7	21,6	0,312	90,0	0,98	93,1	5,92	15,7
	8	21,5	0,207	59,7	5,97	93,0	1,08	90,3
1173	3	22,3	0,330	95	0,49	99,1	0,49	20,2
	6	23,9	0,346	99,6	0,04	95,08	4,88	19,5

Ступінь конверсії рівне знижувалася внаслідок надлишку понад стехіометрію природного газу. Варіювання співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ у сумішах стехіометричного складу не позначалося на величини ω і η [75].

Ступінь перетворення природного газу зростає при його збільшенні в газовій суміші, підвищенні температури і при збільшенні вмісту окислювачів ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$). Збільшення окислювачів у складі вихідної суміші супроводжується підвищенням концентрації ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) у продуктах конверсії, але це не позначається на відновлювальному потенціалі ($\eta \geq 12$).

Введення у систему кисню форсує процес. У суміші зі стехіометричним співвідношенням ПГ та O_2 (див. р.9, табл.2.31) зростає ω і η порівняно з (див. р.3, табл.2.30). Експериментальні дані наведені у таблиці 2.31.

Таблиця 2.31. Вплив температури і складу конвертованої суміші на повноту газокисневої конверсії ПГ

Т, К	№ суміш	Витрата суміші, мл/хв	$V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}}$, нмл/хв	$(V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}})_{\text{пит.}}$, $T^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	ω , %	Склад продуктів конверсії, %			η
						ПГ	H_2+CO	H_2O+CO_2	
1033	9	200	20,5	0,296	85,4	1,5	97	1,5	64,7
	10	218	27,0	0,260	75	3,4	93,2	3,4	27,4
	11	206	22,6	0,327	94,2	0,5	94	5,5	17
1173	9	200	23,5	0,340	98	0,2	99,6	0,2	49,8
	10	218	35,5	0,342	98,6	0,18	99,74	0,13	35,4
	11	206	23,0	0,346	99,6	0,04	95,08	4,88	19,8

Введення з систему кисню збільшує кількість перетворюваного природного газу при одночасному досягненні високих значень ω і η (суміші 10 і 3). Надлишок окислювача за рахунок кисню (суміш 11, табл. 2.31), порівняно з надлишком H_2O та CO_2 (суміші 5-7, табл. 2.30), позитивно впливає при температурі 1033К. Кисень прискорює конверсію газу, будучи у складі суміші з іншими окислювачами (суміші 9,10). Отримані результати досліджень [76,77] конверсії метану значною мірою залежить від часу контакту газової суміші з каталізатором (τ), що визначається з виразу [77,78]:

$$\tau = \frac{3600 \cdot 273 \cdot V_p \cdot n \cdot P}{T \cdot G_K \cdot P_0}, \quad (2.72)$$

де: V_p – корисний обсяг реакційної зони; n – частка обсягу між гранулами каталізатора; P і P_0 – тиск конверсії та нормальний тиск; T – температура конверсії; G_K – кількість газів, що виходять із реактора за 1 годину.

Збільшення часу контакту підвищує ступінь перетворення ПГ, але залежність від τ має загасаючий характер. Експериментальні дані наведено у таблиці 2.32.

За результатами дослідження встановлено, що збільшення маси каталізатора і зниження витрати суміші (у випробуваних межах) збільшує значення η . Кількісні показники процесу в результаті подачі кисню до реактора покращувалися, особливо в умовах великого видалення системи від рівноваги. Так, при мінімальній висоті шару каталізатора та максимальній витраті газу, ω зростала більше, ніж удвічі, а залишкова концентрація природного газу перебувала на рівні 4%, $\eta = 22$.

Таблиця 2.32. Вплив $m_{\text{кат}}$ і W на величину газокисневої конверсії природного газу за температури 1033K; $d_{\text{з.к.}} = 0,5\text{-}2\text{мм}$

m _{кат.,} г	V _{кат.,} м ³ ·10 ⁵	V, г ⁻¹	τ, с	V _{кон} ^{ПГ} , нмл/хв	(V _{кон} ^{ПГ}) _{пит.} г ⁻¹ ·хв ⁻¹	ω, %	Склад продуктів конверсії, %			η
							ПГ	H ₂ +CO	H ₂ O+CO ₂	
W = 12·10 ⁻³ нм ³ /ч = 200 мл/хв										
1,44	1,7	7069	0,5	17	0,490	71	3	94	3	31
2,68	3,4	3629	1	20,5	0,296	85,4	1,5	97	1,5	64,7
4,23	5,1	2369	1,5	22	0,213	92	0,84	98,32	0,84	117
W = 18·10 ⁻³ нм ³ /ч = 300 мл/хв										
1,44	1,7	10590	0,34	23	0,444	64	3,86	92,28	3,86	24
2,68	3,4	5294	0,68	38,25	0,270	78,5	2,2	95,6	2,2	43,5
4,23	5,1	3529	1	31,7	0,203	88	1,2	97,6	1,2	81
W = 24·10 ⁻³ нм ³ /ч = 400 мл/хв										
1,44	1,7	14117	0,25	29,5	0,430	61,5	4,15	91,7	4,15	22
2,68	3,4	7059	0,5	35,5	0,257	74	2,7	94,6	2,7	35
4,23	5,1	4706	0,76	37,4	0,180	78	2,3	95,4	2,3	41,5

Збільшення висоти шару заліза забезпечувало зростання ω в 1,2-1,25 рази, а за рахунок зниження швидкості газового потоку $\sim 1,13$ рази.

Присутність кисню забезпечує сприятливі умови у розвиток гетерогенно-каталітичних перетворень. Одночасно інтенсивне споживання газу під час газокисневої конверсії значно посилює вплив витрати суміші на швидкість процесу. Зниження питомого показника конверсії зі збільшенням $m_{\text{кат.}}$ і W обумовлено нелінійним зв'язком між $V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}}$ з одного боку, $m_{\text{кат.}}$ та W з іншого боку.

Вплив температури металізації каталізатора при газокисневій конверсії природного газу вивчалися в потоці суміші (9) при постійних $m_{\text{кат}}$ і W . Величина

зерен металізованих окатишів змінювали в межах від 0,5-2 до 5-10 мм. Експериментальні дані представлені у таблиці 2.33.

У разі зростання $T_{мет.}$ і зниження $T_{кон.}$ збільшуються показники конверсії – ω , η , $V_{кон}^{ПГ}$, а також $(V_{кон}^{ПГ})_{пит.}$. Слід зазначити, що роль кінцевої температури значніша. Одночасне підвищення $T_{мет.}$ та $T_{кон.}$ позитивно позначається на перетворенні ПГ.

Таблиця 2.33. Вплив $T_{мет.}$ зерен окатишів різних фракцій на процес конверсії (суміш 9, $m_{кат} = 2,68$ г, $W = 12 \cdot 10^{-3}$ нм³/год.)

$d_{з.к.},$ мм	$T_{мет.},$ К	$T_{кон.},$ К	$V_{кон}^{ПГ},$ нмл/хв	$(V_{кон}^{ПГ})_{пит.},$ л ⁻¹ ·хв ⁻¹	$\omega, \%$	Склад продуктів конверсії, %			η
						ПГ	H ₂ +CO	H ₂ O+CO ₂	
0,5-2	1033	1033	20,5	0,296	95,4	1,5	97	1,5	64,7
		1173	23,5	0,340	98	0,2	99,6	0,2	498
	1173	1033	19,7	0,285	82	1,8	96,4	1,8	53,5
		1173	22,75	0,329	94,8	0,55	98,9	0,55	180
2-5	1033	1033	19,2	0,273	80	2,05	95,9	2,05	45,8
		1173	22,5	0,330	95	0,5	99	0,5	198
	1173	1033	18	0,260	75	2,8	94,3	2,6	35,5
		1173	20,6	0,280	85,9	1,45	97,1	1,45	87
5-10	1033	1033	17,3	0,250	72	3,0	94	3,0	31,3
		1173	19,2	0,260	80	2,05	95,9	2,05	45,9
	1173	1033	15,6	0,246	65	3,75	92,5	3,75	24,7
		1173	17,8	0,257	74,2	2,7	94,6	2,7	35

Відновлення окатишів при відносно низькій температурі 1033К забезпечує збільшення поверхні від 0,25 до 0,64м²/г. При цьому підвищення $T_{мет.}$ до 1173К супроводжується зменшенням поверхні до 0,43 м²/г, що є наслідком коагуляції дрібних пор і рекристалізації заліза. Введення кисню в газову суміш дозволяло досягти високих значень ω і η за всіх умов експериментів. Навіть після зниження температури металізованих окатишів від 1173 до 1033 К, ступінь конверсії становила 62-65%, не опускалася нижче ~25%, а залишкова концентрація природного газу не перевищувала 3,8%. Отже, введення кисню, інтенсифікуючи конверсію природного газу, збільшує ω і η та розширює температурний діапазон ефективної конверсії; покращує тепловий баланс процесу.

Висока ефективність використання O_2 у процесі гетерогенно-каталітичного перетворення природного газу, в основному, пов'язана з прискоренням адсорбційно-хімічної ланки. Каталітична дія перехідних металів – Ni, Fe та ін. пов'язана переважно з наявністю незаповненої електронами 3d-оболонки [79]. Вільні d-стани зумовлюють одночасну наявність донорних і акцепторних рівнів. При хемосорбції на перехідних металах ненасичених вуглеводнів (CH_4 , його гомологів), двоатомних (O_2 , H_2) та інших газів відбувається дисоціація молекул. Тож є сприятливі умови для електронних взаємодій адсорбату з адсорбентом. У процесі конверсії метану на нікелевому каталізаторі утворюються радикали CH_m , які взаємодіють із молекулами окислювачів [80-82]. Близькість кристало- та електрофізичних властивостей нікелю й заліза [79] дозволяє поширити цю схему на конверсію природного газу із застосуванням залізного каталізатора. Подальший розвиток процесу можна уявити так:

- дисоціативна адсорбція O_2 на поверхні $Fe_{мет.}$ забезпечує появу високоактивних атомів кисню;
- високоактивні атоми кисню швидко взаємодіють із радикалами метану;
- екзотермічність такої взаємодії призводить до перегріву каталізатора, сприяє поліпшенню теплового балансу і прискоренню взаємодії CH_4 з H_2O та CO_2 .

За результатами виконаних досліджень можна відзначити, що введення кисню в газову суміш, яка надходить для конверсії, дозволяє оптимізувати процес перетворення природного газу на губчастій залозі безпосередньо в шахтній печі.

2.7.5 Термодинамічний моделювання конверсії метану на поверхні свіжовідновленого заліза

Конверсія метану за участю комплексного окислювача залежно від співвідношення C/O реалізується в рамках одно- та двофазної системи та у загальному вигляді, може бути представлена реакціями (3.52) та (3.53).

Це трикомпонентна та однофазна (або двофазна) система має $s = n + k - f = 2 + 3 - 1 (2) = 4 (3)$ ступеня свободи. Рівноважний склад газової фази при постійному тиску, що характерно для металургійних процесів, є функцією

температури, відносин C/O і 2H/C. Результати виконаного термодинамічного моделювання з використанням пакету HSC Chemistry 5.1 для двох варіантів системи представлені на рисунку 2.23.

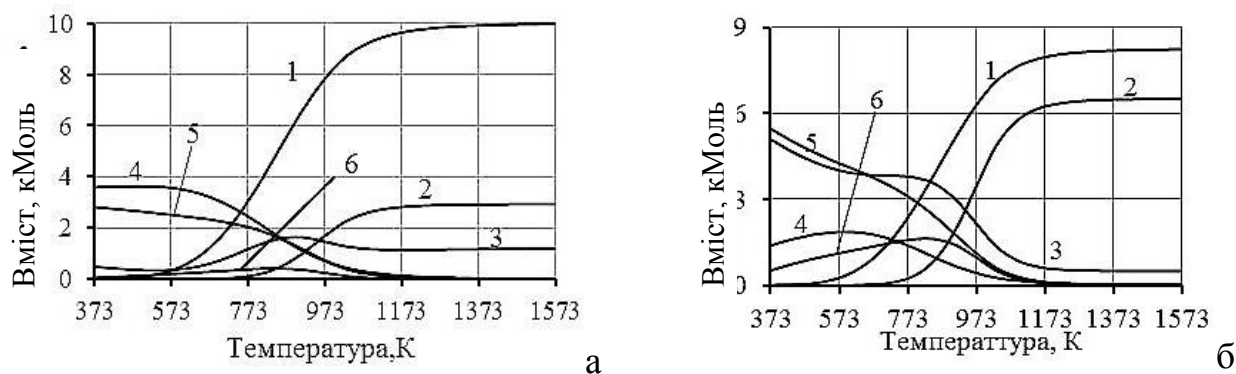


Рисунок 2.23. Термодинамічне моделювання конверсії метану:

а), б) – гомогенна та гетерогенна системи, відповідно:

1 – H_2 , 2 – CO , 3 – C , 4 – CH_4 , 5 – H_2O , 6 – CO_2

Результати моделювання свідчать, що в області низьких температур (~ 373 К) рівноважна концентрація O_2 практично дорівнює нулю, а CH_4 при $T > 1100$ К також на 1-2 порядку нижче за інші компоненти. Однак, враховуючи значущість цих компонентів у певних температурних межах, розрахунок виконаний за їх участю за наведеними реакціями (2.52) та (2.53), які виражають гомогенну та гетерогенну систему. Аналіз результатів моделювання дозволяє зробити деякі висновки. Перш за все, як і для газифікації вуглецю, першим у процес конверсії включається газоподібний кисень, термодинамічно вже при 373 К рівноважний парціальний тиск його практично дорівнює нулю для обох варіантів системи. Одночасно зростає частка H_2 і CO_2 та знижується H_2O та CO , ймовірно внаслідок зміщення рівноваги реакції водяного газу. До температури ~ 573 К для обох варіантів зростає частка CH_4 , що свідчить про зниження конверсії метану: кисень витрачений, а H_2O та CO_2 через низькі температури ще не «включилися» в процес. Подальше підвищення температури (вище 573 К) супроводжується зниженням H_2O та CO_2 і зростанням H_2 та CO , що можна пояснити паровою та вуглекислотою конверсією метану. Фактично рівноважний склад газової фази

формується при $T \sim 1373$ К, подальше підвищення температури змінює склад.

2.8 Утворення сажистого вуглецю при розпаді CH_4 та CO в процесі твердофазного відновлення оксидів заліза і хрому

Процес конверсії метану, зокрема і з допомогою пов'язаного кисню, може супроводжуватися виділенням сажистого вуглецю. Вуглець утворюється у певному температурному діапазоні за рахунок розпаду CH_4 та CO за реакціями (2.47) і (2.48). Утворюється при розпаді метану (або CO) вуглець у вигляді двох модифікацій: сажі та піровуглецю, тобто реакції піролізу йдуть у двох напрямках: з утворенням аморфного вуглецю – сажі в обсязі та на поверхні з утворенням піровуглецю. Слід зазначити, що участь метану, так само як CO та інших вуглецевмісних газів, реалізується у процесі відновлення оксиду і можливого подальшому науглецюванні металевої фази, що утворилася. Автори [83,84], торкаючись питання феноменологічного опису процесу розпаду CO (CH_4), наводять дві фізико-хімічні моделі:

1. Утворення й розпад гідроксильних комплексів.
2. Дисоціація адсорбованих молекул CO та (CH_4).

Активність каталізатора, у нашому випадку це відновлений метал, залежить як від стану поверхні, так і складу відновлювальної газової фази [83]. Насамперед, йдеться про вміст водню. На думку авторів, виділення атомів вуглецю на поверхні каталізатора розвивається паралельно за двома механізмами. Проте пайова участь другого механізму не перевищує 18 %, тобто переважна більшість вуглецю утворюється через розпад гідроксильних комплексів. Атом виділеного вуглецю може «звільнити» активний центр за допомогою міграції по поверхні, поверхневої дифузії та об'ємної дифузії.

Важливим є питання щодо центрів кристалізації вуглецю, утворення зародків. При цьому розглядається питання про утворення карбідів як проміжної фази в процесі науглецювання каталізатора. Водночас при відновленні металів, що утворюють міцні карбіди (Cr , Mn та ін.), ця фаза може бути останньою. Автори [85,86] висунули гіпотезу в тому, що найважливішим чинником у процесі

зародкоутворення графіту є здатність його кристалізуватися і на поверхні, і в обсязі металу. Заслуговує на увагу і ще одна особливість, дифузія атомів металу через шар графіту до поверхні розділу графіт-газова фаза [86].

Наведені вище особливості науглецювання каталізатора показують дуже складну фізико-хімічну картину процесу і вони не дозволяють детально представити модель науглецювання і карбідоутворення в процесі твердофазного відновлення шихти, що містить хром.

Виділення вуглецю збільшує відновлювальний потенціал системи, проте поява вільного вуглецю призводить також до розвитку процесів науглецювання й карбідоутворення, що суттєво ускладнює аналіз металургійних систем і в ряді випадків небажано. Ці процеси термодинамічно можливі як при безпосередньому контакті металевій фази з вільним вуглецем, так і при впливі на неї вуглецевмісних компонентів газової фази (CO і CH_4). Слід також враховувати можливість утворення карбідів через попередню стадію утворення оксикарбідів. Вміст вуглецю в конкретній металевій фазі залежить від температури і складу газової фази, для його визначення використовуються ланцюгові номограми. Досі немає єдиного погляду на фізико-хімічну модель утворення та участі карбідів у процесі відновлення. Найбільш складний характер процеси науглецювання й карбідоутворення набувають при відновленні багатокомпонентних металургійних систем. Наприклад, це має місце при відновленні $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ за участю метану. У межах однофазної системи C-H-O ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$) вуглецевий потенціал газової фази й температура будуть вирішальними факторами, що впливають на процеси науглецювання та карбідоутворення. Перехід у двофазну область змінює фізико-хімічну картину процесу за рахунок появи вільного вуглецю, який також може брати участь у процесі науглецювання та карбідоутворення. Ці процеси складні за своєю фізико-хімічною природою і недостатньо досліджені.

На першій стадії відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ утворюється залізо, яке при контакті з вуглецем (у тому числі «сажистим») науглецевується, досягаючи максимуму (при T, K і % CO , CH_4). Межа переходу твердого розчину $[\text{C}]_{\text{Fe}}$ в карбід Fe_3C

залежить від рівноважної концентрації CO (для P_{CH_4} менше 0,1), загального тиску й температури. На рисунку 2.24 наведені рівноважні концентрації CO_2 при вуглецевотермічному відновленні хроміту заліза, які свідчать, що при $T > 1300 \text{ K}$, на першій стадії послідовно відбуваються перетворення: $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2) \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$.

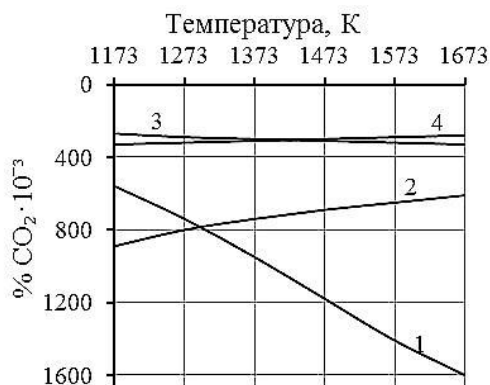
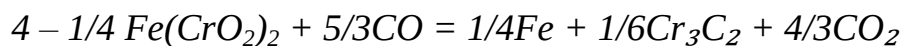
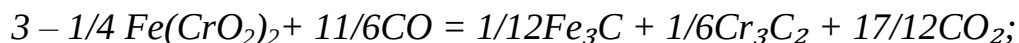
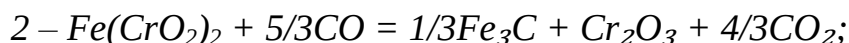
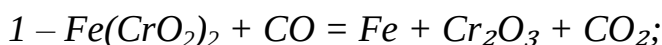


Рисунок 2.24. Температурна залежність рівноважного складу газової фази реакцій відновлення хроміту заліза:



Найбільш складний етап процесу - початок відновлення хрому при одночасному довідновленні заліза. Утворені атоми хрому можуть розчинятися в залізі або шляхом ізоморфного заміщення - в решітці цементиту, що термодинамічно полегшує відновлення. Атоми Cr, розчиняючись у залізі, опиняються в умовах понад рівноважної їм концентрації вуглецю що, імовірно, призводить до утворення дрібнодисперсних частинок карбіду в обсязі металевої фази. Можна припустити, що атоми Cr, розчиняючись у залізі, що містить вуглець, залучаються до процесу утворення спільного карбіду $(\text{Cr,Fe})_m\text{C}_n$, проте перевірити це розрахунками важко через відсутність термохімічних даних за такими карбідами. Однак це варіант менш імовірний, тому що Fe_3C термодинамічно, як відновник, близький до вуглецю і може залучатися до відновлення, тобто термодинамічно нестабільним. При цьому утворення легованого хромом цементиту, $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$, може «віддалити» його від вільного

вуглецю, у першу чергу за рахунок підвищення температури початку газифікації. Однак можливий і інший варіант: атоми хрому, опинившись у газовій фазі з високим УП або безпосередньому контакті з вуглецем, науглецевуються і утворюють карбідів хрому. Спорідненість хрому до вуглецю більш висока, ніж у заліза, що віддає перевагу другому варіанту.

При цьому, як зазначалося, від вихідного складу окисної фази конверсії метану залежить рівноважний склад газової фази та її УП, який у свою чергу визначає вміст вуглецю в продукті відновлення. Аналіз отриманих результатів дозволяє вибрати оптимальний склад окисної фази й оцінити вплив усіх факторів на ВОП та УП газової фази.

2.9 Розрахунок рівноважного складу газової фази процесу конверсії метану

Процес конверсії метану є трикомпонентною і однофазною (або двофазною) системою, яка має $s = n + k - f = 2 + 3 - 1(2) = 4(3)$ ступеня свободи. Рівноважний склад газової фази при постійному тиску, що характерно для металургійних процесів, є функцією температури та відносин C/O і 2H/C.

Рівновага гомогенної системи може бути задана чотирма параметрами: T, P_{Σ} , C/O та 2H/C. Рівноважна газова фаза складається з шести компонентів CH_4 , H_2O , CO_2 , O_2 , CO та H_2 і для знаходження їх значень використовується система з 6 рівнянь 2.43, 2.50, 2.45, а також P_{Σ} , відносин 2H/C та C/O:

$$K_{2.43} = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad K_{2.50} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CH}_4}^2}; \quad K_{2.45} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$P_{\Sigma} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2};$$

$$\frac{2\text{H}}{\text{C}} = \frac{2P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}} = n; \quad \frac{\text{C}}{\text{O}} = \frac{P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + 2 \cdot P_{\text{CO}_2} + 2 \cdot P_{\text{O}_2}} = m;$$

$$P_{\Sigma} = x + y + z + d + c + f, n = \frac{2 \cdot c + d + z}{c + x + y}; m = \frac{c + x + y}{d + x + 2 \cdot y + 2 \cdot f}; K_1 = \frac{z^3 \cdot x}{d \cdot c};$$

$$K_{2.50} = \frac{x^2 \cdot z^4}{c^2 \cdot f}; K_{2.45} = \frac{y \cdot z}{x \cdot d}, \text{де } x - P_{\text{CO}}; y - P_{\text{CO}_2}; z - P_{\text{H}_2}; d - P_{\text{H}_2\text{O}}; c - P_{\text{CH}_4}; f - P_{\text{O}_2}$$

Поява у системі вуглецю, зокрема за допомогою реакцій розпаду CO чи CH₄, тобто перехід її у двофазний варіант, можливе при C/O > 1. При цьому кількість параметрів, які визначають рівновагу, зменшується до трьох: T, P_Σ, C/O. Рівноважний склад газової фази складається з тих же компонентів, що й для однофазної системи, але в систему незалежних рівнянь замість відношення 2H/C та C/O вводимо параметр 2H/O, а також константу рівноваги реакції розпаду CH₄ (2.47):

$$K_{2.43} = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}; K_{2.50} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CH}_4}^2}; K_{2.45} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$K_{2.47} = \frac{a_c \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}; a_c = 1, K_{2.47} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}};$$

$$P_{\Sigma} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2};$$

$$\frac{2\text{H}}{\text{O}} = \frac{2 \cdot P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + 2 \cdot P_{\text{CO}_2} + 2 \cdot P_{\text{O}_2}} = g;$$

$$P_{\Sigma} = x + y + z + d + c + f, g = \frac{2 \cdot c + d + z}{d + x + 2 \cdot y + 2 \cdot f}; K_{2.43} = \frac{z^3 \cdot x}{d \cdot c};$$

$$K_{2.45} = \frac{y \cdot z}{x \cdot d}; K_{2.47} = \frac{z^2}{c}; K_{2.50} = \frac{x^2 \cdot z^4}{c^2 \cdot f}.$$

Вирішення даних систем рівнянь виконано з використанням програмного комплексу WolframAlpha. Деякі з результатів розрахунків наведені у додатку 1 (у таблицях 1-10).

Виконуючи подібні розрахунки для різних вихідних складів окислювальної суміші конверсії метану і температури, можна отримати поверхню розмежування областей і зіставити її з полем складів вихідних варіантів окисної суміші (H₂O+CO₂+O₂), а також поверхнею зміни енергії Гіббсу, наприклад, реакції відновлення оксиду (хрому). Це дозволить за обраною температурою визначити склад окисної фази, що забезпечує конверсію метану в рамках гомогенної або

гетерогенної системи, що має важливе практичне значення для багатьох технологічних процесів. Використовуючи отримані результати, можна оптимізувати процес відновлення й визначити умови, що дозволяють регулювати вміст вуглецю та кисню в кінцевому продукті. Практичне значення має рішення зворотного завдання, тобто визначення параметрів процесу за характеристикою газової фази (ВОП та УП).

2.10 Розрахунок відновно-окислювального і вуглецевого потенціалів газової фази процесу конверсії метану

Участь CH_4 у процесах твердофазного відновлення може реалізовуватися, у тому числі через конверсію, що забезпечує формування газової фази із заданими властивостями: відновлювально-окислювального потенціалу (ВОП) та вуглецевого потенціалу (УП), які так само визначаються умовами конверсії. Конверсія метану може бути поєднана з процесом відновлення або відокремлена у вигляді самостійної технологічної ланки (реформера). У поєднаних технологічних схемах реалізується конверсія метану комплексним окислювачем, що дозволяє більш гнучко оптимізувати тепловий та матеріальний баланс процесу. Така технологічна схема реалізується, наприклад, в шахтних агрегатах, печах, що обертаються, та ін. При цьому необхідно враховувати зміну умов конверсії в процесі відновлення, що обумовлене зміною складу газової фази системи.

Універсальною характеристикою газової фази є відновлювально-окислювальний потенціал (ВОП). Методика розрахунку ВОП, запропонована авторами [74]:

$$\Delta G(\text{ВОП}) = n \cdot R \cdot T (\ln P_{\text{O}_2(\text{MeO}_n)} - \ln P_{\text{O}_2\text{ф}}), \quad (2.73)$$

де $P_{\text{O}_2(\text{MeO}_n)}$ – пружність дисоціації відновлювального оксиду, що; $P_{\text{O}_2\text{ф}}$ – парціальний тиск кисню, рівноважний відносно до газової фази, значення якого можна розрахувати за реакцією окислення H_2 або CO .

Значення H_2-H_2O або $CO-CO_2$, а також обрана температура і оксид, дають можливість прорахувати ВОП для широкого поля концентрацій $H_2O-CO_2-O_2$.

Наявність у системі CO , CH_4 та їх розпад, в умовах двофазної системи ($C/O > 1$) забезпечує появу вільного вуглецю, що призводить до науглецювання металу й утворення карбідів. Для характеристики науглецювання використовується вуглецевий потенціал (УП) системи. Хром має високу спорідненість до вуглецю і наявність вільного вуглецю (участь метану) в процесі відновлення оксиду хрому призводить до появи карбіду по реакції:



$$\Delta G_T^0 = -0.2342 \cdot T + 97.505 \quad (R^2 = 0,9996).$$

Автори [74] запропонували вираз для розрахунку УП, яке для хрому має вигляд:

$$\Delta G_{\text{ВП}}^{Cr_3C_2} = R \cdot T \left(\ln(P_{H_2}^4 / (P_{CH_4} \cdot a_{Cr}^3)) - \ln K_{6.19} \right) \quad (2.75)$$

Використовуючи вирази (3.60) та (3.62) при заданій температурі, рівноважному складі газової фази для обраного оксиду (в даному випадку це Cr_2O_3) можна розрахувати ВОП та УП системи. Результати розрахунку ВОП та УП представлені у додатку 2 (таблиці 1-7).

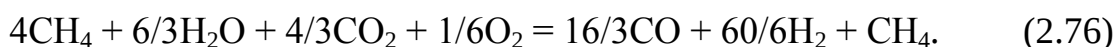
2.11 Стан рівноваги суміщеної системи «конверсія-відновлення»

Розрахунок рівноваги суміщеної системи значно ускладнюється за рахунок підключення кількох додаткових незалежних реакцій, що описують відновлення. Аналіз такої системи утруднений, оскільки відсутня достовірна модель процесу. Введення в систему суміші CH_4 , CO_2 , H_2O та O_2 ініціює реакції конверсії метану та відновлення оксиду за рахунок як продуктів конверсії, так і метану (конверсія пов'язаним киснем). Можна припустити етапи перетворень:

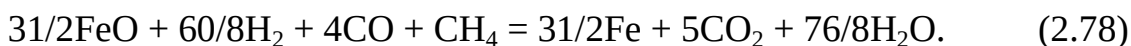
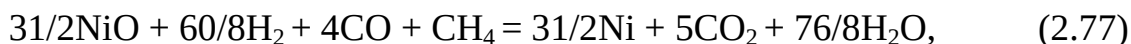
- 1) некаталітична конверсія метану за рахунок CO_2 , H_2O , O_2 газової фази та пов'язаного кисню оксиду;
- 2) відновлення оксиду продуктами конверсії та залишковим метаном.

З великою ймовірністю можна стверджувати про паралельний перебіг першого та другого етапів, що ще більше ускладнює фізико-хімічну модель відновлення.

Отже, термодинамічний аналіз системи в цілому можна виконати послідовно, але при цьому неможливо визначити частку CH_4 для кожного можливого способу конверсії (або відновлення). Можна проаналізувати, як змінюється перевага процесу відновлення оксиду при варіюванні частки метану, що конвертується за рахунок зв'язаного кисню оксиду. Тоді на першому етапі проходить конверсія комплексним окислювачем:



На другому етапі проходить відновлення оксиду продуктами конверсії і метаном, що залишився. Останнє можна вважати конверсією за допомогою пов'язаного кисню. За умовами першого етапу (співвідношення C/O, частка метану, що залишився, і співвідношення окисних компонентів), другий для оксидів нікелю і заліза слід представити реакціями:



Проте залишається невстановленим ступінь участі кожного компонента відновлювальної газової фази, насамперед CH_4 , у процесі, а реакції (2.64) та (2.65) можна вважати можливими варіантами.

Додаткова інформація про розглянуту систему отримана за допомогою термодинамічного моделювання. На рисунках 2.25 та 2.26 представлені результати моделювання процесу відновлення NiO та FeO , за варіантами, що описуються реакціями (2.64) та (2.65). Частка метану, конверсія якого може відбуватися за рахунок гратчастого кисню, було обрано довільно. Тож у процесі відновлення оксидів беруть участь продукти конверсії (перший етап) і метан, що залишився.

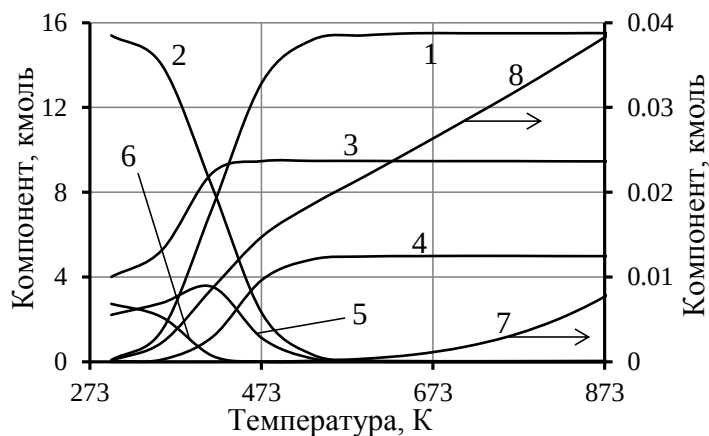


Рисунок 2.25.

Термодинамічне моделювання

(за реакцією (2.64)):

1 – Ni, 2 – NiO, 3 – H₂O, 4 – CO₂, 5 – C, 6 – CH₄, 7 – CO, 8 – H₂

У цілому така гомогенна система складається з чотирьох компонентів (C, O, H і Me) і трьох чи чотирьох фаз. Однофазна система (за конверсією) має ($s = n + k - f = 2 + 4 - 3 = 3$) три ступені свободи й рівновагу її визначається трьома параметрами $T, P_{\Sigma}, C/O$.

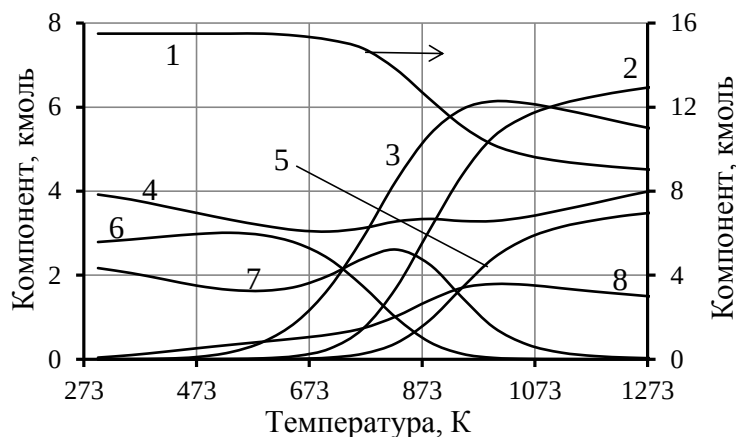


Рисунок 2.26. Термодинамічне моделювання (за реакцією (2.65)):

1 – FeO, 2 – Fe, 3 – H₂, 4 – H₂O, 5 – CO, 6 – CH₄, 7 – C, 8 – CO₂

Двофазна гетерогенна система включає чотири компоненти, чотири фази має ($s = n + k - f = 2 + 4 - 4 = 2$) два ступені свободи. Рівновага системи визначається двома параметрами температурою і співвідношенням $2H/O$.

Слід зазначити особливість процесу – виділення вуглецю, що можна пояснити розпадом CH₄. Максимальна кількість вуглецю утворюється з появою металеві фази, надалі вуглець витрачається на відновлення оксиду і на вуглецювання металу.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що для твердофазного відновлення є важливим звеном, впливаючим на термодинамічні та кінетичні особливості процесу відновлення оксидів заліза та хрому. Проведено термодинамічний аналіз окислювальної газифікації вуглецю в залежності від температури та складу комплексного окислювача. Проведено термодинамічне моделювання процесу газифікації вуглецю комплексним окислювачем. Визначено склад рівноважної газової фази та визначено послідовність включення до процесу окремих окиснювачів.

2. Вперше встановлено протиріччя термодинамічних передумов кінетичним закономірностям газифікації вуглецю водяною парою та діоксидом вуглецю та розкрито причини такої протиріччя. Встановлено швидкісні переваги парової газифікації перед вуглекислотою. Це визначається закономірностями дифузійного газообміну та особливостями адсорбційно-хімічної взаємодії, в ході реакцій газифікації. Встановлено, що швидкість газифікації $C_{\text{ТВ}}$ сумішами $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ перевищує суму швидкостей окремо проведених реакцій. Ця неадитивність визначається додатковим залученням окислювального потенціалу CO_2 через посередництво водню, що утворюється.

3. Виконано фізико-хімічне обґрунтування можливих заходів щодо інтенсифікації процесів газифікації вуглецевих матеріалів з метою створення газової фази з високим відновлювальним потенціалом. Теоретично обґрунтований механізм інтенсифікації процесу газифікації вуглецю шляхом введення в шихту $\text{Fe}_{\text{мет.}}$, який реалізується за двома напрямками: $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ прискорює останню стадію процесу газифікації вуглецю - виділення CO за допомогою руйнування кето-комплексів, та створюються умови для перебігу реакції $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$, що призводить до утворення на поверхні металевої фази залізо-кисневих комплексів

4. Виконане дослідження впливу маси та способу введення в шихту малих добавок солей лужних металів (K_2CO_3 , Na_2CO_3) на кінетику газифікації вуглецевих матеріалів у різних умовах. Експериментально підтверджено вплив

каталітичних добавок на адсорбційно-хімічну ланку процесу газифікації вуглецю через збільшення дефектності кристалічних ґрат вуглецю. Подальший розвиток отримав механізм впливу добавок на кінетику окислювальної газифікації вуглецю.

5. Виконано термодинамічний аналіз процесу конверсії метану комплексним окислювачем. Отримано дані про склад рівноважної газової фази, а також розраховано відновлювальний та вуглецевий потенціали газової фази. Показано, що використання окислювача на основі H_2O , CO_2 , O_2 дає можливість одержати газову фазу з високим відновним потенціалом $(\text{H}_2 + \text{CO}) \geq 90\%$. Експериментально підтверджено утворення «сажистого» вуглецю у процесі конверсії метану, що є наслідком розпаду CH_4 та CO на каталітичній поверхні. Вибір оптимального складу окислювача забезпечує стабільний тепловий режим процесу відновлення. Виконано термодинамічний обґрунтування та представлений гіпотетичний механізм процесу конверсії метану пов'язаним киснем.

6. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено конверсію метану на свіжовідновленому залозі. Виконано розрахунок рівноважного складу газової фази, при якому, з урахуванням теплових ефектів реакцій парової, вуглекислотної та кисневої конверсії метану, тепловий режим процесу відновлення відповідатиме заданим параметрам. Показано, що одночасно у системі «оксид хрому-метан-окислювач (CO_2 , H_2O)» реалізуються процеси термічного розкладання метану, конверсії CH_4 та відновлення оксиду. Каталітична конверсія метану на твердій поверхні $(\text{Fe}$ та $\text{Cr})_{\text{мет.}}$ протікає значно глибше та швидше, що позитивно позначається на відновленні оксидів.

7. Увеличение продолжительности контакта газов с катализатором (за счет изменений $m_{\text{кат.}}$ и W) повышает степень преобразования ПГ и восстановительный потенциал газообразных продуктов. Эффективность газокислородной конверсия природного газа возрастает с подъемом температуры металлизации окатышей, т.к. она определяет уровень температур в зоне каталитического преобразования углеводородов ГПГ в шахтной печи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Samuilov E.V., Faminskaya M.F., Golovina E.S. Model and Calculation of the Gasification of a Single Carbon Particle. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2004. №40. С. 77-84. <https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000013670.94694.38>
2. Mondragon F. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. *Fuel*. 1998. V. 77. P. 1831.
3. Lee S., Angus J.C., Edwards R.V., Gardner N.C. Noncatalytic Coal Char Gasification. *A.I.Ch.E.J.* 1984. Vol. 30. № 4. P. 583-593.
4. Tepfer E.S., Dekterev A.A., Kuznetsov V.A., Dekterev Ar.A., Shadrin E. Yu. Numerical simulation of flare burning of coal of a micro-mill in a steam-oil burner. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol.* 2023. Vol. 16. №4. P.462-480.
5. Wei Chen, Kalyan Annamalai, Rohit Sundar. Combustion of pure carbon in the presence of H₂O and CO₂ using single and double film models. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 96. №12. DOI:10.1002/cjce.23177
6. Christopher Higman, Maarten van der Burgt Gasification Elsevier, 2011, 456p. ISBN0080560903, 9780080560908
7. Kuznetsov Yu. S., Kachurina O. I. Redox Properties of Gas Phases. *Steel in Translation*. 2018. Vol. 48. P. 25-33. <https://doi.org/10.3103/S0967091218010084>
8. Walker Jr. P.L., Frank Rusinko Jr., Austin L.G. Gas Reactions of Carbon. *Advances in Catalysis*. 1959. Vol. 11. P. 133-221 [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60418-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60418-6)
9. Clark T.J., Woodley R.E., DE Halas D.R. Gas-Graphite Systems. *Nuclear Graphite*. 2013. P.387-444. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-2854-9.50018-3>
10. Muan A., Osborn E.F. Phase equilibria among oxides in steelmaking. New York: Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., 1965. 236 p.
11. Harvey, Jeremy N, Heinemann C, Fiedler A, Schroder D, Schwarz H, Redox properties of the diatomic bare iron chalcogenides FeO and FeS in the gas phase *Chemistry-A European Journal*; 1996; Vol, 2 iss, 10; pp. 1230-1234

12. Christopher Higman, Maarten van der Burgt Gasification. 2nd. ed. Gulf Professional Publishing, February 2008 DOI:[10.1016/B978-0-7506-8528-3.X0001-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8528-3.X0001-6)
13. Mazanchenko E.P., Gremyachkin V.M. Porous carbon particle gasification in carbon dioxide. VI Mediterranean Combustion Symposium. Porticcio-Ajaccio, Corsica, France, June 7-11, 2009. Режим доступа: [Microsoft Word - FIRST ANNOUNC MCS 6 Final.doc \(gfmc.online\)](#)
14. Gremyachkin V.M., Mazanchenko E.P. Gasification of a porous carbon particle by steam. III International workshop «Nonequilibrium processes in combustion and plasma based technologies». Minsk, Belarus: August 23-28, 2008. P. 166-168.
15. Lee S., Angus J.C., Edwards R.V., Gardrer N.C. Noncatalytic coal char gasification. *A.I.Ch.E. Journal*. 1981. V. 30. P. 583.
16. Гольдштейн Н.Л. Водород в доменной печи. М.: Metallurgy. 1971. 208 с.
17. Некрасов З.И., Москалина Н.Ф. Состав газа в горне доменной печи при работе на природном газе и обычном дуте. *Сталь*. 1962. №9. С.773-776.
18. Исследование скоростных закономерностей газификации углеродистых материалов / Симонов В.К., Руденко Л.Н, Гришин А.М. и др. *Изв. Вуз. Черная металлургия*. 1994. №11. С.6-8.
19. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. Кинетические характеристики и механизм газификации твердого углерода его оксидом и водяным паром. *Новини науки Придніпров'я*. 2010. С. 129-131.
20. H. Alan Fine, Gordon H. Geiger. Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes Hardcover. Wiley Wiley, 2010. 584 p. ISBN 0873392248
21. Ludwig von Bogdandy, Hans Jürgen Engell. The reduction of iron ores; scientific basis and technology. Print Book, 1971. 576 p. ISBN 9783540050568, 3540050566.
22. Симонов В.К., Островский В.М. Исследование адсорбционно-химических процессов и возможностей газификации восстановления оксидов железа газами. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С. 25-27.

23. Wen Yu, Tichang Sun, Jue Kou, Yuxia We. The Function of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2CO_3 as additive on the reduction of high-phosphorus oolitic hematite-coal mixed pellets. *ISIJ International*. 2013. Vol. 53. №3. P. 427-433. DOI:[10.2355/isijinternational.53.427](https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.427)
24. Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Некоторые вопросы кинетики и механизма восстановления окиси железа углеродом. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1960. №4. С. 15-18.
25. Warczob A., Utigard Torstein A. Rate of reactions between corban dioxide and graphite. *Steel Res*. 2000. 71. №8. P. 277-280.
26. Philippa B. Cranwell, Elizabeth M. Page Foundations of Chemistry: An Introductory Course for Science Students. Wiley, 2021. 592 p. ISBN 978-1119513872
27. Blackwood J.D., Ingeme A.J. The Reaction of Carbon with Carbon Dioxide at High. *Australian Journal of Chemistry*. 1960. Vol.13. №2. P.194-209. <https://doi.org/10.1071/CH9600194>
28. Ростовцев С.Т., Симонов В.К. Некоторые особенности кинетики и механизма восстановления окислов железа углеродом. *Физико-химические основы производства стали*: сб. науч. тр. М.: АН СССР, 1961. С. 143-156.
29. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. О механизме влияния некоторых катализаторов в процессах восстановления оксидов железа. *Теория и практика металлургии*. 2000. №5. С. 44-48.
30. Симонов В.К. Механизм и кинетика восстановления окислов железа твердым углеродом: Дис. канд. техн. наук: 05.16.02. – Защищена 22.1.1965г.
31. Гришин А.М., Островский В.М., Симонов В.К. Изучение особенностей газификации недефицитных углеродистых материалов. *Замена кокса путем вдувания угольной пыли и применения других энергоносителей в доменном процессе с учетом экологических требований*: труды украинско-немецкого симпозиума. Том 2. Донецк: Дом Техники ДМК. 1992. С. 60-61.
32. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М., Металлургиздат, 1956. 515с.

43. Pakhare D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. №22. P. 7813-7837.
44. Paturzo L., Gallucci F., Basile A., A Pd/Ag tubular membrane reactor for methane dry reforming: a reactive method for CO₂ consumption. *Desalination*. 2006. № 200. P. 684-685.
45. Bharadwaj S.S., Schmidt L.D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*. 1995. Vol. 42. № 2-3. P. 109-127.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00098-E](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00098-E)
46. Lemke B., Roodhouse C., Glumae N., Krier H. Hydrogen synthesis via combustion of fuel-rich natural gas/air mixtures at elevated pressure. *Int J Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30. P. 893-902.
47. Xiaofeng Wang, Yuyang Liu, Wei Ge, Yang Xu, Hongliang Jia. Complete oxidation of lean methane over metal oxide supported Pd catalysts: Current advancement and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11. № 5. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110712>
48. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catal*. 2003. V. 22. P. 345-358.
49. York A.P.E., Xiao T.C., Green M.L.H., Claridge J.B. Methane oxyforming for synthesis gas production. *Catalysis Reviews*. 2007. V. 49. P. 511-560.
50. Jones W.P., Lindstedt R.P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*. 1988. V. 73. P. 233-249.
51. Wolf E. E. Methane Conversion by Oxidative Processes. New York, Springer Dordrecht, 1992. 548p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-015-7449-5>.
52. Roussiere T. L. Catalytic reforming of methane in the presence of CO₂ and H₂O at high pressure: Zur Erlangung des akademischen Grades eines doktors der naturwissenschaften. Karlsruher Institut für Technologie. France: Nantes, 2013. P. 238.
53. Rostrup-Nielsen J.R. Catalytic Steam Reforming. *Catalysis Science and Technology*. Akademie-Verlag, Berlin. 1984. V. 5. P. 1-117.
54. Aasberg-Petersen K., Christensen T.S., Nielsen C.S., Dybkjær I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production

in GTL applications. *Fuel Processing Technology*. 2003. Vol. 83. №1. P. 253-261.
DOI:[10.1016/S0378-3820\(03\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00073-0)

55. Lurgi. Hydrocarbons, Gas and Chemicals. 1999. URL: <http://www.lurgi.com> (дата обращения: 06.11.16).

56. Liu K., Deluga G.D., Bitsch-Larsen A., Schmidt L.D., Zhang L. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Hydrocarbon Processing for H₂ Production. New-York: Wiley, 2010. P. 127-155.

57. Christensen T.S., Østberg M., Hansen J.H.B. Process demonstration of autothermal reforming at low steam-to-carbon ratios for production of synthesis gas (Reno, Nevada, USA, November 4-9, 2001): *AIChE Annual Meeting*, 2001.

58. Rostrup-Nielsen J.R. New Aspects of Syngas Production and Use. *Catalysis Today*. 2000. V. 63. P. 159-164.

59. Dybkjær I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas-an overview of available processes. *Fuel Proc. Techn.* 1995. V. 42. P. 85-107.

60. Choudary V.R., Mammon A.S., Sansare S.D. Selective Oxidation of Methane to CO and H₂ over Ni/MgO at Low Temperatures. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1992. V. 31. P. 1189-1190.

61. Rydén M., Lyngfelt A., Mattisson T. Production of H₂ and Synthesis Gas by Chemical-Looping Reforming (Trondheim, Norway, 19-22 June 2006): GHGT-8, 2006. P. 295.

62. Udovich C.A. Ceramic membrane reactors for the conversion of natural gas to syngas. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 119. P. 417-422.

63. Aasberg-Petersen K., Stub Nielsen C., Lægsgaard-Jørgensen S. Membrane reforming for hydrogen. *Catal.Today*. 1998. V. 46. P. 193-201.

64. Song, C. Tri-Reforming: A New Process for Reducing CO₂ Emission. *Chemical Innovation*. 2001. V. 31. P. 21-26.

65. Dossumov K., Myltykbaeva L.K., Yergaziyeva G.Y. The partial oxidation of methane to synthesis gas on oxide catalysts. The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7). Kyoto, Япония. 2014. P. 92.

66. Hu Y.H., Ruckenstein E. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. *Adv. Catal.* 2004. Vol. 48. P. 297-345.
67. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т.1. / Под общ. ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1971. 266 с.
68. Бондаренко В.И. Восстановление оксидов железа в сложных газовых смесях. К.: Наукова думка, 1980. 385с.
69. Леонидова М.Н., Шварцман Л.А., Шульц Л.А. Физико-химические основы взаимодействия металлов с контролируемыми атмосферами. М.: Металлургия, 1980. 262 с.
70. Li Q., Wang T., Liu Y., Wang D. Experimental study and kinetics modeling of partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames. *Chem. Eng. J.* 2012. P. 207-208, 235-244. DOI:[10.1016/j.cej.2012.06.093](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.093)
71. Gerhard Ertl. Reactions at Solid Surfaces. John Wiley & Sons, Inc. 2009. 224p. DOI:10.1002/9780470535295. ISBN: 978-0-470-26101-9
72. Bengaouer A., Chaise A., Thomas S. Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. Vol. 34. P. 256-265. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030>
73. Hu, Y. H., and Ruckenstein, E. (2004). "Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming," in *Advances in Catalysis*, Vol 48, eds B. C. Gates and H. Knozinger. (San Diego, CA: Elsevier Academic Press Inc), 297–345.
74. Бондаренко В.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах.- Киев: Наукова думка, 1980, 385с
75. Brüggemann P., Seifert P., Meyer B., Müller-Hagedorn M. Influence of temperature and pressure on the non-catalytic partial oxidation of natural gas. *Chem. Prod. Process Model.* 2010. Vol. 5. № 1. DOI:10.2202/1934-2659.1444
76. Cynthia M. F., Bingjun Xu. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Acc. Chem. Res.* 2017. Vol.50. №3. P.517-521. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00510>

77. Ribeiro T. R., Ferreira Neto J. B., Rocha Poço J. G., Takano C., Kolbeinsen L., Ringdalen E. Kinetics Analysis of Steam Reforming of Methane on Sponge Iron. *ISIJ International*. 2022. Vol. 62. Is.3. P. 504-514.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-472>
78. Колесник Н.Ф., Кудиевский С.С., Кириченко А.Г., Прилуцкий О.В. Термодинамический распад монооксида углерода: Монография. Запорожье: Издательство Запорожской государственной инженерной академии, 2006. 363 с.
79. Giovanni Palmisano, Samar Al Jitan, Corrado Garlis Heterogeneous Catalysis: Fundamentals, Engineering and Characterizations, 2022, DOI:<https://doi.org/10.1016/C2020-0-02936-1>.
80. Xu J, Froment GF (1989) Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *Am Inst Chem Eng AIChE* 35:88–96.
<https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.
81. Kaihu Hou, Ronald Hughes The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Journal* V. 82, Issues 1–3, 15 March 2001, Pages 311-328 [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00367-3).
82. Delgado KH, Maier L, Tischer S et al (2015) Surface reaction kinetics of steam- and CO₂-reforming as well as oxidation of methane over nickel-based catalysts. *Catalysts* 5:871–904. <https://doi.org/10.3390/catal5020871>.
83. Sosso G. C., Salvalaglio M., Behler J. Heterogeneous Crystallization of the Phase Change Material GeTe via Atomistic Simulations. *The Journal of Physical Chemistry*. 2015. Vol. 119. Iss. 11. P. 6428-6434. DOI:[10.1021/acs.jpcc.5b00296](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00296)
84. Rostrup-Nielsen J.R. Equilibria of Decomposition Reactions of Carbon Monoxide and Methane over Nickel Catalysts. *Catal.* 1972. V. 27. P. 343-356.
85. Henry J.F. On the metal catalyzed Decomposirion of Carbon Monoxide *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1963. №12. P. 740-749.
86. Острик П. Н., Гасик М. М., Пирог В. Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. К.: Техника, 1992. 128 с.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ВУГЛЕЦЕВОТЕРМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМУ В ПРОСТИХ ТА СКЛАДНИХ СИСТЕМАХ І ХІМІКО-КАТАЛІТИЧНА ІНТЕНСИФІКАЦІЯ

3.1 Термодинамічні закономірності відновлення хрому вуглецем у простих та складних системах

Вилучення хрому з оксидних систем пов'язане зі значними енергетичними витратами, які є наслідком високої спорідненості хрому до кисню. Проведені дослідження [1,2] показують, що висока хімічна міцність Cr_2O_3 практично унеможливорює відновлення даного оксиду газами (H_2 , CO). Це впливає з дуже низьких значень рівноважних концентрацій H_2O та CO_2 , що встановлюють граничний рівень використання відновлювальної здатності газів – навіть за 1873 К він становить менше 1 %. Це серйозно ускладнює, зокрема, процес твердофазного відновлення оксиду хрому, практично забороняючи його. Для вирішення цієї проблеми в систему Cr-O вводиться вуглець, який термодинамічно дозволяє відновити хром, у тому числі в області температур, що виключають виникнення рідких фаз. Хром, маючи високу спорідненість із вуглецем, утворює розчини і карбіди, спричиняючи високий залишковий вміст вуглецю в кінцевому продукті. Використання відновника алюмінію переводить процес в область високих температур.

Виробництво низьковуглецевого ферохрому проходить за складними технологіями, енергетично й матеріально витратними. Належність хрому до найважливіших легувальних елементів визначає стійкий інтерес до поглибленого вивчення фізико-хімічних закономірностей вилучення його з рудних матеріалів. При цьому особливу увагу привертає твердофазна взаємодія Cr_2O_3 з вуглецем, термодинамічні передумови розвитку якого ускладнені можливістю утворення

кількох карбідів хрому. Що до механізму процесу утворення карбідів, існують численні суперечливі уявлення.

Виконан докладний термодинамічний аналіз можливих шляхів вуглецево-термічного відновлення Cr_2O_3 у температурному діапазоні 1273-1773 К. В основу цього аналізу покладено результати розрахунків, виконаних з урахуванням термохімічних відомостей [3]. Їх графічна ілюстрація їх представлена на рисунку 3.1 як ліній рівноваги реакцій:

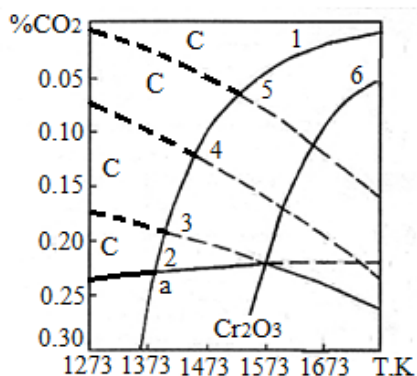
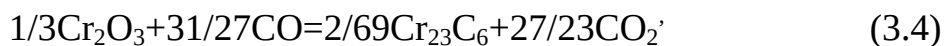
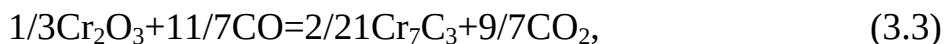
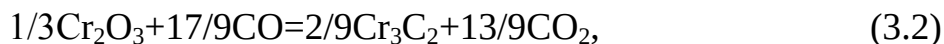
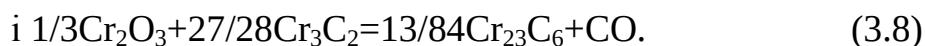
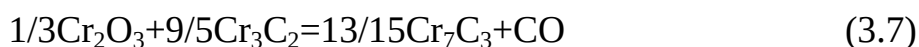


Рисунок 3.1. Діаграма рівноваг у системі Cr-O-C, де лінії рівноваги реакцій: 1 – (3.1); 2 – (3.2); 3 – (3.3); 4 – (3.4); 5 – (3.5); 6 – (3.6)

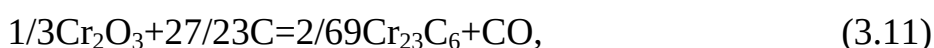


Термодинамічний аналіз системи дозволив встановити, що температура початку вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 з утворенням карбіду Cr_3C_2 при тиску CO-CO_2 $P_c=1$ (0,1 МПа) становить 1383 К [4]. Близький результат раніше було отримано авторами [5] – 1374 К. Область, обмежена лініями 1,2,6 рисунку 3.1, відповідає умовам стабільного існування Cr_3C_2 . Тільки вище ~1570 К (за даними [5] – 1540 К) термодинамічні переваги у присутності Cr_2O_3 переходять до карбіду Cr_7C_3 . Область стійкості останнього обмежена лініями 3 і 6. Таким чином, вище 1570 К карбід Cr_3C_2 набуває відновлювальної здатності відносно до оксиду

хромю з утворенням проміжного карбїду Cr_7C_3 , а вище 1740 К - з утворенням Cr_{23}C_6 . Нехтуючи надзвичайно низькими концентраціями CO_2 , розвиток процесу можна описати реакціями:



Послідовність утворення різних карбїдів хрому під час вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 відповідає розрахунковим величинам зміни вільної енергії Гіббса (ΔG^0) у реакціях:



Температурна залежність ΔG^0 у реакціях (3.9)-(3.12) при стехіометричному співвідношенні С/О в шихті представлена на рисунку 3.2, а при нестачі вільного вуглецю зазнає суттєвих змін (рис. 3.2, б).

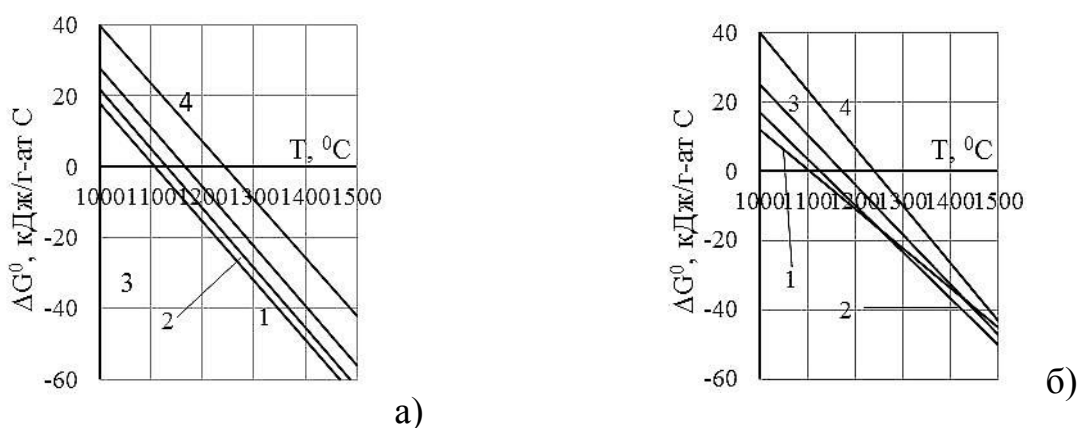
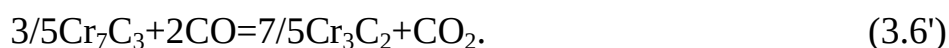


Рисунок 3.2. Температурна залежність ΔG^0 у реакціях відновлення Cr_2O_3 вуглецем при стехіометричній кількості останнього в шихті (а) і при його нестачі (б): 1 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$; 2 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$; 3 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$

Дефіцит вуглецю сприяє залученню карбїдної фази у відновлення Cr_2O_3 . Така залежність зазнає істотних змін при нестачі вільного вуглецю. Вплив температури на термодинамічні можливості реалізації такого процесу ілюструє

рисунок 3.2, б. Представлені на ньому величини ΔG^0 віднесені до 1 г-атома вуглецю в реакціях (3.9)-(3.12).

Існування певних меж термодинамічної стійкості окремих карбідів хрому не виключає принципової можливості утворення нестабільних фаз по ходу відновлення оксиду хрому. При температурі нижче 1570 К можливе утворення, поряд з Cr_3C_2 , метастабільного карбіду Cr_7C_3 (за умови уповільненого перебігу реакції):



Утворення такого карбіду підтверджується результатами рентгеноструктурних досліджень [6], які виявили в ході відновлення Cr_2O_3 при 1473 К утворення малих кількостей Cr_7C_3 . Утворення Cr_7C_3 не може бути пов'язане з реакцією (3.7), але має розглядатися як результат безпосереднього перетворення деякої частини Cr_2O_3 за рахунок вільного вуглецю на карбід Cr_7C_3 .

Реакції (3.1)-(3.5) не тільки є базою для термодинамічного аналізу твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем, але одночасно лежать в основі механізму цього процесу. Такий висновок випливає з аналізу численних літературних відомостей і результатів теоретичних та експериментальних досліджень.

3.2 Теоретичне й експериментальне обґрунтування механізму твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем

На сьогодні існують різні погляди на механізм процесу твердофазного відновлення оксиду хрому. Результати численних публікацій та наших досліджень свідчать на користь дволанкової моделі відновлення оксидів, зокрема заліза, хрому, марганцю тощо. Тому необхідно більш детально проаналізувати запропоновану А.А. Гельдом та О.А. Єсіним із співробітниками, дволанкову схему, що включає відновлення оксиду хрому (III) монооксидом вуглецю, утвореним за реакцію газифікації $\text{C}_{\text{тв.}}$ CO_2 (напр. [7,8]). Ними було відхилено можливість провідної ролі безпосередньої взаємодії твердих реагентів ними було

відхилено. Одночасно автори [7-10] виключили можливість реалізації процесу через попередню термічну дисоціацію Cr_2O_3 враховуючи дуже низьку пружність дисоціації оксиду. Такий висновок підтверджено розрахунками, виконаними у роботах [11,12]. Було визначено рівноважний тиск кисню в реакції при 1573 К. За даними [13], воно склало $3,766 \cdot 10^{-7}$ Па. Максимально можлива швидкість відновлення оксиду, що дорівнює швидкості дисоціації його у вакуумі, знайдена за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$v = P \left[M / (2\pi RT) \right]^{1/2}, \quad (3.13)$$

де P і M – рівноважний тиск та молекулярна маса кисню, відповідно; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – температура. Величина $v_{\max}$ становила $2,35 \cdot 10^{-10}$ кгО/(м²·с). Враховуючи щільність оксиду хрому по кисню ($1,645 \cdot 10^3$ кгО/м³), визначено швидкість просування фронту реакції, що склала $1,43 \cdot 10^{-13}$ м/с. Значить, для проникнення реакційного фронту в глиб оксиду на відстань $l = 10$ мкм потрібно $\sim 7 \cdot 10^7$ с або більше двох років. Шихта складена з частинок діаметром 70 мкм, вказаному значенню l відповідає ступінь відновлення Cr_2O_3 (ω) близько 65%. Насправді такий рівень ω , як свідчать дослідження [11,12], при 1573 К досягається всього за ~ 20 хв.

Розрахункова величина швидкості дисоціації Cr_2O_3 багаторазово зростає з урахуванням складного характеру цього процесу. За даними І.С. Кулікова, над оксидом хрому можуть одночасно бути присутніми в газоподібному стані О, О₂, CrО, CrО₂, CrО₃ і Cr [13]. У результаті зумовлені цим корективи розрахунку показали, що максимально можлива швидкість сукупного перенесення кисню (у вільному стані та у складі оксидів хрому) у газову фазу при 1573 К зростає до $8,95 \cdot 10^{-9}$ кгО/(м² с). Швидкість просування фронту реакції досягає $5,44 \cdot 10^{-12}$ м / с, а для проникнення його на вказану глибину потрібно $1,84 \cdot 10^6$ с або більше 20 діб. Розрахунки показали, що дисоціативний механізм не може відігравати суттєвої ролі в ході вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 .

Попри раніше наведену думку авторів [7], визначальна роль розвитку процесу твердофазного відновлення, за даними [14,15], була відведена

безпосередній взаємодії твердих реагентів, при використанні дисперсних компонентів шихти. Однак така думка не узгоджується з дуже малою контактною поверхнею оксиду і $C_{\text{ТВ}}$, а також низькою швидкістю дифузії іонів у твердих фазах. Більше того, вона суперечить власним експериментальним даним авторів [14], за якими присутність у шихті розпушувальної добавки Al_2O_3 не викликає уповільнення процесу, а пресування порошкових матеріалів не істотно збільшує швидкість відновлення оксиду хрому. Аналогічні результати отримали навіть у присутності великих кількостей Al_2O_3 - 40 % від обсягу шихти [11,12].

3.2.1 Фізико-хімічні особливості впливу $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на вуглецевотермічне відновлення хрому

Більш складний вплив на розвиток процесу має добавка металевого заліза [16,17]. У дослідях із атомним співвідношенням у шихті $\text{C}/\text{O} = 1$ при 1473 і 1573 К, а також у початковому періоді відновлення Cr_2O_3 при 1673 К введення $\text{Fe}_{\text{мет}}$ гальмувало процес (рисунок 3.3, а).

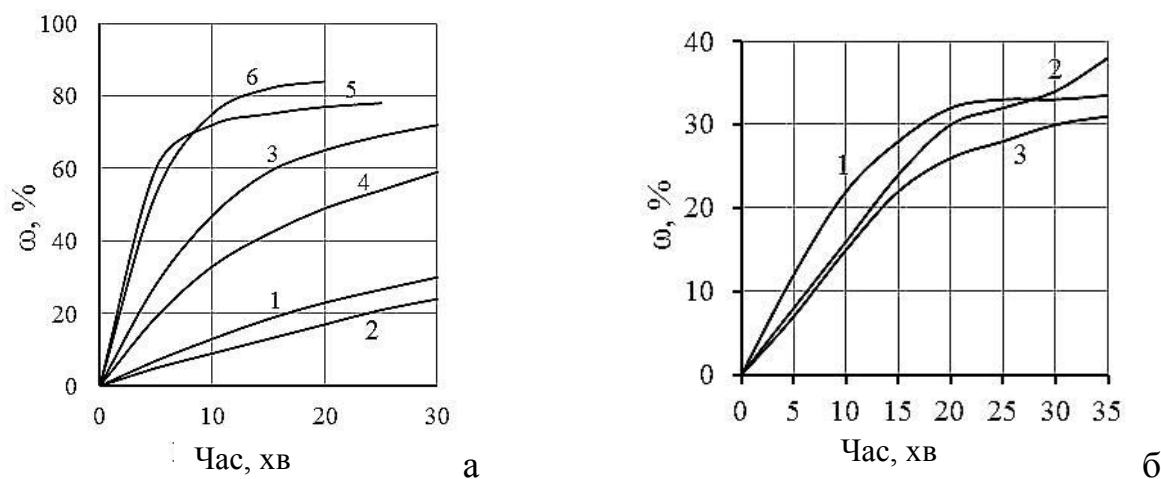


Рисунок 3.3. Вплив добавки металевого заліза на кінетику відновлення Cr_2O_3

графітом (а) – при атомному співвідношенні $\text{C}/\text{O}=1$ $\text{Fe}/\text{Cr}=1$:

1,2 – 1473K; 3,4 – 1573K; 5,6 – 1673K; 1,3,5 – без $\text{Fe}_{\text{мет}}$; 2,4,6 – у присутності

$\text{Fe}_{\text{мет}}$; (б) – при 1573K та атомному співвідношенні $\text{C}/\text{O}=0,5$;

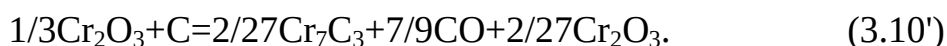
1 – без $\text{Fe}_{\text{мет}}$; 2 – з добавкою $\text{Fe}_{\text{мет}}$ ($\text{Fe}/\text{Cr}=1$); 3 – з добавкою $\text{Fe}_{\text{мет}}$ і Al_2O_3

Пояснити цей ефект простим розпушенням шихти, як це роблять автори

[14,15], не можна, оскільки подібний висновок суперечить результатам дослідів із добавками глинозему. Уповільнення процесу можливе внаслідок витрачання частини СО для науглецювання заліза, що знижує відновлювальний потенціал газу і призводить до появи невеликої кількості металевого розплаву.

Утворення металевих крапель візуально зафіксовано при дослідженні охолодженого продукту відновлення. Розплав блокує частину поверхні твердих реагентів від контакту з газовою фазою СО-СО₂, уповільнюючи відновлення.

Характер впливу Fe_{мет.} кардинально змінюється на стадії глибокого відновлення Cr₂O₃ при 1673 К. Кут нахилу кінетичної кривої на рисунку 3.3а характеризує швидкість процесу і дозволяє встановити, що гальмівний ефект металеві добавки зникає при досягненні ω близько 50%. Наявність Fe_{мет.} форсує подальший розвиток процесу, що в умовах обмеженої кількості С_{тв.} описується реакцією:

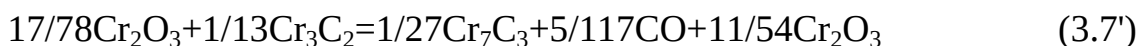


Гранично можливий рівень відновлення оксиду при цьому становить ~78 %, а фактично за 20 хвилин досліду піднімається до 85 %. Пояснити цей результат довідновленням залишкового Cr₂O₃ карбідом Cr₇C₃ не можна, оскільки він термодинамічно стабільний в умовах зазначеної температури.

Через те, що ефект інтенсифікації починає проявлятися лише після витрачання більшої частини С_{тв.} на відновлення оксиду хрому, проведено дослідження [14] зі зниженою вдвічі кількістю вуглецю в шихті. Результати, отримані при температурі 1573 К, що лежать поблизу верхньої межі стабільного існування Cr₃C₂ представлені на рисунку 3.3б. Процес відповідає перебігу реакції:



у ході якої досягається рівень відновлення, що дорівнює 34,6%. При довідновленні оксиду, за рахунок утвореного Cr₃C₂ протікає реакція:



і ω збільшується на 4,3%, досягаючи в сукупності ~39%. На цьому рівні, однак, відновлення, не зупиняється (рис.3.3б).

Позитивний вплив заліза в розвитку взаємодії Cr_2O_3 із вищим карбідом хрому було підтверджено в дослідженнях [17]. Встановлено, що металева добавка не тільки прискорила цю взаємодію при 1573 і 1673К, але також ініціювала відновлення оксиду при 1473 К, яке не протікало без $\text{Fe}_{\text{мет.}}$, що відображено на рисунку 3.4.

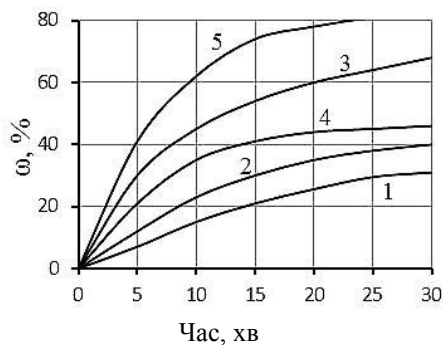


**Рисунок 3.4. Кінетика відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 без добавки (2,4) й у присутності металевих заліза (1,3,5) при атомному співвідношенні $\text{C}/\text{O}=1,8$ і $\text{Fe}/\text{Cr}=1$:
1 – 1473К; 2,3 – 1573К; 4,5 – 1673К**

Механізм інтенсифікувальної дії заліза можна розкрити з урахуванням результатів досліджень [18,19]. Як відомо [20], Cr_3C_2 практично не розчиняє у собі залізо. Тому при утворенні зазначеного карбіду в ході відновлення Cr_2O_3 має місце одностороння дифузія хрому і переважно вуглецю у частинки $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ і крапельки залізовуглецевого розплаву. Карбід збіднюється вуглецем, його структура розпушується. Відбувається фазова перебудова $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$. Тригональний карбід Cr_7C_3 може розчиняти у собі до 60% Fe. Виникають умови для зустрічної дифузії атомів заліза і хрому з утворенням змішаного карбіду типу $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ й розчину Fe-Cr-C. Зазначений процес взаємодифузії розвивається й у разі початкової появи Cr_7C_3 при відновленні оксиду хрому вуглецем. Слід зазначити, що Cr_7C_3 може бути як зазначалося вище, метастабільною фазою в області стійкого існування Cr_3C_2 . Із цим можна пов'язати прискорювальну дію $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ у ході відновлення Cr_2O_3 вуглецем при 1573 К (рис.3.3, б) і карбідом Cr_3C_2 при 1473 К, коли через відсутність добавки процес не отримує розвитку (рис.3.4).

Утворення змішаного карбіду й залізохромистого розчину у процесі відновлення знижує активність продуктів, інтенсифікуючи процес і збільшуючи глибину його розвитку (крива 6 на рис.3.3 а). Не виключено залучення $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ до видалення кисню оксидної фази й утворення змішаного карбіду типу $(\text{Cr},\text{Fe})_{23}\text{C}_6$, проте це малоймовірно.

Запропонований механізм інтенсифікації відновлення Cr_2O_3 металевим залізом узгоджується з результатами дослідів, у яких шихта містила одночасно добавки $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ й Al_2O_3 . Кінетичні криві 2 і 3, представлені на рисунку 3.3б, свідчать про те, що присутність глинозему істотно не відбивається на швидкості перших етапів процесу. Однак у заключному періоді, коли в основному витрачений вільний вуглець і до відновлення включається Cr_3C_2 , картина змінюється. Інертний розріджувач ускладнює дифузійний обмін у твердих фазах, сповільнює відновлення.

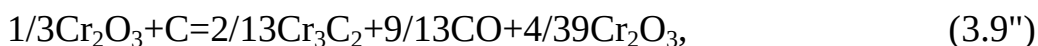
Досліди з добавкою в шихту замість $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ магнетитового концентрату глибокого збагачення [16] показали, що значна інтенсифікація відновлення, а також поглиблення його розвитку забезпечується й у такому варіанті організації процесу. Отже, наявність металевих заліза й оксиду останнього дозволяє, зрештою, форсувати глибоке відновлення хрому, забезпечуючи одночасно значне зниження концентрації вуглецю в металевому продукті.

У дослідженнях [15,21] була експериментально встановлена значна леткість Cr_2O_3 , що сильно зростає в присутності $\text{C}_{\text{тв.}}$. На цій підставі важлива роль у механізмі вуглецевотермічного відновлення оксиду була відведена парам Cr_2O_3 (або $\text{Cr}_2\text{O}_{3-x}$). Однак розрахунки, виконані [11] на базі результатів досліджень [15,21], показали, що для відновлення шару оксиду товщиною лише 10 мкм при 1573 К потрібно від $7,7 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ с (або від 21 до 55 годин). Настільки низька можлива швидкість процесу не дозволяє парам Cr_2O_3 (або $\text{Cr}_2\text{O}_{3-x}$) відвести провідну роль у його механізмі.

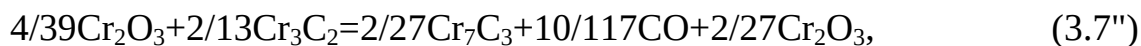
Поряд із парами оксидної фази важливу роль у ході відновлення хрому з його оксиду (III) вуглецем автори деяких робіт [15,22,23] відвели парам карбідів хрому. У роботах [22,23] детально розвинені уявлення про механізм газокарбідного відновлення оксидів, зокрема Cr_2O_3 , твердим вуглецем. Передумовою реалізації процесу є утворення газоподібного металу, який потім вступає в реакцію зі $\text{C}_{\text{тв.}}$:



Надалі перенесення вуглецю до оксиду здійснюється газоподібним карбідом самого відновлюваного металу. Стосовно такого процесу за участю Cr_2O_3 зазначимо, що термодинамічні передумови присутності парів хрому над його оксидом (III) дуже обмежені. Так, згідно з даними [24], рівноважний тиск парів хрому (P_{Cr}) при 1573 К становить всього $9,75 \cdot 10^{-6}$ Па. Зауважимо, що над карбідами хрому, які схильні до диспропорціонування, воно багаторазово зростає. При зазначеній температурі величина P_{Cr} у рівновазі з Cr_3C_2 досягає $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па, а в рівновазі з Cr_7C_3 піднімається до 0,1 Па. Однак важлива можливість переведення вільного вуглецю в карбідну фазу реакції (3.14), яка, зауважимо, знижує реакційну здатність вуглецевого відновника й жодною мірою не може служити підтвердженням наведеного механізму відновлення Cr_2O_3 . Уявлення про провідну роль пари карбіду хрому в ході відновлення оксиду (III) суперечить експериментально встановленим фактам. Як зазначалося, Cr_3C_2 не відновлює Cr_2O_3 при 1473 К, але за тих самих умов успішно розвивається процес з участю вільного вуглецю (рис.3.3, а). При 1673 К й атомному співвідношенні $\text{C/O} = 1$ відновлення описується реакцією:



під час якої досягається ступінь відновлення, що дорівнює 69,2%. Перебіг процесу в зазначених умовах ілюструється кривою 5 рисунка 3.3 а. Характер кривої 5 свідчить про різке гальмування відновлення оксиду поблизу $\omega = 70\%$, коли завершується витрати вільного $\text{C}_{\text{тв.}}$. На заключному етапі до процесу включається Cr_3C_2 , що відображає реакція:



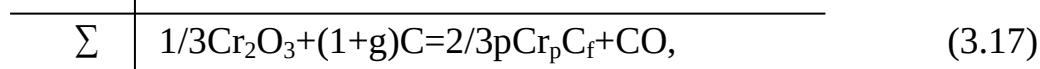
у результаті якої рівень відновлення зростає на 8,6 %.

Сукупність вищевикладеного виключає можливість істотної участі пари карбіда у видаленні кисню оксидної фази в температурному діапазоні.

Твердофазне відновлення Cr_2O_3 , на думку авторів [21,25], проходить через розпад CO з виділенням $\text{C}_{\text{тв.}}$, який відновлює оксид хрому і формує його карбіди. Залишається незрозумілим джерело появи надрівноважного монооксиду вуглецю

реакції (3.1) і відсутні відомості, що дозволяють оцінити можливий внесок запропонованого механізму в швидкісні закономірності процесу.

Механізм твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем, що відповідає дволанковій схемі А.А. Байкова, може бути описаний сукупністю реакцій [26]:



$$g = 2f/3p. \quad (3.18)$$

Основним аргументом проти цього механізму є посилання на дуже високі концентрації CO у газоподібних продуктах процесу – понад 99 % [27]. Розрахунковим шляхом [11,12] перевірено правомірність такого заперечення. В основу розрахунку покладено визначення швидкісних можливостей реакції (3.16), що відіграє провідну роль під час відновлення Cr_2O_3 . Це твердження спирається на низку експериментально встановлених фактів. Зокрема, було показано [16], що швидкість процесу зростає з підвищенням реакційної здатності $\text{C}_\text{тв}$ і збільшенням частки його в шихті. У тому напрямі діє подрібнення вуглецевого відновника. Розрахунок здійснено з використанням рівняння [28]:

$$v = 12 \cdot S \cdot K_0 \cdot e^{E/RT} \cdot P_{\text{CO}_2} / RT, \quad (3.19)$$

де v_Γ – швидкість газифікації вуглецю, г/с; S – площа поверхні вуглецю, см^2 ; K_0 – передекспоненційний множник у вираженні константи швидкості хімічної реакції, см/с; E – енергія активації, кал/моль; P_{CO_2} – парціальний тиск діоксиду вуглецю, атм. Значення K_0 знаходять за допомогою рівняння:

$$\lg K_0 = 2 + 0,1095 \cdot 10^3 \cdot E \quad (3.20)$$

З урахуванням вимог відповідності розмірностей у рівнянні (3.19) універсальна газова постійна $R = 0,0821$ л·атм/град або $82,1$ см^3 ·атм/град, а у рівнянні (4.20) $(R) E = 1,987$ кал/моль·град.

В основу розрахунку нами покладено умови проведення дослідів, результати яких представлені рисунку 3.5.

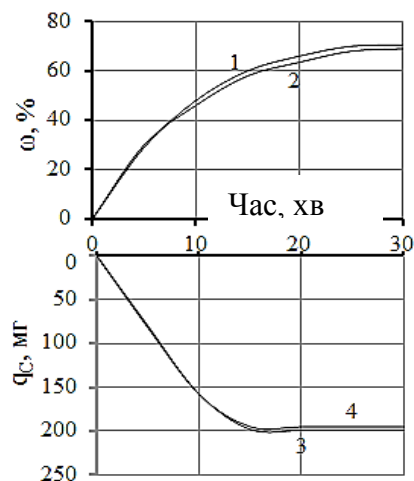


Рисунок 3.5. Кінетика відновлення Cr_2O_3 (1,2) і витрати вуглецю на видалення кисню оксидної фази (3,4) при 1573K і атомному співвідношенні $\text{C/O}=1$;

1, 3 – без добавки Al_2O_3 ;

2, 4 – у присутності Al_2O_3

Загальна площа поверхні частинок $S_{\text{тв.}}$ становила $\sim 245 \text{ см}^2$; енергія активації на базі даних [29] прийнята рівною 190 кДж/моль (тобто 45 ккал/моль). Перевіркою встановлено, що швидкісні можливості міжзеренного газообміну у використовуваній шихті на кілька порядків вище за швидкісні можливості реакції (3.16). Тому в першому з двох варіантів розрахунку величини P_{CO_2} прийнято значення, що відповідає рівновазі щодо швидкої реакції (3.15). Згідно з даними [3], вона при 1573 К становить $226,3 \text{ Па}$ або $2,233 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$. Знайдене значення U_r виявилось рівним $2,404 \cdot 10^{-4} \text{ гС/с}$, тобто $14,4 \text{ мг/хв}$. У другому варіанті розрахунку величина P_{CO_2} прирівняна до відхилення рівноваги реакції (4.16) від рівноваги реакції (4.15), що протікає з утворенням Cr_3C_2 : $226,3 - 40,5 = 185,8 \text{ Па}$ або $1,833 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$. У цьому випадку рівень U_r знижується – до $1,974 \cdot 10^{-4} \text{ гС/с}$ або $11,8 \text{ мг/хв}$. Результати виконаних розрахунків не претендують, звичайно, на точний опис дійсної швидкості газифікації $S_{\text{тв.}}$ під час вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 . Але вони досить близькі до експериментальних даних: середня величина U_r за перші 5 хв розглянутого дослідження досягне $\sim 18 \text{ мгС/хв}$ (рис. 3.5), що свідчить на користь розвитку процесу відповідно до дволанкової схеми А.А. Байкова.

Зазначимо, що не можна виключити каталітичну дію металевого хрому на реакцію (3.16). Така дія може реалізуватися, зокрема, через парогазову фазу.

Рівноважний тиски пари хрому над його карбідами, наведені раніше, досить великі. Каталітичний вплив хрому на ланку газифікації $C_{\text{ТВ}}$ може здійснюватися шляхом зміни структури та електронного стану поверхні останнього. Так, при заміщенні чотиривалентного атома С тривалентним атомом Cr відбувається обрив частини хімічних зв'язків. Зростає концентрація атомів С, що мають неспарені електрони, і підвищується адсорбційна ємність поверхні по відношенню до молекул діоксиду вуглецю. Одночасно послаблюються міжвуглецеві зв'язки, що полегшує руйнування кето-комплексів $C_n(O)_{\text{адс.}}$ з виділенням СО у газову фазу. З іншого боку, при впровадженні атомів хрому в міжшарові простори кристалічних ґрат вуглецю базові площини розсуваються і згинаються. Атоми С зміщуються з рівноважних положень, зв'язки С-С послаблюються. Відбувається колективізація π -електронів, до яких можуть приєднуватися валентні електрони впроваджених атомів металу [30]. Це сприяє акцепторній адсорбції молекул CO_2 і руйнуванню вуглець-кисневих комплексів, що утворилися, з виділенням монооксиду вуглецю.

Незаперечним аргументом на користь переважного розвитку твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем за дволанковим механізмом є ряд експериментально встановлених фактів [12]. Так, одночасне протягом реакцій (3.15) і (3.16) породжує виникнення циклів перетворень, що описуються схемою:



Зростання тривалості перебування молекул реакційноздатних газів в обсязі шихти має сприяти відновленню Cr_2O_3 . Експериментальні дані, представлені на рисунку 3.6, а показують, що збільшення маси твердих реагентів інтенсифікує процес.

Посилення вентиляції шихтової суміші шляхом підвищення швидкості потоку інертного газу, навпаки, гальмувало відновлення (рисунок 3.6, б).

На основі уявлень про дволанкову схему процесу, представлена математична модель вуглецевотермічного відновлення оксидів металів різної хімічної міцності у дисперсних системах [26]. Для твердофазного відновлення оксиду хрому (III) розрахунковий апарат спирається на сукупність реакцій (3.15) і (3.16).

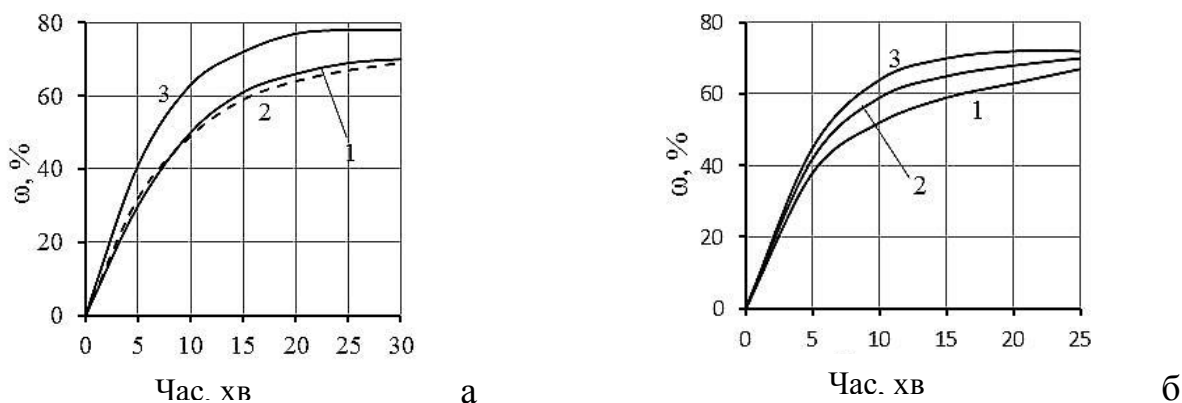


Рисунок 3.6. Вплив на кінетику вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 при 1573K й атомному співвідношенні $\text{C/O}=1$

а – маси зразка: 1 – 1,25г; 2 – 1,25г + Al_2O_3 ; 3 – 2,5г;

б – швидкості газового потоку аргону: 1 – 250 $\text{см}^3/\text{мин}$; 2 – 150; 3 – 50

Якщо провідну роль у кінетиці процесу відіграє ланка газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$, час ($\tau, \text{с}$), необхідний для досягнення заданого ступеня відновлення оксиду, визначається з рівняння:

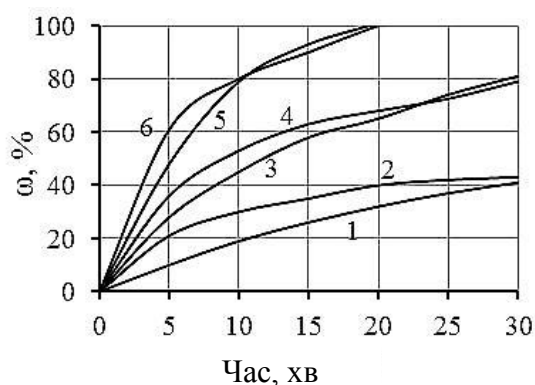
$$\tau = \frac{G_{\text{окс.}} \cdot Y}{P \cdot M_{\text{окс.}}} \cdot \frac{r \cdot \rho_c \{1 - [1 - \omega Z(1 + g)]^{1/3}\}}{K \cdot G_c \cdot Z(1 + g) \cdot (X_{\text{CO}}^{4.16} - X_{\text{CO}}^{4.15})} \cdot \omega', \quad (3.22)$$

де $G_{\text{окс.}}$ та $M_{\text{окс.}}$ – маса оксиду хрому, що міститься в шихті, і його молекулярна маса, відповідно (г); Y – кількість атомів кисню у молекулі Cr_2O_3 ; P – тиск вуглецевмісних газів (у частках одиниці); ρ_c і G_c – щільність ($\text{г}/\text{см}^3$) і маса (г) вуглецю в шихті відповідно; r – радіус сферичних частинок вуглецю (см); Z – атомне співвідношення C/O в шихті; ω' – ступінь відновлення оксиду (у частках одиниці); $X_{\text{CO}}^{4.16}$ і $X_{\text{CO}}^{4.15}$ – рівноважні концентрації (мольні частки) CO у реакціях (3.16) і (3.15) відповідно; K – константа швидкості реакції (3.16) (моль $\text{CO}_2/\text{см}^2 \text{ с}$). Стосовно відновлення Cr_2O_3 значення g було розкрито вище.

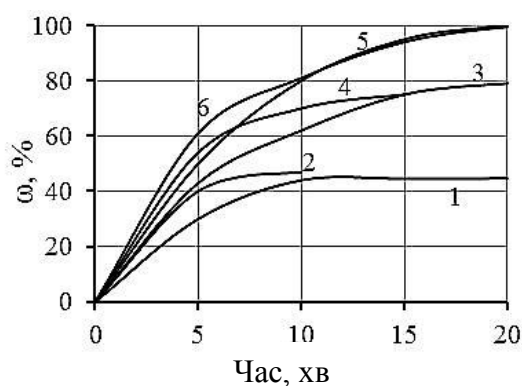
Аналіз результатів розрахунку, виконаного за допомогою рівняння (3.22), зіставлені з експериментальними даними авторів [14] (рис. 3.7, а, б). Дослідження були проведені в потоці CO з варіаціями атомного співвідношення C/O в шихті та температури процесу. На рисунку 3.7, в зіставлено розрахункові кінетичні криві з

результатами досліджень, виконані в потоці аргону. Варіювали температуру відновлення Cr_2O_3 і масу шихти.

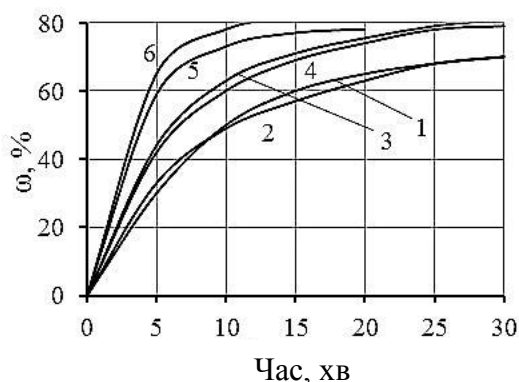
Наведені дані свідчать про задовільний збіг результатів розрахунку й експериментальних досліджень, що є додатковим аргументом на користь визначальної ролі дволанкового механізму твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем. Цей механізм, як показали дослідження [4,16], продовжує діяти і після включення карбідної фази у відновлення оксиду хрому.



а



б



в

Рисунок 3.7. Експериментальні (1,3,5) і розрахункові (2,4,6) кінетичні криві вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 :

а – в атмосфері CO при атомному співвідношенні $\text{C/O}=1,33$ та температурах 1,2 – 1473K; 3,4 – 1573K; 5,6 – 1673K;

б – в атмосфері CO при температурі 1673K й атомних співвідношеннях C/O : 1,2 – 0,67; 3,4 – 1; 5,6 – 1,33;

в – в атмосфері аргону при атомному співвідношенні $\text{C/O}=1$: 1,2,3,4 – 1573K; 5,6 – 1673K; 1,2,5,6 – маса $\text{Cr}_2\text{O}_3=1,25\text{г}$; 3,4 – маса $\text{Cr}_2\text{O}_3=2,5\text{г}$

Вище у цій роботі вже розглянуто дуже обмежену роль карбідних парів у розвитку процесу. Контактна взаємодія твердих реагентів також не може істотно впливати на кінетику відновлення Cr_2O_3 . Про це свідчить майже постійна

швидкість процесу при введенні в шихту розпушувальної добавки Al_2O_3 (рис. 3.8). У той самий час збільшення маси (й обсягу) шихтової суміші форсувало відновлення. Це слід пов'язати зі збільшенням часу участі реакційноздатних газів у циклах перетворень:

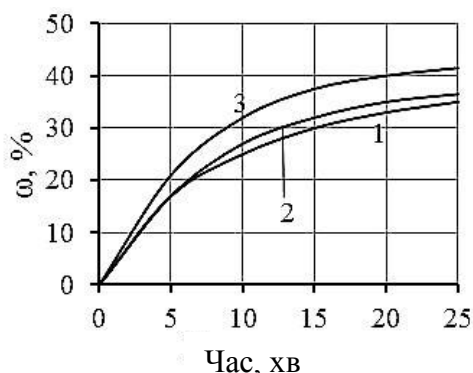
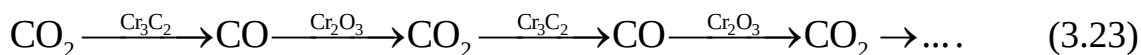


Рисунок 3.8. Вплив маси зразка та добавки Al_2O_3 у шихту на кінетику відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 при 1573K: 1,2 – маса $Cr_2O_3 = 1,25g$; 3 – маса $Cr_2O_3 = 2,5g$; 1,3 – без добавки Al_2O_3 ; 2 – з добавкою Al_2O_3

Сукупність розглянутих вище результатів теоретичних й експериментальних досліджень дозволяє зробити висновок, що навіть у процесах за участі дисперсних шихтових матеріалів пряма контактна взаємодія Cr_2O_3 з $C_{тв}$ може відігравати незначну роль лише в початковому періоді відновлення.

Надалі процес протікає при визначальній ролі газової фази CO-CO₂, що здійснює зв'язок між твердими реагентами. При цьому не можна виключити каталітичну дію хрому (переважно через парову фазу) стосовно ланки газифікації вуглецю його діоксидом. Інтенсифікація процесу на стадії глибокого відновлення Cr_2O_3 у присутності заліза або його оксидів відкриває можливість отримання залізохромістих лігатур з невисоким вмістом вуглецю за помірних температур.

3.3 Термодинамічний аналіз вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3

Чисто вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 із утворенням металевого хрому описується реакцією (3.12). Температура початку відновлення (T_p), нижче за яку процес термодинамічно заборонений, може бути визначена на основі

відомого співвідношення $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$, з якого випливає:

$$T_n = \frac{\Delta H^0}{(\Delta S^0 - R \cdot \ln K_p)} \quad (3.24)$$

Відповідні розрахунки виконано з урахуванням термодинамічних даних [3,4]. Для зазначеної реакції при $P_{CO} = 1$ (або 0,1 МПа) відсутність розчинів, коли $K_p = 1$, $T_n = 1507 \text{ К} = 1234^\circ \text{С}$. Зменшення P_{CO} , звісно, знижує T_n , наприклад, при $P_{CO} = 0,5$ температура відповідає 1458 К (1185 $^\circ \text{С}$).

Відновлення оксиду хрому вуглецем протікає з утворенням газової суміші $CO-CO_2$, хоча рівноважна концентрація CO_2 , як зазначалося, невелика. Тому реакцію (3.12) слід розглядати як сукупність реакцій (3.5) і (3.1).

Відновлення Cr_2O_3 вуглецем стає можливим при температурі, що забезпечує однаковий рівноважний склад газу реакцій (3.5) та (3.1). Він розрахований за допомогою рівнянь ($P_\Sigma = P_{CO} + P_{CO_2}$):

$$\ln K_{3.5} = -\frac{10536}{T} - 0,61242, \quad CO_2 = \frac{100 \cdot K_{3.5}}{(1 + K_{3.5})} \quad (3.25, 3.26)$$

$$\ln K_{3.1} = -\frac{20703,63}{T} + 21,344, \quad CO_2 = 100 - 50 \cdot \frac{K_{3.1}}{P_\Sigma} \cdot \left[\sqrt{1 + 4 \cdot \frac{P_\Sigma}{K_{3.1}}} - 1 \right] \quad (3.27, 3.28)$$

Результати розрахунку рівноважного складу газової фази системи $Cr-O-C$, що виконаний за наведеним вище алгоритмом, представлені на рисунку 3.9.

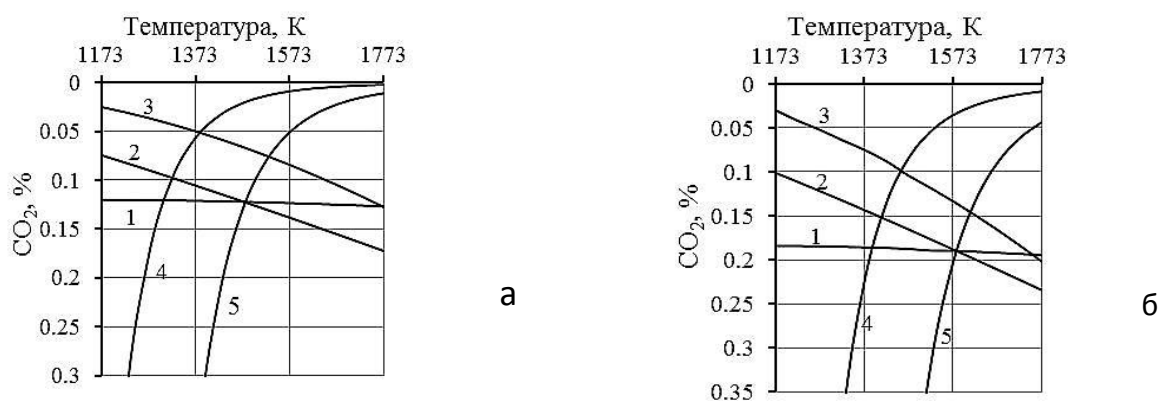


Рисунок 3.9. Рівновага системи $Cr-O-C$ при а) $\alpha=0,25$ і б) $\alpha=1,0$:

1 – $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$; 2 – $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$; 3 – $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$;
4 – $C + CO_2$; 5 – $Cr_3C_2 + CO_2$.

Дані про рівноважний склад газової фази при розчиненні хрому в залізі представлені на рисунку 3.10, де також можливо графічне визначення $T_{\text{п}}$.

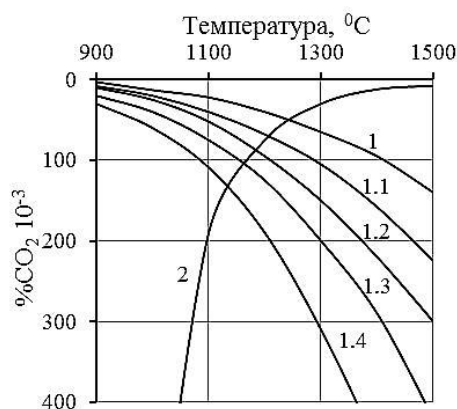


Рисунок 3.10. Температурна залежність рівноваги реакцій:



$$1 - a_{\text{Cr}} = 1; 1.1 - a_{\text{Cr}} = 0,5; 1.2 - a_{\text{Cr}} = 0,3;$$

$$1.3 - a_{\text{Cr}} = 0,2; 1.4 - a_{\text{Cr}} = 0,1$$

Більш точно температура початку відновлення обчислюється аналітично. Для цього слід використовувати вирази констант рівноваги реакцій (3.5) і (3.1):

$$K_{3.5} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \text{ и } K_{3.1} = P_{\text{CO}} \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \text{ или } K_{3.1} = \frac{P_{\text{CO}}}{K_{3.5}}, \text{ також } P_{\text{CO}_2} = P_{\Sigma} - P_{\text{CO}}$$

$$\text{отримаємо } K_{3.5} = \frac{P_{\Sigma} - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}, P_{\text{CO}} = \frac{P_{\Sigma}}{(1 + K_{3.5})} \text{ и } P_{\Sigma} = K_{4.5} \cdot K_{3.1} \cdot (1 + K_{3.5}). \quad (3.29)$$

При утворенні в процесі відновлення розчинів рівняння (3.29) необхідно скоригувати. Величини констант рівноваги розраховуватимуться за іншою формулою. Рівняння 3.25 та 3.27 у загальному вигляді можна подати у формі, що дозволяє на базі рівняння (3.29) отримати вираз для розрахунку температури початку відновлення при заданому P_{Σ} :

$$e^{(a_0 + b_0)} \cdot e^{(a_1 + b_1)/T} \cdot (1 + e^{a_0} \cdot e^{a_1/T}) - P_{\Sigma} = 0. \quad (3.30)$$

Результати розрахунку практично збігаються з наведеними раніше. У таблиці 3.1 представлені результати розрахунку термодинамічно дозволеної температури початку відновлення оксиду хрому при різних значеннях $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$.

Таблиця 3.1. Температура початку вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3

	Температура початку відновлення при α , К					Рівняння
	0,15	0,35	0,55	0,75	1,0	
$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$	1275,6	1324,8	1352,7	1372,6	1391,5	$T_{п.} = 61,121 \ln(P) + 1390$
$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$	1444,9	1502,8	1535,7	1559,1	1581,4	$T_{п.} = 71,91 \ln(P) + 1579,6$
$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$	1783,5	1859,6	1903,4	1934,3	1964,0	$T_{п.} = 95,23 \ln(P) + 1961,5$

Вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 до хрому значно полегшується при розчиненні останнього в іншому металі, зокрема у залізі. Розрахунок складу газової фази у разі виконується за формулою:

$$K_{3.23} = \frac{(\%CO_2) \cdot a_{Cr}^{2/3}}{(\%CO)} \quad \text{і} \quad \%CO = \frac{100 \cdot K_{3.23}}{a_{Cr}^{2/3} + K_{3.23}}. \quad (3.31)$$

Зрушення, що відбуваються, графічно ілюструються на рисунку 3.10. Розрахунки показали, що зменшення активності хрому до 0,5 (при $P_{\Sigma} = 1$) знижує $T_{п.}$ від 1507 до 1474 К; у разі мінімальних концентрацій хрому ($a_{Cr} = 0.1$) величина $T_{п.}$ знижується до 1403 К. Однак одержання металевого хрому ускладнюється великою спорідненістю його із вуглецем. Це призводить до карбідоутворення та розвитку відновлення за реакціями, що наведені в таблиці 3.2:

Таблиця 3.2. Температура початку відновлення Cr_2O_3

Рівняння реакції		$T_{п.}$	
$1/3 Cr_2O_3 + 27/23C = 2/69Cr_{23}C_6 + CO$	(3.11)	1436K	1163 ⁰ C
$1/3 Cr_2O_3 + 9/7C = 23/21Cr_7C_3 + CO$	(3.10)	1393K	1120 ⁰ C
$1/3 Cr_2O_3 + 13/9C = 2/9Cr_3C_2 + CO$	(3.9)	1373K	1100 ⁰ C
$1/3Cr_2O_3 + 1/2Cr_3C_2 = 13/6Cr + CO$	(3.32)	1830K	1557 ⁰ C
$1/3Cr_2O_3 + 1/3Cr_7C_3 = 9/3Cr + CO$	(3.33)	1944K	1671 ⁰ C
$1/3Cr_2O_3 + 1/6Cr_{23}C_6 = 9/2Cr + CO$	(3.34)	1953K	1680 ⁰ C

Зіставлення величин $T_{п.}$ свідчить про великі термодинамічні переваги цих реакцій, особливо (3.9), порівняно з реакцією (3.12). Вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 призводить до утворення вуглецевого продукту, тобто карбідів $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 і Cr_3C_2 , концентрація С становить 5,68; 9,0 і 13,3 %, відповідно.

У плані зменшення вмісту вуглецю в металізованому продукті цікавить

оцінка відновлювальної здатності карбідів по відношенню до Cr_2O_3 . Такий процес зневуглицювання можна подати реакціями, які зведеними в таблиці 3.2. Величини $T_{\text{п}}$ свідчать про невисоку відновлювальну здатність вуглецю карбіду. Слід зазначити, що найбільш можливий варіант процесу, при якому продуктом виявиться не хром, а його карбід, наприклад Cr_7C_3 (3.7). У такому разі температура знижується $T_{\text{п}} = 1556 \text{ K} = 1283^\circ\text{C}$. Температура початку відновлення Cr_2O_3 карбідом сильно залежить від активності хрому, що зменшується при його розчиненні, наприклад у Fe. Що стосується реакції (3.32) зрушення, що відбуваються, ілюструються на рисунку 3.11. Зазначена реакція представлена як сукупність реакцій (3.5) і (3.6).

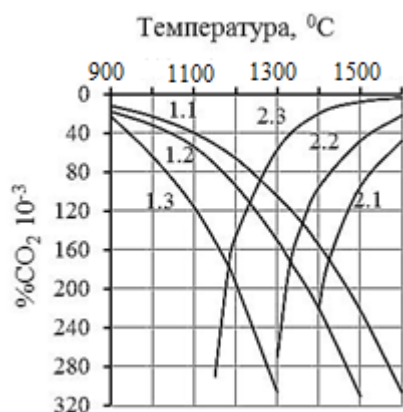


Рисунок 3.11. Температурна залежність рівноваги реакцій



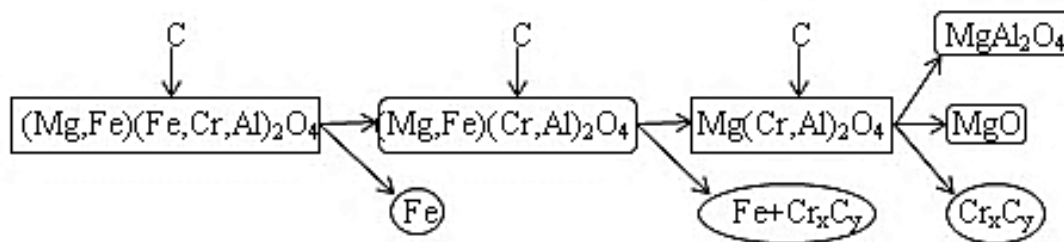
$$1.1 \text{ i } 2.1 -; a_{\text{Cr}} = 1,0$$

$$1.2 \text{ i } 2.2 - a_{\text{Cr}} = 0,5; 1.3 \text{ i } 2.3 - a_{\text{Cr}} = 0,3$$

Графічні дані та розрахунок за рівнянням (3.31) свідчать про те, що зменшення активності хрому, наприклад до 0,3, знижує температуру від 1557 до 1343°C ; за $a_{\text{Cr}} = 0,1$ значення $T_{\text{п}}$ знижувалася до 1460 K. Температура початку реакції (3.34) при активності хрому 0,3 і 0,1 становить ~ 1523 і 1272 K відповідно.

3.4 Термодинамічний аналіз вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

Хімічний та мінералогічний склад хромової руди різноманітний, це визначає складну й багатостадійну технологію її переробки, що супроводжується різними фізико-хімічними перетвореннями. Вуглецевотермічне відновлення хромової руди в області помірних температур можна умовно представити схемою:



В області помірних температур, що виключають появу рідких фаз, термодинамічно неможливе відновлення MgAl_2O_4 і MgO . На всіх етапах процесу реалізується відновлення лише заліза й хрому за різними схемами.

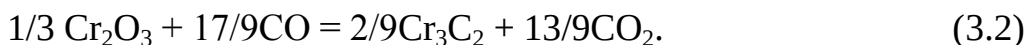
Хроміт заліза – $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, що має структуру шпінелі, це основний мінерал хромової руди, що містить хром. Структура шпінелі є щільною кубічною упаковкою аніонів кисню, в якій $1/8$ всіх тетраедричних і $1/2$ октаедричних позицій зайняті катіонами металів. Елементарний осередок шпінелі – це куб з подвоєним ребром: він складається з 8 катіонів А (в тетраедричних позиціях), 16 катіонів (в октаедричних порожнинах) та 32 аніонів кисню [31]. Формула одиниці шпінелі має вигляд $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{O}_4$. Як правило, M^{2+} розміщуються в А-вузлах, M^{3+} – у В-вузлах грати шпінелі (нормальна шпинель); при частковому або повному розміщенні M^{2+} у В-позиціях, шпинель називають змішаною або зверненою. Параметр зверненості λ – кількість Me^{3+} , які займають тетраедричні позиції. $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, має складну кристалографічну структуру і складну структуру хімічних зв'язків усередині молекули, що впливає на термодинамічні властивості [32]. У літературі немає даних про закономірності зміни кристалографічних характеристик шпінелі під час її відновлення, що також ускладнює термодинамічний аналіз відновлення хроміту заліза.

Фізико-хімічні особливості відновлення хроміту заліза були предметом багатьох досліджень [33-38], проте до цього часу немає єдиного уявлення як про механізм процесу, так і фізико-хімічні закономірності процесу його відновлення. Переважно це стосується твердофазного відновлення, метою якого є отримання губчастих лігатур. Складність термодинамічного аналізу такого процесу полягає у його багатоваріантності [39-41]. В різних умовах реалізації кінцевий продукт відновлення має різний фазовий і хімічний склад.

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень [33,42-47] встановлено, що процес вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза здійснюється за дволанковим механізмом А.А. Байкова. Відновлення за участю газової фази значною мірою залежить також від газопроникності рудних шматків [48]. Для дрібнокристалічних руд, що являють собою зерна хроміту, вкраплені в пухку породу, що вміщає, відновлення протікає по всьому об'єму. Аналогічні результати також були отримані Т.Б Жакібековим і Т.Д Такеновим [49] й іншими авторами, які дотримуються думки про послідовне відновлення заліза та хрому з хроміту $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

Для сумішей, що містять вільні оксиди хрому й заліза, характерна сильна відмінність у термодинаміці відновлення. Вона може бути оцінена рівноважною концентрацією CO_2 (або H_2O) при відновленні газами й температурою початку відновлення ($T_{\text{п.}}$) при вуглецевотермії.

Було показано, що в температурному діапазоні, який виключає появу рідких фаз, відновлення Cr_2O_3 до вищого карбіду Cr_3C_2 має термодинамічні переваги. Ці переваги реалізуються й у кінетичному плані. Стосовно відновлення монооксидом вуглецю процес описується реакцією (3.2):



Її константу рівноваги її можна розрахувати з рівняння, отриманого з урахуванням термодинамічних відомостей [50]:

$$K_{3.2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{13/9}}{P_{\text{CO}}^{17/9}}; \ln K_{3.2} = \frac{780,52}{T} - 9,6267. \quad (3.35)$$

Прийнявши $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \alpha$ та позначивши $P_{\text{CO}_2} = X$, перетворимо вираз (3.35):

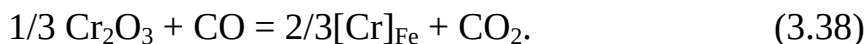
$$X^{13/9} + K_{3.2}^{9/17} \cdot X - K_{3.2}^{9/13} \cdot \alpha = 0. \quad (3.36)$$

Останнє рівняння вирішується шляхом послідовних наближень. Розрахунок, виконаний для умови $\alpha = 1$, показав, що в температурному діапазоні 1173-1573 К рівноважна концентрація CO_2 невелика і змінюється слабо: від 0,2 до ~0,17%.

Згідно з даними [51] температурна залежність $K_{4.2}$ описується рівнянням:

$$\ln K_{3.2} = \frac{301,96}{T} - 9,005. \quad (3.37)$$

Розрахунок, виконаний на його основі, дав результат, що мало відмінний від наведеного вище. Рівноважна концентрація CO_2 у тих самих умовах склала 0,23-0,22 %. Не вносить кардинальних змін до рівноважного складу газової фази розчинення хрому в залізі за реакцією:



Так, при невеликих концентрацій хрому – 9,35 %, що відповідає $a_{\text{Cr}} = 0,1$, рівноважний $\%\text{CO}_2$ залишається нижчим за 1 %.

Інша картина складається при відновленні оксидів заліза. Навіть на останньому ступені процесу



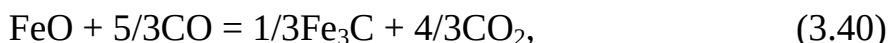
рівноважна концентрація діоксиду вуглецю багаторазово перевищує величину, що відповідає реакціям за участі Cr_2O_3 . Розрахунки виконані із залученням даних [51]. Константа рівноваги реакції (3.39) без утворення розчинів має вигляд:

$$K_{3.39} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\%\text{CO}_2}{\%\text{CO}} = \frac{\%\text{CO}_2}{(100 - \%\text{CO}_2)}. \text{ Звідси випливає, що } \%\text{CO}_2 = \frac{100 \cdot K_{3.39}}{1 + K_{3.39}}$$

Величина $K_{3.39}$ може бути визначена за рівнянням: $\ln K_{3.39} = \frac{2073,5}{T} - 2,511$

Розрахунки за наведеними рівняннями показали, що при переході від 1173 до 1623 К рівноважна концентрація CO_2 знижується від 32,2 до 22,6 % (на рівні 1643 К вюстит розплавляється).

Помітні корективи у розвиток процесу вносить карбідоутворення:



$$\text{для якої } K_{3.40} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{4/3}}{P_{\text{CO}}^{5/3}} = \frac{X^{4/3}}{(P - X)^{5/3}} \ln K_{3.40} = \frac{1960}{T} - 8,959. \quad (3.41)$$

Рівняння для розрахунку $T_{\text{п}}$ має вигляд:

$$X^{4/5} + K_{3.40}^{3/5} \cdot X - K_{3.40}^{3/5} \cdot \alpha = 0. \quad (3.42)$$

Результати виконаних розрахунків показали, що в діапазоні 1173-1623 К рівноважний вміст CO_2 змінюється від 19,1 до ~35%. Розрахункові дані представлені на рисунку. 3.12.

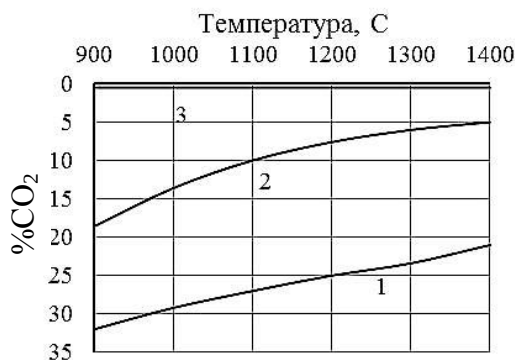


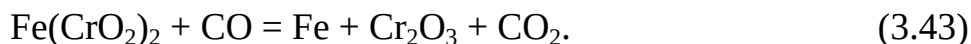
Рисунок 3.12. Температурна залежність рівноважного складу газової фази

реакцій: 1 – $FeO + CO = Fe + CO_2$;

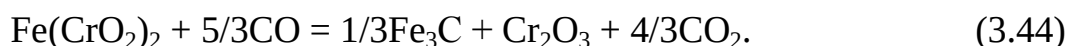
2 – $FeO + 5/3CO = 1/3Fe_3C + 4/3CO_2$;

3 – $1/3Cr_2O_3 + 17/9CO = 2/9Cr_3C_2 + 13/9CO_2$

Слід зазначити, що під час взаємодії FeO з твердим вуглецем реакції непрямого відновлення може не досягати рівноваги. І все ж таки фактичний вміст CO₂ в газовій фазі, як правило, не опускається нижче за кілька відсотків [52]. Це підтверджує термодинамічні передумови послідовного відновлення заліза та хрому із суміші їх вільних оксидів. Проведений нами термодинамічний аналіз вуглецевотермічного й комплексного відновлення хромової руди [53-55] підтверджують цю гіпотезу. При відновленні Fe(CrO₂)₂ вуглецем першим відновлюється залізо за реакцією:



Розрахунок, виконаний на її основі, показав, що рівноважна концентрація CO₂ змінюється від 0,56 % при 1173 К до ~1,5 % при 1623 К. Таким чином, газова фаза більш ніж на порядок збіднюється діоксидом вуглецю порівняно з реакцією (3.39). Цей зсув зберігається й при утворення карбіду заліза:



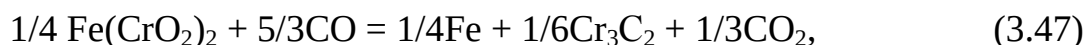
Для зазначених вище температур (%CO₂)_{рів.} становить 0,88 та 0,6%, відповідно.

Повне відновлення хроміту заліза до металів описується реакцією:



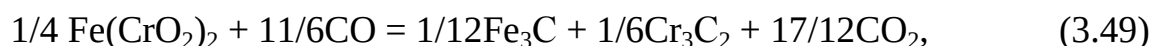
$$\ln K_{3.45} = -\frac{9113}{T} - 0,63191. \quad (3.46)$$

Рівноважна концентрація діоксиду вуглецю за тих же температур знижується до ~0,02 і 0,20%, відповідно. У разі утворення карбіду хрому за реакцією:



$$\ln K_{3.47} = -\frac{849,27}{T} - 7,1339, \quad (3.48)$$

склад газової фази за CO_2 становить ~0,27 % при 1173 К і 0,32 % при 1623 К. Нарешті, при утворенні одночасно карбідів хрому й заліза:



$$\ln K_{3.49} = \frac{716,53}{T} - 8,746. \quad (3.50)$$

Зберігаючи підхід, який ми використовували раніше, отримаємо рівняння для розрахунку рівноважного складу газової фази

$$X^{17/12} + K_{3.49}^{6/11} \cdot X - K_{3.49}^{6/11} \cdot \alpha = 0. \quad (3.51)$$

Отримане рівняння дає такі дані про рівноважну концентрацію CO_2 – 0,32 та 0,28% відповідно при 1173 та 1623 К. Сукупність термодинамічних даних, отриманих для різних реакцій, представлена на рисунку 3.13.

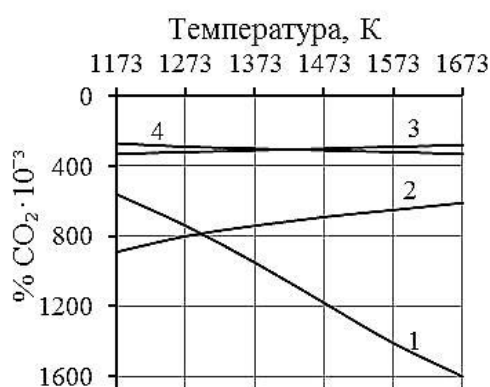
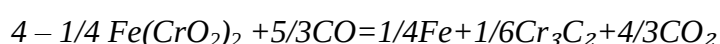
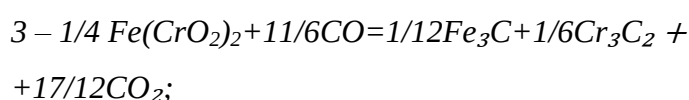
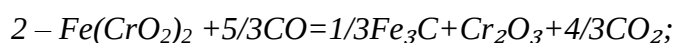
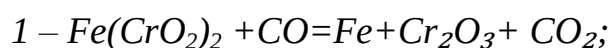


Рисунок 3.13. Рівноважний склад газової фази для реакцій відновлення хрому та заліза:



Отримані дані показують досить близьку відновлюваність хрому та заліза за вказаними реакціями, що створює передумови для паралельного відновлення заліза та хрому зі складної оксидної сполуки. Найімовірніше це може відбуватися на кінцевій стадії відновлення заліза.

Зроблений висновок підтверджується температурами початку взаємодії ($T_{\text{п.}}$) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ з вуглецем. Розрахунок $T_{\text{п.}}$ можна здійснити з достатньою точністю при малих концентраціях CO_2 у газовій фазі на основі співвідношення: $T_{\text{п.}} = \Delta H^0 / (\Delta S^0$

– $R \cdot \ln K$). Водночас для різних значень $\alpha = P_{CO} + P_{CO_2}$ розрахунок може бути виконаний за методикою, наведеною [56].

Без розчинів для реакцій вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза $K = P_{CO}$, де P_{CO} , зі свого боку, практично дорівнює загальному тиску вуглецевмісних газів α . Необхідні величини ΔH^0 і ΔS^0 визначені за даними [57-59]. За умови $\alpha = (P_{CO} + P_{CO_2}) = 1$ для різних реакцій у системі, що відповідають T_p , представлені у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Температура початку відновлення $Fe(CrO_2)_2$ вуглецем при $\alpha = 1$

Рівняння реакції	T_p , К
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 1/2 C = 1/2 Fe + 1/2 Cr_2O_3 + 1/2 CO$	1579,33
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 4/6 C = 1/6 Fe_3C + 1/2 Cr_2O_3 + 1/2 CO$	1575,03
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 8/3 C = 1/2 Fe + 1/3 Cr_3C_2 + 2CO$	1644,91
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 17/6 C = 1/6 Fe_3C + 1/3 Cr_3C_2 + 2CO$	1643,56
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 17/7 C = 1/2 Fe + 1/7 Cr_7C_3 + 2CO$	1660,33
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 109/42 C = 1/6 Fe_3C + 1/7 Cr_7C_3 + 2CO$	1658,76
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 1/2 Fe_3C = 2Fe + 1/2 Cr_2O_3 + 1/2 CO$	1595,02
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 8/3 Fe_3C = 17/2 Fe + 1/3 Cr_3C_2 + 2CO$	1671,45
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 17/7 Fe_3C = 109/14 Fe + 1/7 Cr_7C_3 + 2CO$	1685,34
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 2 Fe_3C = 13/2 Fe + Cr + 2CO$	1774,96
$1/2 Fe(CrO_2)_2 + 34/10 Cr_3C_2 = 1/2 Fe + 16/10 Cr_7C_3 + 2CO$	1820,97

Кожну з наведених вище реакцій можна уявити як сукупність реакцій непрямого відновлення $Fe(CrO_2)_2$ і газифікації $C_{ТВ}$, чи карбіду, вуглекислим газом. Рівноважний склад газової фази для реакції (3.1) розраховуємо за рівнянням:

$$\%CO = 50 \cdot \frac{K_{3.1}}{P} \cdot \left[\sqrt{1 + 4 \cdot \frac{P}{K_{3.1}}} - 1 \right]. \quad (3.52)$$

Результати розрахунку представлені на рисунку 3.14, що дозволяє простежити фазові перетворення при відновленні $Fe(CrO_2)_2$ вуглецем.

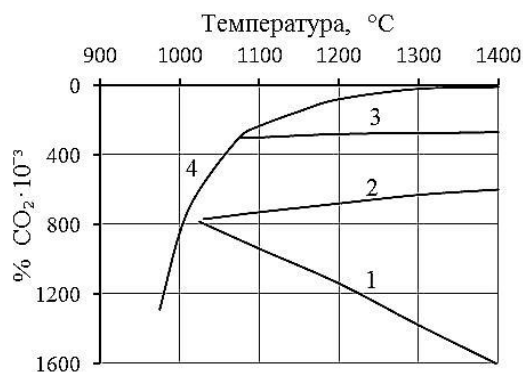


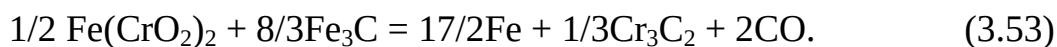
Рисунок 3.14. Области сталого існування різних фаз при вуглецевотермічному відновленні хроміту заліза:

рівновага реакцій: 1 – $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$;

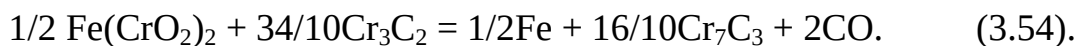
2 – $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 5/3\text{CO} = 1/3\text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4/3\text{CO}_2$;

3 – $1/4 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 11/6\text{CO} = 1/12\text{Fe}_3\text{C} + 1/6\text{Cr}_3\text{C}_2 + 17/12\text{CO}_2$; 4 – $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$

Разом із твердим вуглецем у ролі відновника можуть виступати карбіди. Наприклад, відновлення хроміту заліза карбідом заліза можна виразити реакцією:



Температура початку відновлення при загальному тиску 1атм становить 1398 К (табл.3.3). У разі відновлення оксиду хрому вищим карбідом хрому:



Висока хімічна міцність Cr_3C_2 спричиняє значне зростання $T_{\text{п}}$ – вона піднімається до ~1548 К. Графічні результати розрахунків представлено на рисунку 3.15.

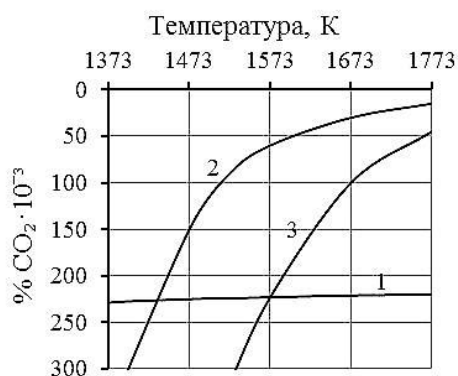


Рисунок 3.15. Области стійкого існування різних фаз при відновленні Cr_2O_3

карбідами заліза і хрому:

1 – $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 17/9\text{CO} = 2/9\text{Cr}_3\text{C}_2 + 13/9\text{CO}_2$;

2 – $\text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2 = 3\text{Fe} + 2\text{CO}$;

3 – $7/5\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO}_2 = 3/5\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$

Але в зазначеній вище схемі не врахована можливість утворення складних карбідів за рахунок ізоморфного заміщення атомів хрому в ґратах карбідів хрому атомами заліза, що, ймовірно, змінить термодинаміку процесу. Слід підкреслити, що залучення карбідів у відновлення оксидних фаз створює можливість зневуглицювання одержуваної залізохромистої лігатури, однак це вимагає високих температур, що може призводити до появи рідких фаз, особливо за наявності в системі заліза.

Відновлення хроміту заліза карбідами можливо залежно від початкових умов процесу за різними схемами. Температура початку відновлення хроміту за вказаними реакціями розрахована за наведеною вище схемою, отримані дані представлені в таблиці 3.3. Отже, $T_{\text{п.}}$ і рівноважний склад газової фази є підтвердженням послідовності відновлення заліза і хрому. Це справедливо при ізотермічному й неізотермічному режимах процесу. Рівноважний склад газової фази і відносно невисокі температури при відновленні оксидів заліза термодинамічно заборонятимуть відновлення хрому. При відновленні хроміту заліза чітка послідовність перетворень втрачається, що зумовлено складністю хімічних зв'язків у молекулі $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Отримані нами термодинамічні дані свідчать про дуже близьку ймовірність отримання на першому етапі як чистого заліза, так і карбиду. На користь карбиду свідчить наявність у шихті вільного вуглецю на момент появи заліза. Разом як відновники $\text{C}_{\text{тв.}}$ і Fe_3C по відношенню до різних оксидів близькі. Виходячи зі сказаного можна припустити, що утворення $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ проходить процес навуглицювання, досягаючи граничного значення, перетворюється на карбід Fe_3C по реакції $3\text{Fe}_{\text{нас.С}} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$, яка термодинамічно дозволена вище $\sim 1063 \text{ K}$. Тож на початковому етапі відновлення в аналізованій системі, крім вихідних компонентів шихти, можуть утворюватися Fe і Fe_3C . Утворений цементит може брати участь у процесі відновлення через реакцію газифікації практично рівноправно з вільним вуглецем (табл.3.3), проте строго термодинамічно в області помірних температур, які виключають появу рідких фаз, більш кращий як відновник є $\text{C}_{\text{тв.}}$. Водночас без комплексного дослідження процесу твердофазного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

неможливо встановити послідовність фазових та хімічних перетворень у системі.

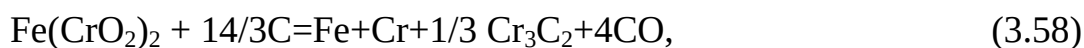
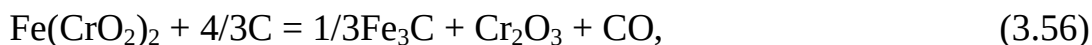
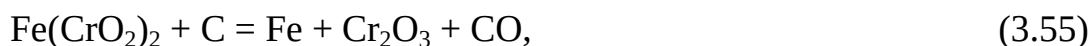
Отримані значення T_n близькі до результатів, отриманих авторами [60]. Однак реальний процес не можна звести до зазначених реакцій, не враховуючи формування й участь у процесі спільних карбідів. При досягненні умов початку відновлення хрому в системі, крім частково відновленого хроміту й вуглецю, присутні $Fe_{нас.C}$ і/або Fe_3C . Надалі процес може розвиватися за трьома гіпотетичними схемами:

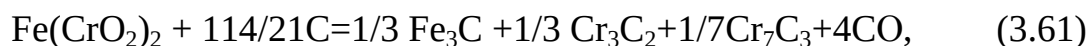
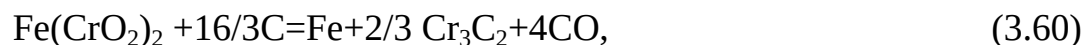
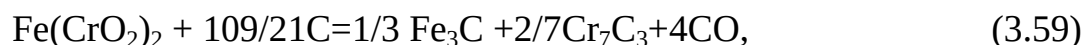
- а) утворюються атоми хрому розчиняються в $Fe_{нас.C}$, у результаті формується спільний металевий розчин;
- б) атоми хрому за механізмом ізоморфного заміщення легують цементит, утворюючи фазу M_3C ;
- в) відновлені атоми хрому, контактуючи з $C_{тв.}$, послідовно утворюють карбіди $Cr_{23}C_6 \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_3C_2$, які можуть розчиняти атоми заліза (на різних стадіях), або взаємодіяти з карбідом заліза за складнішою схемою.

Не виключений варіант паралельної реалізації зазначених схем. Хром має більшу спорідненість із вуглецем, ніж залізо, тобто є найсильнішим карбідоутворювальним елементом, і ймовірно, що на основі карбіду хрому формується карбід $(Cr,Fe)_mC_n$. Однак за наявності в системі карбіду заліза атоми хрому можуть легувати його, утворюючи карбід $(Fe,Cr)_3C$. До цього часу немає єдиної думки про розчинність хрому в цементиті. На думку [61-63], ця величина становить 20 мас. %. Авторами [64] наголошується, що цементит може розчинятися до 18 % (ат.) Cr, що відповідає 21,18 мас. %. Немає однозначної думки про існування карбіду Fe_7C_3 . Не слід виключати можливість відновлення частини заліза паралельно з хромом, тобто накладання процесів. У цьому випадку за наявності в системі $C_{тв.}$ запускається процес формування складного карбіду через утворення $Cr_{23}C_6$ (або іншого карбіду) до $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Враховуючи, що швидкість дифузії вуглецю вище, ніж хрому, $Cr_{23}C_6$ перетворюється на Cr_7C_3 і на вищий карбід за умови достатньої кількості вільного вуглецю в системі. Таким чином, вуглець витрачається на відновлення та на карбідоутворення. Термодинамічно кращий процес карбідоутворення по реакції: $7Cr_{23}C_6 + 27C =$

$23\text{Cr}_7\text{C}_3$ - і далі до вищого карбіду. Дуже складно припустити, як ці перетворення корелюватимуться з формуванням складного карбіду. Імовірність будь-якого варіанта може бути оцінена за наявності термохімічних даних.

Дефіцит вуглецю при відновленні $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ змінює термодинамічну картину процесу. На певній стадії процесу, коли вуглець повністю витрачений, функції твердого відновника переходять до карбіду $(\text{Cr},\text{Fe})_3\text{C}_2$. Аналіз такого роду взаємодій вимагають наявності термохімічних даних про спільні карбіди. Імовірно, газифікація такого карбіду на початковому етапі пов'язана з втратою вуглецю, пов'язаного із залізом, тому що хром має сильнішу спорідненість до вуглецю. Про це опосередковано свідчать $T_{\text{п}}$ і рівноважний склад газової фази для вуглекислотної газифікації Fe_3C і Cr_3C_2 . Втрата карбідом $(\text{Cr},\text{Fe})_3\text{C}_2$ вуглецю й частини заліза призводить до перебудови його ґратки та трансформації в $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Fe}_x)_7\text{C}_3$, який має більше відношення Cr/Fe . Для тригонального карбіду, ймовірно, газифікація також супроводжується втратою заліза й перебудовою його в карбід $(\text{Cr}_{1-y}, \text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$ і подальшим підвищенням Cr/Fe . На завершальній стадії карбід $(\text{Cr}_{1-y}, \text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$ трансформується в розчин $[\text{Cr}-\text{Fe}]$, насичений вуглецем. Не слід виключати можливість формування потрійних карбідів, наприклад, за рахунок атомів Ni , що утворилися в процесі відновлення супутніх компонентів шихти. Тож наведена фізико-хімічна модель трансформації карбіду під час вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза є ланкою газифікації твердого відновника. Друга ланка – відновлення молекули $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ складним карбідом, яке можна умовно уявити схемою: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + (\text{Cr},\text{Fe})_3\text{C}_2 = [\text{Cr}-\text{Fe}]_{\text{нас.С}} + \text{CO} + \text{CO}_2$. Можливий також інший варіант перебігу процесу залежно від умов. Вуглецевотермічне відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, як зазначалося раніше, може здійснюватися за різними схемами залежно від відношення O/C . Деякі можливі варіанти можна подати реакціями:





Залежно від цього, безумовно, змінюватимуться й термодинамічні закономірності, зокрема температура початку відновлення. У таблиці 3.4 наведено результати розрахунку $T_{\text{п.}}$ вуглецевотермічного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

Таблиця 3.4. Температура початку відновлення хроміту заліза вуглецем та карбідами

	Температура при різних значеннях α , K				
	0,15	0,35	0,55	0,75	1,0
$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	1193,61	1241,64	1268,80	1288,14	1306,79
$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	1191,17	1238,07	1264,83	1283,79	1283,79
$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Cr}$	1349,41	1402,6	1432,69	1454,10	1474,56
$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_3\text{C}_2$	1326,86	1370,84	1395,72	1413,26	1429,94
$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow$	1553,99	1617,44	1653,20	1678,76	1698,81
$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow$	1272,56	1326,09	1356,49	1378,18	1395,18

Низькі температури для варіанта відновлення хроміту до $(\text{Fe} + \text{Cr})$, можна пояснити розчиненням хрому в залізі, тобто низькою активністю хрому.

Термодинамічне моделювання деяких можливих варіантів процесу виконано в температурному діапазоні 773-1773 K, результати представлені на рисунку 3.16. На рисунку 3.16, а відсутня лінія Fe_3C , що свідчить про відновлення до Fe, тобто. за реакцією 3.55.

Для наведених варіантів (рівняння 3.55-3.62) організації вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза відношення O/C становить 4 - 0,7, відповідно. Отже, саме відношення O/C, за постійності Cr/Fe і температури переважно визначає фазовий склад продукту.

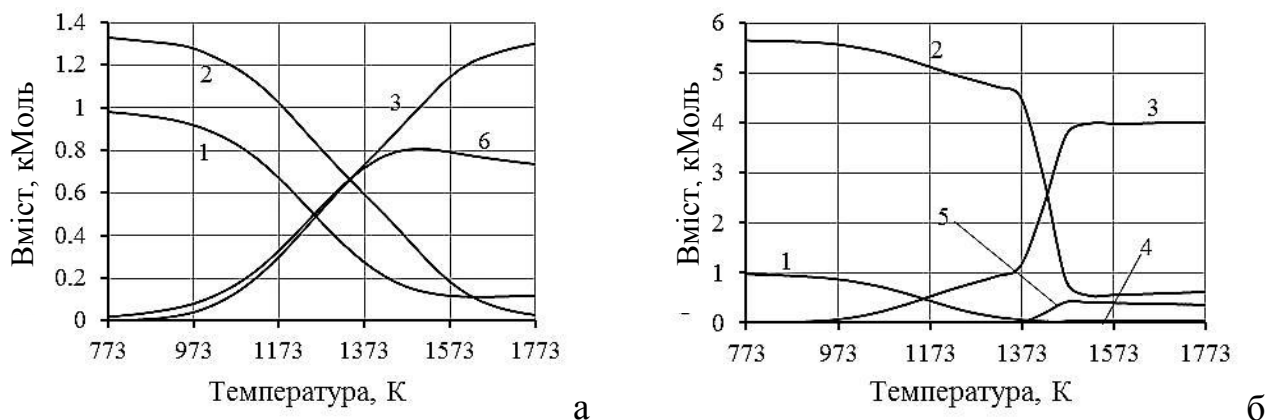


Рисунок 3.16. Термодинамічне моделювання вуглецевотермічного відновлення $Fe(CrO_2)_2$: а – реакція 3.56; б – реакція 3.62;
 1 – $Fe(CrO_2)_2$; 2 – C; 3 – CO; 4 – Fe_3C ; 5 – Cr_3C_2 ; 6 – Cr_2O_3

Температурні залежності зміни енергії Гіббса для наведених реакцій свідчать про практично рівні термодинамічні передумови реакцій (3.55) і (3.56) до ~ 1393 K, тобто до температури початку відновлення хрому. При підвищенні температури можливі реакції (3.57-3.62) також із близькими значеннями ΔG^0 . Так можуть бути визначені термодинамічні умови вуглецевотермічного відновлення $Fe(CrO_2)_2$ з метою отримання лігатури з низьким вмістом вуглецю.

За результатами досліджень комплексного відновлення окалини високохромистої сталі, виконаних П.М.Остриком, М.М.Гасіком [65-67], губчасту Fe-Cr лігатуру з $C < 0,15$ % отримували при $O/C \geq 1,95$ і температурі 1573 K. Введення в шихту NiO для отримання Fe-Cr-Ni лігатури змінює відношення $O/C \sim 2,2-2,3$ при тому ж вмісті вуглецю. Виконані авторами дослідження стосувалися отримання лігатури із вмістом хрому до 20%. Підвищення хрому в лігатурі вимагає зменшення O/C , що призводить до утворення карбідів. Це може бути пов'язане з утворенням $Cr_{мет.}$, поза його можливе розчинення в залізі, а також з високою спорідненістю хрому до вуглецю. Однак дослідження про вплив відношення Cr/Fe у шихті на рівень вуглецю в кінцевому продукті не проводилися. При вуглецевотермічному відновленні залишковий вміст вуглецю в лігатурі за однакових умов буде вищим, ніж при комплексному відновленні.

Внесений у систему вуглець витрачається на видалення кисню та утворення карбідів, а також на формування вуглецевого потенціалу рівноважної газової фази. При відновленні хроміту заліза, за рівнянням 3.55-3.62, підвищення вуглецю призводить до збільшення частки карбідів і зміни морфології карбідної фази. Формальне термодинамічне моделювання показує, що при $O/C \geq 3$ практично весь вуглець витрачається на відновлення заліза і перетворення його на карбід Fe_3C . Подальше збільшення вуглецю в шихті й підвищення температури запускає реакції відновлення хрому і формування складних карбідів. За результатами авторів [50,51], а також нашими розрахунками, відновлення хроміту до металів (розчину $/Fe-Cr/_{нас.C}$) можливе за певного значення температури, O/C і Cr/Fe . Відношення Cr/Fe має практичне значення для суміші ($Cr_2O_3 + Fe_3O_4$), а для хроміту заліза воно завжди постійно, проте можливе її регулювання за рахунок введення в шихту Cr_2O_3 або іншим способом. Для системи, що складається з декількох оксидів, така залежність матиме складніший характер через появу спільних карбідів змінного складу. Введення у вихідну шихту додатково Cr_2O_3 чи Fe_3O_4 , тобто зміна атомарного відношення Cr/Fe змінює термодинамічну картину (рис. 3.17).

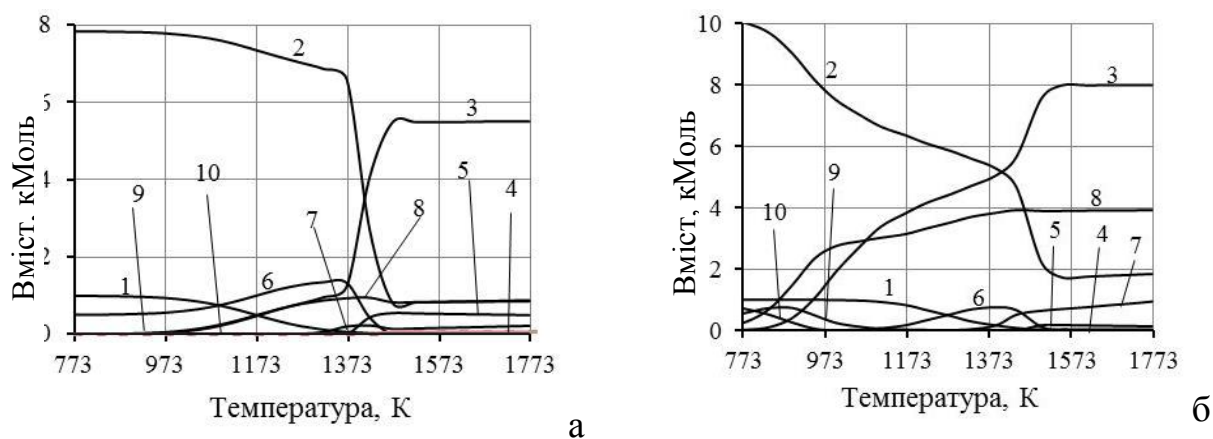
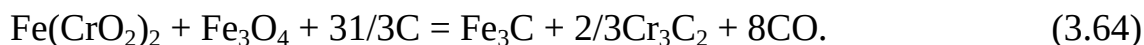


Рисунок 3.17. Термодинамічне моделювання вуглецевотермічного відновлення $Fe(CrO_2)_2$ за реакціями а)-3.63 та б)-3.64:

1 – $Fe(CrO_2)_2$; 2 – C; 3 – CO; 4 – Fe_3C ; 5 – Cr_3C_2 ; 6 – Cr_2O_3 ; 7 – Cr; 8 – Fe;
9 – FeO; 10 – Fe_3O_4

Спільне відновлення можна описати реакціями:



Термодинамічне моделювання деяких можливих варіантів організації процесу дозволяє припустити схему послідовності перетворень в досліджуваній системі. При відношенні $\text{O/C} = 3$ (рис. 3.17, а) співвідношення молей $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ і Cr_2O_3 змінюються обернено пропорційно. Підвищення температури >1573 К призводить до зниження вуглецю, так само як і оксиду хрому, що свідчить про перевагу відновлення хрому з його оксиду перед відновленням хроміту. При зниженні O/C (рисунок 3.17, б) змінюється картина процесу відновлення.

Підвищення температури понад ~ 1393 К супроводжується зростанням частки карбіду Cr_3C_2 , що корелюється з термодинамічною ймовірністю реакцій (3.57-3.62), а також зниженням вуглецю. При цій же температурі помітно зростає частка Fe_3C , проходячи при ~ 1520 К через максимум, хоч і залишається на дуже низькому рівні ($\sim 0,04$ кмоль), що може свідчити про малу ймовірність її утворення. Слід зазначити також, що перехід через максимум Fe_3C за температурою супроводжується початком зниження частки Cr_3C_2 на тлі різкого зниження вуглецю. Подальше підвищення температури не призводить до зміни компонентів, що пов'язано з переходом до іншої схеми процесу. Зниження O/C кардинально не змінює термодинамічної картини процесу, змінюючи лише кількісні показники.

Введення в шихту додаткового Cr_2O_3 (рис. 3.17, а) показує дуже близьку картину процесу відновлення чистого $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (рис. 3.16, б), але при цьому максимальна кількість карбіду хрому Cr_3C_2 досягається при меншій температурі, що, ймовірно, пов'язано з наявністю у системі вільного оксиду хрому Cr_2O_3 . Кількість CO зростає пропорційно утворенню оксиду хрому, причина цього, ймовірно, пов'язана зі зростанням відновлення хроміту заліза. Збільшення кількості карбіду Cr_3C_2 корелюється з витрачанням вуглецю і зростанням CO . Слід також зазначити, що відновлення заліза значною мірою реалізується на початковій стадії, тоді як хром з'являється за більш високих температур. Таким чином, підтверджується гіпотеза про роздільне відновлення заліза і хрому. При

введенні до шихти додаткової кількості Fe_3O_4 вуглецевотермічне відновлення може протікати за реакцією (3.64). Термодинамічне моделювання цього варіанта (рис. 3.17, б) демонструє схожу з реакціями (3.62 і 3.63) загальну картину процесу, але має певні відмінності. Переважно це стосується характеру витрачання вуглецю, відновлення Cr_2O_3 та температурних умов формування карбідної фази, а також більш чіткого поділу відновлення заліза і хрому. Однак наявне певне накладення, пов'язане з наявністю в системі $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

Введення в досліджувану систему Cr-Fe-O-C різних оксидів для одержання лігатур широкого хімічного складу передбачає більш складну схему процесу відновлення й інші термодинамічні закономірності.

3.5 Фазові та структурні перетворення при вуглецевотермічному відновленні хрому у простих і складних системах.

3.5.1 Рентгеноструктурний аналіз вихідної хромової руди

Мінеральний склад хромової руди досліджували рентгеноструктурним методом на дифрактометрі ДРОН-2 у монохроматичному Cu-випромінюванні, результати представлені на рисунку 3.18.

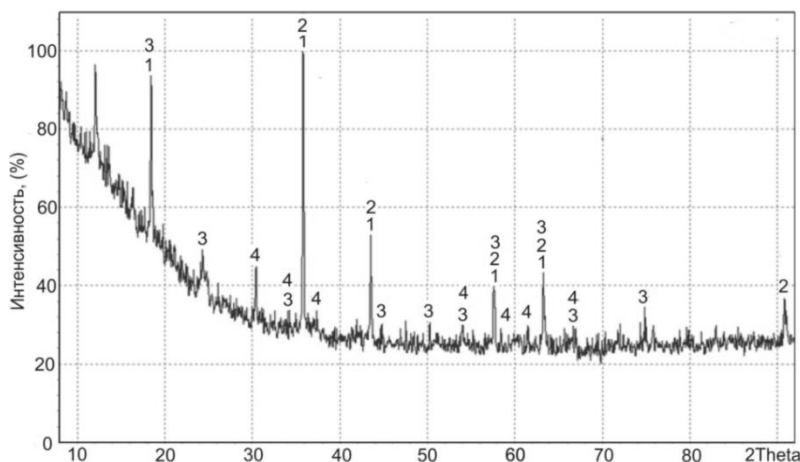


Рисунок 3.18. Рентгенограмма исходной хромовой руды

1 - $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$; 2 - $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$; 3 - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$;
4 - $(\text{Mg}_{1,02}\text{Fe}_{0,08}\text{Ni}_{0,90})\text{SiO}_4$

Міжплощинні відстані при відповідних значеннях інтенсивності відбиття рентгенівських променів від досліджених зразків концентратів визначали методом порівняння отриманих даних з відповідними табличними даними, наведеними в довідниках з рентгеноструктурного аналізу речовин.

Дослідження показали, що вихідна руда утворена малозмінними зернами хромшпінеліду – феррохромпікотиту $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_4$ - і цементована порожньою породою силікатами групи піроксену $(\text{Mg,Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Кристалохімічна структура хромшпінеліду представлена двовалентними катіонами Mg^{2+} і Fe^{2+} , розташованими в тетраедричних позиціях, і тривалентними катіонами Cr^{3+} , Fe^{3+} і Al^{3+} , що займають октаедричні позиції. Зерна феррохромпікотиту пов'язані між собою цементувальною нерудною породою – силікатною фазою. Для рентгеноструктурних і термогравіметричних досліджень використовували тонкомолоту руду розміром 0 - 100 мкм, методика таких аналізів передбачена стандартом [68,69]

3.5.2 *Дослідження мікроструктури металізованого продукту вуглецевотермічного відновлення хромової руди*

З метою більш глибокого вивчення фазових і структурних перетворень, що протікають при вуглеродотермічному й комплексному відновленні хрому проведено рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) зразків руд Саранівського родовища фракції 10 мм. Рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) призначений для якісного і комплексного кількісного аналізу твердих матеріалів [70-72]. В основі методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній решітці. Метод дозволяє визначати атомну структуру речовини, просторову групу елементарного осередку, її розміри та форму, а також визначати групу симетрії кристала [70]. Аналіз проводили за кімнатної температури. Зразки руди, фракції 0,25-0,5мм, піддавалися відновлювальній обробці при температурі 1573К, в атмосфері аргону протягом 40 і 80хв. Склад шихти, а також умови попередньої обробки зразків наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Склад шихти й умови попередньої обробки

№ з/п	Склад шихти	Час обробки, хв	q навішування, г	Δq	ω, %	C/O
1	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C}$	40	4,718	1,069	22,67	1.42
2		80	4,732	1,332	28,14	
3	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C}$	40	4,898	1,495	30,52	1.23
4		80	4,613	1,478	32,03	
5	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C} + \text{H}_2$	40	4,436	1,419	32,0	1.23
6		80	4,627	1,610	34,8	
7	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} + 1\%\text{K}_2\text{CO}_3$	40	3,343	0,885	26,47	1.42
8		80	3,23	1,260	39,0	

З отриманого частково металізованого матеріалу виготовляли шліф, який досліджували на растровому електронному мікроскопі - Ultra55, Zeiss NTS GmbH та енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі OXFORD INCA Energy 200, призначеному для якісного і комплексного кількісного спектрального аналізу твердих матеріалів. Метою дослідження було встановити фазові зміни у зразках у міру зростання ступеня відновлення. З цією метою визначали кількісні зміни хімічного складу фаз хромової руди після відновлення. За результатами вимірювання отримано спектрограми, також обчислено кількісний хімічний склад металевої та оксидної фаз. Знімки зпредставлені на рисунках 3.19 – 3.24.

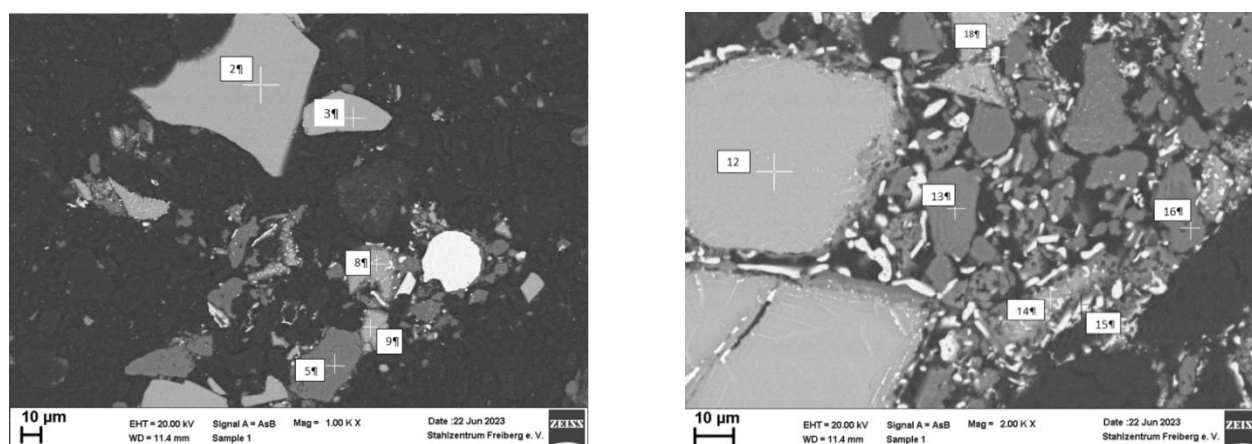


Рисунок 3.19. Точки проведення РСМА продуктів вуглецевотермічного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C}$) при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері Ar протягом 40хв. Зразок 1, знімки 1,2

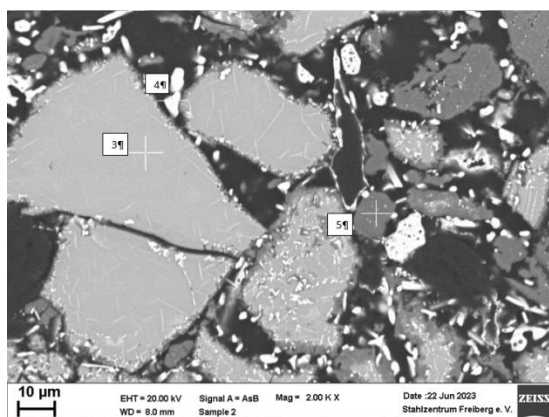


Рисунок 3.20. Точки проведення РСМА продуктів вуглецевотермічного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C}$) при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері аргону протягом 80хв. Зразок 2, знімок 1

Точкові спектральні вимірювання складу шихтових компонентів і фаз, які формуються у процесі відновлення, зведено у таблиці 3.6. Отримані результати дають уявлення про структурні зміни шихтових матеріалів, закономірності формування продуктів відновлення хромової руди. Є чітка послідовність відновлення заліза і хрому. У поверхневому шарі частинок руди сформувалися дрібні корольки металу (спектр 3, рис. 3.19), що є твердим розчином хрому в залізі ($\sim 10\%$ Cr), що містить 3,7% вуглецю. На цьому етапі відновлення можливе утворення карбідної фази (спектр 8, рис. 3.19). Одночасно в системі залишається вільний вуглець (спектр 18, рис. 3.19), що свідчить про невисокий рівень відновлення руди. Збільшення часу ізотермічної витримки шихти супроводжується зростанням частки карбідної фази (спектр 4, рис. 3.20).

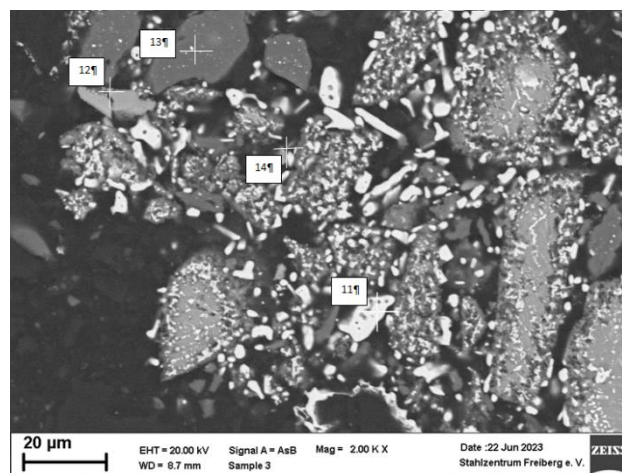
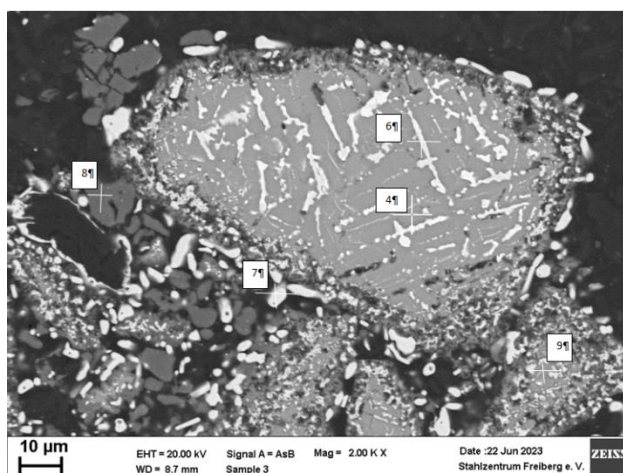


Рисунок 3.21. Точки проведення РСМА продуктів вуглецевотермічного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C}$) при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері аргону протягом 40 хв. Зразок 3, знімки 1 і 2

Зниження вмісту вуглецю у вихідній шихті нижче стехіометричний суттєво змінює фазовий склад системи вже на початковому етапі. Найбільш характерна зміна фазового складу металевої та карбідної фаз. На початковому етапі утворюються корольки Femet. (спектр 4, рис. 3.21), що містять розчинений вуглець. Концентрація останнього (2,1%) є недостатньою для утворення карбіду Fe_3C . Підвищений вміст заліза в корольках на поверхні зразка свідчить про високі швидкості відновлення заліза у початковому періоді. Початок відновлення хрому супроводжується його розчиненням у залізі й підвищенням вуглецю у твердому розчині (спектри 6,7,11 рис. 3.22). Слід зазначити, що вуглець карбіду вбирається у 7.5%, тобто. в умовах дефіциту С у системі утворюється карбід $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$.

Подальша відновна обробка супроводжується відновленням залишкового заліза і хрому (рис.3.22). Карбідна фаза втрачала вуглець, що свідчить про участь карбіду вуглецю в процесі відновлення (спектри 8,9,10 рис. 3.22).

Вуглецевотермічне відновлення хромової руди інтенсифікується при введенні в шихту добавок солей лужних металів. На рисунках 3.23 та 3.24 наведено результати спектрального аналізу відновлення шихти $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} + 1\%\text{K}_2\text{CO}_3)$. Вже протягом першої фази відновлення (40 хв) утворюється твердий розчин хрому в залізі (спектр 7 рис. 3.23).

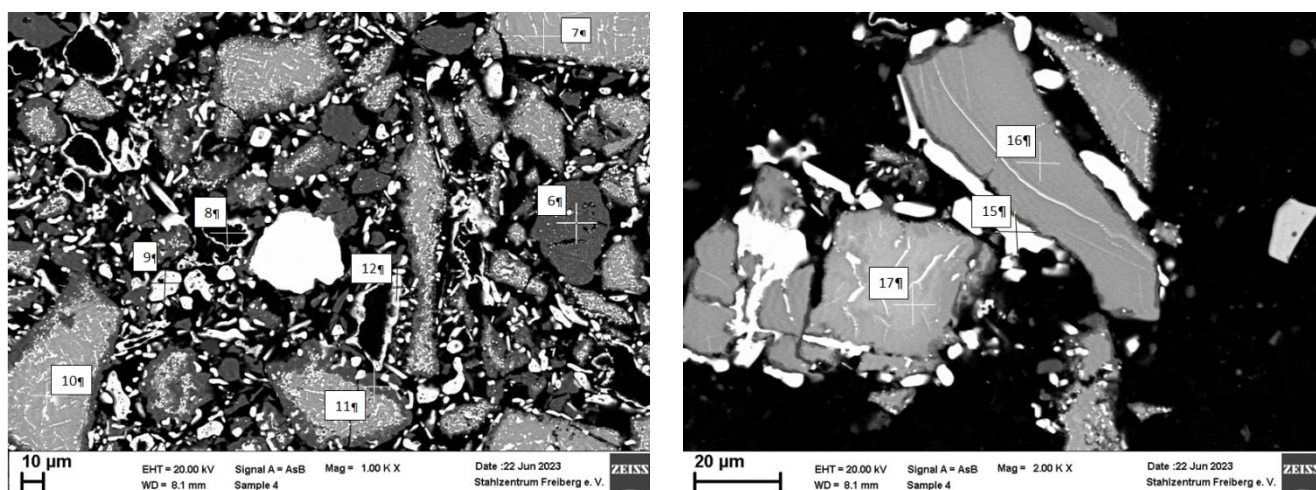


Рисунок 3.22. Точки проведення РСМА продуктів вуглецевотермічного відновлення хромової руди $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C})$ при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері аргону протягом 80 хв. Зразок 4, знімки 1 та 2

Введення в систему каталітичної добавки якісно практично не змінює картину процесу в початковій стадії та частка відновленого заліза більш висока.

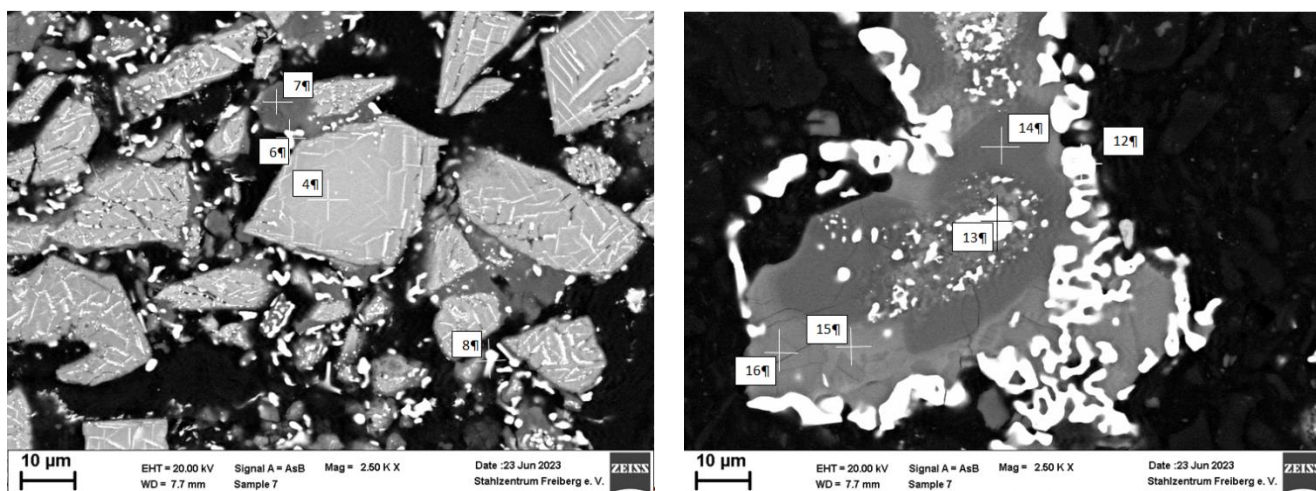


Рисунок 3.23. Точки проведення РСМА продуктів вуглецевотермічного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} + 1\%\text{K}_2\text{CO}_3$) при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері аргону протягом 40 хв. Зразок 7, знімки 1 та 2

Одночасно формуються карбіди з різним вмістом вуглецю (спектри 13,8, 12 рис. 3.23), вміст вуглецю в яких близький до вищого карбіду $(\text{Cr, Fe})_3\text{C}_2$. Залишаються також включення породи, що вміщає (спектри 15,16 рис. 3.23).

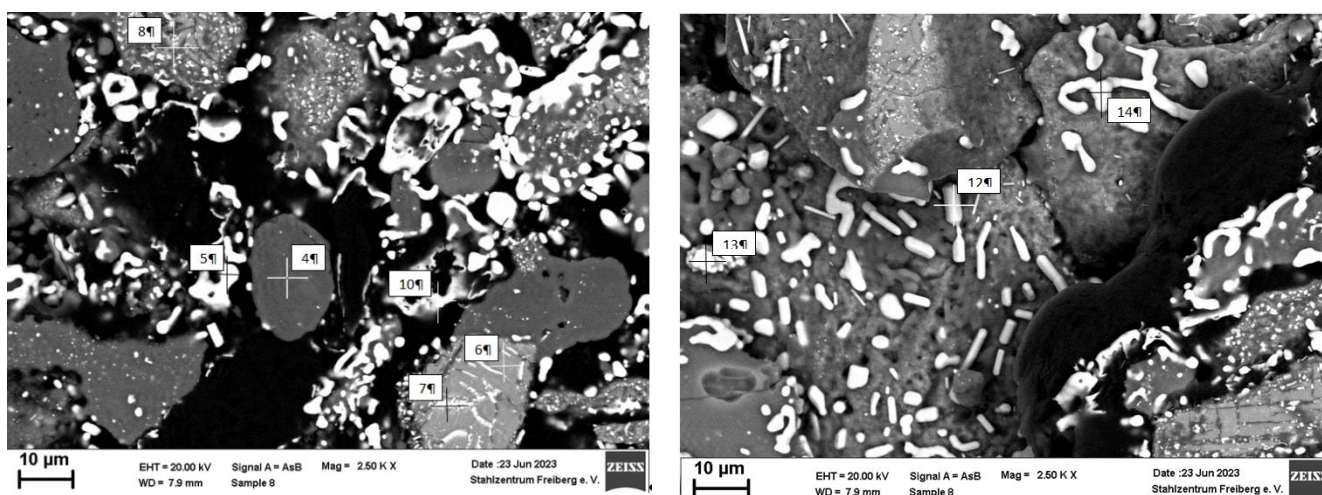


Рисунок 3.24. Точки проведення РСМА продуктів вуглецевотермічного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} + 1\%\text{K}_2\text{CO}_3$) при: $T = 1573\text{K}$ атмосфері аргону протягом 80 хв. Зразок 8, знімки 1 та 2

Продовження таблиці 3.6								
4	3,0	23,61	-/44,37	12,05/-	-	6,45	10,51	рис.3.23
6	23,53	5,68	52,63/-	5,95/-	0,71	-	1,50	
7	-	22,78	14,32/-	4,75/-	21,28	-	35,41	
8	8,91	-	28,64/-	62,45/-				
Зразок 7, знімок 2								
12	11,34	-	69,13/-	19,53/-				рис. 3.23
13	5,71	-	38,06/-	56,24/-				
14								
15	9,16	24,85	-	-	20,98	8,15	8,13	
16	9,75	23,48	-	-	23,29	16,77	6,70	
Зразок 8, знімок 1								
4	-	30,13	-	-	29,26	2,63	32,46	рис. 3.24
5	8,88	-	68,47/-	22,63/-				
6	5,22	23,88	38,41/-	5,34/-	-	10,16	16,98	
7	3,69	9,92	35,02/-	37,29/-	-	6,97	7,11	
8	-	20,80	-/36,77	5,69/-	1,06	6,66	29,04	
10	9,63	-	65,61/-	24,74/-				
Зразок 8, знімок 2								
12	8,10	6,55	61,26/-	19,20/-	1,50	0,75	2,63	рис. 3.24
13	3,72	4,56	24,12/-	57,00/-	5,71	-	4,88	
14	7,50	-	70,29/-	22,21/-				

3.6 Експериментальне визначення теплових ефектів реакцій і фазових переходів при нагріванні вихідної шихти

При нагріванні суміші порошкових матеріалів (хромової руди і графіту) протікають кристалохімічні перетворення не тільки в обсязі зерна ферихромпікотиту, а й у порожній породі цементувальної руди, що виявляється в появі ендотермічних і екзотермічних ефектів. Дослідження проведено для шихтових сумішей: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{C} + 1\%\text{K}_2\text{CO}_3$; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (хр. руда) + 3C ; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (хр. руда) + $4\text{C} + 1\%\text{K}_2\text{CO}_3$ на базі прибору **DSC 404F1 Peqasus**. Використана методика диференціальної сканувальної калориметрії, яка дозволяє кількісно визначати параметри теплових ефектів.

Для порівняння, які інертний матеріалу використовували порошок глинозему кристалічної структури, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, прожарений до температури 1773К. Еталоном для аналізу теплових ефектів реакцій та фазових переходів служила теплота термічної дисоціації CaCO_3 $(\Delta H^0)_{\text{обр.}} = -1206,6$ кДж/моль. Вимірювання температури печі, а також різниці температур досліджуваної шихти й інертного

матеріалу виконували за допомогою термопар ПР30/6, робочі спаї яких занурювали в тиглі з матеріалами. Реєстрація та розрахунок параметрів піків відбувається автоматично. Результати представлені на рисунках 3.25 і 3.26

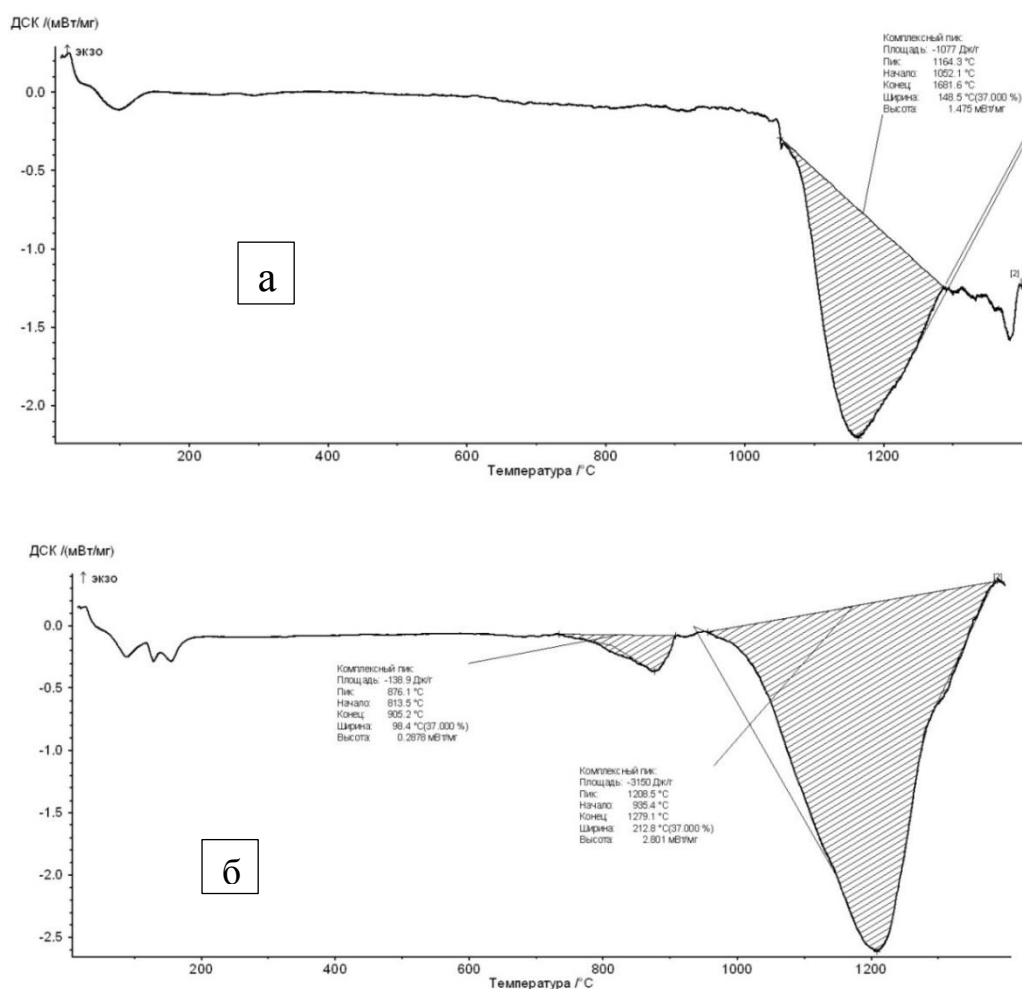
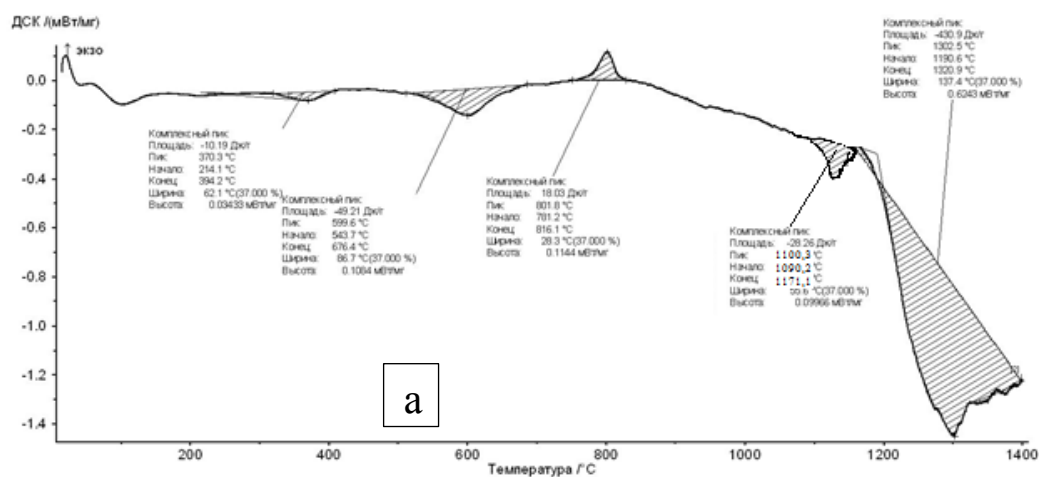


Рисунок 3.25. Термограма вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 графітом:

а - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{C}$; *б* - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 1\%\text{K}_2\text{CO}_3$



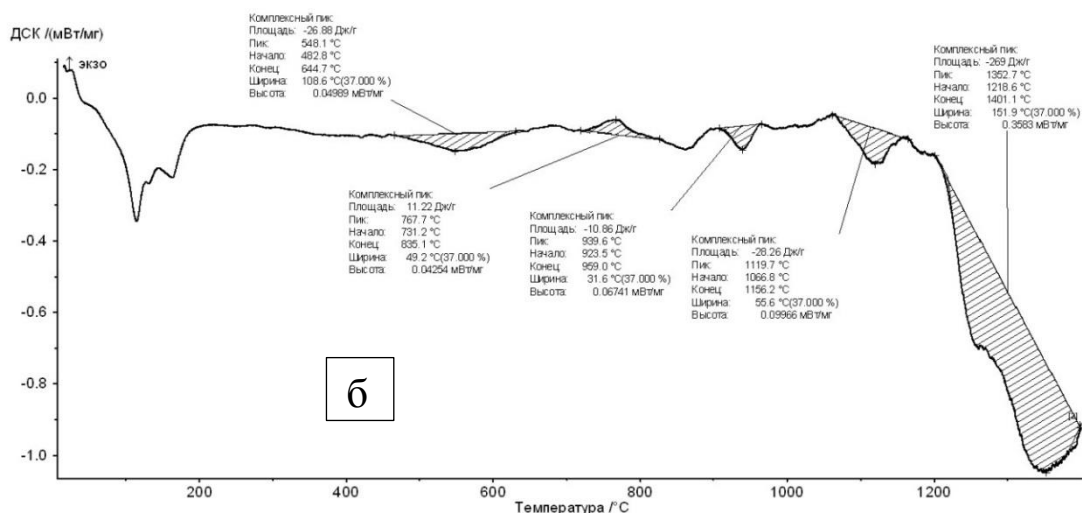


Рисунок 3.26. Термограма вуглецевотермічного відновлення хромової руди графітом: а - $Fe(CrO_2)_2 + 3C$; б - $Fe(CrO_2)_2 + 4C + 1\%K_2CO_3$.

При нагріванні суміші порошків хромової руди (оксиду хрому) і графіту протікають кристалохімічні перетворення в обсязі зерна феррихромпикотита, а й у порожній цементувальній породі руди. Частинки графіту можуть трохи втрачати вологу, інших термохімічних перетворень під час нагрівання не спостерігалось. Видалення гігроскопічної вологи компонентами шихти спостерігалось в діапазоні 323 – 473K та супроводжувалося витратами тепла. Втрата кристалогідратної вологи могло відбуватися при температурах ~473-773K, проте використовувані шихтові матеріали не містять кристалогідратів.

При подальшому підвищенні температури спостерігалися кристалохімічні перетворення у хромовій руді, коли відбувається розкладання серпентину в магнезіосилікатній фазі цементувальної породи. Так, у саранських рудах температура розкладання серпентину варіюється в інтервалі 928 – 958K.

На термограмі для суміші $Cr_2O_3 + 2C$, представлений на рисунку 3.25, а, перший пік при 1325K відповідає початку відновлення хрому вуглецем. У цьому експерименті співвідношення C/O менше за стехіометричне і після відходу із системи вільного вуглецю роль відновника переходить до карбіду Cr_3C_2 . Невеликий ендотермічний пік при температурі ~1523 свідчить про початок карбідотермічного відновлення оксиду хрому.

При введенні в стехіометричну суміш ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) каталітичної добавки K_2CO_3 , рисунок 3.25, б, на термограмі відсутній пік карбідотермічного відновлення, але з'являється в температурному діапазоні 1085 – 1178K ендотермічний пік розкладання карбонату. Слід зазначити, що каталітична добавка знижує температуру початку відновлення хрому з 1325 до $\sim 1273\text{K}$.

Більш складна картина спостерігається при термохімічному аналізі суміші хромової руди з вуглецем, рисунок 3.26, а, б. Процес нагрівання суміші руди із відновником супроводжується кристалохімічними перетвореннями з подальшим відновленням металів руди вуглецем. На початковому етапі відбувається видалення гігроскопічної та кристалогідратної вологи хромової руди та розпад деяких мінералів у діапазоні 673 – 973K. При 1053 – 1123K відзначається екзотермічний пік, пов'язаний із виділенням в окремі кристалічні структури форстериту й енстатиту. Відновлення заліза з FeO вуглецем має місце за температури $\sim 1223\text{K}$. У хромовій руді залізо «пов'язане», температура його відновлення вища. Отримані результати досліджень показали, що відновлення заліза хромової руди починається при $T > 1373\text{K}$, а відновлення хрому і довідновлення заліза при $T > 1473\text{K}$ (рис. 3.26 а). При нестачі вуглецю (для повного відновлення заліза і хрому), у процес відновлення руди вступає спільний карбід $(\text{Fe}, \text{Cr})_n\text{C}_m$. Такий карбід має змінний склад, і визначити температуру початку відновлення за його участю складно.

Введення в стехіометричну шихтову суміш хромової руди і графіту каталітичної добавки спричиняє певні зміни. На термограмі з'являється при температурах 1193 – 1238K ендотермічний пік, пов'язаний з дисоціацією каталітичної добавки $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Початок відновлення заліза відбувається при нижчій температурі, проте відновлення хрому і довідновлення заліза - при вищій температурі. Це пов'язано з тим, що при введенні каталітичної добавки відновлюється більша кількість зв'язаного заліза і в решті шихти що залишилася, міститься велика частка оксиду хрому, температура відновлення якого вища.

3.7 Кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення хрому в простих і складних системах

Кінетика відновлення хрому вивчалася на термогравіметричній установці проточного типу із безперервним автоматичним зважуванням зразка. Відновленню піддавався оксид хрому (III) кваліфікації ЧДА. Металеве залізо для присадки в шихту отримували з Fe_2O_3 тієї ж кваліфікації. Вуглецевими відновниками служили спектрально чистий графіт і піролігнін. Останній був отриманий шляхом піролізу лігніну – відходу гідролізної переробки рослинної сировини. Досліди проводили у потоці аргону, водню високого ступеня чистоти, обо продуктів конверсії метану.

Результати дослідження показали, що вже за 1573 К відновлення Cr_2O_3 в потоці аргону обома видами твердого відновника розвивається з дуже значними швидкостями, сильно інтенсифікується під час переходу до 1573К. Саме за цієї температури проводилася більшість експериментів. Встановлено, що газоподібні продукти відновлення практично повністю склалися із СО. Твердий продукт відновлення Cr_2O_3 був вищий за карбід хрому Cr_3C_2 . Аналогічного висновку дійшли автори роботи [7] на основі хімічного та рентгеноструктурного аналізу карбідної фази.

За результатами досліджень можна зробити висновок, що піролігнін забезпечує більш високі швидкості процесу, ніж графіт. Це має бути пов'язано, перш за все, з підвищеною реакційною здатністю піролігніну у взаємодії з CO_2 (і H_2O), яка близька до реакційної здатності деревного вугілля [73,74]. З наведених даних видно, що вуглець шихти витрачається як на вилучення кисню з Cr_2O_3 , так і на утворення карбіду Cr_3C_2 . Тому за співвідношення компонентів $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ наявний великий дефіцит вуглецю. У дослідях зі збільшенням кількості вуглецю до 4С спостерігався значно менший його дефіцит. При ступені відновлення близько 97 % швидкість процесу наближалася до нуля.

На рисунку 3.27 представлені результати відновлення Cr_2O_3 різними видами вуглецю з варіаціями співвідношення компонентів шихти.

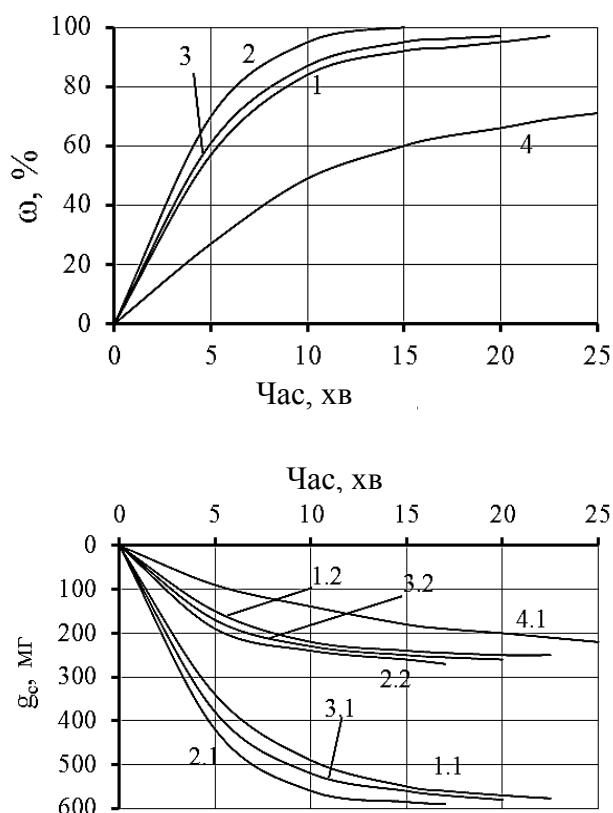


Рисунок 3.27. Вплив виду та кількості $C_{тв.}$ на кінетику відновлення Cr_2O_3 (1,2,3,4), витрати вуглецю на видалення кисню (1,1; 2,1; 3,1) та утворення Cr_3C_2 (1,2; 2,2; 3,2) при 1573K у потоці аргону:

1; 1.1; 1.2 – графіт; Cr_2O_3+4C ;
 2; 2.1; 2.2 – графіт; Cr_2O_3+5C ;
 3; 3.1; 3.2 – піролігнін; Cr_2O_3+4C ;
 4; 4.1 – графіт; Cr_2O_3+3C

Перехід до шихти $Cr_2O_3 + 5C$ значно форсував відновлення; ω досягала 100% протягом 17-18 хв (рис. 3.27). Таке зрушення зумовлене зростанням реакційної поверхні $S_{тв.}$. Швидкість його особливо сильно знижувалася при ступені відновлення оксиду більше 90 %. Розрахунок показує, що повному витрачання вільного вуглецю із утворенням Cr_3C_2 відповідає $\omega = 92,3$ %. Надалі відновлення здійснюється за допомогою цього карбіду з утворенням Cr_7C_3 . Реакційна здатність вуглецю в карбіді менша, ніж у графіті (або піролігніні), що зумовлює низьку швидкість відновлення Cr_2O_3 . Результати представлені рисунку 3.28.

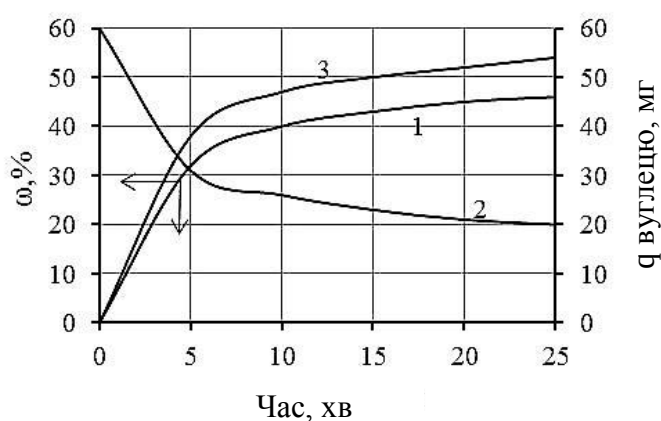


Рисунок 3.28. Кінетика відновлення Cr_2O_3 у присутності $Fe_{мет.}$, при 1573 K у потоці аргону
 1 - карбідом Cr_3C_2 (1),
 2 - спад карбідної фази;
 3 - витрати вуглецю на видалення кисню.

Відновлення Cr_2O_3 до металу в умовах помірних температур можливе лише за рахунок зниження активності хрому шляхом розчинення, наприклад, у залізі. Таку можливість проаналізовано в експериментах за участі металевго заліза [75]. У початковий період відновлення розвивалося з високими швидкостями, проте надалі ($\omega > 35\%$) швидкість процесу падала.

Це має бути пов'язане зі зростанням концентрації та активності хрому, розчиненого в залізі, і блокуванням зерен Cr_2O_3 наростальною металевою фазою. Витрата вуглецю на відновлення оксиду хрому призвела до появи додаткових кількостей $\text{Cr}_{\text{мет.}}$ і зневуглицювання металевго продукту. Тому в металевій фазі, утвореній за час дослідів, залишилося лише $\sim 3\%$ вуглецю. Такий результат свідчить про принципову можливість отримання при помірних температурах залізохромистих лігатур із низьким вмістом вуглецю.

Проведені дослідження показали, що швидкісні характеристики відновлення Cr_2O_3 залежать від частки $C_{\text{тв.}}$ у шихтовій суміші. Тому було розширено діапазон співвідношень C/O в шихті з різними видами твердого вуглецю. Результати досліджень, проведених за 1573 К, представлені на рисунках 3.29 і 3.30.

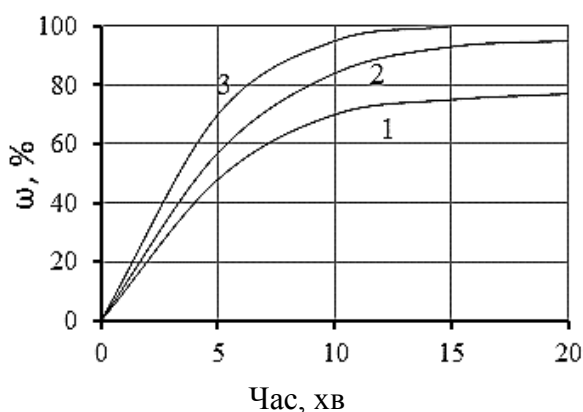


Рисунок 3.29. Вплив кількості графіту на кінетику відновлення Cr_2O_3 при 1573K у потоці аргону:
1,2,3 – 3C, 4C, 5C, відповідно

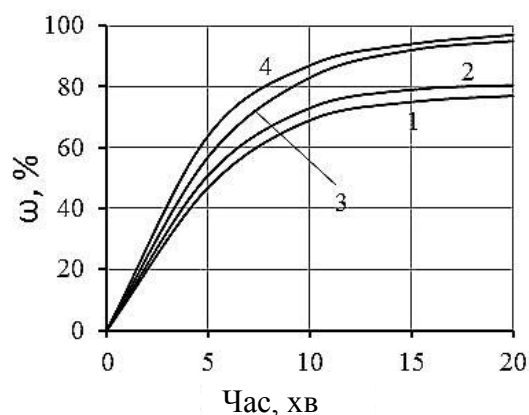


Рисунок 3.30. Вплив виду $C_{\text{тв.}}$ на кінетику відновлення Cr_2O_3 при 1573K у потоці інертного газу:
1,3 – графіт; 2,4 – піролігнін;
1,2 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$; 3,4 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{C}$

Експериментальні дані свідчать, що в зразках складу $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{C}$ повне відновлення оксиду хрому завершилося за ~ 15 хв. Продуктом відновлення виявився карбід Cr_3C_2 ; поряд із ним був невикористаний вільний вуглець.

Встановлені зміни посилювалися при переході до шихти $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$, що пов'язано з великим дефіцитом вуглецю. У цьому випадку повне витрачання $\text{C}_{\text{тв.}}$ із заснуванням Cr_3C_2 відповідає $\omega = 69,2\%$. За участі Cr_3C_2 граничний рівень відновлення може досягти $\sim 77,8\%$. Остання величина близька до спостережуваної у дослідях (рисунок 3.29).

Зазначені вище закономірності зберігалися під час заміни графіту на піролігнін (рисунок 3.30). Висока реакційна здатність останнього зумовила прискорення процесу. Однак ефект інтенсифікації був невеликий, що, ймовірно, пов'язане із розсипчастістю шихтової суміші, що включає піролігнін. Підвищення розсипчастості сприяє посиленій вентиляції внутрішніх обсягів зразка інертним газом. У дослідях із графітом шихтова суміш укладалася щільніше. Варіювання швидкості потоку Ar (50 до $250 \text{ см}^3/\text{хв.}$) слабо позначилися на кінетиці процесу.

Відновлення Cr_2O_3 може протікати не тільки за рахунок вільного вуглецю, але також за участю карбідної фази, внаслідок чого одночасно відбувається зневуглицювання твердого продукту металізації. Для детальнішого вивчення закономірностей такого процесу проведено спеціальні дослідження. Результати їх при 1573 K показані на рисунку 3.31.

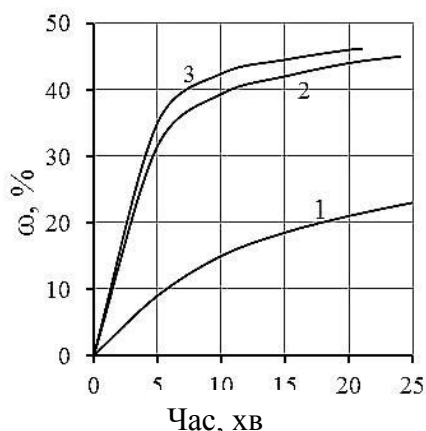


Рисунок 3.31. Кінетика відновлення Cr_2O_3 при 1573K у потоці аргону (1,2) і водню (3):

1 – без добавки;

2,3 – добавки $\text{Fe}_{\text{мет}}$

У цій серії експериментів і подальших дослідях маса зразка була зменшена; співвідношення C/O , що відповідало складу шихти $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$. Розрахунок показав, що граничний рівень відновлення оксиду хрому (до Cr_7C_3) становить $27,5$

%. За 25 хв експерименту ця величина була досягнута (рис. 3.31), що слід пов'язати зі зниженою реакційною здатністю Cr_3C_2 .

Кінетична картина різко змінювалася у присутності добавок металевого заліза. Введене в систему $\text{Fe}_{\text{мет.}}$, впливає на механізм процесу вуглецевотермічного відновлення хрому [76,77]. Металеве залізо не тільки сильно прискорювало процес, але й сприяло глибшому ступеню відновлення Cr_2O_3 , що перевищує 27,5 %. Ця закономірність пов'язана з утворенням твердих розчинів Cr-Fe-C (співвідношення Cr/Fe у вихідних зразках становило 1:1). Ймовірно, у системі проходить утворення змішаних карбідів, вуглець яких залучатиметься до відновлення Cr_2O_3 . Заміна інертного газу воднем, як видно з рисунку 3.31, ще більше прискорювала процес. Шляхи реалізації такого позитивного впливу H_2 проаналізовано у розділі 4.

Швидкість вуглецевотермічного відновлення хрому залежить від температури, що показано на рисунку 3.32.

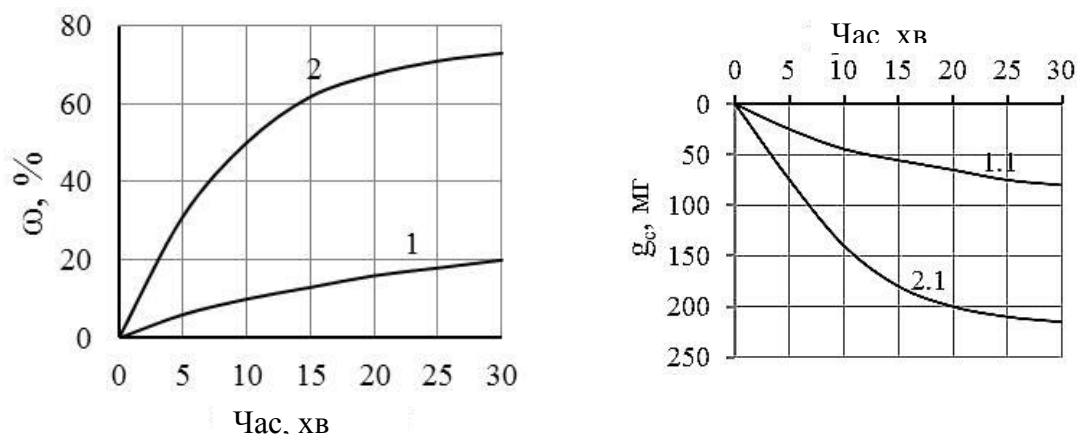


Рисунок 3.32. Вплив температури на кінетику відновлення Cr_2O_3 (1,2) графітом і витрачання $S_{\text{тв.}}$ у шихті складу $\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{C}$ (1.1, 2.1):
 1, 1.1 – 1473K; 2, 2.1 – 1573K

Дослідження показали, що вже за 1473 K відновлення Cr_2O_3 у потоці аргону вуглецем і піролігніном розвивається з дуже значними швидкостями і сильно інтенсифікується при переході до 1573 K. Саме за цієї температури проводилася більшість експериментів. Встановлено, що газоподібні продукти відновлення практично повністю склалися з CO. Твердий продукт відновлення Cr_2O_3 був

вищий за карбід хрому Cr_3C_2 . Аналогічного висновку дійшли автори роботи [75] на основі хімічного й рентгеноструктурного аналізу карбідної фази.

Поряд із Cr_2O_3 вуглецевотермічним відновленням піддавалася хромова руда, що містить близько 51% Cr_2O_3 і ~11% FeO . Склад її свідчить про заміщення в хроміті заліза значної частини FeO оксидом магнію. Співвідношення вуглецю та кисню, пов'язаного із залізом та хромом, у випробуваних зразках відповідало шихтовій суміші $\text{O/C} = 3$. Величина рудних частинок не перевищувала 0,5 мм. Хромова руда вірізнялася високою щільністю, що створює значні внутрішньодифузійні труднощі й гальмує процес. У тому ж напрямку діє наявність $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, більш важковідновного, ніж хромит заліза $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Співвідношення C/O шихті становило 1:1 з урахуванням витрати вуглецю на відновлення заліза і хрому. У разі утворення за рахунок хрому проміжного карбіду Cr_7C_3 максимальний рівень відновлення зразків зможе скласти близько 77 %. Дослідження кінетики вуглецевотермічного відновлення хромової руди було предметом багатьох досліджень [78]. Результати відновлення хромової руди графітом наведені на рисунку 3.33 свідчать про невисоку швидкість процесу.

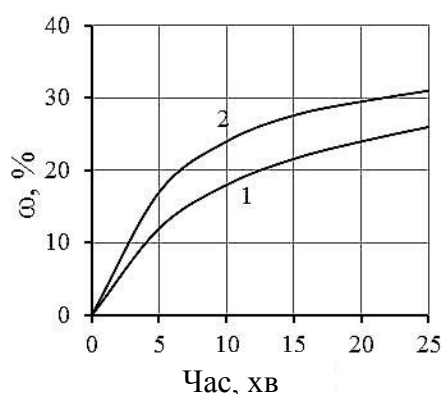


Рисунок 3.33. Кінетика відновлення хромової руди графітом при 1573 K в потоці аргону (1) і водню (2)

Розрахунковий рівень ступеня відновлення FeO і Cr_2O_3 до карбідів Fe_3C і Cr_3C_2 становить ~ 70 %. Проте за 25 хв величина ω лише трохи перевищила 25 %. Такий повільний розвиток процесу зумовлено низкою причин. Серед них насамперед слід відзначити щільність рудних частинок і блокування залізохромистої оксидної фази домішковими складовими. Внутрішньодифузійні ускладнення погіршувалися наявністю манганохроміту, який мав низьку

відновлюваність. На ці фактори звернули увагу автори [79], аналізуючи кінетику вуглецевотермічного відновлення хромової руди.

Відновлення хромової руди чи суміші магнетитового концентрату і Cr_2O_3 , що може бути у промисловому виробництві, протікає з певними особливостями. Це пов'язано насамперед із роздільним характером відновлення заліза та хрому. На завершальному етапі можливо накладання відновлення заліза і хрому. Як зазначалося раніше, кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення хромової руди значно відрізняються від відновлення чистого оксиду хрому. На процес також істотно впливають такі параметри як температура, вид твердого відновника, співвідношення C/O і Fe/Cr. На рисунку 3.34. наведено деякі результати відновлення хромової руди.

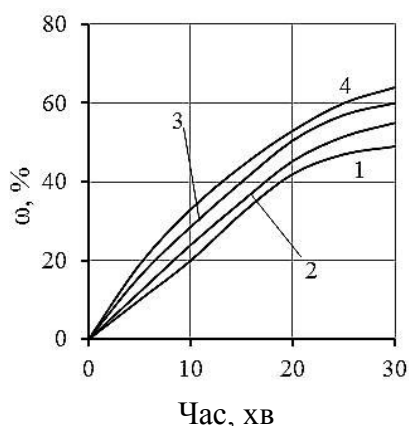


Рисунок 3.34. Вплив температури на кінетику відновлення хромової руди:

1,2 – 1573K; 3,4 – 1673K;

1,3 – C/O = 3; 2,4 – C/O = 4

Істотний вплив на кінетику процесу має температури. У межах зазначених температур позитивний вплив на швидкість відновлення надає відношення C/O. Швидкість процесу залежить від відношення Cr/Fe. Цей чинник визначається складом рудного матеріалу, а також складом шихти, за допомогою якого може регулюватися зазначене відношення. Слід також зазначити, що цій фактор є значущим для характеристики отриманого продукту.

3.7.1 Експериментальні дослідження впливу $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ на кінетику вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3

Можливі шляхи розвитку вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 підтверджені експериментальними дослідженнями кінетики процесу. Вихідними матеріалами були оксид хрому (III) кваліфікації ЧДА і спектральний графіт. В

основній серії реагенти фракції 70 мкм брали у кількості, що забезпечує атомарне відношення $C/O = 1$ (тобто $Cr_2O_3 + 3C$). Гранична міра відновлення оксиду (ω) по реакції (3.9) відповідає $\sim 69\%$. Подальший розвиток процесу по реакції (3.7) забезпечує збільшення ступеня відновлення до $\sim 78\%$. Відновлення оксиду хрому сприяло утворення стабільного Cr_3C_2 . Проте слід зазначити, що рентгеноструктурні дослідження авторів [80-82] виявили появу малих кількостей термодинамічно нестійкого Cr_7C_3 . Присутність останнього не може бути пов'язана з реакцією (3.7) і повинна розглядатися як результат безпосереднього переходу невеликої частини Cr_2O_3 за рахунок вільного вуглецю в проміжний карбід хрому. Підйом температури до 1573 К значно інтенсифікував процес і поглибив його розвиток (рисунок 3.35). Швидкість відновлення сильно знижувалася лише після досягнення 65%; кінцевий рівень відновлення за 0,5 години перевищував 70 %. Такий вид кінетичної кривої і дуже малі відмінності в термодинамічних характеристиках реакцій (3.9) і (3.10) дають підстави вважати, що відновлення Cr_2O_3 спочатку протікає переважно з утворенням Cr_3C_2 і тільки витрачання вільного вуглецю призводить до утворення основної маси Cr_7C_3 у результаті довідновлення з реакції (3.7). Зроблений висновок узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень [80], які показали, що у продуктах відновлення присутній здебільшого Cr_7C_3 , але одночасно виявляється і вищий карбід хрому. Можливість успішного відновлення Cr_2O_3 за рахунок останнього за 1573 К встановлена експериментально (рисунок 3.36). Подальший підйом температури до 1673 К ще більше інтенсифікував процес, швидкість якого різко знижувалась близько $\omega = 70\%$ (рис. 3.35).

Призупинення процесу спостерігалось при $\omega = 80\%$, що в результаті обраного складу шихти практично відповідає гранично можливій величині ω , зазначеній вище. Характер кінетичної кривої дозволяє припустити, що завершальна стадія процесу здійснюється за участі Cr_3C_2 як відновника, який поряд із Cr_7C_3 утворився раніше. На користь цього свідчать дані [80] про присутність вищого карбіду хрому в продуктах відновлення при 1673 К навіть з великим дефіцитом вуглецю в шихтовій суміші складу ($Cr_2O_3 + 2C$).

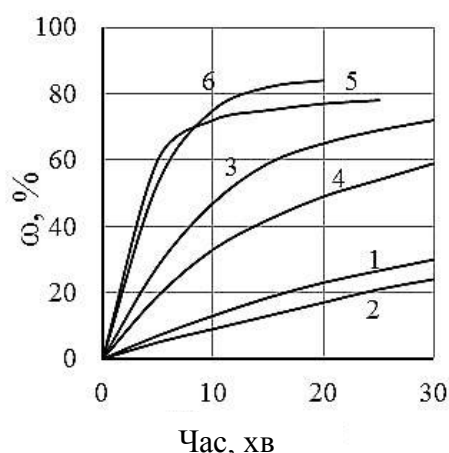


Рисунок 3.35. Кінетика відновлення Cr_2O_3 графітом без добавок (1,3,5) і в присутності металевого заліза (2,4,6) при атомному співвідношенні:

$\text{Fe}/\text{Cr}=1$ у $\text{C}/\text{O}=1$: 1,2 – 1473K;

3,4 – 1573K; 5,6 – 1673K

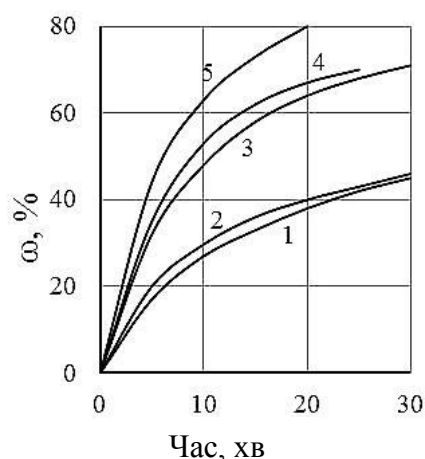


Рисунок 3.36. Кінетика відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 без добавок (2,4) і в присутності металевого заліза (1,3,5) при атомному співвідношенні:

$\text{Fe}/\text{Cr}=1$: 1 – 1473K;

2,3 – 1573K; 4,5 – 1673K

Отже, експериментальні дослідження підтвердили висновки термодинамічного аналізу про можливість появи нестабільних твердих продуктів у ході вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 й участі утвореного Cr_3C_2 у подальшому видаленні оксидної фази.

При розробці фізико-хімічних основ твердофазного одержання залізохромістких легуючих матеріалів вивчено вплив добавок металевого заліза в шихту на кінетику вуглецевотермічного відновлення хромової руди. На основі одержаних результатів запропоновано можливий механізм впливу $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ на кінетику процесу.

Встановлений ефект уповільнення процесу відновлення Cr_2O_3 вуглецем за 1473-1573 K (рис. 3.35) узгоджується з літературними відомостями [82,83]. Був наявний негативний ефект, що мало змінювався при варіюванні маси добавки в межах від 10 до 100% до вихідного вмісту хрому в зразку (рисунок 3.37).

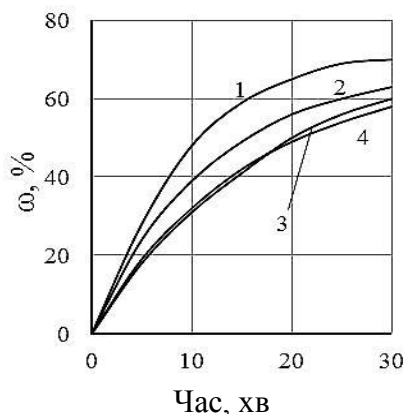


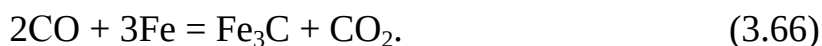
Рисунок 3.37. Вплив металевого Fe на кінетику відновлення Cr_2O_3 графітом при 1573K й атомному співвідношенні $\text{C/O}=1$

1 – без $\text{Fe}_{\text{мет.}}$; 2 – $\text{Fe/Cr}=0,1$;

3 – $\text{Fe/Cr}=0,5$; 4 – $\text{Fe/Cr}=1$

При 1673 K. картина відновлення істотно змінювалася. Як видно з кінетичних кривих, представлених на рисунку 3.37, присутність $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ уповільнювала початкові етапи відновлення і значно прискорювала заключний. При цьому кінцевий рівень відновлення Cr_2O_3 за час експерименту досягав 85 %. Дана величина більша, ніж можливо, для повного перетворення $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ в умовах прийнятого співвідношення C/O в шихті. Ефект гальмування процесу добавками $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ не можна пов'язати з погіршенням контакту оксидної фази зі $\text{C}_{\text{тв.}}$, як це роблять автори [83,84]. Такому висновку суперечить незмінність швидкості відновлення Cr_2O_3 при введенні в шихту навіть більших кількостей інертного розріджувача – Al_2O_3 [11,84].

Пояснення встановленого факту слід шукати з огляду на неоднозначний вплив заліза на кінетику процесу. А саме, з одного боку, $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ може прискорювати відновлення внаслідок каталітичного впливу на реакцію газифікації та розчинення у ньому хрому і його карбіду. З іншого боку, можливе уповільнення процесу через витрати частини CO на науглецювання заліза і утворення його карбіду за реакціями:



Термодинамічні передумови для розвитку цих реакцій ілюструє рисунок 3.38.

Науглецювання $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ не тільки знижує відновлювальний потенціал газової фази, а й призводить до утворення невеликих кількостей металевого розплаву. Про це свідчить наявність затверділих дрібних крапель у продукті відновлення.

Утворений розплав блокує частину поверхні твердих реагентів від контакту з газовою фазою CO-CO₂, уповільнюючи процес в цілому.

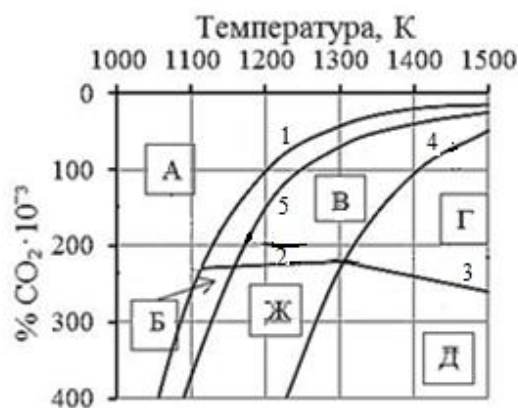
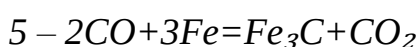
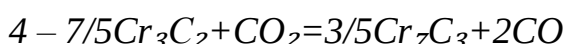


Рисунок 3.38. Діаграма рівноваги

у системі Cr-Fe-O-C:



А – С; Б – Cr₂O₃, Fe₃O₄; В – Cr₃C₂, [C]_{Fe}; Г – Cr₇C₃, [C]_{Fe}; Д и Ж – Cr₂O₃, [C]_{Fe}.

З урахуванням викладеного та експериментальних даних, представлених на рисунку 3.35, можна зробити висновок, що при 1473-1573 К і в початковому періоді відновлення при 1673 К переважає негативна дія добавок Fe_{мет.}. В умовах доволі глибокого розвитку процесу в відновлення включається Cr₃C₂, ситуація кардинально змінюється: наявність заліза значно форсує видалення кисню оксидної фази. Подібний зсув явний і при 1573 К у дослідях із шихтою складу (Cr₂O₃ + 1,5 С). Як видно з кінетичних кривих на рисунку 3.39, без заліза процес різко гальмувався після досягнення ω ≈ 33 %, що означає завершення реакції (3.9).

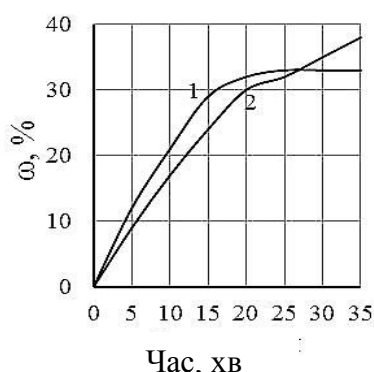


Рисунок 3.39. Кінетика відновлення Cr₂O₃ графітом при 1573 К, й атомному співвідношенні Fe/Cr=1 и C/O=0,5:

1 – без Fe_{мет.}; 2 – з добавкою Fe_{мет.}.

У присутності $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ початковий період відновлення, описаний зазначеною реакцією, протікає повільно. Але в кінцевому періоді ($\omega > 30\%$), коли в процес включається реакція (3.7), відновлення значно прискорюється.

3.7.2 Дослідження хіміко-каталітичної інтенсифікації процесу вуглецевотермічного відновлення хрому

Гетерогенний характер обох ланок вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому Cr_2O_3 визначає суттєву роль адсорбційно-десорбційних процесів у їх розвитку. При цьому особливо важливе значення має хімічна адсорбція, яка супроводжується різними електронними взаємодіями твердої речовини з молекулами газу, що пов'язано з першою фазою хімічного реагування – встановлення хімічного зв'язку. Адсорбційними центрами служать вільні електрони й електронні дірки чи електричні заряди, локалізовані на поверхні кристала [85,86]. Концентрація таких центрів визначає адсорбційну ємність поверхні кристала відносно різних газів, полегшуючи або ускладнюючи адсорбційно-десорбційні процеси.

Кінетичний аналіз гетерогенних реакцій типу «тверде тіло-газ» здійснюється зазвичай у припущенні, що адсорбція та десорбція протікають надзвичайно швидко, будучи рівноважними процесами. Тому кількість адсорбованих молекул можна визначити за рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра, $\Theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_\infty} = \frac{a_i \cdot P_i}{1 + a_i \cdot P_i}$ де Θ_i – ступінь заповнення поверхні газом; Γ_i та Γ_∞ – поточна й гранична адсорбція газу; a_i – коефіцієнт адсорбції; P_i – парціальний тиск газу.

Участь у процесі газової суміші трансформує рівняння Ленгмюра:

$$\Theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_\infty} = \frac{a_i \cdot P_i}{1 + \sum a_i \cdot P_i}. \quad (3.67)$$

При цьому адсорбційні центри можуть бути не тільки загальними, але для кожного з газів можлива також наявність власних центрів. Ступінь впливу P_i на

величину Γ_i залежить від величини коефіцієнта адсорбції a_i , який зі свого боку пов'язаний із температурою:

$$a_i = a_i^0 \cdot \exp\left\{\frac{E_d - E_a}{RT}\right\}, \quad (3.68)$$

де a_i^0 - константа, характерна для кожної системи «тверде тіло-газ»; E_a и E_d - енергії активації адсорбції та десорбції. Різниця E_a і E_d є теплотою адсорбції.

Одним з найбільш ефективних шляхів впливу на розвиток адсорбційно-хімічних процесів можуть бути хіміко-каталітичний вплив на реагуючу систему. Найчастіше це реалізується шляхом введення в шихту малих добавок солей лужних металів. Що стосується відновлення Cr_2O_3 і $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, то відповідні дослідження було проведено у низці робіт [87-89]. У них встановлено, що незначні кількості сполук лужних металів (до 3 % за масою) значно прискорюють процес. Позитивний ефект спостерігався як при відновленні воднем, так і у випадку вуглецевотермічного відновлення хрому з оксидних систем.

Механізм прискорювального впливу каталітичних добавок переважно був пов'язаний зі сприятливим впливом на ланку кристалохімічних перетворень та реакцію газифікації $\text{C}_{\text{тв}}$ вуглекислим газом (або H_2O). Однак висловлювалися й інші погляди – про участь лужних металів у взаємодії з киснем, пов'язаним із хромом, і регенерацію відновлювальних газів; відзначалася можливість появи рідких фаз і перебіг процесу електрохімічним шляхом [89].

Таким чином, є обмежений обсяг відомостей про кінетичні закономірності відновлення хрому з оксидних фаз вуглецем в умовах хіміко-каталітичного впливу і неоднозначність поглядів на механізм впливу. Тому виконано подальші теоретичні й експериментальні дослідження особливостей розвитку процесу при введенні в шихту малих кількостей каталітичних добавок.

Швидкісні закономірності відновлення хрому були вивчені на термогравіметричній установці, описаній раніше [90]. Досліджувані матеріали: Cr_2O_3 (ЧДА) та хромово руда, що містить 51% оксиду хрому (III) і ~11% FeO . Вуглецеві відновники - спектральний графіт та ін. Величина шихтових матеріалів

не перевищувала 70 мкм; співвідношення C/O в основних дослідах склало 1. Відновлення відбувалось у потоці аргону при його витраті 150 см³/хв. Добавки NaCl і K₂CO₃ кваліфікації ЧДА у кількості до 3 % за масою. Добавки вводили в шихтову суміш або в окремі її компоненти. Для стабілізації маси шихти (випаровування добавки при введенні шихти у високотемпературну зону) її витримували при 1173-1273 К у потоці аргону (нижче T_п процесу).

Більшість експериментів проводили при атомному співвідношенні C/O = 1, тобто. Cr₂O₃+3C. Розрахунком можна показати, що повні витрати вільного вуглецю при Cr₂O₃→Cr₃C₂ завершуються при досягненні ω = 69 %. Подальший розвиток процесу за рахунок Cr₃C₂ з утворенням Cr₇C₃ забезпечує підйом ω до ~77,8 %. Тому ступінь відновлення Cr₂O₃ у дослідах, результати яких представлені на рисунку 3.40, не досягала 100 %. Активування графіту каталітичними добавками суттєво форсував процес. Так, час досягнення ω = 60 % при 1573 К у присутності 1 % солей лужних металів скорочувалося в 1,3 рази й більше. Деякі переваги забезпечувала калійвмістна добавка.

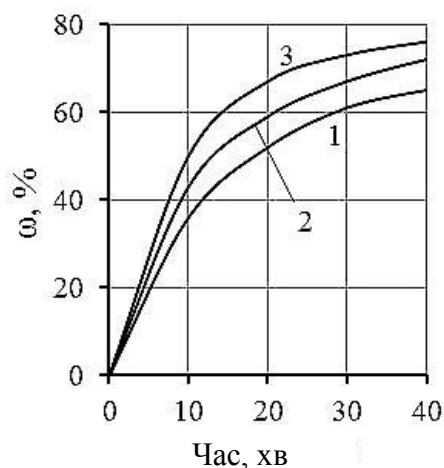


Рисунок 3.40. Кінетика відновлення Cr₂O₃ активованим графітом при 1573K (C/O=1):

1 – без добавки;

2 – 1%NaCl; 3 – 1% K₂CO₃

Ефект інтенсифікації мав місце також у разі активування Cr₂O₃. Як видно з результатів досліджень (рис. 3.41), добавки 1% каталізатора скорочували тривалість відновлення при 1573 К на ~20% і більше. Вплив K₂CO₃ позначався сильніше. Найбільш ефективними каталітичними добавками виявилися при введенні в шихтову суміш, рисунок 3.42. У присутності 1% добавки час відновлення Cr₂O₃ графітом до 60% при 1573 К зменшувалося майже вдвічі. Як і раніше, K₂CO₃ мав певну перевагу.

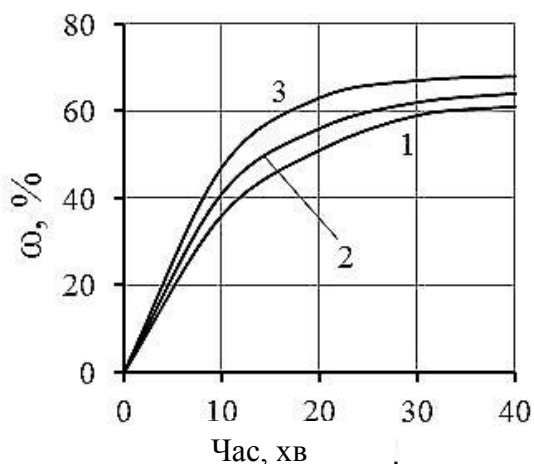


Рисунок 3.41. Кінетика відновлення активованого оксиду хрому графітом при 1573K ($C/O=1$):

1 – без добавки;

2 – 1% NaCl; 3 – 1% K_2CO_3

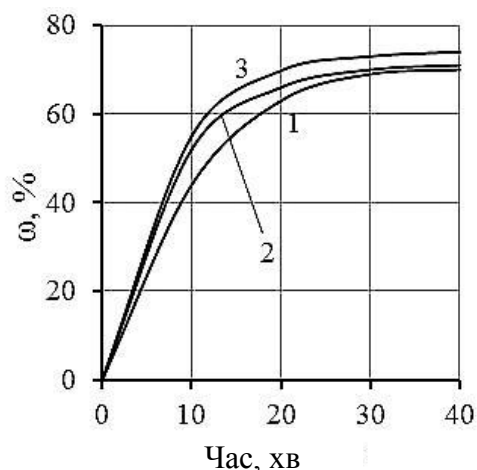


Рисунок 3.42. Кінетика відновлення Cr_2O_3 графітом в умовах активування шихтової суміші при 1573K, ($C/O=1$):

активування шихтової суміші

при 1573K, ($C/O=1$); 1 – без добавки,

2 – 1% NaCl, 3 – 1% K_2CO_3

Збільшення вмісту вуглецю в шихті форсувало відновлення оксиду хрому. Введення каталізатора у цьому випадку прискорював процес. (рис. 3.43). При заміні графіту високореакційним деревним вугіллям, як видно з даних рисунку 3.44, ефективність дії каталізатора знижувалася.

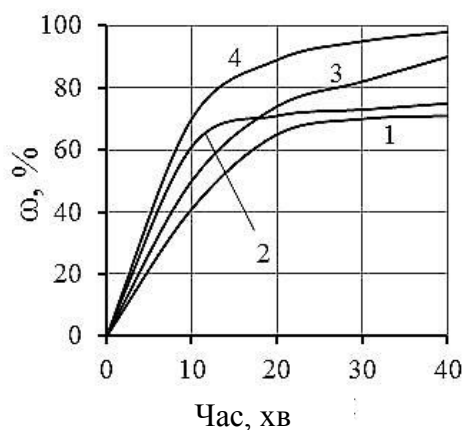


Рисунок 3.43. Вплив добавки 1% K_2CO_3 на кінетику відновлення Cr_2O_3 графітом при 1573 K та різних вмістах вуглецю в шихті

1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3 ;

1,2 – $C/O=1$; 3,4 – $C/O=1,44$

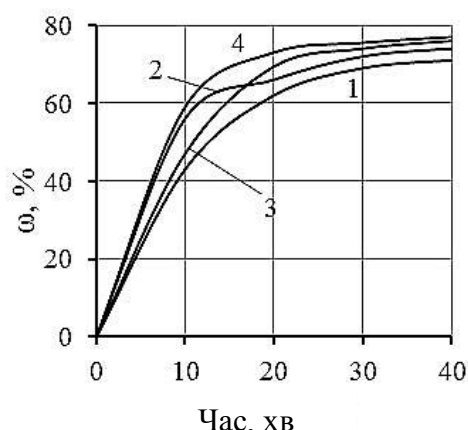


Рисунок 3.44. Вплив добавки 1% NaCl на кінетику відновлення Cr_2O_3 різними видами вуглецю при 1573 K, ($C/O=1$)

1,2 – графіт; 3,4 – деревне вугілля;

1,3 – без добавки; 2,4 – 1% NaCl

Значно прискорювало процес підвищення температури. Так, перехід від 1573 до 1673 К скоротив тривалість досягнення $\omega = 60\%$ утричі. Однак позитивна роль хіміко-каталітичного впливу збереглася й у присутності 1% NaCl, час досягнення того ж ступеня відновлення при 1673 К знизився на 1/3. Перевірка показала, що збільшення вмісту каталітичної добавки від 1 до 3% слабо позначається на кінетиці процесу за 1573-1673 К.

Подальші дослідження пов'язані з вуглецевотермічним відновленням хромової руди [91,92]. Остання вирізняється високою щільністю, що створює значні внутрішньодифузійні труднощі й гальмує процес. У цьому напрямі діє наявність хроміту магнію ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), більш трудновідновлюваного, ніж хромит заліза $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Співвідношення C/O в шихті становило одиницю з урахуванням витрачання вуглецю на відновлення заліза і хрому. У разі утворення за рахунок хрому проміжного карбіду Cr_7C_3 максимальний рівень відновлення зразків складав близько 77 %.

Результати виконаних досліджень представлені на рисунках 3.45 і 3.46.

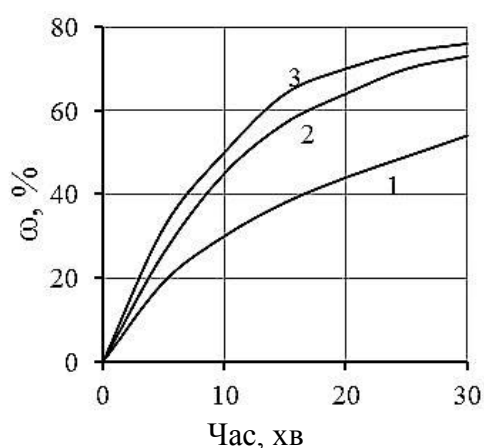


Рисунок 3.45. Кінетика відновлення хромової руди графітом при активуванні шихтової суміші (1573K, C/O=1)

1 – без добавки; 2 – 1%NaCl; 3 – 1% K_2CO_3

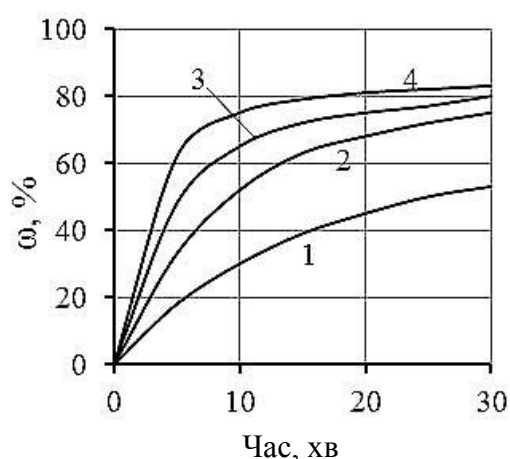


Рисунок 3.46. Вплив добавки 1% K_2CO_3 на кінетику відновлення хромової руди графітом при різних T і співвідношенні (C/O=1):

1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3

Вони свідчать про значний розвиток процесу, що узгоджується з раніше отриманими даними [93]. При 1673 К ступінь відновлення зразків перевищувала 80% (рис. 3.46). Це має бути пов'язане з залученням до процесу раніше утвореного змішаного карбїду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, який бере участь у видаленні кисню, пов'язаного з хромом. Ця обставина вже зазначалося нами раніше [91]. На кинетику відновлення хроміту впливає також механічна активація [94].

Обидві каталітичні добавки, особливо K_2CO_3 , дуже суттєво форсують процес. Підйом температури від 1573 до 1673 К знижував ефективність їх дії, але вона залишалася досить високою (рис. 3.46). Отже, результати досліджень підтвердили доцільність застосування хіміко-каталітичного впливу з метою інтенсифікації вуглецевотермічного відновлення хрому не лише із вільних оксидів, а й із природних матеріалів. Ефективними виявилися вже малі кількості добавок – 1% від шихтової суміші.

3.7.3 Уявлення про механізм хіміко-каталітичної інтенсифікації вуглецевотермічного відновлення хрому

Оксид хрому, як і оксиди багатьох металів, має напівпровідникові властивості. Його відносять до типу *p*-напівпровідників. У літературі вказується, що тип провідності Cr_2O_3 пов'язаний з неупорядкованістю кристалічних ґрат за Френкелем [95]. А саме частина атомів хрому залишає катіонні вузли, зміщуючись в міжвузлі і набуваючи форми Cr^{+2} ; одночасно утворюються електронні дірки. Це можна описати рівнянням



де V_{Cr} – металева вакансія; Cr^{+2} – міжвузловий катіон хрому; e^+ – електронна дірка.

Позитивний електричний заряд може бути локалізований або належати кристалу в цілому, утворюючи вільну дірку. Вона, як зазначалося, служить центром хемосорбції газових молекул.

Раніше було показано, що молекули відновників (CO , H_2) на діркових електронних напівпровідниках адсорбуються як донори електронів [96,97]. Тому

зростання концентрації електронних дірок має сприяти збільшенню адсорбції CO , сприяючи при цьому десорбції CO_2 . Так зрушення що відбуваються, зі свого боку, форсують реакції (3.2) і (3.3).

Введення в оксидно-вуглецеву шихту солей лужних металів сприятливо позначається на кінетиці вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 внаслідок зміни структурної та електронної дефектності кристалічних фаз. Радіус катіонів три- й двовалентного хрому становить 0,064 і 0,083 нм відповідно [97]. Іонні радіуси натрію та калію значно більші: $r_{\text{Na}^+} = 0,098$ нм, для калію становить 0,133 нм. Введення їх у міжвузля кристалічних ґрат оксиду хрому (III) малоймовірне [96]. Розчинення може відбуватися шляхом заміщення катіонів хрому іонами Na^+ і K^+ . Найбільш сприятливі умови для цього існують на межі з вакансіями V_{Cr} у кристалічній ґраті Cr_2O_3 . Можливе також заміщення катіонів хрому іонами лужних металів з одночасним утворенням нових катіонних вакансій. Такий шлях розчинення дозволяє компенсувати розмірні невідповідності іонів.

Відповідно до принципу електронейтральності заміщення катіонів хрому (і виникнення нових вакансій V_{Cr}) іонами меншої валентності (Na^+ і K^+) викликати зростання концентрації електронних дірок [98]. Це сприяє перебігу реакцій (3.2) і (3.3). У цьому напрямі діє ослаблення хромкисневих хімічних зв'язків викликане появою ненасичених валентностей, а також додаткових вакансій V_{Cr} .

При відновленні хімічно чистого Cr_2O_3 низькореакційним графітом відносно повільною ланкою є газифікація $\text{C}_{\text{тв}}$ вуглекислим газом. Тому інтенсифікувальна дія каталітичних добавок повинна виявлятися переважно через реакцію (3.1). Дослідження у цьому напрямі раніше вже проводилися [99]. Було встановлено, що добавки солей натрію значно прискорюють взаємодію $\text{C}_{\text{тв}}$ із CO_2 . Адсорбція останнього у присутності каталізатора зростала. Механізм каталітичної дії добавок у реакції (3.1) був пов'язаний зі зміною структурної та електронної дефектності поверхневих шарів вуглецю. Сутність його стосовно даної роботи можна уявити наступним чином: атоми одновалентного натрію і калію, заміщаючи в кристалічній ґратці графіту чотиривалентний вуглець, призводять до обриву частини хімічних зв'язків C-C. При цьому зростає концентрація атомів, що

мають неспарені електрони; адсорбційна ємність поверхні вуглецевого відновника підвищується. Обрив частини хімічних зв'язків С-С полегшує руйнування поверхневих кето-комплексів $C_n(O)_{\text{адс.}}$ з виділенням СО у газову фазу.

Частина атомів каталітичних добавок може впроваджуватися в міжбазовий простір кристалічних ґрат графіту. У результаті базисні площини розсуваються і згинаються, атоми С зміщуються з рівноважних положень, що послаблює міжвуглецеві зв'язки. Відбувається колективізація π -електронів (що зв'язують один з одним базисні площини), до яких можуть приєднуватися валентні електрони впроваджених атомів натрію та калію. Такі зрушення сприяють акцепторної адсорбції CO_2 і руйнування утворених кето-комплексів.

Слід зазначити, що в міжбазисні простори можуть проникати і утримуватися не лише окремі складові добавок, а й їх молекули загалом. Під впливом усієї сукупності зазначених вище причин реакційна здатність графіту зростає. Прискорюється повільніша ланка процесу – реакція (3.1), інтенсифікується вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 загалом (рис. 3.40). Природно, що менший ефект дає активування оксиду хрому (рис. 3.41), бо реакції (3.2) і (3.3) протікають порівняно швидко. При цьому слід враховувати, що введення добавок в оксидну фазу не виключає їх вплив на $C_{\text{тв.}}$. Така дія може реалізуватися як контактним шляхом, так і через парову фазу.

Як зазначалося раніше, заміна графіту деревним вугіллям форсує процес відновлення Cr_2O_3 (рис. 3.44). Це пов'язано із прискоренням повільної реакції (3.1). Вихідна дефектність кристалічних ґрат частинок деревного вугілля обмежила додаткову інтенсифікацію процесу за рахунок введення каталітичних добавок. Подібний зсув мав місце при підйомі температури від 1573 до 1673 К. Його слід пов'язати, перш за все, зі зміщенням процесу в область змішаного контролю обох ланок відновлення. Переважне прискорення реакції (3.1) при підвищенні температури зумовлено високою величиною енергії активізації [100].

Дослідження [93] показали, що відновлення хромової руди протікає з випереджальною появою $Fe_{\text{мет.}}$, проте в подальшому відновлення хрому

накладається на відновлення заліза. Механізм інтенсифікуючого впливу добавки зберігається. Відновлення оксидів заліза було розглянуто у роботі [101].

Отже, прискорювальна дія солей лужних металів при вуглецевотермічному відновленні Cr_2O_3 і хромової руди зумовлена переважно сприятливим впливом на розвиток адсорбційно-хімічних процесів, що визначають перебіг окремих ланок відновлення. Цей вплив реалізується шляхом зміни структурної та електронної дефектності кристалічних фаз. Помітну роль може також відігравати прискорення твердофазної дифузії іонів [101].

3.8 Дослідження впливу електромагнітного поля на кінетику вуглецевотермічного відновлення оксидів заліза

Прискорювальна дія електромагнітного поля (ЕМП) на відновлення має розглядатися у тісному зв'язку з впливом її на розвиток окремих ланок зазначеного складного процесу. Особливість впливу полів на кінетику таких процесів зумовлена високими температурами їх реалізації, що пов'язано з феромагнітними властивостями заліза та його оксидів, які можуть бути відсутніми або виявлятися в міру реабілітації феромагнетизму вище T_c під дією зовнішнього поля. Найбільш істотна роль належить, імовірно, впливу поля на кристалічну решітку та молекули хемосорбованих газів.

Різного роду енергетичні (фізичні) впливи як можливі регулятори перебігу фізико-хімічних процесів є актуальним напрямом наукового пошуку. Найбільш значних успіхів у цьому напрямі досягнуто на шляху застосування електромагнітних і корпускулярних випромінювань [102-107]. Так під впливом α -частинок відбувається прискорення реакції розпаду CO , його окислення. Інші спостережені ефекти зумовлені збудженням газових молекул, їх іонізацією, утворенням радикалів і тощо. Великий вплив здійснює опромінення на тверде тіло, у тому числі на оксидні напівпровідники. Високочастотна електромагнітна дія викликає появу в кристалах надрівноважних вільних електронів та електронних дірок. Корпускулярне випромінювання високих енергій викликає

появу додаткових вакансій та міжвузельних іонів у ґратах кристалів. Генеровані структурні дефекти, у свою чергу, позначаються на концентрації електронних дефектів напівпровідника, його хемосорбції та каталітичній активності.

Зовнішні електричні поля впливають на поверхневу концентрацію вільних електронів, що дозволяє регулювати донорно-акцепторну хемосорбцію газів [103,104,108]. У літературі є значна кількість робіт, присвячених дослідженню кінетики відновлення оксидів при магнітному впливі.

3.8.1 Вплив низькочастотного магнітного поля на розвиток дифузійно-хімічних процесів при газовому відновленні оксидів

Було проведено вимірювання швидкості процесів вуглецевотермічного та комплексного відновлення оксидів заліза в умовах накладання на систему електромагнітних полів різної частоти. Інтенсифікація відновлення оксидів заліза є актуальною проблемою також при відновленні хрому в складних системах, наприклад, хроміту заліза $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ і при відновленні суміші оксидів. Схема експериментальної установки доповнена водоохолоджуваним індуктором, розташованим коаксіально з нагрівачем і реактором. Живлення індуктора здійснювалося за допомогою генератора потужності УЗГ5-1.6 і генератора, що задає, ГЗ-33. Реєструвалася потужність і напруга, що підводиться до індуктора. Аналіз механізму зовнішніх енергетичних впливів на кінетику процесу здійснювався з використанням низки спеціальних методик: вимірювання питомої електропровідності оксидів, швидкість дифузії у газових і кристалічних фазах.

На першому етапі було досліджено відновлення залізорудних матеріалів за умов накладання низькочастотного магнітного поля. Використовувався порошковий матеріал різного фракційного складу, також брикетована шихта. Експериментальним шляхом встановлено, що низькочастотна електромагнітна дія не призводить до додаткового розігрівання шихти. Отже, інтенсифікуючий ефект пов'язаний з іншими причинами, насамперед із магнітними властивостями заліза та його оксидів, а також із впливом на процеси газової та твердофазної дифузії. Встановлено, що ЕМП форсує газоперенесення через дисперсні зразки

всіх випробуваних матеріалів, особливо Fe_3O_4 і магнетитового концентрату. Залізо і його оксиди більшою чи меншою мірою мають властивості, що піддаються впливу зовнішнього ЕМП. Збільшення напруженості (H) поля сприяло перенесенню газів, тоді як зниження f від 50 до 10 Гц гальмувало процес. Коефіцієнт масопередачі при накладанні поля майже не змінювався. Ефективний коефіцієнт міжчасткової дифузії газів (D_e) суттєво зростає. Так, у дослідженнях за участю Fe_3O_4 при накладенні поля напруженістю 56 кА/м і частотою 50 Гц величина D_e збільшилася з $7,6 \times 10^{-2}$ до $8,4 \times 10^{-2}$ см²/с, тобто. на 10%.

Серед можливих шляхів інтенсифікуючої дії ЕМП слід особливо виділити магнітострикцію - зміну розмірів і форми кристалів при їх намагнічуванні. Це явище властиве як феро-, так і антиферомагнетикам [109-111]. Магнітострикція призводить до зміни умови рівноваги між вузлами кристалічних ґрат при невисоких H і має переважно лінійний характер. Відносна зміна розмірів кристалів ($\lambda = \Delta l / l$) знаходиться на рівні 10^{-5} - 10^{-6} , розрізняючись за окремими кристалографічними напрямками своєю величиною [112]. У змінному магнітному полі виникають магнітострикційні коливання. Об'ємна магнітострикція стає значною лише у полі високої напруженості $H > 80$ кА/м.

У полікристалах заліза поздовжня лінійна магнітострикція при невеликих H має позитивний характер і λ досягає 10^{-5} . У полі підвищеної напруженості ($H > 40$ кА/м) магнітострикція змінює знак. У полікристалах Fe_3O_4 має місце позитивна магнітострикція при абсолютному значенні λ вищому, ніж у заліза [110,112].

Розглянуті магнітострикційні явища відіграють значну роль в ефекті інтенсифікації відновлення оксидів заліза за умов ЕМП. Спостерігається практично повний збіг впливу напруженості поля на магнітострикцію і ступінь прискорення відновлення. Прискорення має екстремальний характер і за даними [113] максимум досягається при $H = 24$ кА/м. У таблиці 3.7 представлені отримані нами результати впливу напруженості поля на відновлення магнетитових окатишів воднем при 873 К.

Таблиця 3.7. Вплив H поля на ступінь відновлення магнетитових окатишів, що досягається за 40 хвилин.

	H , кА/м при $f=50$ Гц						
	0,0	13,1	19,3	26,7	37,4	57,3	63,7
ω ,%	61,5	65,8	69,5	71,6	69,0	64,5	64,0

Генерація зовнішнім полем магнітострикційних коливань викликає безперервну зміну умов рівноваги між вузлами ґрат твердих фаз, «розхитуючи» їх, унаслідок чого зростає рухливість іонів заліза іа кисню. Перевірка висловлених припущень про зростання рухливості іонів була виконана в такий спосіб: були виготовлені й піддані термозміцненню в атмосфері аргону брикети з Fe, Fe₂O₃ і Fe₃O₄, які ретельно пришліфували один до одного й утримували спеціальним затискним пристосуванням. Отримані пари Fe/Fe₂O₃ і Fe/Fe₃O₄ піддавали ізотермічній витримці при 873-973 К протягом 20 годин без ЕМП і під впливом поля ($H=24$ кА/м, $f=50$ Гц). Металографічні дослідження одержаних зразків представлені на рисунках 3.47 і 3.48.

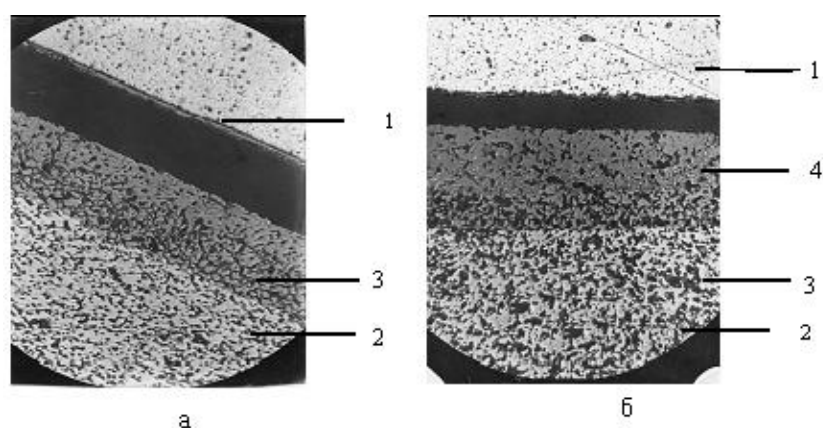


Рисунок 3.47. Мікроструктура системи Fe₂O₃/Fe після ізотермічної витримки, $\times 200$ при 973К: а) поза полем; 1 – металеве залізо; 2 – гематит; 3 – магнетит; б) під впливом ЕМП; 1 – металеве залізо; 2 – гематит; 3 – магнетит; 4 – вюстит

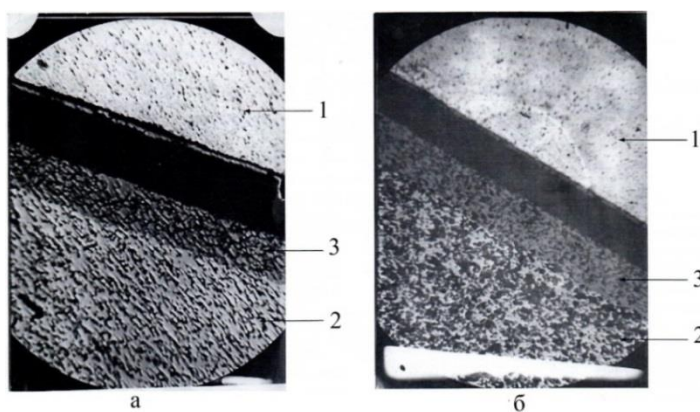


Рисунок 3.48. Мікроструктура системи Fe_3O_4/Fe після ізотермічної витримки, $\times 200$ при $973K$:

а) поза полем; 1 – металеве залізо; 2 – магнетит; 3 – вюстит;

б) під впливом ЕМП; 1 – металеве залізо; 2 – магнетит; 3 – вюстит

Аналіз результатів дозволяє зазначити наступне:

- 1) тонкі пори в $Fe_{мет.}$ практично не змінилися;
- 2) суттєве зростання розмірів пір під впливом ЕМП спостерігалось у структурі оксидних зразків.

Зазначені зрушення свідчать про прискорення процесів дифузії у твердих фазах під впливом ЕМП. На мікрофотографіях видно поява нових оксидних фаз, що можна пов'язати з реакційною дифузією. На зрізі заліза з'явився тонкий шар вюститу, нездоланий для іонів кисню. Іони заліза мігрують у напрямку оксидних фаз завдяки кристалічній структурі вюститу. За відсутності ЕМП у системі Fe/Fe_2O_3 протікало перетворення, яке можна уявити реакцією $4Fe_2O_3 + Fe \rightarrow 3Fe_3O_4$, тобто. відбулося формування магнетиту в граничному шарі гематиту (рис. 3.47, а). Під впливом поля відбувалося формування двох продуктів: вюститу та магнетиту (рис. 3.47, б) за схемою $4Fe_2O_3 + Fe \rightarrow 3Fe_3O_4 + 12FeO + 3Fe$.

Показані зміни слід пов'язати з рухливістю іонів кристалічних фаз під впливом ЕМП, що спричиняє зростання дифузійного потоку заліза у бік гематиту. Утворений шар магнетиту з низькою концентрацією катіонних вакансій володіє малою пропускну здатністю і залізом. Дифузійний потік іонів заліза витрачається на утворення вюститу та збільшення шару магнетиту.

У системі Fe/Fe₃O₄ за будь-яких умов продуктом був лише вюстит. При цьому магнітне поле сприяло збільшенню глибини проникнення реакційного фронту в магнетит (рис. 3.48, а). Таким чином, в обох розглянутих системах змінне магнітне поле викликало зростання рухливості іонів у кристалічних решітках металевого заліза й оксидних фаз.

Нами було проведено дослідження щодо вивчення впливу магнітного поля на низькотемпературну металізацію незгрудкованого рудного матеріалу в умовах псевдозрідження шихти. Дослідження показали, що ЕМП промислової частоти істотно не впливало на швидкість процесу (таблиця 3.8). Зниження частоти забезпечило стабільний прискорювальний ефект при 973 К.

Таблиця 3.8. Вплив змінного ЕМП на ступінь металізації магнетитового концентрату (%) при $H=32\text{кА/м}$ і різних f

Реактор	Т, К	Час хв	Умови відновлення		
			Поза полем	$f=50\text{Гц}$	$f=0,5\text{Гц}$
Циліндричний	873	40	42,2	42,6	47,5
	973	40	44,2	45,2	53,0
Конічний	873	40	46,4	50,0	72,2
	873	60	52,5	—	~100
	973	40	49,1	51,3	55,2

Отже, виконаний аналіз дозволяє зробити висновок, що глибока низькотемпературна металізація концентрату можлива без попереднього окискування. Накладання на систему магнітного поля запобігає злипанню частинок, а також інтенсифікує відновлення.

3.8.2 Інтенсифікація процесу твердофазного відновлення оксидів заліза в умовах застосування височастотного поля

Використання височастотного магнітного поля інтенсифікує процеси газового, вуглецевотермічного та комплексного відновлення рудних матеріалів. Такий вплив на реагуючу систему здатен викликати розігрів шихти. Однак це не

може бути головною причиною інтенсифікації процесу відновлення. Стабілізація температури в робочій зоні реактора за допомогою зниження напруги, що подається на нагрівач печі, зменшує інтенсифікуючий ефект не виключаючи його. Накладання електромагнітного впливу при відновленні гематиту воднем найефективніше в області низьких температур. Так ступінь відновлення оксиду під час експерименту при 673 К зростала від 24 до 38%; підвищення температури до 863 К знижувало це співвідношення на 52 - 58%. Заміна водню на СО знижувало ефективність внаслідок розвитку реакції розпаду СО, тому що ЕМП сприяло більш ранній появі металевого заліза, яке є каталітичною поверхнею для реакції $2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2$. Однак за більш високих температур реакція розпаду протікає повільніше, що прискорює відновлення, рисунок 3.49.

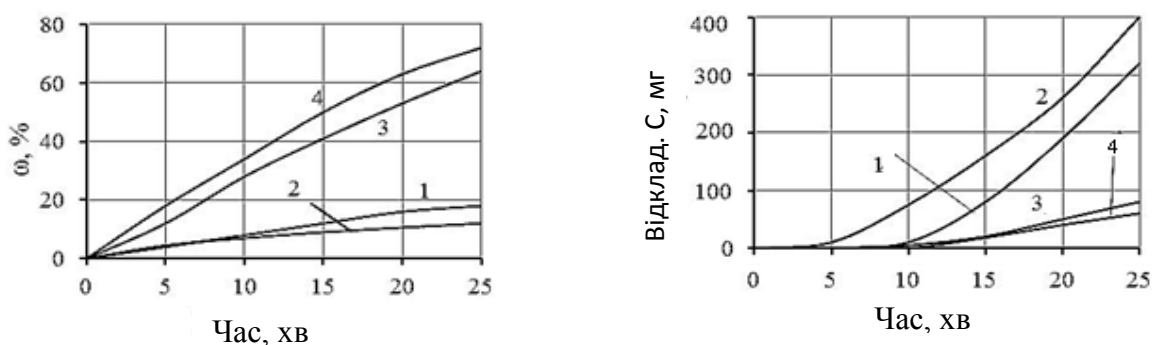


Рисунок 3.49. Вплив ЕМП ($f=25$ кГц, $W=30$, режим II) на кінетику відновлення Fe_2O_3 монооксидом вуглецю:

1,2 – 673К; 3,4 – 973К; 1,3 – поза полем; 2,4 – з ЕМВ

Позитивний вплив магнітного поля зберігається при використанні промислових матеріалів, рисунок 3.50,

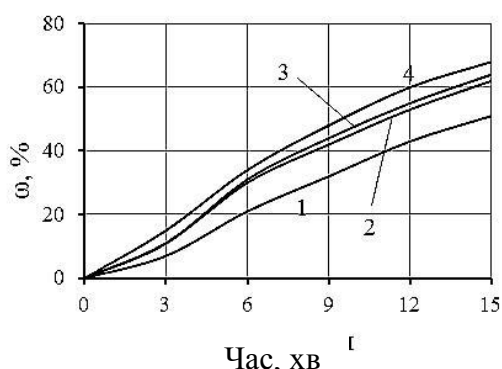


Рисунок 3.50. Вплив ЕМП ($f=25$ кГц, $W=30$, режим II) на кінетику відновлення концентрату воднем:

1,2 – 773К; 3,4 – 973К;

1,3 – поза полем; 2,4 – с ЭМВ

Ефективність високочастотного ЕМП залежить від частоти й потужності.. Підвищення f до 35 кГц форсувало видалення кисню, результати в таблиці 3.9. Високочастотне ЕМП викликало розігрів шихти під час дослідів. Термічний ефект залишався значним до 1073 К, а далі зменшувався (таблиця 3.10).

Таблиця 3.9. Вплив частоти і потужності, що підводиться до індуктора на рівень відновлення гематиту воднем за 20 хвилин при 673 К

f , кГц при $W=30$	Поза полем	20	30	40	50
$\omega_{t=20}, \%$	54,5	66,5	74,5	78	78
f , кГц при $W=42$	Поза полем	10	20	30	40
$\omega_{t=20}, \%$	54,5	58,5	67	78,5	92,5

Таблиця 3.10. Вплив високочастотного ЕМП на температуру відновлюваного Fe_2O_3 ,

Температурний режим	Параметри ЕМВ	Термопара	τ , хв.	5	10	15	20
			$T_{нач}$, К	Змінення температури, К			
Без стабілізації	$f=25$ кГц, $W=30$	зовнішня	673	13	21	27	27
		внутрішня		14	24	28	27
Зі стабілізацією	$f=40$ кГц, $W=30$	зовнішня	673	0	0	0	0
		внутрішня		15	15	17	16

Факт розігріву мав місце під час усього процесу відновлення, що свідчить про постійну присутність у шихті Fe_3O_4 і Fe .

Подані на рисунку 3.51, кінетичні криві дозволяють визначити, що частка підйому температури шихти в ефекті інтенсифікації становить $\sim 1/3$.

Експериментальні дані підтверджують припущення про суттєве гальмування процесу відновлення гематиту внаслідок зниження витрати водню. Це пов'язано з ускладненнями зовнішньодифузійного газообміну, ускладненнями вентиляції обсягу шихти, зростанням концентрації H_2O і зниження відновлювального потенціалу. Застосування ЕМП форсувало відновлення гематиту, особливо сильно в умовах зниженої витрати H_2 .

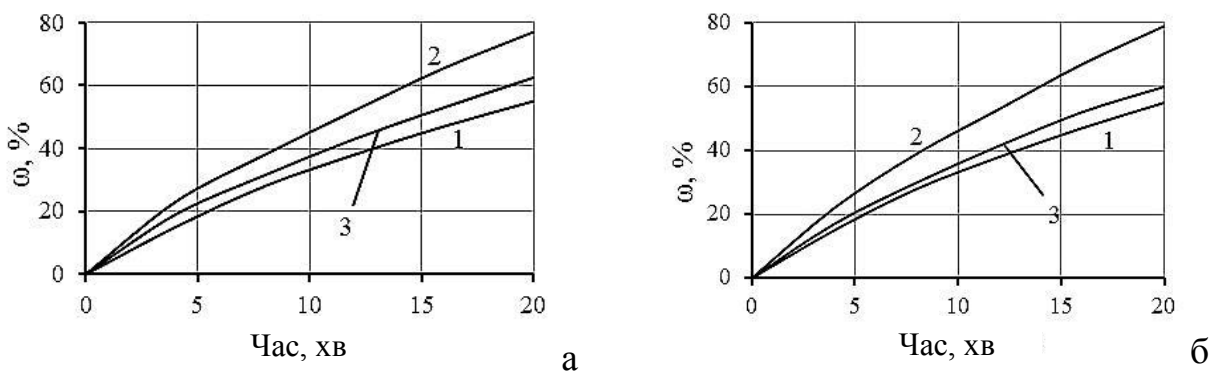


Рисунок 3.51. Кінетика відновлення Fe_2O_3 воднем у різних умовах організації процесу.

- а) 1 – без ЭМВ при 673K; 2 – при ЭМВ ($f=25\text{кГц}$, $W=30$, режим I) при 673K;
 3 – без ЭМВ у температурному режимі, наведеному в табл.3.10;
 б) 1 – без ЭМВ при 673K; 2 – при ЭМВ ($f=40\text{кГц}$, $W=30$, режим II) за тієї ж температури; 3 – без ЭМВ при 693K, що відповідає максимальній температурі розігріву зразка під впливом ЭМВ у режимі II

3.8.3 Теоретичне та експериментальне обґрунтування механізму інтенсифікуючої дії електромагнітного поля на відновлення оксидів

Спостережувана картина зумовлена тим, що кристалічні фази, які мають феромагнітні властивості, при високочастотних ЕМП відіграють роль мініатюрних магнітострикційних вібраторів невеликої потужності. Акустичні коливання згенерованих ультразвукових частот викликають «обурення» газового середовища. Останнє сприяє газообміну між потоком відновника і поверхнею зразка, полегшуючи вентиляцію обсягу шихти. Такий механізм впливу ЕМП підтверджується результатами дослідження дифузійного газообміну через шар дисперсного магнетиту, виконаними з урахуванням методу мембран [114,115]. Накладання високочастотного поля ($f=40\text{ кГц}$, $W=30$) прискорює дифузійний потік CO_2 у системі $CO-CO_2$, від 2 до 4.2 мкМоль/с.

Активация газових молекул ультразвуковими коливаннями у порах рудних частинок, мабуть, може сприяти внутрішньодифузійному транспорту газів. Зазначений ефект посилюється зі зростанням W і f ЕМП. Поява феромагнетизму

вище точки Кюрі при накладанні зовнішнього поля [116] дає підстави впливати на газообмінні процеси в широкому температурному діапазоні.

Магнітострикційні коливання суттєво впливають і на кристалохімічні перетворення при відновленні оксидів. Розхитування кристалічних ґрат збільшує рухливість іонів заліза й кисню, що скорочує тривалість інкубаційного періоду. Зростання рухливості іонів інтенсифікує реакційну дифузію, про це свідчать результати твердофазної взаємодії між Fe_3O_4 і $\text{Fe}_{\text{мет.}}$. На рисунку 3.52 представлені мікроструктури зразків, які свідчать про односпрямований характер взаємодії: за рахунок дифузії іонів Fe реакційний фронт просувається вглиб.

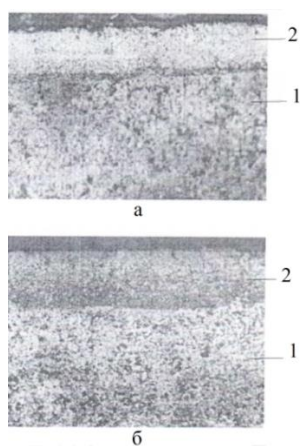


Рисунок 3.52. Мікроструктури зразків, отриманих в результаті взаємодії між Fe_3O_4 і Fe при 873K і x200:

а - у звичайних умовах;

б – під впливом ВМП ($f=25$ кГц, $W=30$);

1 – магнетит; 2 – вюстит

Утворений тонкий шар вюститу перешкоджає подальшій міграції іонів O^{2-} у напрямі металевої фази. Мікроструктура контактної зони оксид-залізо свідчить, що фронт твердофазної реакції $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$ просувається далі.

Вплив високочастотного ЕМП на процес відновлення оксиду не слід пов'язувати лише з магнітострикційними коливаннями. За температур, що перевищують точку Кюрі, можливі й інші механізми.

Залізо та його оксиди є системами заряджених частинок, які здійснюють коливальні рухи різної частоти з максимальним значенням $\sim 10^{-13}$ Гц [117,118]. Основна частка коливань зміщена у високочастотну частину а іони, що знаходяться у приповерхневому шарі кристала, коливаються з меншою частотою [118,119]. Близькість частотних показників коливання іонів і частот магнітного поля сприяє зростанню рухливості іонів кристала, що сприяє розвитку реакції

$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$. Резонансне сприйняття енергії ЕМП частиною іонів заліза і кисню послаблює міжчасткові хімічні зв'язки, що сприяє розвитку окремих стадій кристалохімічних перетворень. ЕМП створює умови для зародження нової фази з розвиненою системою що полегшує внутрішньодифузійний газообмін.

Напівпровідникові властивості оксидів деяких металів сприяють позитивному впливу магнітного поля на відновлення [120-125]. На межі розділу твердих фаз системи $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ з'являється контактна різниця потенціалів типу *p-n* переходів [120,122], примежові ділянки з боку вищих оксидів збіднюються вільними електронами (збагачуються електронними дірками); а з боку нижчих оксидів зміна концентрації електричних зарядів виявляється протилежною. Подвійний електричний шар, утворений таким чином, ускладнює дифузію катіонів заліза в напрямку гематиту й перехід їх з однієї твердої фази в іншу, а тому, ускладнює в цілому кристалохімічні перетворення.

Внаслідок виникнення *p-n* переходу пропускним напрямом зовнішнього поля виявляється лише один його напрямок, що викликає зустрічний рух електронів і дірок. Рекомбінація протилежних зарядів в умовах ЕМВ зменшує вказані вище ускладнення, сприяючи відновленню оксидів.

Було встановлено, що дія височастотного поля, що інтенсифікує, зберігається у разі переходу від газового до вуглецевотермічного відновлення рудних матеріалів. На рисунку 3.53 представлені результати взаємодії гематиту з вуглецем. Інтенсифікуючий ефект сильніший за умов невисоких температур: при 973К прискорення становило приблизно 1.5 раза.

Цей ефект характерний і для варіанта відновлення магнетитового концентрату.

При температурі 1173 К швидкість відновлення гематиту під впливом ЕМП збільшувалася на ~10 %. Збільшення потужності від 50 до 90 відносних одиниць дозволило збільшити швидкість більш ніж на 20%. Складний механізм вуглецевотермічного відновлення оксидів визначає можливість впливу магнітного поля на кожен з сполучених ланок.

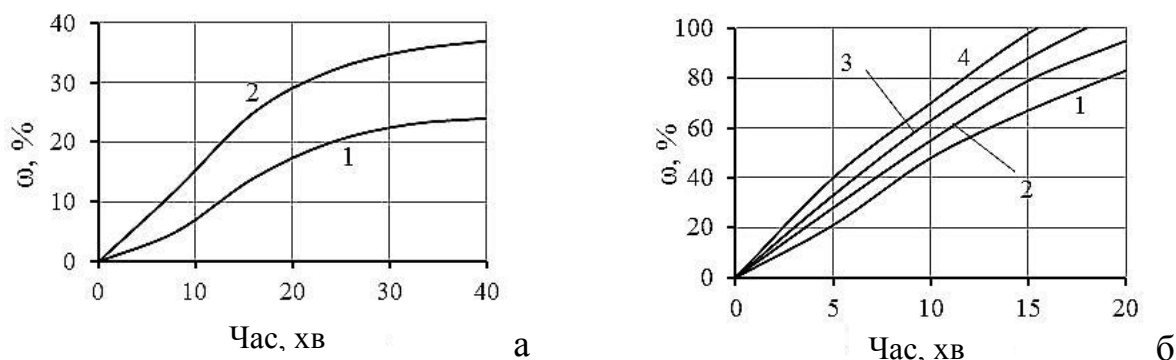


Рисунок. 3.53. Вплив ЕМП на кінетику вуглецевотермічного відновлення Fe_2O_3 : а) при 973K: 1 – без ЕМВ, 2 – в умовах ЕМП ($f=25\text{kHz}$, $W=50$); б) при 1173K: 1 – без ЕМВ, 2-4 в умовах ЕМП (2 – $f=25\text{kHz}$, $W=50$, 3 – $f=40\text{kHz}$, $W=50$, 4 – $f=25\text{kHz}$, $W=90$)

У таблиці 3.11 представлені результати диференціації дії ЕМП на окреми ланки.

Таблиця 3.11. Вплив електромагнітного поля ($f=40\text{kHz}$, $W=50$) на процес відновлення Fe_2O_3 деревним вугіллям

Умови		Поза полем			У полі		
T, K	$\Delta\omega, \%$	$(V_v)_{\text{ср}},$ %O/хв.	$(V_r)_{\text{ср}},$ мгC/хв.	$(\%CO_2)_{\text{ср}}$	$(V_v)_{\text{ср}},$ %O/хв.	$(V_r)_{\text{ср}},$ мгC/хв.	$(\%CO_2)_{\text{ср}}$
1173	0-30	3,57	11,9	69	4,69	15,0	75,6
	30-60	1,38	6,1	27,5	-	-	-
	30-67	-	-	-	1,56	6,8	28,8
1223	0-30	5,66	19,2	65,4	6,38	21,1	71,2
	30-80	3,47	15,5	26,4	4,00	17,7	27,1
	80-95	1,50	7,5	13,2	-	-	-
	80-100	-	-	-	1,55	7,8	14,8

Наведені дані свідчать, що ЕМП форсує всі стадії відновлення. Деяке збагачення газоподібних продуктів за рахунок CO_2 вказує на прискорення ланки непрямого відновлення.

Високочастотне ЕМП ефективніше впливало на комплексне відновлення. Так, час повної металізації гематиту деревним вугіллям у потоці CO і суміші

75 %H₂+25 %CO (типу продуктів парової конверсії метану) при 1173 К в умовах ЕМВ ($f=40$ кГц, $W=50$) скоротилося на 20 % (рис. 3.54).

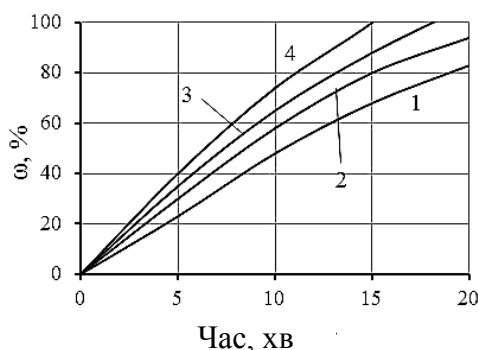
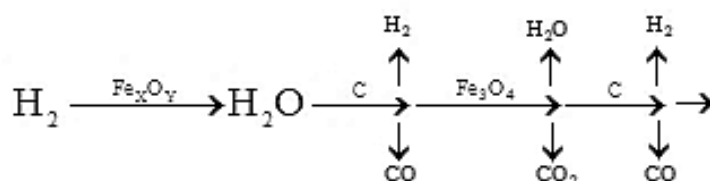


Рисунок 3.54. Вплив ЕМП на кінетику комплексного відновлення Fe₂O₃ при 1173К:

1,2 – вуглецем у потоці CO; 3,4 – вуглецем у потоці суміші 75% H₂+25% CO; 1,3 – без ЕМП; 2,4 – в умовах ЕМП ($f=40$ кГц, $W=50$)

Склад відпрацьованого газу й зміна швидкості процесу дозволили пов'язати прискорення з усіма ланками. Підвищення швидкості комплексного відновлення за участі водню зумовлено дифузійно-хімічними перевагами H₂-H₂O перед CO-CO₂. Перша перевага визначається більш швидким газообміном у системі щодо легких газів, як за вільної, так і в умовах кнудсенівської дифузії [126,127]. Адсорбційно-хімічна активність H₂ стосовно оксидів заліза вища, ніж у CO, що підтверджується результатами вимірювання швидкості поверхневих реакцій.

Кінетичні особливості комплексного відновлення більшою мірою визначаються реакціями газифікації вуглецю за рахунок CO₂ і H₂O, від яких залежить інтенсивність розвитку циклів перетворень:



Завдяки цим циклам підтримується високий відновлювальний потенціал газової фази в обсязі шихтової суміші. Разом із тим, результати досліджень [128,129] свідчать про значні швидкісні переваги газифікації вуглецю водяною парою порівняно з CO. Підвищення швидкості комплексного відновлення за участю H₂

визначається дифузійно-хімічними можливостями розвитку окремих ланок цього складного процесу.

Інтенсифікуюча дія ЕМП поширюється на всі ланки процесу відновлення. При цьому в області високих температур, які характерні для вуглецевотермічного й комплексного відновлення, роль магнітострикційних ефектів дуже обмежена або зводиться до нуля. У таких умовах вплив ЕМП може проявлятися в міру реабілітації феромагнітних властивостей вище за T_c при високих температурах.

Про принципові можливості активування твердого вуглецю фізичними способами та прискорення його газифікації свідчать літературні матеріали [129]. Автори [106,130-133] зазначають, що бомбардування графіту нейтронами збільшує дефектність його кристалічних ґрат, призводить до зміщення атомів С з рівноважного положення в міжвузля; спостерігається зростання міжплощинних відстаней. Відбувається ослаблення зв'язків С-С і збудження атомів вуглецю. В результаті підвищується реакційна здатність графіту у взаємодії з газами (O_2 , CO_2), знижується енергія активації процесу.

Інтенсифікуючий вплив на реакції вуглецю з газами мають γ -промені [131,133]. Цей ефект зазвичай пов'язують з іонізацією газових молекул.

Значно впливають на кінетику газифікації вугілля акустичні дії різної частоти. Цей ефект зазвичай пов'язують із прискоренням розпаду поверхневих вуглецево-кисневих комплексів через збільшення кінетичної енергії молекул CO_2 .

Літературні дані свідчать також про вплив на твердий вуглець електричних і магнітних полів [134]. Накладення магнітного поля промислової частоти дозволило при 1173 К скоротити час повного видалення кисню при відновленні оксиду на 8%.

Даного роду впливи чутливі як до виду вуглецевого й оксидного матеріалів, так і до температури. Більш ефективний вплив на процес вуглецевотермічного і комплексного відновлення надає ЕМП підвищеної частоти. Інтенсифікуюча дія електромагнітного поля проявлялася найбільш сильно при низькотемпературному відновленні. З підвищенням температури ефективність дії падає (таблиця 3.12). Дані свідчать, що накладання поля форсує всі стадії відновлення гематиту.

Ефективність електромагнітного впливу зростала з підвищенням потужності, що підводиться до індуктора. Аналіз даних показує, що найбільш дієвим важелем прискорення процесу залишається високочастотний ЕМВ при переході від вуглецевотермічного до комплексного відновлення.

3.8.4 Фізико-хімічні закономірності впливу електромагнітного поля на окислювальну газифікацію вуглецю

Прискорююча дія електромагнітних полів на процес вуглецевотермічного і комплексного відновлення має розглядатися в тісному зв'язку їх впливу на розвиток окремих ланок. Вплив електромагнітного поля на ланку газифікації відбувається безпосередньо й побічно. Непрямий вплив здійснюється у вигляді зростання концентрації CO_2 і H_2O з допомогою інтенсифікації загалом комплексного відновлення. Зростання концентрації окислювачів прискорює процес газифікації вуглецю. Особливо слід відзначити вплив на газифікацію більш ранньої появи металевого заліза, яке є хорошим каталізатором реакції газифікації [125,135,136]. Як зазначалося раніше, каталітична дія $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ реалізується різними шляхами. Можливе розчинення заліза в кристалічній ґратці вуглецю, при цьому атоми заліза можуть вбудовуватися в базові площини ґрати вуглецю або розміщуватися в міжплощинному просторі. Відомо [137], що все вугілля складається з графітоподібних кристалів різного розміру. Упровадження атомів заліза у базові площини вуглецю супроводжується заміщенням C^{4+} атомами меншої валентності Fe^{2+} і Fe^{3+} , що призводить до обриву частини хімічних зв'язків і появи іонів вуглецю, які мають неспарені електрони. Унаслідок цього підвищується адсорбційна ємність поверхні вугілля по відношенню до CO_2 і H_2O . Це сприяє утворенню складних вуглець-кисневих і вуглець-водневих комплексів, які необхідних для реалізації механізму газифікації вуглецю. Ослаблення хімічних зв'язків С-С полегшує руйнування кет-комплексів: $\text{C}_n(\text{O})_{\text{адс.}} \rightarrow \text{C}_{n-1} + \text{CO}$.

Впровадження атомів заліза в міжшарове місце ґратки $\text{C}_{\text{тв.}}$ призводить до розсування і згинання базових площин. Атоми С усуваються з рівноважних положень, що послаблює міжвуглецеві зв'язки. Відбувається колективізація π -

електронів і приєднання до них валентних електронів атомів $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ [137]. Такі зрушення сприяють акцепторній адсорбції CO_2 і H_2O , руйнування поверхневих адсорбційних комплексів і виділення молекул-відновників CO та H_2 .

Водночас можливий інший механізм каталітичної дії $\text{Fe}_{\text{мет.}}$, описаний у роботі [96]. На думку авторів, високий кисневий потенціал газової фази системи газифікації вуглецю, що зумовлює утворення на поверхні металевого каталізатора ($\text{Fe}_{\text{мет.}}$) залізо-кисневих комплексів. На їх основі формується потік атомів кисню в напрямку частинок вуглецю, де відбувається виділення CO і H_2 , що значно знижує окисний потенціал газової фази. У місцях тісного контакту $\text{C}_{\text{тв.}}-\text{Fe}_{\text{мет.}}$ атоми кисню переходять на поверхню вуглецю, що має більш високу спорідненість до кисню. Атоми кисню, що перейшли, хімічно реагують з атомами вуглецю із утворенням CO . Інша частина переміщених атомів кисню проникають у міжбазисні простори кристалічної ґратки $\text{C}_{\text{тв.}}$, збільшуючи міжплощинні відстані та послаблюючи міжвуглецеві зв'язки. У цьому напрямі діє зміщення валентних електронів атомів C у бік впроваджених атомів кисню, які мають підвищену електронегативність. Зазначені зрушення забезпечують руйнування міцних кета-груп, які утворюються при адсорбції CO_2 та H_2O на поверхні $\text{C}_{\text{тв.}}$.

Має право на існування ще один аспект аналізованого механізму каталітичної дії заліза. Акцепторний характер хемосорбції молекул CO_2 та H_2O на залоза призводить до утворення залізо-кисневих комплексів, що викликає дефіцит електронів. Цей процес поширюється на сусідні частки вуглецю (робота виходу для $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ і $\text{C}_{\text{тв.}}$ практично однакові: 4,40-4,71 і 4,45-4,81 еВ [138,139]). Втрата частини електронів сприяє процесу окисної газифікації вуглецю.

Інтенсифікуючий вплив високочастотного магнітного поля на газифікацію вуглецевого відновника в області високих температур слід розглядати як ЕМВ на систему заряджених частинок. Частотний спектр коливань атомів вуглецю в ґратах графіту зумовлений його різко анізотропною шаровою структурою. Міжвуглецеві зв'язки у базових площинах значно перевищують сили зв'язку між площинами. Тож частотний спектр можна розділити на дві частини: високі частоти мають двомірні континууми; знижені частоти притаманні системи

пов'язаних між собою двовимірних континуумів [140]. Тому можливе суттєве поглинання енергії ЕМП деякою частиною атомів вуглецю або їх групами. Можливості поглинання енергії електромагнітного випромінювання використовуваних нами частот ще більше розширюються за рахунок атомів приповерхневого шару, а також атомів поблизу структурних дефектів. Резонансне вибіркове поглинання енергії ЕМП сприяє хемосорбції CO і H₂O на поверхні C_{тв.}, виділенню CO і H₂ в газову фазу, тобто. форсує реакції газифікації вуглецю і реакції вуглецевотермічного й комплексного відновлення в цілому.

3.9 Розрахунок швидкісних можливостей вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому за дисоціативним механізмом

Механізм відновлення оксидів металів вуглецем залежить від фізико-хімічних властивостей оксиду й температури. Стосовно оксидів невисокої хімічної міцності (наприклад Fe₂O₃) і без розплавів він описується схемою:



Можливість реалізації її залежить від розвитку ланки (3.71), яка є лімітуючою. Максимальну швидкість термічної дисоціації оксиду у вакуумі можна розрахувати за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$V = P \sqrt{M/2\pi/2} \cdot \frac{\text{кгО}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}, \quad (3.74)$$

де P - рівноважний тиск кисню в реакції (3.71) при температурі T, виражене в Паскалях, (кг/с² м); M – молекулярна маса кисню (32·10⁻³ кг/моль).

Результати розрахунку для низки оксидів наведено у таблиці 3.12.

**Таблиця 3.12 Температурна залежність рівноважного тиску кисню
при дисоціації оксидів**

Оксид	$\lg P_{O_2} = f(T)$	$\rho_{Me_xO_y} \text{ кг/м}^3$	Оксид	$\lg P_{O_2} = f(T)$	$\rho_{Me_xO_y} \text{ кг/м}^3$
Cu ₂ O	12,57 – 17390/T	5950	Fe ₂ O ₃	19,71 – 26090/T	5240
NiO	13,91 – 24100/T	7450	Fe ₃ O ₄	18,01 – 32500/T	5200
Mn ₂ O ₃	13,06 – 10100/T	4940	FeO	11,62 – 27300/T	5870
Mn ₃ O ₄	18,57 – 23750/T	4700	Cr ₂ O ₃	6,738 – 28578/T	5210
MnO	13,63 – 41700/T	5450	TiO ₂	15,06 – 31910/T	3830

Швидкість просування фронту дисоціації вглиб оксиду за сталості площі цього фронту визначається співвідношенням:

$$V' = V/\rho_o, \text{ м/с}, \quad (3.75)$$

де ρ_o - щільність оксиду за киснем $\left(\frac{\text{кгО}}{\text{м}^3}\right)$. Може бути знайдена із співвідношення:

$$\rho_o = \rho_{Me_xO_y} \cdot \frac{16 \cdot y}{M_{Me_xO_y}}, \quad (3.76)$$

де $\rho_{Me_xO_y}$ – густина оксиду (наведена в таблиці); $M_{Me_xO_y}$ – його молекулярна маса його; y – число атомів О у стехіометричній формулі оксиду.

Час просування фронту реакції (3.71) на деяку задану глибину l (м) можна визначити, використовуючи вираз:

$$\tau = \frac{l}{V'}. \quad (3.77)$$

Зіставивши розрахункову величину з експериментально встановленою тривалістю відновлення оксиду вуглецем, можна зробити висновок про можливий вклад дисоціативного механізму в кінетику процесу.

Для виявлення ролі цього механізму у розвитку відновлення використовують й інший підхід, пов'язаний з визначенням часу, необхідного для досягнення певного заданого рівня відновлення (ω у частках одиниці). Для сферичних оксидних частинок радіусом r_o останню представляють у вигляді:

$$\omega = \frac{\Delta g_o}{G_o} = \frac{4/3\pi \cdot r_o^3 \cdot \rho_o - 4/3\pi \cdot r_i^3 \cdot \rho_o}{4/3\pi \cdot r_o^3 \cdot \rho_o} = 1 - \frac{r_i^3}{r_o^3}, \quad (3.78)$$

звідки випливає, що $r_i = r_o (1 - \omega)^{1/3}$,

де Δg_o – кількість відібраного в оксидній частинці кисню; G_o – початковий вміст кисню в оксидній частинці; r_i – радіус невідновленої частини оксиду за заданої величини ω .

Фронт дисоціації оксиду в міру просування його вглиб частинки зменшується. Середню площу фронту (S) можна оцінити так

$$S = \frac{4\pi \cdot r_o^2 + 4\pi \cdot r_i^2}{2} = 2\pi(r_o^2 + r_i^2). \quad (3.79)$$

Можливий і інший шлях визначення S – через середній радіус продисоційованої частини оксиду

$$S = 4\pi \left(\frac{r_o + r_i}{2} \right)^2 = \pi(r_o + r_i)^2. \quad (3.80)$$

Отримані дані дозволяють розрахувати середню швидкість дисоціації

$$V'' = V \cdot S, \frac{\text{кгО}}{\text{с}}. \quad (3.81)$$

Кількість кисню, який має бути видалений для досягнення заданого ступеня відновлення, визначається виразом

$$\Delta g_o = 4/3\pi \cdot r_o^3 \rho_o - 4/3\pi \cdot r_i^3 \rho_o = 4/3\pi \cdot \rho_o (r_o^3 - r_i^3). \quad (3.82)$$

Тривалість відновлення за дисоціативним механізмом знаходять зі співвідношення

$$\tau = \Delta g_o / V'', \text{с}. \quad (3.83)$$

Для оцінки вкладу цього механізму в кінетику процесу зіставляють розрахункову величину τ з експериментально встановленою. Слід зазначити, що термічна дисоціація низки оксидів супроводжується виділенням в парогазову фазу як O_2 , так і інших складових. Так, наприклад, при дисоціації Cr_2O_3 поряд з киснем (молекулярним й атомарним) утворюються оксиди CrO , CrO_2 та CrO_3 . Це вносить корективи у величину τ , шлях визначення якої відрізняється від розглянутого.

Розглянемо швидкісні можливості реалізації дисоціативного механізму під час відновлення магнетиту при 1473К. З цією метою розрахуємо час, необхідний для просування фронту дисоціації на глибину $l = 0,1$ мм ($1 \cdot 10^{-3}$ м) за умов незмінної площі реакційної поверхні.

Використовуючи дані таблиці 3.12, знайдемо рівноважний тиск кисню у реакції $2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6\text{FeO} + \text{O}_2$:

$$\lg P_{\text{O}_2} = 18,01 - \frac{32500}{1473} = -4,0538 \quad \text{і} \quad P_{\text{O}_2} = 8,835 \cdot 10^{-5}, \text{Па} \left(\frac{\text{кг}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}} \right).$$

Тоді максимальна швидкість дисоціації оксиду у вакуумі:

$$V = 8,835 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{32 \cdot 10^{-3}}{2\pi \cdot 8,314 \cdot 1473}} = 5,7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{кгО}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}.$$

Щільність магнетиту за киснем:

$$\rho_0 = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot \frac{16 \cdot 4}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = 5200 \frac{16 \cdot 4}{231,55} = 1437,27 \text{ кг} / \text{м}^3.$$

Швидкість просування фронту дисоціації оксиду

$$V' = \frac{V}{\rho_0} = \frac{5,7 \cdot 10^{-8}}{1437,27} = 3,966 \cdot 10^{-11} \text{ м} / \text{с}.$$

Звідси випливає, що час просування фронту дисоціації Fe_3O_4 на глибину $1 \cdot 10^{-3}$ м становить:

$$\tau = \frac{l}{V'} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{3,966 \cdot 10^{-11}} = 25214321 \text{ с або } \tau = \frac{25214321}{31,536 \cdot 10^6} = 0,8 \text{ року}$$

Отриманий результат унеможливорює відновлення магнетиту через його попередню термічну дисоціацію.

2. Розглянемо другий варіант оцінки дисоціативних можливостей у процесі відновлення Fe_3O_4 при 1473 К. Розрахуємо тривалість дисоціації сферичної частки оксиду радіусом $r_0 = 0,5$ см ($5 \cdot 10^{-3}$ м) на 50 % (або $\omega = 0,5$).

Величина V було знайдено раніше (див. перший приблизний розрахунок). Відповідно до (4.83) радіус ядра, що не прореагував, частинки оксиду складає:

$$r_i = r_0(1 - \omega)^{1/3} = 0,5 \cdot 10^{-3}(1 - 0,5)^{1/3} = 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Зауважимо, що поступ фронту дисоціації майже збігається з прийнятим у попередньому розрахунку

$$r_0 - r_i = 5 \cdot 10^{-3} - 3,97 \cdot 10^{-3} = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Знайдемо середню площу поверхні фронту дисоціації Fe_3O_4

$$S = 2\pi \left[(5 \cdot 10^{-3})^2 - (3,97 \cdot 10^{-3})^2 \right] = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Тому середня швидкість дисоціації оксидної частки становитиме:

$$V'' = V \cdot S = 5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 2,56 \cdot 10^{-4} = 1,46 \cdot 10^{-11} \text{ кг О / с.}$$

За допомогою виразу (4.82) визначимо кількість кисню, видаленого з оксиду при досягненні $\omega = 0,5$:

$$\Delta q_O = 4/3\pi \cdot 1437,27 \left[(5 \cdot 10^{-3})^3 - (3,97 \cdot 10^{-3})^3 \right] = 3,76 \cdot 10^{-4} \text{ кг О.}$$

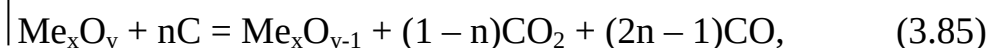
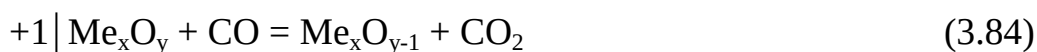
Отже, тривалість дисоціації оксиду на 50% становитиме:

$$\tau = \frac{\Delta q_O}{V''} = \frac{3,76 \cdot 10^{-4}}{1,46 \cdot 10^{-11}} = 25753424 \text{ с} \quad \text{або} \quad \tau = 0,817 \text{ року.}$$

Результат розрахунку підтверджує зроблений раніше висновок про неможливість будь-якої участі дисоціативного механізму відновлення магнетиту та окиду хрому при $T \geq 1473 \text{ К}$ (1200°C).

3.10 Розрахунок швидкості міжчасткового газообміну в процесі відновлення рудовуглецевого окатишу

Механізм відновлення оксидів заліза, Mn_3O_4 , Cr_2O_3 та інших металів добре описується дволанковою схемою А.А. Байкова:



де n може змінюватися від $1/2$ до 1.

За відсутності розплавів зв'язок між частинками оксиду і вуглецю здійснюється переважно через газову фазу. Швидкість газообміну може бути описана аналогічно до зовнішньодифузійного переносу рівнянням:

$$V = K_{\Gamma} S \cdot \Delta C , \quad (3.86)$$

де K_{Γ} – коефіцієнт масовіддачі; S – площа поверхні однієї частки; ΔC – різниця концентрацій газу (CO_2 або CO) біля поверхні оксидної та вуглецевої частинок.

Зв'язок між коефіцієнтом масовіддачі та критерієм Шервуда описується наведеним раніше співвідношенням:

$$K_{\Gamma} = \text{Sh} \frac{D}{d} , \quad (3.87)$$

де D - коефіцієнт взаємодифузії газів CO-CO_2 ; d – початковий діаметр однієї частинки оксиду чи вуглецю.

Усередині рудовуглецевого окатиша примусовий рух газів визначається тільки приростом обсягу в результаті реакції (3.1). При невеликій її швидкості можна прийняти лінійну швидкість газу $u = 0$. Тоді критерій Рейнольдса (Re) буде рівним нулю та $\text{Sh} \approx 2$. Температурна залежність коефіцієнта взаємодифузії D визначається рівнянням, яке наведеним раніше. Сукупність цих даних і величини d дозволяють розрахувати K_{Γ} .

Поверхня сферичної частки визначається виразом:

$$S = \pi d^2 = 4\pi r^2 . \quad (3.88)$$

Відомо, що склад газоподібних продуктів вуглецевотермічного відновлення наближається до рівноваги щодо швидкої ланки, а швидкість процесу, що спостерігається, визначається відносно повільною ланкою, що лімітує. Так, при швидшому перебігу реакції (3.84) концентрація CO_2 біля поверхні частинок $C_{\text{ТВ}}$ (і в усьому обсязі окатиша) буде близькою до рівноваги зазначеної реакції – $(\%\text{CO}_2)_{7.82}$. Міжчасткове газоперенесення не гальмує процес, тому що швидкість його лімітується ланкою (3.1). Якщо ж реакція (3.1) протікає значно швидше, то концентрація CO_2 (і, звичайно, CO) у всьому обсязі шихти й на поверхні частинок оксиду наблизиться до рівноваги цієї реакції – $(\%\text{CO}_2)_{7.1}$. Міжчасткове газоперенесення не ускладнює процес, швидкість якого лімітується ланкою (3.84).

Розглянемо можливості міжчасткового газообміну при вуглецевотермічному відновленні в змішаному режимі, коли швидкості обох

ланок розрізняються мало, а склад газу біля поверхні частинок оксиду і $C_{\text{ТВ}}$ близький до рівноваги реакцій за їх участю. Тоді з урахуванням співвідношення:

$$C_i = \frac{P_i}{RT} = \frac{(\%i)}{100 \cdot RT}, \quad (3.89)$$

різниця концентрацій компонентів газової фази, наприклад, діоксиду вуглецю визначається виразом:

$$\Delta C = \frac{(\%CO_2)_{7.82} - (\%CO_2)_{7.1}}{100 \cdot RT} \cdot P, \quad (3.90)$$

де тиск $P = P_{CO_2} + P_{CO}$ виражений в атмосферах (1 атм дорівнює $1,01325 \cdot 10^5$ н/м²), а ΔC мольСО₂/м³.

Рівноважні концентрації діоксиду вуглецю в реакціях (3.84) та (3.1) визначаються на основі величин констант рівноваги, що відповідають заданій температурі, за допомогою рівнянь:

$$(\%CO_2)_{7.82} = \frac{100K_{3.82}}{1 + K_{3.82}} \quad (3.91)$$

$$i (\%CO_2)_{7.1} = 100 - \frac{50K_{3.1}}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_{3.1}}} - 1 \right]. \quad (3.92)$$

В отриманому рівнянні P виражено у відносних одиницях.

Якщо масу вуглецю в окатиші позначити через G_c , то кількість частинок $C_{\text{ТВ}}$ (n) однакового радіуса r і щільністю ρ можна знайти зі співвідношення

$$n = \frac{3G_c}{4\pi \cdot r^3 \cdot \rho}. \quad (3.93)$$

Загальна поверхня цих частинок становитиме:

$$S^\Sigma = S \cdot n = 3 \frac{G_c}{r \cdot \rho}. \quad (3.94)$$

Оскільки $d = 2r$, з рівняння (3.87) випливає, що $K_r = D/r$ та сумарна швидкість міжчасткового перенесення (V_Σ) в обсязі окатиша визначиться виразом:

$$V^\Sigma = 3D \frac{G_c}{r^2 \cdot \rho} \cdot \frac{(\%CO_2)_{7.82} - (\%CO_2)_{7.1}}{100RT} \cdot P$$

$$\text{або } V^{\Sigma} = 3D \frac{G_c}{r^2 \rho} \cdot \frac{(\%CO_2)_{7.82} - (\%CO_2)_{7.1}}{10^3 \cdot RT} \cdot 1,01325 \text{ моль } CO_2/c \quad (3.95)$$

Для наочної оцінки результатів розрахунку доцільно пов'язати їх зі швидкісною можливістю газифікації $C_{\text{тв.}}$ (V_r). Враховуючи, що на взаємодію з одним грам-атомом вуглецю витрачається 1 моль CO_2 , отримаємо вираз

$$V_r = V^{\Sigma} \left[1 - \frac{(\%CO_2)_{p.2}}{100\%} \right] \cdot 12 \cdot 60, \text{гC/хв} \quad (3.96)$$

Зіставивши розрахункову величину V_r з експериментально встановленою швидкістю газифікації $C_{\text{тв.}}$ при відновленні конкретного окатиша, можна зробити висновок про їх співвідношення і характер лімітуючого процесу - міжчасткового перенесення діоксиду вуглецю або хімічної реакції (3.1).

Розглянутий вище шлях розрахунку належить лише до початкового періоду відновлення, тому що був використаний вихідний діаметр частинок шихти d . Крім того, визначення величини ΔC пов'язане із цілком конкретними умовами розвитку вуглецевотермічного відновлення. І все ж таки подібний підхід дозволяє орієнтовно оцінити можливий вплив міжчасткового масопереносу на кінетику процесу. Такий шлях розрахунку можна застосувати до процесів газифікації твердого вуглецю його діоксидом і водяними парами.

Визначимо швидкість міжчасткового газообміну в початковому періоді відновлення рудовуглецевого окатиша на основі магнетиту при 1273К. Припустімо, що маса вуглецю в окатиші $G_c = 0,55$ г, радіус частинок вуглецю $r = 0,01$ см, а густина $\rho = 2,0$ г/см³. Коефіцієнт взаємодифузії у суміші CO-CO₂ при заданій температурі та $P=1$ знайдемо зі співвідношення

$$D = 0,11635 \left(\frac{T}{273} \right)^{2,016} \cdot \frac{1}{P} = 0,11635 \left(\frac{1273}{273} \right)^{2,016} \cdot \frac{1}{1} = 2,593 \text{с, } ^2/c$$

Константа рівноваги реакції $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ визначається за допомогою

$$\text{рівняння } \lg K_p = -\frac{4254,3}{T} + 4,842. \text{ При } 1273 \text{ К } K_p=4,48, \text{ а рівноважна концентра-}$$

$$\text{ція CO}_2 \text{ становить } (\% \text{CO}_2)_{4.84} = \frac{100K_p}{1 + K_p} = \frac{100 \cdot 4,48}{1 + 4,48} = 81,75\% .$$

Для визначення константи рівноваги реакції $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ використовуємо рівняння: $\lg K_p = -\frac{20703,6}{T} + 21,345$ за допомогою якого встановимо, що $K_p = 160,99$. Отже, рівноважна концентрація CO_2 у цій реакції

$$(\% \text{CO}_2)_{4.1} = 100 - 50 \frac{K_p}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_p}} - 1 \right] = 100 - 50 \frac{160,99}{1} \left[\sqrt{1 + \frac{1}{160,99}} - 1 \right] = 0,614 .$$

Вихідні та розрахункові дані дозволяють визначити на базі рівняння (4.95) швидкість міжчасткового газообміну:

$$\cdot V^\Sigma = 3 \cdot 2,593 \frac{0,55}{0,01^2 \cdot 2} \cdot \frac{81,75 - 0,614}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} \cdot 1,01325 = 0,166, \frac{\text{моль CO}}{\text{с}} .$$

Швидкісну можливість газифікації $C_{\text{тв.}}$ за рахунок такої кількості діоксиду вуглецю (V_r) дозволяє визначити співвідношення

$$V_r = 0,166 \left[1 - \frac{0,614}{100} \right] \cdot 12 \cdot 60 = 118,8 \frac{\text{г C}}{\text{мин}}$$

Ця величина багаторазово перевищує експериментальні значення V_r . Отже, міжчастковий газообмін не лімітує кінетичні закономірності відновлення окатишу.

Це стосується також і вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому.

ВИСНОВКИ

Процес спільного твердофазного відновлення магнетитового і хромітового концентратів вуглецем забезпечує отримання губчастої Fe-Cr лігатури. Зниження вмісту вуглецю можливе до певного рівня шляхом оптимізації технологічних параметрів. На основі виконаного фізико-хімічного аналізу систем Cr – O – C та Cr - Fe - O - C можна зробити висновки:

1. Виконане розрахунок температурі початку відновлення хрому вуглецем за умови зміни загального парціального тиску реакційноздатних газів ($\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$). За результатами розрахунку рівноважного складу газової фази побудована діаграма стану системи Cr – O – C, та визначені умови існування стабільних та метастабільних фаз. Вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 до хрому значно полегшується при розчиненні останнього в іншому металі, зокрема у залозі; зменшення активності хрому до 0,5 (при $P_{\Sigma} = 1$) знижує T_p від 1507 до 1474 К. Встановлено, що у випробуваному температурному діапазоні первинним продуктом відновлення є вищий карбід хрому Cr_3C_2 . Зростання вмісту вуглецю в шихті інтенсифікує процес. В умовах дефіциту вуглецю в шихті відновлення продовжується за рахунок Cr_3C_2 з утворенням проміжного карбиду Cr_7C_3 , але з нижчими швидкостями.

2. На основі термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень підтверджено послідовне видалення заліза та хрому в процесі вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза та суміші $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Побудована діаграма температурної залежності рівноважного складу газової фази процесу відновлення хроміту заліза, яка свідчить про різні термодинамічні умови відновлення заліза та хрому. Встановлено, що відновлення механічної суміші оксидів хрому та заліза має певні відмінності від процесу відновлення хроміту заліза.

3. В умовах температур, що виключають появу рідких фаз, вуглецевотермічне відновлення хроміту заліза закінчується формуванням карбідної та металевої фаз. Запропоновано фізико-хімічна модель відновлення

хрому із $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ та формування складного карбїду $(\text{Cr,Fe})_m\text{C}_n$. Вперше виконане термодинамічний аналіз відновлення хроміту заліза в умовах дефіциту вуглецю. Встановлено, що процес відбувається в два етапу, при цьому на першому етапу відновлення утворюється складний карбїд $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$, який на другому етапу виступає відновником до збідненого залізом $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Запропоноване послідовність перетворень в процесі, що відбуваються на другому етапі, з появою атомів хрому. Термодинамічне підтверджено можливість відновлення, зокрема хроміту заліза, карбїдом заліза Fe_3C .

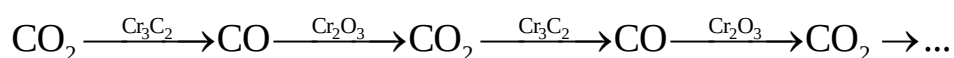
4. Виконане комплексне досліджено вплив $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на кінетичні параметри вуглецевотермічного відновлення хрому. Додатки металевого заліза в систему по різному впливають на швидкість процесу в залежності від співвідношення C/O та температури. Введене в систему $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ впливає на механізм процесу вуглецевотермічного відновлення хрому. У початковому періоді відновлення Cr_2O_3 при 1673 К введення $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ гальмував процес, що пов'язане з витрачанням частини CO для науглецювання заліза. Гальмуючий ефект металевої добавки зникає при досягненні ω близько 50 %. Ефект інтенсифікації починає проявлятися лише після витрачання більшої частини $\text{C}_{\text{тв.}}$ на відновлення оксиду хрому. Металеве залізо не тільки сильно прискорювало процес, але й сприяло глибшій ступені відновлення Cr_2O_3 , що значно перевищує 27,5 %.

5. Встановлено та підтверджено експериментально позитивний вплив заліза на розвиток взаємодії Cr_2O_3 з вищим карбїдом хрому. Додатка $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ не тільки прискорила цю взаємодію при 1573 і 1673 К, але також ініціювала відновлення оксиду при 1473 К, що не відбувалось без заліза. Вперше, спираючись на результати досліджень, розкрито механізм інтенсифікуючої дії заліза.

6. Виконано мікрорентгеноструктурне дослідження продуктів вуглеродотермічного відновлення хромової руди на різних етапах процесу ($\omega = 40$ та 80%). Показано, що на початковій стадії процесу на відкритій для газів поверхні хроміту проходить відновлення заліза, в якому розчиняється вуглець. Відновлені атоми хрому розчиняються у твердому розчині Fe-C , утворюючи

легований цементит. На завершальній стадії відбувається формування карбідної фази $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}_2$, а також твердого розчину $[\text{Fe-Cr}]$. При вмісті вуглецю у вихідній шихті нижче стехіометричного, на завершальній стадії проходить до відновлення хрому за участю карбіду за схемою: $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$.

7. Незаперечним аргументом на користь переважного розвитку твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем за дволанковим механізмом є ряд експериментально встановлених фактів. Так одночасне перебіг реакцій відновлення та газифікації ініціює виникнення циклів перетворень, що описуються схемою:



Зростання тривалості перебування молекул реакційноздатних газів в обсязі шихти має прискорити відновленню Cr_2O_3 . На основі отриманих результатів дослідження та літературних даних проаналізовано механізм відновлення Cr_2O_3 в умовах помірної температури. Зроблено висновок про вирішальну роль парогазової фази (CO , CO_2 , пари оксиду та карбідів) у розвитку процесу. При цьому визначальна роль у кінетиці відновлення належить механізму, що спирається на дволанкову схему А.А. Байкова.

8. Виконано дослідження впливу температури, виду та частки вуглецю на кінетику відновлення хрому. Проведені дослідження показали, що швидкісні характеристики відновлення Cr_2O_3 залежать від частки $S_{\text{ТВ}}$ у шихтовій суміші, так у зразках складу $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{C}$, при $T=1573\text{K}$, повне відновлення оксиду хрому завершилося за ~ 15 хв. Таке зрушення обумовлене зростанням реакційної поверхні $S_{\text{ТВ}}$. Відновлення Cr_2O_3 може протікати не тільки за рахунок вільного вуглецю, але також за участю карбідної фази, внаслідок чого одночасно відбувається зневуглецювання твердого продукту металізації. Поряд із Cr_2O_3 вуглецевотермічному відновленню піддавалася хромово руда, що містить близько 51% Cr_2O_3 і $\sim 11\%$ FeO .

9. Теоретично обґрунтовано та підтверджено експериментально вплив електромагнітного поля на кінетику твердофазного відновлення заліза та хрому. Найбільш істотна роль належить впливу поля на кристалічну решітку та молекули

хемосорбованих газів. Проведено вимірювання швидкості процесів вуглецевотермічного та комплексного відновлення оксидів заліза (хроміту заліза $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) в умовах накладання на систему електромагнітних полів різної частоти. На першому етапі було досліджено відновлення рудних матеріалів за умов накладання низькочастотного магнітного поля. Інтенсифікуючий ефект пов'язаний з магнітними властивостями заліза та його оксидів, а також з впливом на процеси газової та твердофазної дифузії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Симонов В.К., Золотарева В.В. Термодинамический анализ и кинетические особенности восстановления Cr_2O_3 углеродом. *Теория и практика металлургии*. 1999. №1. С.9-11.
2. Chernobrovin V.P., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G., et al. Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokhroma iz ural'skikh rud. *Theoretical Principles in the Production of Carbon Ferrochrome from Ural Ore*. Chelyabinsk: Izd. YuUrGU, 2004. 346p.
3. Turkdogan E. T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, 1980. 447 с.
4. Симонов В.К., Власенко В.Н., Гришин А.М. Особенности твердофазного восстановления Cr_2O_3 высшим карбидом хрома. *Теория и практика металлургии*. 2003. №5-6. С.47-52.
5. Попов А.А., Острик П.Н., Гасик М.М. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Cr-O-C. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1986. №10. С.1-3.
6. Ryabchikov I. V., Belov B. F., Mizin V. G. Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44. №5. P. 368-373. DOI: [10.3103/S0967091214050118](https://doi.org/10.3103/S0967091214050118)
7. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск: Металлургиздат, 1957. 646с.
8. Hazar-Yoruç A. B. Technical University Reduction mechanism of chromite spinel with carbon. *Minerals & Metallurgical Processing*. 2007. Vol. 24. №2. С.115-120. DOI:10.1007/bf03403367
9. Algie S.H., Finn C.W.P. Reaction mechanisms in the reduction of Winterveld chrome spinel with graphite and carbon. *Mintek*. 1984. P. 1-40.
10. Ma P., Lindblom B., Björkman B. Mechanism study on solid-state reduction in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--Cr}_2\text{O}_3\text{--C}$ system using thermal analyses. *Scand. J. Metall.* 2005. Vol. 34. №. 1. P. 22-30. DOI: [10.1111/j.1600-0692.2005.00715.x](https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00715.x)

11. Симонов В.К., Золотарева В.В., Власенко В.Н. О механизме твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С.14-20.
12. Симонов В.К., Золотарева В.В., Гришин А.М. Механизм углетермического восстановления хрома из его оксида (III) в отсутствие расплавов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2000. №6. С.31-34.
13. Thermodynamic Data on Oxides and Silicates: An Assessed Data Set Based on Thermochemistry and High Pressure Phase Equilibrium. Springer, 1993. 436 p. ISBN 3642783341, 978-3642783340
14. Wang Y., Wang L., Yu J., Chou K.C. Kinetics of Carbothermic reduction of synthetic chromite min. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2014. Vol. 50. Is. 1. P. 15-21. <https://doi.org/10.2298/JMMB130125008W>.
15. X.F. Hu, Q.X. Yang, L.S. Okvist, B. Bjorkman, Thermal analysis study on the carbothermic reduction of chromite ore with the addition of mill scale, *Steel Research International*, 87 (5) (2016) 562-570. <https://dx.doi.org/10.1002/srin.201500131>.
16. Золотарева В.В., Симонов В.К., Власенко В.Н. Кинетика и механизм восстановления хрома из оксидных фаз в отсутствие расплавов. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1999. №4. С.43-45.
17. Золотарева В.В., Симонов В.К., Власенко В.Н. Влияние добавок $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на кинетику твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. *Теория и практика металлургии*. 1999. №6. С.49-51.
18. Berger L.-M., Thiele S., Börner T., Janka L., Rodriguez Ripoll M. Influence of Cr_3C_2 -NiCr feedstock powder characteristics on the deposition efficiency, coating microstructures and abrasion wear resistance Thermal. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. Spain, 2014. P. 806-812.
19. Vlasyuk R. Z., Gripachevskii A. N., Radomysel'skii I. D. Change in chemical and phase composition of Cr_3C_2 particles in contact with an iron matrix during sintering. *Poroshk Metall*. 1984. № 8. P.28-33.

20. Gasik M. M. Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology. The Boulevard, 2013. 520 p.
21. Anderson R N, Parlee N A.D. Carbothermic reduction of refractory metals. *J. Vac. Sci. Technol.* 1976. №13. P.526-529. <https://doi.org/10.1116/1.568917>.
22. Kapure G., Tathavadkar V., Rao C., Rao S., Raju K. Coal based direct reduction of preoxidized chromite ore at high temperature. In Proceedings of the 12th International Ferro-Alloys Congress INFACON XII, Helsinki, Finland, 6-9 June 2010. P. 293-301. Режим доступа: [Infacon_proceedings_DVD.indd \(pyro.co.za\)](http://Infacon_proceedings_DVD.indd(pyro.co.za))
23. Mori T., Yang J. Kuwabara M. Mechanism of carbothermic reduction of chromium oxide. *ISIJ International*. 2007. Vol. 47. № 10. P. 1387-1393.
24. Kulikov I. S. Thermal dissociation of chemical compounds. Israel Program for Scientific Translations, 1967. 198 с.
25. Ryabchikov I. V., Belov B. F., Mizin V. G. Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44. №5. P.368-373.
DOI:[10.3103/S0967091214050118](https://doi.org/10.3103/S0967091214050118)
26. Симонов В.К. Однофронтальная математическая модель восстановления некоторых оксидов металлов углеродом в дисперсных системах. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2005. №5. С.3-6.
27. Костелов О.Л. Механизмы восстановления оксидов металлов углеродом. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С.15-17.
28. Clark T.J., Woodley R.E., De Halas D.R. Gas-Graphite Systems. 2013. P. 387-444. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-2854-9.50018-3>
29. Теорія металургійних процесів / Охотський В.Б., Костьолов О.Л., Симонов В.К. та ін. Київ: ІЗМН, 1997. 512с.
30. Walker P.L., Shelef M., Anderson R.A. Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker: New York. 1968. P. 287-383.
31. Шабельская Н.П., Михайличенко С.Н. Изучение условий формирования шпинелей в системе NiO-FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃. *Международный журнал экспериментального образования*. 2015. № 31. С. 99-100.

32. Petric A., Jacob K.T. Thermodynamic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ spinel solid solution. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65. № 2. P. 117-123.
33. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 784 с.
34. Fernandes T.R.C., Lee W.E., Mitchell T.E. Microstructural aspects of reduction of Zimbabwe chromite to high carbon ferrochrome. *Trans IMM.* 1994. №103. P.177-187.
35. Hino M., Higuchi K.-I., Nagasaka T., Ban-Ya S. Thermodynamic Estimation on the Reduction Behavior of Iron-chromium Ore with Carbon. *Metall. Mater. Trans. B.* 1998. Vol. 29. №2. P. 351-360.
36. Интенсификация карботермического восстановления хромитов / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, В.Б. Шмыга, Г.Г. и др. *Ферросплавы: Теория и технология производства: Юбилейный сборник трудов.* Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. 222 с.
37. Johan Basson, Jorma Daavittila Handbook of Ferroalloys: Chapter 9. High Carbon Ferrochrome Technology Elsevier Inc. Chapters, 2013 г. - 536 pages
ISBN 0128055022, 9780128055021
38. Rankin W. J. Reduction of chromite by graphite and carbon monoxide. *Trans. Inst. Min. Metall. Section C.* 1979. Vol. 88. P. 107-112.
39. Neuschutz D. Kinetic Aspects of Chromite Ore Reduction with Coal at 1200 to 1550 C. *In Proceedings of the 6th International Ferro-Alloys Congress INFACON 6.* Cape Town, South Africa. 1992. P. 65-70.
40. Salikhov S.P., Roshchin V.E., Roshchin A.V. Extraction of iron from bakal siderite by means of selective reduction in a complex oxide crystal lattice. *In Proceedings of the 13th International Ferro-Alloys Congress INFACON XIII.* Almaty, Kazakhstan, 2013. P. 677-684.
41. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I., Afanasiev V.I. Study of carbothermic reduction processes in manufacture of high-carbon ferrochrome. *Proceedings of the 14th International Ferroalloys: Congress INFACON XIV.* Vol. 1. Kiev: Printed, 2015. P. 39-43.

42. Niltunen R., Harldci J. Reduction behaviour of the Akanvaara chromites of Northern Finland. *Proceedings of 10th International Ferroalloys: Congress INFACON X*. Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004. P. 36-46.
43. Hino M., Higuchi K-I., Nagasaka T., Ban'ya S. Thermodynamic estimation of the reduction behaviour of iron-chromium ore with carbon. *Metall. Trans.* 1999. V. 29B. P. 351-360.
44. Simonov V.K., Grishin O.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon. Part 1. *Russian metallurgy (Metally) Theory of metallurgical Processes*. 2013. № 6. С. 425-429.
45. Simonov V.K., Grishin O.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon. Part 2. *Russian metallurgy (Metally). Theory of metallurgical Processes*. 2013. № 6. С. 430-434.
46. Рощин В.Е., Рощин А.В., Мальков Н.В. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд. *Электрометаллургия*. 2000. № 6. С. 38-44.
47. Hiroshi G. Reduction of Chromite (FeCr_2O_4) with Carbon. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*. 1977. Vol. 41. №3. P. 275, *Chemical Abstract*. 1977. Vol. 86. P. 158
48. Niltunen R., Harldci J. Reduction behaviour of the Akanvaara chromites of Northern Finland. *Proceedings of 10th International Ferroalloys INFACON X*. Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004. P. 36-46.
49. Жакибеков Т.Б., Такенов Т.Д. Роль газофазного восстановления при электротермии высокоуглеродистого феррохрома. *Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов: сб. тез. докл. научно-техн. конф. Днепропетровск: ДМетИ, 1989. С. 57.*
50. Kubaschewski O., Evans E.L., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press: New-York, 1967. 338 p.
51. Horia Metiu *Physical Chemistry Thermodynamics* 1st Edition
Copyright 2006, 318 Pages, ISBN 9780815340911
52. Интенсификация процессов восстановления железорудных материалов с участием углерода химико-каталитическими методами/ В.К.

Симонов, Л.Н. Руденко, С.Т. Ростовцев и др. *Физикохимия прямого получения железа*: сб.науч. тр. М.: Наука, 1977. С.154-158.

53. Разработка технологических основ энергосберегающего процесса получения хромистых лигатур в твердом состоянии с использованием техногенных отходов промышленных предприятий Украины. Отчет по НИР. Днепропетровск, ГМетАУ, 1997. 24с.

54. Curr T.R., Nelson L.R. The selective carbothermic reduction of chromite. *Proceedings of 8th International Ferroalloys INFACON 8*. Beijing, China. 1998. P.158-170.

55. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I., Izbembetov B.B. Solid-Phase Carbothermic Reduction of the Components of Chrome-Iron Ore Raw Materials. *Russian Metallurgy*. 2011. № 12. P. 1128-1130

56. Jan Waclaw Machajski, E. Sergievskaja, A. Volsky, E. Sergievskaja, Theory of Metallurgical Processes, Mir Publ., 1978, 360p., ISBN 0828519269, 9780828519267.

57. V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, "Review- Graphical Displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and Their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides," J. Am. Ceram. Soc. 68, 49 (1985).

58. Kulikov I.S. Thermal Dissociation of Compounds. Moscow: Metallurgiya, 1969. 574 p.

59. Janke D., Fischer W.A. Thermochemische Kennwerte für die Reaktion $2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2$ sowie $\text{I}/2\text{O}_2 = \text{O}$ in Eisenschmelzen. *Arch. Eisenhuttw.* 1975. Vol. 46. № 12. P. 755-760.

60. Hu X., Sundqvist Ökvist L., Yang Q., Björkman B. Thermogravimetric study on carbothermic reduction of chromite ore under non-isothermal conditions. *Ironmaking & Steelmaking*. 2015. Vol.42. №6. P. 409-416 DOI:[10.1179/1743281214Y.0000000243](https://doi.org/10.1179/1743281214Y.0000000243)

61. Гудремон Э. Специальные стали. М.: Metallurgiya, 1966. Т.1. 736с.

62. Rajput R. K. Engineering Materials and Metallurgy. Chand Publishing, 2006. 344 p. ISBN 9788121927093
63. Fujii C.T., Meussner R.A. Chromium solubility in wustite at 1000 °C: Changes in oxygen activity and lattice parameter. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1968. V. 242. № 6. P.1259-1265.
64. Holleck H. Binary and ternary carbides and nitrides of the transition metals and their phase relations. Kernforschungszentrum Karlsruhe G.m.b.H. (Germany, F.R.): Inst. fuer Material- und Festkoerperforschung, 1981. 353 p.
65. Кинетика комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni / А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов и др. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1987. №8. С. 1-4.
66. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. К.: Техніка, 1992. 128с.
67. Pahlman J.C. Direct Method to Prepare Low Carbon Ferrochrome. *Physical Chemistry of Extraction Metallurgy*: Proc. Conference, New York, USA, 24-28 Feb., 1985, Metal Abstract, 1985, 06-42-0071.
68. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer New York, 2017. 550p. ISBN 978-1-4939-6674 DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
69. Wendlandt W. W. Thermal Methods of Analysis. Hardcoverohn: Wiley, 1974. 505 p. ISBN 047193366X
70. Norton C., Grant M., X-Ray Diffraction: A Practical Approach. [Springer](#), 1998. 273 p. ISBN: 9780306457449. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>
71. Reed S. J. B. Electron Microprobe Analysis: Cambridge Monographs on Physics. Cambridge University Press, 1975. 413 p. ISBN 978-0521204668
72. Goldstein J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition 3rd Edition. Springer, 2003. 708 p. ISBN 978-0306472923
73. Исследование скоростных закономерностей газификации углеродистых материалов /В.К. Симонов, Л.Н. Руденко, А.М. Гришин и др. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1994. №11. С. 6-8.

74. Coetsee T. The Role of Metallic Iron in Low Temperature Carbothermic Reduction of MnO: Phase Chemistry and Thermodynamic Analysis. *Minerals*. 2021. №11. 1205. <https://doi.org/10.3390/min11111205>

75. Фазовый состав продуктов взаимодействия окиси хрома с графитом и Cr_3C_2 при атмосферном давлении/ В.С. Волков, Р.С. Шкляр, Г.А.Топорищев и др. *Восстановительные процессы в производстве ферросплавов*: сб.науч. тр. М.: Наука, 1977. С. 126-129.

76. Chakraborty D., Ranganathan S., Sinha S.N. Reduction of chromite ore at different flow rates of inert gas: *Proceedings of Tenth International Ferroalloys: Congress INFACON XI*. Deli, India, 2007. P.153-158.

77. Neuschütz D., Janben P. Effect of flux additions on the kinetics of chromite ore reduction with carbon: *Proceedings of Tenth International Ferroalloys: Congress INFACON XII*. Trondheim, Norway, 1995. P.371-381.

78. Duong H.V., Johnston R.F. Kinetics of solid state silica fluxed reduction of chromite with coal. *Ironmaking and Steelmaking*. 2000. Vol. 27. №3. P. 202-206.

79. Гельд В.П., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск: Metallurgizdat, 1957. 646 с.

80. Яковенко А.И. Физико-химические особенности восстановления в системах Cr-Fe-O-C и Cr-Si-O-C. Диссертация. Дн-ск: ДМетИ, 1981. 182 с.

81. Ryabchikov I. V., Belov B. F., Mizin V. G. Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44. №5. P.368-373. DOI:10.3103/S0967091214050118

82. Фазовый состав продуктов взаимодействия оксида хрома с графитом и Cr_3C_2 при атмосферном давлении /В.С. Волков, Р.С. Шкляр, Г.А. Топорищев и др. *Восстановительные процессы в производстве ферросплавов*: сб. науч.тр. М.: Наука, 1977. С. 126-129.

83. Wang Y., Wang L., Chou K.C. Effects of CaO, MgO, Al_2O_3 and SiO_2 on the Carbothermic Reduction of Synthetic FeCr_2O_4 . *Journl Min. Metall. Sect. B Metall*. 2015. Vol. 51. №. 1. P.17-24. DOI:[10.2298/JMMB140625024W](https://doi.org/10.2298/JMMB140625024W)

84. Yakovenko A.I., Ashin A.K., Rostovtsev S.T. Reduction kinetics in the Cr-O-C and Cr-Fe-O-C systems. *Reduction Processes in Ferroalloy Production*, Moscow: Nauka, 1977. P. 139-142.

85. Симонов В.К., Золотарева В.В., Власенко В.Н. О механизме твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С.17-20.

86. Wolkenstein T. *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*. Springer, 1991. 460 p. ISBN 978-0306110290

87. Гельд П.В., Есин О.А., Серебренников Н.Н. Роль поверхностных явлений в процессах восстановления оксидов: Сб. научн. тр. УПИ. Свердловск. М.: Металлургиздат, 1954. №49. С. 61-75.

88. Есин О.Ю., Гельд П.В. Восстановление окиси хрома углеродом: Сб. научн. тр. УПИ. Свердловск. М.: Металлургиздат, 1957. №72. С. 179-191.

89. Peter Weber, R. Hurman Eric The reduction of chromite in the presence of silica flux, *Minerals Engineering*, **V. 19, Issue 3**, March 2006, Pages 318-324
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.010> [Get rights and content](#)

90. Розробка технологічних засад енергозберігаючого процесу одержання хромистих лігатур у твердому стані з використанням техногенних відходів промислових підприємств України: Звіт з НДР. Дн-ськ, ГМетАУ, 1996. 24с.

91. Sheshadri V. Kinetics of Reduction of Synthetic Chromite with Carbon. *Tran. Iron and Steel Inst. Japan*. 1982. Vol. 82. № 12. P. 925.

92. Guanghui LI, Jianchen LI, Mingjun RAO, Guohua BAI, Tao JIANG. Reduction of Carbon-Burdened Chromite Pellets in the Presence of Additives. *2nd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. 27.02- 3.03, 2011, San Diego, CA. P.245-253. DOI:[10.1002/9781118062081.ch30](https://doi.org/10.1002/9781118062081.ch30)

93. Розробка технологічних засад енергозберігаючого процесу одержання хромистих лігатур у твердому стані з використанням техногенних відходів промислових підприємств України: Звіт з НДР. Дніпропетровськ, ГМетАУ, 1998. 32с.

94. Apaydin F., Atasoy A., Yildiz K. Effect of Mechanical Activation on Carbothermal Reduction of Chromite with Graphite. *Can. Metall. Q.* 2011. Vol. 50. № 2. P. 113-118. <https://doi.org/10.1179/000844311X12949291728014>
95. Defects and Transport in Oxides Editors Martin S. Seltzer, Robert I. Jaffee, Springer New York, NY November 2013, 611Pages
DOI:<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8723-1>.
96. Симонов В.К., Карпов В.Ю. Исследование адсорбционных процессов применительно к газовому восстановлению оксидных фаз. *Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов*: сб.науч.тр. М.: Наука, 1981. С.38-41.
97. Симонов В.К., Островский В.М. Исследования адсорбционно-химических процессов и возможностей интенсификации восстановления оксидов железа газами. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С. 25-27.
98. Rao C.N.R., Raveau B. Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides. 2nd edn. Wiley-VCH, New York and Weinheim, 1998. 373 p. ISBN 0471189715
99. Интенсификация процессов газификации углеродистых материалов/В.К. Симонов, А.М. Гришин, В.М. Островский и др. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1995. №1. С.8-10.
100. Фізикохімія металургійних систем і процесів: Підручник / В.Я. Шурхал, В.К. Ларін, Д.Ф. Чернега та ін. – К.: Вища шк., 2000. – 407 с.: іл
101. Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Процессы взаимодействия в системе Fe-O-C-H в условиях вещественных воздействий. *Структура фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах*: сб.науч.тр. М.: Наука, 1978. С.117-128.
102. Palmisano G., Jitan S. A., Garlis C. Heterogeneous Catalysis: Fundamentals, Engineering and Characterizations. Elsevier, 2022. 319 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2020-0-02936-1>
103. Pizzini S. Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes. John Wiley & Sons, 2015. 416 p.

104. Tan T.Y. Defects and Diffusion in Semiconductors. Handbook of Solid State Diffusion. Vol. 1. Diffusion Fundamentals and Techniques, 2017. Chapter 5. P.239-319. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89845-4.00006-0>
105. Tilley R. J. D. Defect Crystal Chemistry and Its Applications. Kluwer Academic Publishers Group, 1986. 256 p. ISBN 0216920035, 978-0216920033
106. Chopra O. K., Rao A. S. A Review of irradiation effects on LWR core internal materials-neutron embrittlement. *Journal of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 412. №1. P. 195-208. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2011.02.059](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.059)
107. Chopra, O K, Roa, A S, Environmental Science Division, and NRC, U S. A review of irradiation effects on LWR core internal materials - IASCC susceptibility and crack growth rates of austenitic stainless steels.. United States: N. p., 2010. Web. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2010.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.001).
108. Mehrer H. Diffusion: Introduction and Case Studies in Metals and Binary: chapter in book Diffusion in Condensed Matter Alloys. 2005. P. 3-63. DOI: [10.1007/3-540-30970-5_1](https://doi.org/10.1007/3-540-30970-5_1)
109. Benenson W., Harris J. W., Stocker H., Lutz H. Handbook of Physics. New York: Springer-Verlag, 2002. 1190 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-21632-4>
110. Seehra M. Magnetic Spinel- Synthesis, Properties and Applications. 2017. 314 p. ISBN 978-9535129738. DOI [10.5772/63249](https://doi.org/10.5772/63249)
111. Matayev M. M, Abdraimova M. R, Tursinova Z. Y, Kezdikbaeva A. T. Thermodynamic Properties of Complex Ferrite $\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *Orient J Chem*. 2017. Vol. 33. №6. P. 3200-3203. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/330666>
112. M. Fähnle, R. Pawellek, H. Kronmüller, The Magnetic Field Effect on the Linear Magnetostriction of Amorphous Ferromagnets. II. Applications, *physica status solidi (a)*, [10.1002/pssa.2211120121](https://doi.org/10.1002/pssa.2211120121), **112**, 1, (189-195), (2006).
113. Bozorth R. M. Ferromagnetism. Wiley-IEEE Press, 1993. 992 p. ISBN-13 978-0780310322
114. Симонов В.К., Гришин А.М. Влияние низкочастотного электромагнитного воздействия на кинетику восстановления железа и развитие диффузионных процессов. *Электromеталлургия*. 2012. №7. С. 12-26.

115. Симонов В.К., Руденко Л.Н., Ростовцев С.Т. Методика определения основных характеристик диффузионного массообмена в условиях обтекания исследуемого образца газами. *Новые методы исследования процессов восстановления черных металлов*: сб. науч. тр. М.: Наука, 1974. С. 86-89.
116. Semat H., Katz R. Physics, Chapter 33: Magnetic Properties of Matter. 1958. Режим доступа: <https://digitalcommons.unl.edu/physicskatz/185>.
117. Born M., Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices Published. *Am. J. Phys.* 1955. №23. P. 474. DOI:10.1119/1.1934059
118. Friedli S. Velenik Y. Statistical Mechanics of Lattice Systems: A Concrete Mathematical Introduction. 2nd edition. The MIT Press, 2015. 640 p. ISBN-10: 1107184827 ISBN-13: 978-110718482
119. O. Dehghani Dastjerdi, H. Shokrollahi, S. Mirshekari, A review of synthesis, characterization, and magnetic properties of soft spinel ferrites, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 153, 2023, 110797, ISSN 1387-7003, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110797>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700323004094>).
120. Nordling C., Osterman J. Physics Handbook for Science and Engineering Studentlitteratur, 2006. 503 p. ISBN:9789144044538
121. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 396с.
122. Shaikh A. A. Heterogeneous Catalysis: Solid Catalysts, Kinetics, Transport Effects, Catalytic Reactors In the series De Gruyter Textbook <https://doi.org/10.1515/9783111032511>
123. Ertl G. Reactions at Solid Surfaces. John Wiley & Sons, Inc, 2009. 224 p. ISBN: 978-0-470-26101-9.DOI:10.1002/9780470535295
124. Симонов В.К., Гришин А.М., Руденко Л.Н. Влияние химико-каталитического воздействия на развитие адсорбционно-химических процессов при газовом восстановлении железа из его оксидов. *Изв. Вузов. Черная металлургия*. 2004. №6. С.3-7.

125. Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Некоторые вопросы кинетики и механизма восстановления оксидов железа углеродом. *Изв. Вузов. Черная металлургия*. 1960. №4. С.5-18.

126. Ludwig von Bogdandy, Hans Jürgen Engell. The reduction of iron ores; scientific basis and technology. Print Book, 1971. 576 p. ISBN: 9783540050568, 3540050566

127. Volodymyr Shatokha Iron Ores and Iron Oxide Materials IntechOpen (11 July 2018) 280 pages ISBN-13: 978-1789233209

128. Machajski J.W., Sergievskaja E., Volsky A., Sergievskaya E. Theory of Metallurgical Processes. Mir Publ., 1978. 360p. ISBN 0828519269, 9780828519267

129. Rewick R. T., Wentrcek P. R., Wise H. Carbon gasification in the presence of metal catalysts. *J. Fuel*. 1974. Vol. 53. Is. 4. P. 274-279. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(74\)90048-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(74)90048-9)

130. Исследование скоростных закономерностей газификации углеродистых материалов/ В.К. Симонов, Л.Н. Руденко, Гришин А.М. и др. *Изв. Вузов. Черная металлургия*. 1994. №11. С.6-8.

131. Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds. Oxford, Clarendon Press, 1960. 217 p. .

132. Walker P.L.Jr., Rusinko F.Jr., Austin L.G. Gas Reactions of Carbon. *Advances in Catalysis*. 1959. Vol. 11. P.133-221. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60418-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60418-6)

133. Gerhart R. Hennig, Surface reactions of single crystals of graphite. *J. Chim. Phys.* 1961. Vol. 58. P. 12-19. DOI: <https://doi.org/10.1051/jcp/1961580012>

134. Косиба В.Л., Динес Г.И. Влияние атомов, смещенных из равновесного положения в решетке, и ионизирующего излучения на окисление графита. *Реакции углерода с газами: сб.науч.тр. Пер. с англ. и франц. М.: ИЛ, 1963. С.350-358.*

135. Carbon: The future Material for Advanced Technology Applications / под ред. G. Messina, S. Santagello. Springer, Berlin-Heidelberg, 2006. 625 с.

136. Интенсификация процессов газификации углеродистых материалов /В.К. Симонов, А.М.А.М. Гришин, В.М. Островский и др. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1995. №1. С. 8-10.

137. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. О механизме влияния некоторых катализаторов в процессах восстановления оксидов железа углеродом. *Теория и практика металлургии*. 2000. №5. С.44-48.

138. Kubozono Y. Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials. Springer Singapore, 2019. 332p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3417-7>.

139. [William M. Haynes](#) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition CRC, June 22, 2012Press, 2664 pages ISBN-13 978-143988049

140. Samsonov G. V. The Oxide Handbook. Springer New York, 2012. 524p. ISBN 9781461595991. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9597-7>

РОЗДІЛ 4

ТЕРМОДИНАМІЧНІ І КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМУ В ПРОСТИХ І СКЛАДНИХ СИСТЕМАХ І ВПЛИВУ КАТАЛІТИЧНИХ ДОБАВОК НА РОЗВИТОК ПРОЦЕСУ

Введення в систему Me-O-C водню додатково запускає низку реакцій за його участі. Термодинамічний аналіз свідчить, що роль газів у процесі відновлення хрому дуже обмежена, значна роль належить вуглецю. Водень істотно впливає на розвиток процесу в цілому, зокрема через реакцію водяного газу, а також забезпечує суттєве зниження вуглецю в кінцевому продукті. Участь водню забезпечує більш сприятливі термодинамічні та кінетичні умови твердофазного відновлення оксидів, зокрема оксиду хрому.

4.1 Термодинамічні закономірності комплексного відновлення Cr_2O_3

Перспективність вилучення хрому із рудних матеріалів шляхом газОВО-вуглецевотермічного відновлення при помірних температурах показана низкою досліджень різних авторів (напр.[1-6]). І все-таки для технологічної реалізації цього процесу потрібна подальша фізико-хімічна розробка, важливою складовою якої є термодинамічний аналіз реагуючої системи [7-10].

Газово-вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 за участю монооксиду вуглецю, як і чиста вуглецевотермія, на першому етапі процесу може бути представлено сукупністю реакцій:



Для опису ланки (4.1) обрано варіант, що відображає присутність $\text{C}_{\text{ТВ}}$ в умовах рівноваги. Представлена система має, за правилами фаз, один ступень свободи. При фіксованому тиску вуглецевмісних газів $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \alpha$ рівновага

настає в умовах єдиної, цілком певної температури (T_n). Визначити її можна з урахуванням констант рівноваги реакцій (4.1) і (4.2). Остання з них може бути подана у вигляді:

$$K_{4.2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{P_{CO}}{K_{4.1}}, \quad \text{оскільки} \quad K_{4.1} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}. \quad \text{Тому} \quad P_{CO} = K_{4.1} \cdot K_{4.2}$$

Представивши константу рівноваги (4.1) у формі: $K_{4.1} = \frac{(\alpha - P_{CO})}{P_{CO}}$ отримаємо $P_{CO} = \frac{\alpha}{(1 + K_{4.1})}$

Прирівнявши між собою обидва вирази P_{CO} , отримаємо рівняння, що дозволяє розрахувати T_n процесу відновлення Cr_2O_3 (T_n)

$$\alpha = K_{4.1} \cdot K_{4.2} \cdot (1 + K_{4.1}). \quad (4.3)$$

Визначити величину T_n за різних α дозволяє представлене [11,12] рівняння:

$$\alpha = \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right) \cdot \exp\left(b_0 + \frac{b_1}{T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right)\right], \quad (4.4)$$

де a_i та b_i – чисельні значення коефіцієнтів у виразах температурної залежності $\ln K_p$ для ланок (4.1) і (4.2) відповідно. Результати розрахунку, виконаного за програмою HSC Chemistry 5.1, наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Термодинамічно дозовані температури початку вуглецевотермічного й комплексного відновлення Cr_2O_3

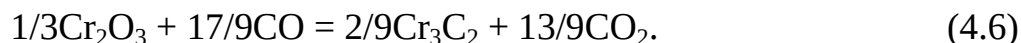
Спосіб відновлення	$\alpha^*)$	$\beta^*)$	Температура T_n етапів відновлення, К	
			$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$	$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$
Вуглецевотермія чиста й у потоці CO	1	–	1391,56	1581,42
	0,75	–	1372,63	1559,13
	0,5	–	1346,90	1528,86
	0,25	–	1304,81	1479,56
Комплексне за участю H_2	0,75	0,25	1372,55	1559,14
	0,5	0,5	1346,78	1528,83
	0,25	0,75	1304,89	1479,43

$\alpha^*)$ α – сума парціальних тисків CO та CO_2 ; $\beta^*)$ β – сума парціальних тисків H_2 і H_2O .

Визначити рівноважний склад газової фази реакції (4.1) при температурах $T \leq T_{\text{п.}}$ дозволяють отримані раніше співвідношення $P_{\text{CO}} = \alpha / (1 + K_{4.1})$ та $P_{\text{CO}_2} = \alpha - P_{\text{CO}}$. Для розрахунку рівноваги реакції (4.2) перетворимо константу її рівноваги наступним чином:

$$K_{4.2} = \frac{X^2}{(\alpha - X)}, \text{ звідки } X^2 + K_{4.2} \cdot X - K_{4.2} \cdot \alpha = 0. \quad (4.5)$$

Частина результатів виконаного розрахунку з варіаціями рівня α графічно ілюструється рисунком 4.1. В області температур, що перевищують $T_{\text{п.}}$, вільний вуглець нестійкий і в умовах рівноваги аналізованої системи участі не бере. Тому ланку (4.1) слід представити як:



Розрахунок рівноважного складу газової фази здійснюється на основі рівняння, отриманого шляхом наступних перетворень:

$$K_{4.6} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{13/9}}{P_{\text{CO}}^{17/9}} = \frac{(\alpha - X)^{13/9}}{X^{17/9}} \text{ або } K_{4.6}^{9/13} = \frac{(\alpha - X)}{X^{17/13}}.$$

Рівноважний склад газу знаходимо на базі рівняння:

$$X + K_{4.6}^{9/13} \cdot X^{17/13} - \alpha = 0. \quad (4.7)$$

Результати виконаного розрахунку відображені на рисунку 4.1.

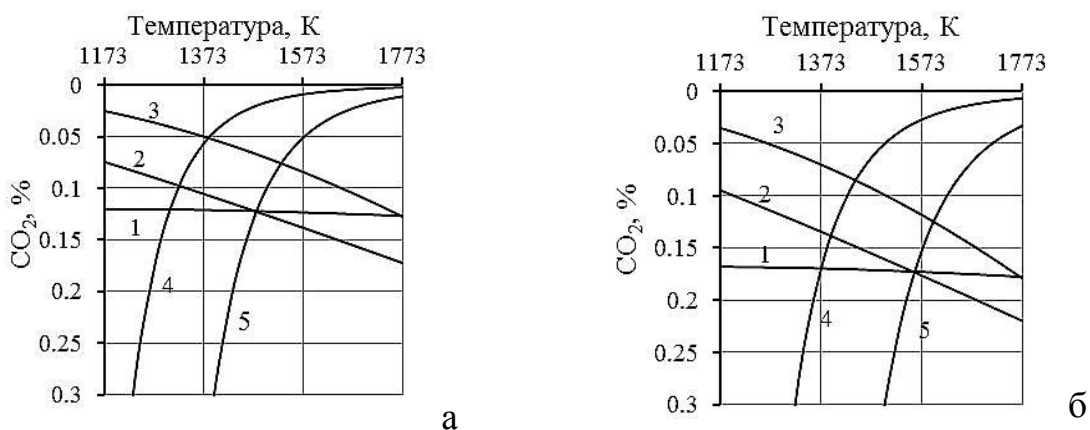
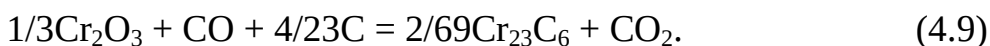
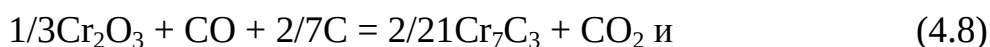


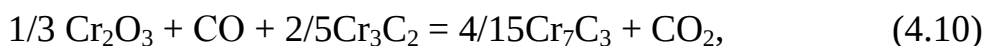
Рисунок 4.1. Рівноважний склад газової фази у системі Cr-O-C при $\alpha = 0,25$ (а) і $\alpha = 0,75$ (б): 1 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$; 2 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$; 3 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$; 4 – $\text{C} + \text{CO}_2$; 5 – $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO}_2$

Слід зазначити, що разом зі стабільним карбідом Cr_3C_2 можлива поява метастабільних карбідів Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 . Початкові температури можливого утворення було визначено з урахуванням реакцій:



Температури при $\alpha=1$ склали 1413 і 1453 К відповідно.

Другий етап процесу, в якому твердим відновником є карбід Cr_3C_2 , описується реакціями:



Характер і послідовність перетворень, що забезпечують можливість визначення рівня $T_{\text{п}}$ в умовах різних α , не відрізняються від прийнятих раніше, а саме:

$$K_{4.10} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\alpha - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}, \text{ звідки } P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + K_{4.10}}.$$

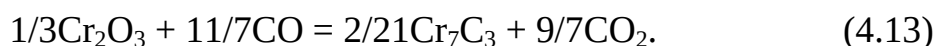
$$K_{4.11} = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \text{ або } K_{4.11} = P_{\text{CO}} / K_{4.10} \text{ тому, } P_{\text{CO}} = K_{4.10} \cdot K_{4.11}.$$

Прирівнявши між собою два вирази рівноважного тиску монооксиду вуглецю, отримаємо розрахункове рівняння:

$$\alpha = K_{4.10} \cdot K_{4.11} \cdot (1 + K_{4.10}). \quad (4.12)$$

Результати розрахунку, виконаного з урахуванням рівняння (4.4) при відповідному коригуванні коефіцієнтів a_i і b_i , наведено в таблиці 4.1.

Рівноважний склад газової фази реакції (4.10) при $T \leq T_{\text{п}}$ і в реакції (4.11) за будь-якої необхідної температури визначається на основі співвідношень, наведених раніше у зв'язку зі ланками (4.1) і (4.2). Перевищення температури над рівнем $T_{\text{п}}$ призводить до нестабільності Cr_3C_2 і карбід втрачає властивості твердого відновника, реакція (4.10) перетворюється наступним чином:

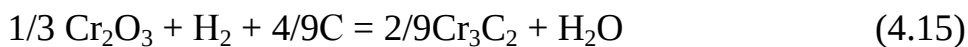


Представивши константу рівноваги (4.13) у формі:

$$K_{4.13} = P_{\text{CO}_2}^{9/7} / P_{\text{CO}}^{11/7} = \frac{(\alpha - X)^{9/7}}{X^{11/7}}, \text{ отримаємо рівняння } X + K_{4.13}^{7/9} \cdot X^{11/9} - \alpha = 0,$$

$$\text{де} \quad X = P_{\text{CO}} \quad \text{і} \quad (\alpha - X) = P_{\text{CO}_2}. \quad (4.14)$$

Перший етап комплексного відновлення оксиду хрому в потоці H_2 або суміші H_2 -CO описується реакціями (4.1), (4.2) і:



Остання з них із ланкою (4.2) дозволяє адекватно описати парову газифікацію $\text{C}_{\text{ТВ}}$, особливість якої полягає в утворенні одночасно з воднем суміші CO-CO₂. Співвідношення рівноважних тисків моно-і діоксиду вуглецю залежить від температури, тиску та складу газового потоку, що надходить у робочий простір.

Розрахунок температури початку відновлення Cr_2O_3 ($T_{\text{п}}$) за участю водню виконаний, як і раніше, при сумарному тиску реакційноздатних газів $P_{\Sigma}=1$ (у відносних одиницях) і прийнятих $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \alpha$, $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \alpha = \beta$, а також константи рівноваги реакції водяного газу (4.16):

$$K_{4.16} = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) / \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) = \frac{K_{4.1}}{K_{4.15}} \quad \text{або} \quad K_{5.1} = K_{4.15} \cdot K_{4.16}.$$

Враховуючи отримане співвідношення (4.3), отримаємо розрахункове рівняння:

$$\alpha = K_{5.2} \cdot K_{5.15} \cdot K_{5.16} \cdot (1 + K_{5.1}). \quad (4.17)$$

Воно дозволяє визначити температуру початку комплексного відновлення Cr_2O_3 за участю водню на етапі утворення карбіду Cr_3C_2 :

$$\alpha = \exp\left(b_0 + \frac{b_1}{T}\right) \cdot \exp\left(c_0 + \frac{c_1}{T}\right) \cdot \exp\left(d_0 + \frac{d_1}{T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right) \right], \quad (4.18)$$

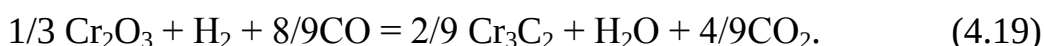
де індекси c_i та d_i відповідають чисельним значенням відповідних величин у температурних залежностях $\ln K_p = f(T)$. Знайдені значення $T_{\text{п}}$ в умовах різних α відображені у таблиці 4.1. Вони збігаються зі встановленими раніше, бо рівновага всієї сукупності ланок, що включають реакції (4.1) і (4.2), безваріантна в умовах фіксованої величини α .

Рівноважний склад газу аналізованої системи при $T_{\text{п}}$ найбільш просто визначається на основі реакцій (4.1) і (4.15), а саме:

$$K_{4.1} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{\alpha - P_{CO}}{P_{CO}}, \rightarrow P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + K_{4.1}},$$

$$K_{4.15} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{\beta - P_{H_2}}{P_{H_2}} \text{ або } P_{H_2} = \frac{\beta}{1 + K_{4.15}} = \frac{1 - \alpha}{1 + K_{4.15}}$$

Ці ж рівняння дозволяють встановити рівноважний склад газової фази реакцій (4.1) і (4.15) в області температур нижче T_p . В області температур, де вільний вуглець нестабільний, ланка газового відновлення описується реакцією:



Вона є похідною від незалежних реакцій (4.6) і (4.16), що дозволяє здійснити такі перетворення:

$$K_{4.19} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{P_{CO_2}^{4/9}}{P_{CO}^{8/9}}; \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = K_{4.19} \cdot \frac{P_{CO}^{8/9}}{P_{CO_2}^{4/9}} = A; \frac{P_{H_2O}}{\beta - P_{H_2O}} = A, \text{ откуда } P_{H_2O} = \frac{\beta \cdot A}{1 + A}.$$

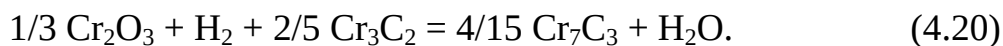
Використовуючи отримані раніше величини P_{CO} і P_{CO_2} , а також температурну залежність $\ln K_{4.19}$, отримуємо рівноважні значення P_{H_2} і P_{H_2O} при різних співвідношеннях α/β і $P_\Sigma = 1$. Результати розрахунків наведені на рисунку 4.2.

Розрахунок рівноваги реакції (4.2) у температурному діапазоні цих досліджень було розглянуто раніше. Газифікація $C_{тв.}$ водяною парою супроводжується утворенням водночас із воднем, суміші CO-CO₂, співвідношення яких залежить від низки умов організації процесу. Тому реакцію парової газифікації вуглецю доцільно розглядати як похідну від ланок (4.2) та (4.16). З виразу константи рівноваги останньої слідує:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{CO_2}}{K_{4.16} \cdot P_{CO}} = B; \text{ або } \frac{P_{H_2O}}{\beta - P_{H_2O}} = B, P_{H_2O} = \frac{B \cdot \beta}{1 + B} \text{ и } P_{H_2} = \beta - P_{H_2O}$$

В умовах фіксованих значень T , P_Σ і α/β система безваріантна. Результати розрахунку, виконані з варіаціями T і α/β , ілюструються рисунком 4.2.

Температуру початку другого етапу комплексного відновлення ($Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$) визначає сукупність реакцій (4.10), (4.11), (4.16) і реакції:



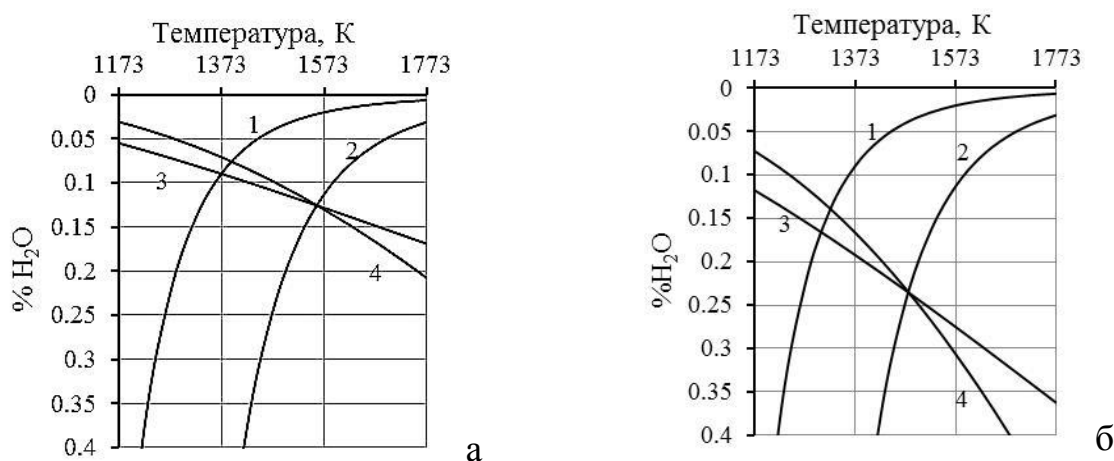


Рисунок 4.2. Рівноважний склад газової фази у системі Cr-O-C-H при $\beta = 0,25$ (а) і $\beta = 0,75$ (б):

1 – газифікація $C + H_2O$; 2 – газифікація $Cr_3C_2 + H_2O$;

3 – відновлення Cr_2O_3 до Cr_3C_2 ; 4 – відновлення Cr_2O_3 до Cr_7C_3

Поєднання ланок (4.2) та (4.16) дозволяє адекватно описати складний процес парової газифікації карбіду Cr_3C_2 . Алгоритм розрахунку величини $T_{п.}$ не відрізняється від реалізованого вище й у його основі лежать рівняння:

$$K_{4.16} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) / \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) = \frac{K_{4.10}}{K_{4.20}} \text{ или } K_{4.10} = K_{4.16} \cdot K_{4.20}$$

Одночасно

$$K_{4.11} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{P_{CO}}{K_{4.10}} / P_{CO} = K_{4.10} \cdot K_{4.11} \text{ и } K_{4.10} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{\alpha - P_{CO}}{P_{CO}}; P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + K_{4.10}}$$

Прирівнявши між собою два вирази рівноважного тиску монооксиду вуглецю, отримаємо розрахункове рівняння:

$$\alpha = K_{4.11} \cdot K_{4.16} \cdot K_{4.20} \cdot (1 + K_{4.10}). \quad (4.21)$$

Величина $T_{п.}$ при різних співвідношеннях α/β була визначена на основі подібного співвідношення (4.4). Результати розрахунку надані у таблиці 4.1.

Рівноважний склад газової фази для реакції (4.10) можна знайти за допомогою наведених вище співвідношень:

$$P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + K_{4.10}} \text{ і } P_{CO_2} = \alpha - P_{CO}.$$

Подібні рівняння отримаємо для ланки (4.20):

$$K_{4.20} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{\beta - P_{H_2}}{P_{H_2}}, \text{ звідси } P_{H_2} = \frac{\beta}{1 + K_{4.20}} \text{ и } P_{H_2O} = \beta - P_{H_2}$$

У температурному діапазоні цих досліджень рівноважні тиски вуглецевмісних газів ланки (4.11) знайдемо за допомогою рівняння, аналогічного наведеному раніше (4.5). Воно набуває вигляду:

$$X^2 + K_{4.11} \cdot X - K_{4.11} \cdot \alpha = 0, \quad (4.22)$$

де $X = P_{CO}$, а $P_{CO_2} = \alpha - X$.

Підхід до визначення рівноважного складу газової фази парової газифікації карбиду Cr_3C_2 також не відрізняється від представленого вище. При цьому, природно, рівноважний тиск CO і CO_2 повинні відповідати реакції (4.11), що призводить до виразу:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{CO_2}}{K_{4.16} \cdot P_{CO}} = C \text{ або } \frac{P_{H_2O}}{\beta - P_{H_2O}} = C. \text{ Отже } P_{H_2O} = \frac{\beta \cdot C}{1 + C} \text{ и } P_{H_2} = \beta - P_{H_2O}$$

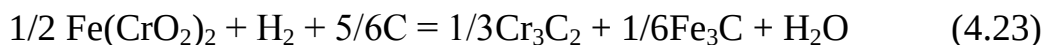
Сукупність результатів виконаних розрахунків при деяких співвідношеннях α/β представлені на рисунку 4.2.

Зіставлення розрахункових величин $T_{п.}$ свідчить про те, що введення H_2 у газовий потік не змінює термодинамічно дозволenu величину температури початку вуглецевотермічного й комплексного відновлення Cr_2O_3 у потоці CO . Це пов'язано зі значно меншою хімічною міцністю молекул CO_2 порівняно з H_2O . Таке співвідношення сприяє газифікації $С_{тв.}$ діоксидом вуглецю у відновленні Cr_2O_3 до початку газифікації вуглецю водяною парою. Істотно, що, попри термодинамічні переваги CO_2 , присутність водню й утворення H_2O форсує комплексне відновлення оксиду хрому [13-15]. Певною мірою такий ефект зумовлений підвищеною швидкістю відновлення Cr_2O_3 воднем. Переважна роль належить кінетичним перевагам парової газифікації $С_{тв.}$ у порівняно з вуглекислотною газифікацією.

4.2 Термодинамічні закономірності комплексного відновлення хромиту заліза

У ряді досліджень (наприклад [2,3,16-22]) була встановлена висока ефективність газово-вуглецевотермічного відновлення хрому з рудних матеріалів з метою отримання губчастих лігатур при температурах, що виключає появу рідких фаз. Одним із важливих напрямків таких досліджень є фізико-хімічний аналіз газово-вуглецевотермічного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ [23,24] як основного мінералу хромової руди. Отримання губчастої лігатури з низьким вмістом вуглецю можливе також при комплексному відновленні складної [25] шихти за участю карбідної фази. Практичний інтерес представляє також застосування метану при твердофазному відновленні шихти [26-28]. Разом із тим, попри різні варіанти організації процесу, немає єдиного алгоритму фізико-хімічного аналізу комплексного відновлення оксидів при температурах, які виключають появу рідких фаз. Таким чином, розробка фізико-хімічних основ такого технологічного процесу становить практичний інтерес.

Комплексне відновлення хромиту заліза (або суміші декількох оксидів, у загальному випадку можна описати сукупністю реакцій:



Розглянута система п'ятикомпонентна: містить п'ять фаз і має два ступені свободи. Система безваріантна при заданому тиску реакційноздатних газів

$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ і температурі. Раніше для різних схем процесу відновлення була розроблена методика й алгоритм розрахунку термодинамічної температури початку відновлення й рівноважного складу газової фази [11,29]. Рівноважний склад газової фази розраховувався для варіанта постійного відношення вуглець-і водневмісних газів на кожному етапі процесу відновлення, а також при зміні цього відношення [29]. У роботі було розроблено методика розрахунку рівноважного складу газової фази залежно від температури для заданого загального тиску в системі й змінного відношення вуглець-і

водневмісних газів під час процесу (n). Алгоритм розрахунку та отримані дані представлені далі.

Залежно від умов організації комплексного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, зокрема відносини $\text{O}/(\text{C}+\text{H})$, процес може розвиватися за різними схемами і призводити до утворення продукту різного фазового складу. Водночас для деяких варіантів термодинамічна ймовірність процесу визначається також співвідношенням C/H . Це може бути пов'язано з різною реакційною здатністю вуглецю й водню при відновленні хроміту заліза та їх «частковою» участю в процесі. У роботі [18] було представлено деякі можливі варіанти вуглецевотермічного відновлення хроміту. Введення в систему водню запускає додаткові реакції однак, розглянуті нами варіанти вуглецевотермічного відновлення хроміту [18] будуть представлені як приватні підсистеми при комплексному відновленні. Деякі варіанти комплексного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ представлені в таблиці 4.2. Аналіз цих реакцій свідчить про залежність фазового складу продуктів відновлення й температури початку відновлення від вихідного відношення $\text{O}/(\text{C}+\text{H})$ і від частки водню – C/H .

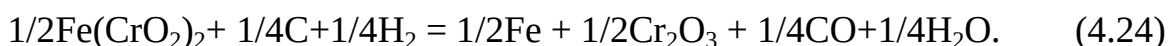
Таблиця 4.2. Можливі варіанти комплексного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

Рівняння реакції	$\text{O}/(\text{C}+\text{H})$	C/H
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 1/4\text{C} + 1/4\text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/4\text{CO} + 1/4\text{H}_2\text{O}$	2,667	0,5
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 5/12\text{C} + 1/4\text{H}_2 = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/4\text{CO} + 1/4\text{H}_2\text{O}$	2,182	0,833
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 5/3\text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,545	0,833
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 11/6\text{C} + \text{H}_2 = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,522	0,917
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 10/7\text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,583	0,714
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 69/42\text{C} + \text{H}_2 = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,549	0,821
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 29/23\text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/23\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,613	0,630
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 197/138\text{C} + \text{H}_2 = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/23\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,581	0,714
$1/2 \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + \text{Cr} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,667	0,5

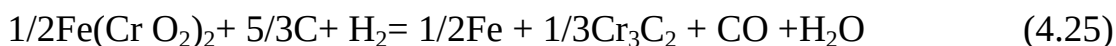
Однак при цьому простежується залежність між відносинами $\text{O}/(\text{C}+\text{H})$ і C/H при постійному фазовому складі продуктів відновлення. Можливо, ця залежність є наслідком того, що вуглець і водень різною мірою беруть участь у процесі

відновлення, а вуглець забезпечує через різні фізико-хімічні схеми науглецювання продукту і формування карбідів. Процеси відновлення й утворення карбідів досить тісно переплетені, і залишається дискусійним питання про фізико-хімічну модель формування карбідів при твердофазному відновленні.

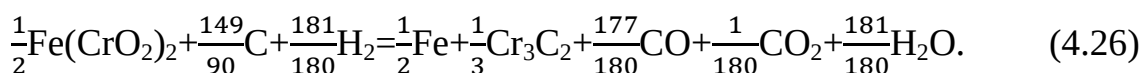
Фазовий склад продуктів комплексного відновлення хроміту заліза, а також морфологія та склад карбідної фази в основному будуть визначатися співвідношенням $O/(C+H)$. Однак варіювання співвідношення C/H , у межах $C+H=\text{const}$ також впливає на фазовий склад, що пов'язано з кількістю вуглецю. Водночас, як зазначалося раніше [18], збільшення частки вуглецю підвищує термодинамічну перевагу реакції. Варіювати відношення C/H у межах стехіометрії і при цьому не змінювати склад продукту можливо тільки в тому випадку, якщо не утворюються карбіди, наприклад для реакції:



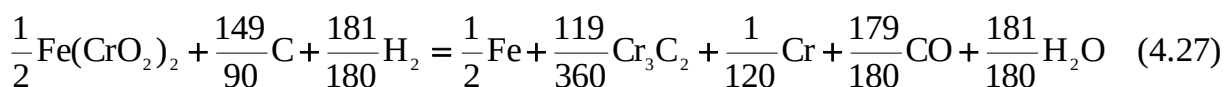
У разі утворення карбідів відбувається реакція:



збалансувати яку для випадку зниження C/H (0,823), тобто зменшення частки вуглецю вдається, тільки змінюючи склад газової фази, вводячи в систему CO_2 .



Зміну складу газової фази можна пояснити зменшенням частки вуглецю, що бере участь у відновленні оксиду (відносини C/O). Це могло б побічно свідчити про термодинамічну перевагу участі вуглецю в реакції карбідоутворення, проте склад і частка карбіду (Cr_3C_2) зафіксовані початковими умовами. Якщо стадія відновлення має перевагу перед карбідоутворенням, необхідно врахувати в продуктах вільний хром (розчин $Fe-Cr$) або змінити склад карбідної фази

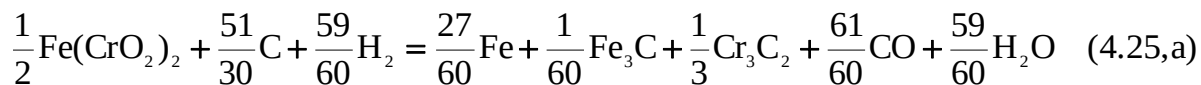


Формально реакції 4.26 і 4.27 термодинамічно рівнозначні й це не дозволяє віддати перевагу відновленню чи карбідоутворенню. При збільшенні відношення C/H (більше 0.833) збалансувати реакцію не вдається, навіть змінюючи склад

газової фази (CO та CO_2). Аналогічна ситуація має місце і для інших можливих схем процесу комплексного відновлення хроміту заліза, наведені у таблиці 4.2. Слід зазначити, що при збільшенні відносини C/H , тобто збільшенні частки вуглецю і зниженні частки водню, у продуктах реакції за стехіометрією утворюється кисень, не пов'язаний вуглецем або воднем, хоча відношення $\text{O}/(\text{C}+\text{H})$ стехіометричне для реакції. Можна припустити, що залишається невідновлений оксид хрому або повинен змінитися склад карбідної фази, наприклад формування складного карбіду $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}_2$, що важко перевірити через відсутність термохімічних даних про такі карбіди. Участь вуглецю в процесі комплексного відновлення хроміту вимагає більш глибокого вивчення і насамперед це пов'язано із співвідношенням ланок відновлення, карбідоутворення і газифікації. Спочатку задане відношення C/H залишається постійним, проте відношення водень- і вуглецевмісних газів змінюється залежно від умов і фази процесу, що побічно може свідчити про термодинамічну перевагу розвитку однієї з ланок. Підтвердженням цього є параметр n , величина якого в процесі комплексного відновлення хроміту заліза буде розрахована нижче. Наведені вище ланки за участю вуглецю можуть реалізовуватися послідовно чи паралельно, визначаючи цим багатоваріантність і складність термодинамічного аналізу процесу загалом.

Порівнюючи різні варіанти процесу (табл.4.2), можна відзначити, що спільна присутність Fe_3C і Fe є наслідком збільшення відносини C/H . За розрахунками, як відновники C і Fe_3C дуже близькі, температура початку відновлення Cr_2O_3 за їх участю відрізняється $\sim$ на 4°C , і це свідчить про малу ймовірність самостійної наявності в системі Fe_3C , особливо при значному зниженні вуглецю й залученні карбіду заліза до процесу. Водночас при вуглекислотній газифікації Fe_3C і C , наприклад при $T=1373\text{ K}$, за нашими розрахунками рівноважна концентрація CO_2 становить 0,0765 і 0,0566 відповідно, що дає деякі термодинамічні переваги вуглецю перед Fe_3C . Поява легованого цементиту може змінити перевагу участі вуглецю й карбіду заліза у процесі відновлення, імовірно, на користь вуглецю. У системі одночасно можуть

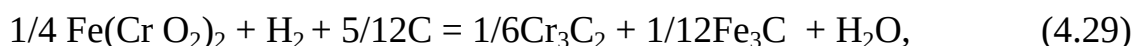
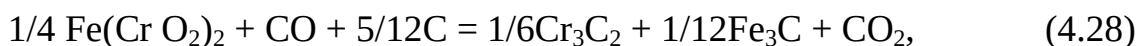
співіснувати складний карбід, наприклад $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}_2$ і Fe (або твердий розчин /Cr-Fe/). У такому разі реакція (4.25) для варіанта збільшення відношення C/H (до 0,864) має вигляд:



Це дозволяє залишити у продуктах металеве залізо, але потребує зміни складу карбідної фази, тобто утворення на основі $(1/60\text{Fe}_3\text{C} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2)$ складного карбиду. Як зазначалося вище, фізико-хімічна модель її формування вимагає детального аналізу, насамперед, на основі якої фази (Fe_3C або Cr_3C_2) і за якою фізико-хімічною схемою відбувається формування кінцевого карбиду.

Температурні залежності ΔG^0 для реакцій (4.25)-(4.27) практично збігаються, тоді як для подібних реакцій за варіантом 1 (табл. 4.2) наявна точка перетину при $T \sim 953$ К. Таким чином, незалежно від частки вуглецю термодинамічні умови процесу практично рівноймовірні. Формування складного карбиду та його участь у процесі відновлення може внести суттєві зміни.

Для оцінки складу газової фази може використовуватися параметр n , що є співвідношенням водень-і вуглецевмісних газів. Для його розрахунку використано методику, описану в роботі [29]. Система Cr-Fe-O-C-H п'ятикомпонентна, має два ступені свободи, і рівновага встановлюється між п'ятьма фазами: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, Cr_3C_2 , Fe_3C , вуглецем і газовою фазою. Рівноважний склад газової фази її може бути однозначно заданий будь-якою парою параметрів: T , n або P_Σ , n . Для стехіометричного відношення $\text{O}/(\text{C}+\text{H}_2)$ відновлення хроміту заліза реалізується в один етап, при дефіциті відновника – два етапи, що зумовлено зміною вуглецевого відновника $\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$. Розрахунок параметра n виконано на основі реакцій комплексного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$: (4.2) і:



Вирішення даної системи рівнянь дозволяє отримати вирази для розрахунку парціального тиску компонентів газової фази:

$$P_{CO} = K_{4.28} \cdot K_{4.2}; \quad P_{CO_2} = K_{4.28} \cdot K_{4.29} \cdot K_{4.2} \cdot K_{4.10};$$

$$P_{H_2} = \frac{P_{\Sigma} - (K_{4.7} \cdot K_{4.9}) - (K_{4.7} \cdot K_{4.8} \cdot K_{4.9} \cdot K_{4.27})}{(1 + K_{4.8})}; \quad P_{H_2O} = P_{H_2} \cdot K_{4.29}.$$

Отримані дані про склад газової фази, а також значення параметра **n** представлені на рисунках 4.3 і 4.4.

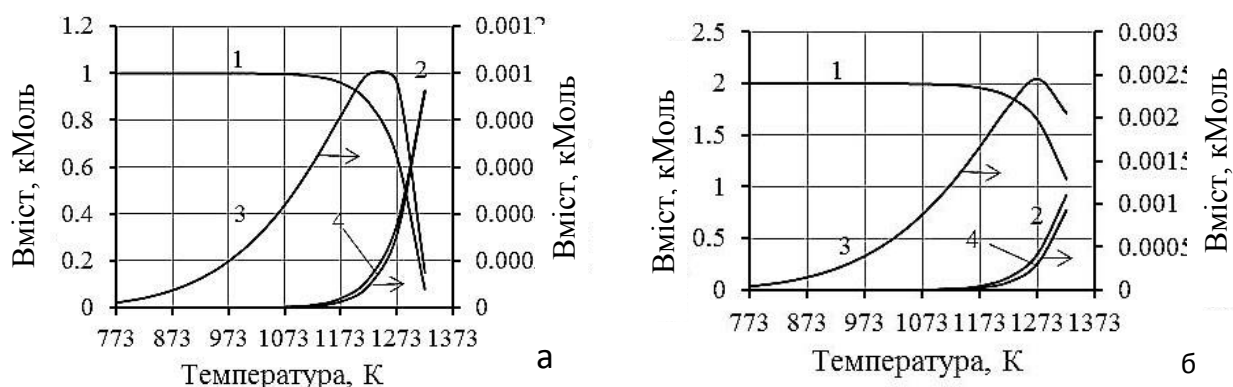


Рисунок 4.3. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення $Fe(CrO_2)_2$ для $P_{\Sigma}=1$ а) і $P_{\Sigma}=2$ атм б): 1 – H_2 ; 2 – CO ; 3 – H_2O ; 4 – CO_2

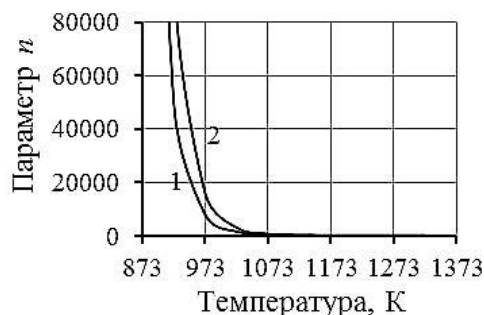


Рисунок 4.4. Значення параметра **n при 1, 2 – $P_{\Sigma}=1$ і 2 атм відповідно**

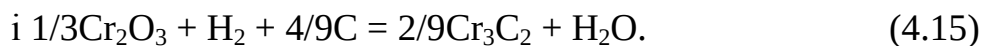
Склад газової фази свідчить про термодинамічній перевагу вуглецю перед воднем у процесі комплексного відновлення хроміту заліза. На це вказує і температурна залежність параметра **n**. Одночасно вуглець бере участь у двох взаємозалежних процесах – відовлення й карбідотворення, тоді як водень лише у процесі відновлення.

Результати розрахунку якісно близькі до аналогічних щодо відновлення $Fe(CrO_2)_2$ метаном [26], проте у цьому варіанті співвідношення C/H не прив'язано до метану. Зміна вихідного співвідношення C/H кількісно впливатиме на фазовий склад системи при збереженні загальних закономірностей. Потрібно також

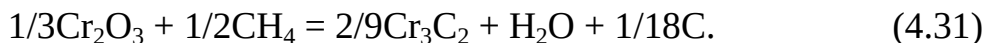
відзначити, що результати розрахунку складу газової фази, наприклад, водню в області підвищених температур, відрізняються від результатів моделювання, що вимагає більш глибокого аналізу всіх ланок аналізованої системи.

4.3 Термодинамічний аналіз відновлення Cr_2O_3 за участю метану

Розробка фізико-хімічної бази комплексного (газово-вуглецевотермічного) відновлення Cr_2O_3 за участю неконвертованого природного газу забезпечує передумови створення технологічного процесу вилучення хрому з рудних матеріалів за умов низьких температур, що виключають розплавлення шихти. Метан, який становить основу природного газу, успішно диспропорціонує на твердих поверхнях вже в низькотемпературній області [30,31]. Реакційні поверхні створюють компоненти рудовуглецевої шихти та внутрішні стінки реактора, що забезпечує можливість розвитку реакцій:



Можливе відновлення оксиду хрому без попереднього розпаду метану:



Остання реакція формально є похідною реакцій (4.30) і (4.15).

Розглянута чотирикомпонентна система при рівновазі утворює чотири фази, маючи два ступені свободи. В умовах постійних температури й тиску газової фази система безваріантна. Рівноважний склад газової фази можна визначити на основі виразів констант рівноваги реакцій (4.30) і (4.15), а також рівняння:

$$P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = \beta, \quad (4.32)$$

де $\beta \leq 1$ (у відносних одиницях). Для цього необхідно здійснити такі перетворення:

$$K_{4.15} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}, \text{ звідки } P_{\text{H}_2\text{O}} = K_{4.15} \cdot P_{\text{H}_2} \text{ и } P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2} \cdot (1 + K_{4.15}) = \beta \text{ або}$$

$$P_{\text{CH}_4} = \beta - P_{\text{H}_2} \cdot (1 + K_{4.15}). \text{ В свою чергу } K_{4.30} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}; P_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{K_{4.30}}.$$

Прирівнявши між собою два вирази P_{CH_4} , отримаємо рівняння:

$$P_{H_2}^2 + K_{4.30} \cdot (1 + K_{4.15}) \cdot P_{H_2} - K_{4.30} \cdot \beta = 0. \quad (4.33)$$

Результати розрахунку, виконаного з варіаціями T та β , наведено на рисунку 4.5.

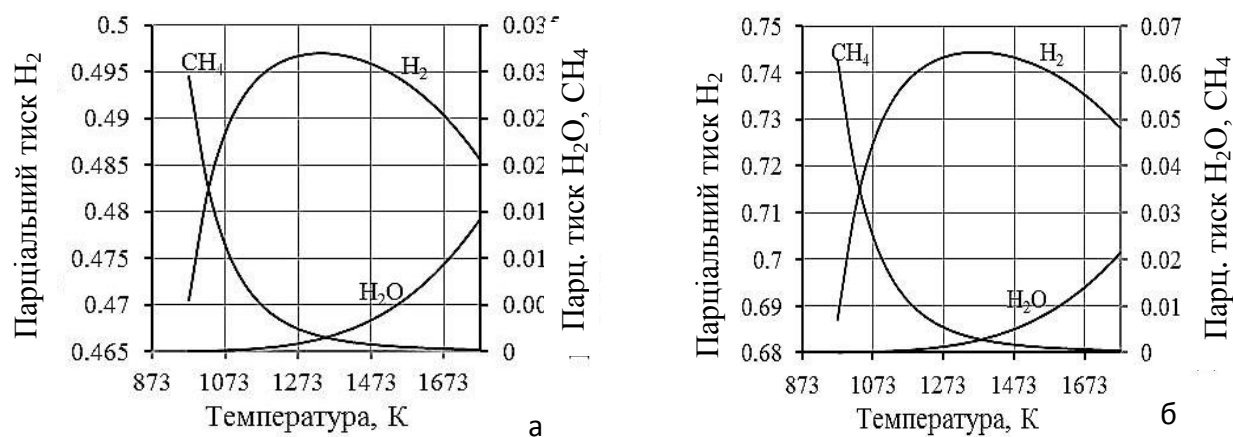


Рисунок 4.5. Температурна залежність рівноважних тисків газів у реакціях 4.30 і 4.15 при (а) – $\beta = 0,5$; (б) – $\beta = 0,75$

Перехід від чисто газового до газово-вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 термодинамічно дозволений при температурі $T_{п.}$, що відповідає початку парової газифікації $C_{тв.}$. Особливість цієї ланки процесу полягає в утворенні, разом із воднем, суміші $CO-CO_2$. Співвідношення рівноважних тисків цих газів залежить від температури, загального тиску газової фази й величини α/β , де $\alpha = P_{CO} + P_{CO_2} = 1 - \beta$.

Рівняння, що дозволяє визначити рівень $T_{п.}$, отримали шляхом перетворення констант рівноваги ланок (4.2) і (4.1):

$$K_{4.2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}; K_{4.1} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}, \text{ звідси } K_{4.2} = \frac{P_{CO}}{K_{5.1}} \text{ и } P_{CO} = K_{4.2} \cdot K_{4.1}$$

$$K_{4.1} = \frac{\alpha - P_{CO}}{P_{CO}} \text{ і } P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + K_{4.1}}. \text{ Прирівнявши між собою отримані вирази } P_{CO},$$

дійдемо рівняння:

$$\alpha = K_{4.2} \cdot K_{4.1} \cdot (1 + K_{4.1}). \quad (4.34)$$

Рішення даного рівняння ґрунтується на виразі [7,8], яке можна уявити як:

$$\alpha = f \left[\exp \left(a_0 + \frac{a_i}{T} \right) \right], \quad (4.35)$$

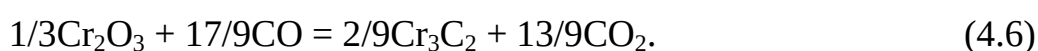
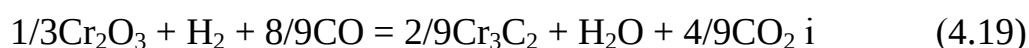
де a_0 й a_i – чисельні значення коефіцієнтів у рівняннях $\ln K_i = f(T)$.

Результати розрахунку, виконаного з варіаціями α , відображені у таблиці 4.3. Величини рівноважних тисків моно- та діоксиду вуглецю визначені на основі наведених вище співвідношень, а саме $P_{CO} = K_{4.2} \cdot K_{4.1}$ і $P_{CO_2} = \alpha - P_{CO}$. Розрахунок рівноважних тисків воденьвмісних газів при $T_{п.}$ аналогічний наведеному вище для $T < T_{п.}$. Отримані дані відображені на рисунку 4.5.

Таблиця 4.3. Термодинамічно дозовані температури початку відновлення Cr_2O_3 до Cr_3C_2 залежно від α

α	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
T, K	1276,2	1305,4	1325,5	1340,8	1353,4	1363,9	1373,1	1381,3	1388,6	1392,0

При температурах, що перевищують $T_{п.}$, вільний вуглець нестабільний і не бере участь у рівновазі реакцій комплексного відновлення Cr_2O_3 . Тому описані раніше реакції слід перетворити. Так ланка газового відновлення оксиду хрому набуває наступного вигляду:



У розглянутому діапазоні температур система має 3 ступені свободи. При фіксованому значеннях $P_{\Sigma} = 1$ і певному співвідношенні α/β рівновага є безваріантною в умовах обраної температури. Для реакції (4.6) розрахунок рівноважного складу газової фази дозволяють здійснити такі перетворення:

$$K_{4.6} = P_{CO_2}^{13/9} / P_{CO}^{17/9} = \frac{(\alpha - P_{CO})^{13/9}}{P_{CO}^{17/9}}; \quad K_{4.6}^{9/17} = \frac{\alpha - P_{CO}}{P_{CO}^{17/13}}, \text{ звідки отримаємо}$$

$X + K_{4.6}^{9/13} \cdot X^{17/13} - \alpha = 0$ де $X = P_{CO}$. Рівноважний тиск діоксиду вуглецю знаходимо з різниці $(\alpha - P_{CO})$. На основі вираження константи рівноваги реакції (4.19) і знайдених величин, P_{CO} і P_{CO_2} визначимо рівноважне співвідношення P_{H_2O}/P_{H_2} :

$$K_{4.19} = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}^{4/9}}{P_{H_2} \cdot P_{CO}^{8/9}}; \quad \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = K_{4.19} \cdot \frac{P_{CO}^{8/9}}{P_{CO_2}^{4/9}} = A, \text{ звідси } P_{H_2O} = A \cdot P_{H_2}.$$

Зі співвідношення (4.32) випливає $P_{CH_4} = \beta - (1 + A) \cdot P_{H_2}$, що дозволяє розрахувати рівноважний тиск H_2 на основі ланок вуглекислотної та парової конверсії CH_4 :



З виразу $K_{4.36} = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{CO}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}}$ отримуємо рівняння для розрахунку складу газу:

$$\frac{P_{H_2}^2}{\beta - (1 + A) \cdot P_{H_2}} = K_{4.36} \cdot \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = B; \quad P_{H_2}^2 + B \cdot (1 + A) \cdot P_{H_2} - B \cdot \beta = 0.$$

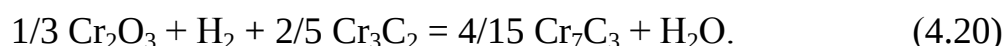
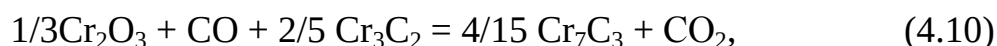
Результати розрахунку величин P_{H_2} , а потім P_{H_2O} і P_{CH_4} в умовах різних співвідношень α/β і температури відображені на рисунку 4.5. Аналогічні результати отримані з урахуванням реакції парової конверсії метану. Цьому передувала сукупність наступних перетворень:

$$K_{4.37} = \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{P_{H_2O} \cdot P_{CH_4}} = \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{A \cdot P_{H_2} \cdot [\beta - (1 + A) \cdot P_{H_2}]}.$$

Позначивши $\frac{P_{CO}}{A} = D$, отримаємо

$$K_{4.37} = \frac{P_{H_2}^2 \cdot D}{\beta - (1 + A) \cdot P_{H_2}} \quad \text{і} \quad D \cdot P_{H_2}^2 + K_{4.37} \cdot (1 + A) \cdot P_{H_2} - K_{4.37} \cdot \beta = 0$$

На другому етапі комплексного відновлення оксиду хрому ($Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$) карбід Cr_3C_2 виступає як твердий відновник. Початку можливої газифікації його за рахунок CO_2 і H_2O відповідають реакції (4.11), (4.16), які є фундаментом ланок;



Зберігши реалізований вище підхід, визначимо рівень T_p і рівноважний склад газів у початковому періоді комплексного відновлення Cr_2O_3 за участю Cr_3C_2 . Для цього перетворюємо вирази констант рівноваги ланок (4.11) і (4.10):

$$K_{4.10} = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}; K_{4.11} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}}{K_{4.10}}, \text{ звідси } P_{\text{CO}} = K_{4.11} \cdot K_{4.10}.$$

$$\text{З іншого боку } P_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_{4.10}} = \frac{\alpha - K_{4.10}}{P_{\text{CO}}}, \text{ звідси } P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + K_{4.10}}.$$

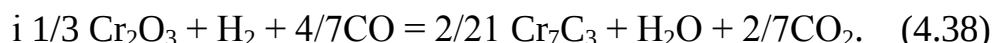
Прирівнявши між собою обидва рівняння рівноважного тиску монооксиду вуглецю, отримаємо розрахункове рівняння для визначення $T_{\text{п.}}$ на другому етапі процесу $\alpha = K_{4.10} \cdot K_{4.11} \cdot (1 + K_{4.10})$. Рішення його здійснено за допомогою співвідношення (4.35) з урахуванням залежностей $\ln K_i = f(T)$ для реакцій (4.11) і (4.10). Отримані відомості наведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4. Термодинамічно дозволена температура початку відновлення Cr_2O_3 до Cr_7C_3 залежно від α

α	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
T, K	1479,4	1502,7	1521,0	1535,7	1548,2	1559,1	1568,7	1577,4	1581,4

Рівноважний склад газу в реакціях (4.16), (4.11), (4.10) і (4.20), а також у співвідношенні (4.32) при $T \leq T_{\text{п.}}$ визначається з урахуванням раніше наведених зв'язків для першого етапу процесу. У цьому, природно, застосовуються коефіцієнти відповідних рівнянь $\ln K_i = f(T)$. Деякі результати виконаних розрахунків ілюструються рисунком 4.5.

Вище $T_{\text{п.}}$ карбід Cr_3C_2 нестійкий і не бере участь у рівновазі аналізованої системи. Тому ланки газового відновлення Cr_2O_3 слід подати у формі:



Рівноважний тиск CO й CO_2 знайдемо за аналогією із раніше реалізованим підходом, на основі рівняння, отриманого в результаті наступних перетворень:

$$K_{4.13} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{9/7}}{P_{\text{CO}}^{11/7}} = \frac{(\alpha - P_{\text{CO}})^{9/7}}{P_{\text{CO}}^{11/7}}, \text{ звідки } K_{4.13}^{7/9} = \frac{\alpha - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}^{11/9}}.$$

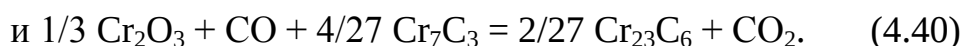
У кінцевому вигляді отримаємо розрахункове рівняння $P_{\text{CO}} + K_{4.13}^{7/9} \cdot P_{\text{CO}}^{11/9} - \alpha = 0$

Використовуючи розрахункові рівноважні значення P_{CO} і P_{CO_2} , визначаємо рівноважні величини P_{H_2} і P_{H_2O} :

$$K_{4.38} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \times \frac{P_{CO_2}^{2/7}}{P_{CO}^{4/7}}; \quad \frac{(\beta - P_{H_2})}{P_{H_2}} = K_{4.38} \cdot \frac{P_{CO}^{4/7}}{P_{CO_2}^{2/7}} = B. \quad \text{Звідси } P_{H_2} = \frac{B}{1+B}.$$

Враховуючи, що $P_{H_2O} = B \cdot P_{H_2}$, знайдемо рівноважний тиск метану зі співвідношення (4.32) $P_{CH_4} = \beta - (P_{H_2} + P_{H_2O})$. Зауважимо, що рівноважний тиск водню і водяної пари можна визначити також на базі сукупності реакцій (4.16) і (4.13). Результати виконаних розрахунків ілюструються рисунком 4.5.

Термодинамічні передумови подальшого відновлення та зневуглицювання твердого продукту комплексного відновлення Cr_2O_3 були оцінені на основі сукупності реакцій:



Перетворивши константи рівноваги $K_{4.39} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$ и $K_{4.40} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ отримаємо розрахункове рівняння $\alpha = K_{4.39} \cdot K_{4.40} \cdot (1 + K_{4.40})$. Результати розрахунку величини $T_{п.}$ за допомогою співвідношення (4.35) в умовах різного складу газової фази представлені у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5. Термодинамічно дозволена температура початку відновлення Cr_2O_3 до $Cr_{23}C_6$ залежно від α

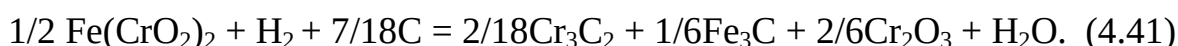
α	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
T, K	1783,3	1828,6	1859,8	1883,7	1903,2	1919,9	1934,3	1947,1	1958,7	1964,1

Високий рівень $T_{п.}$ навіть в умовах малих значень α ускладнює подальше зневуглицювання твердого продукту, що утворився на етапі $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$. Продовження відновлення оксиду з переходом $Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$ потребує збільшення енергетичних витрат і капітальних вкладень. Одночасно створюються умови для появи розплавів, що не узгоджується зі спрямованістю даної роботи на

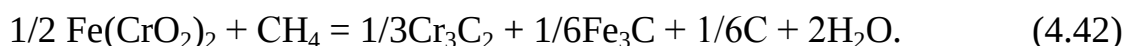
отримання порошкових матеріалів і залізохромистих лігатур у твердому стані. Продовження теоретичних та експериментальних досліджень пов'язане з визначенням шляхів зневуглецювання продукту поза рамками процесу відновлення Cr_2O_3 . Також слід зазначити, що викладені вище результати аналізу свідчать про наявність термодинамічних передумов реалізації комплексного відновлення Cr_2O_3 за участю неконвертованого природного газу, що забезпечує суттєве зменшення енергетичних і матеріальних витрат.

4.4 Термодинамічні закономірності комплексного відновлення хроміту заліза за участю метану

Промислове виробництво губчастих лігатур вимагає залучення сирого чи конвертованого природного газу, основним компонентом якого є метан (CH_4). Використання метану в металургії, зокрема у процесі відновлення хрому зі складних систем, було предметом ряду досліджень [2,32]. Метан уже за низьких температур на твердих поверхнях здатний диспропорціонувати [30,31] за реакцією (4.30), продукти якої забезпечують відновлення хроміту заліза:



Можливе також відновлення хроміту заліза «сирим» метаном:



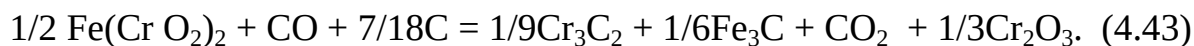
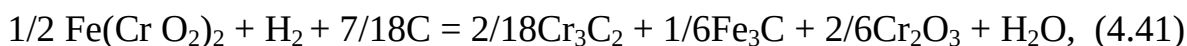
Слід зазначити, що реакція (4.42) при $T > 823 \text{ K}$ термодинамічно більш імовірна, проте при цих температурах метан диспропорціонує. Автори [33] вважають, що відновлювальним агентом є вуглець, який доставляється газоподібними вуглецевими молекулами і радикалами, наприклад C_3O_2 , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH та ін. до поверхні зерен хроміту. Отже, термодинамічний аналіз зведений до вуглецевотермічного відновлення хроміту, що не відображає реальної картини

процесу. Наприклад, при $T > 895$ К можлива парова й вуглекислотна конверсія природного газу, що сприяє газовому відновленню.

Аналізована система Cr-Fe-C-O-H п'ятикомпонентна, має 2 ступені свободи, і рівновага системи визначається двома параметрами T і P_{Σ} . Для розрахунку рівноважного складу газової фази при $T \leq T_{\text{п.}}$, де $T_{\text{п.}}$ – температура початку парової газифікації вуглецевого відновника, був використаний алгоритм, описаний у роботах [18,26], результати розрахунків близькі до отриманих нами даних відновлення оксиду хрому метаном.

Перехід від газового до комплексного відновлення термодинамічно можливий при досягненні температури початку парової газифікації вуглецевого відновника ($C_{\text{тв.}}$ або карбід). Співвідношення рівноважних тисків компонентів газової фази залежить від температури, загального тиску й обраного відношення α/β , де $\beta = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CH}_4}$, $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 - \beta$. Слід зазначити, що відношення α/β буде змінюватися протягом процесу, що буде проаналізовано нижче.

Адекватно описати перший етап процесу комплексного відновлення хроміту метаном дозволяє сукупність реакцій (4.2), (4.19), а також реакцій, які отримують свій розвиток після утворення H_2 і CO :



Прийmemo, що система має певний дефіцит вуглецю – це дозволить проаналізувати процес на двох його етапах. Використовуючи наведений у роботі [26] алгоритм, було розраховано $T_{\text{п.}}$ хроміту за участю метану для першого етапу, отримані дані представлені у таблиці 4.6.

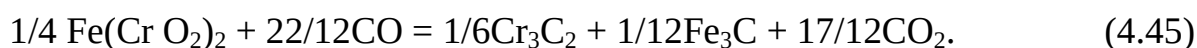
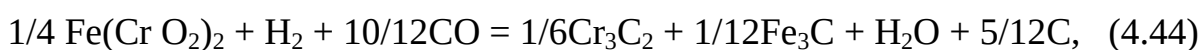
Вище наведені температури початку відновлення оксиду хрому метаном і комплексного відновлення Cr_2O_3 . Зіставлення наведених даних показує близькість температур початку відновлення Cr_2O_3 метаном і комплексного відновлення. При відновленні $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ температура значно нижча, що підтверджує послідовність відновлення заліза й далі хрому.

Таблиця 4.6. Термодинамічно дозволена температура початку відновлення $Fe(CrO_2)_2$ до $(Cr_3C_2 + Fe_3C)$ залежно від α

α	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
T, K	1262,0	1281,2	1296,0	1308,0	1318,3	1327,3	1335,1	1342,1	1345,4
1)	1305,4	1325,5	1340,8	1353,4	1363,9	1373,1	1381,3	1388,6	1392,0
2)	1304,9	1324,9	1340,2	1352,7	1363,7	1372,5	1380,7	1388,1	1391,5

1) – відновлення $Fe(CrO_2)_2$ метаном; 2) - комплексне відновлення $Fe(CrO_2)_2$

За $T > T_{\text{п}}$ вільний вуглець термодинамічно нестійкий і не бере участь у відновленні $Fe(CrO_2)_2$, система описується реакціями газового відновлення хроміту:



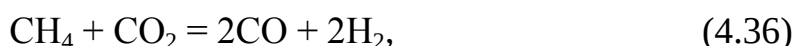
Аналізована система має 3 ступені свободи. При заданих значеннях $P_{\Sigma} = 1$ і α/β рівновага є безваріантною в умовах обраної температури. Розрахунок рівноважного складу газу виконано на базі реакцій (4.45) і (4.44) [26]:

$$K_{4.45} = P_{CO_2}^{17/12} / P_{CO}^{22/12} = \frac{(\alpha - P_{CO})^{17/12}}{P_{CO}^{22/12}}; K_{4.45}^{12/17} = \frac{\alpha - P_{CO}}{P_{CO}^{22/17}}; X + K_{4.45}^{12/17} \cdot X^{22/17} - \alpha = 0,$$

де $X = P_{CO}$. Рівноважний тиск діоксиду вуглецю знаходимо за різницею $(\alpha - P_{CO})$. Використовуючи отримані значення P_{CO} і P_{CO_2} можна визначити рівноважні

$$\text{величини } P_{H_2O}/P_{H_2}: K_{4.44} = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}^{5/12}}{P_{H_2} \cdot P_{CO}^{10/12}}; \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = K_{4.44} \cdot \frac{P_{CO}^{10/12}}{P_{CO_2}^{5/12}} = A, \text{ звідси } P_{H_2O} = A \cdot P_{H_2}$$

Рівноважну концентрацію CH_4 розрахуємо, використовуючи реакції:

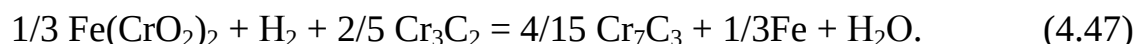
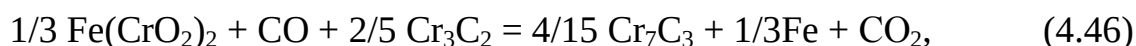


$$P_{CH_4} = \beta - (1 + A) \cdot P_{H_2};$$

$$\frac{P_{H_2}^2}{\beta - (1 + A) \cdot P_{H_2}} = K_{4.36} \cdot \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = B; P_{H_2}^2 + B \cdot (1 + A) \cdot P_{H_2} - B \cdot \beta = 0.$$

За умови початкового дефіциту вуглецю в шихті (О/С менше стехіометричного) на певній стадії процесу весь вуглець витрачено, і роль відновника при досягненні необхідної температури переходить до карбіду Cr_3C_2 . Таким чином, включається другий етап відновлення: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Fe}$. Можливість збереження карбіду заліза на цьому етапі термодинамічно виключена, тому що рівень концентрації CO_2 і H_2O , необхідний для газифікації Cr_3C_2 , буде, безумовно, окислювальним для Fe_3C . Газифікація Cr_3C_2 за рахунок CO_2 і H_2O можна представити сукупністю реакцій (4.11) і (4.16).

Комплексне відновлення хроміту на другому етапі, при $T \geq T_{\text{п}}$, описується реакціями:



Однак строго термодинамічно необхідно враховувати і ступінь незавершеності відновлення на першому етапі, що визначає склад кисневмісної фази. При цьому реакції (4.46) і (4.47) необхідно записати інакше. Розрахунок $T_{\text{п}}$ і рівноважного складу газової фази для другого етапу відновлення виконаний за наведеним вище алгоритмом. Результати розрахунку $T_{\text{п}}$ в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7. Термодинамічно дозволена температура початку відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ до $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Fe}$ залежно від α

α	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
T, K	1342,2	1359,8	1373,5	1384,3	1393,7	1401,7	1408,8	1415,2	1418,2
1)	1479,4	1502,7	1521,0	1535,7	1548,2	1559,1	1568,7	1577,4	1581,4
2)	1479,4	1502,9	1520,9	1535,7	1548,3	1559,1	1568,8	1577,4	1581,4

1) – відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ метаном; 2) - комплексне відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

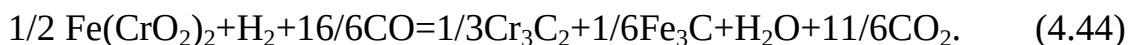
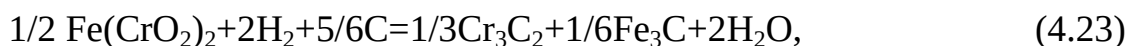
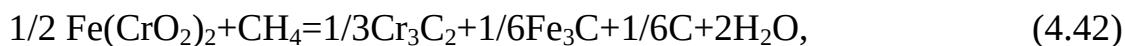
Слід зазначити, що наведені рівняння реакцій другого етапу, як і першого, мають умовний характер. Відновлення хроміту заліза метаном супроводжуватиметься утворенням і участю в процесі спільних карбідів – $(\text{Cr}, \text{Fe})_m\text{C}_n$, для яких відсутні термохімічні дані. Залізо, що утворюється в ході відновлення, після досягнення максимального рівня заміщення хрому в

тригональному карбіді і надалі не буде інертним до процесів, що протікають в системі. Можлива поява металевої фази у вигляді твердого розчину хрому в залізі (Fe-Cr), що термодинамічно полегшує перебіг реакцій (4.46) і (4.47). Поява твердого металевого розчину термодинамічно можливо, якщо цей процес більш прийнятний, ніж утворення карбідів за участю хрому.

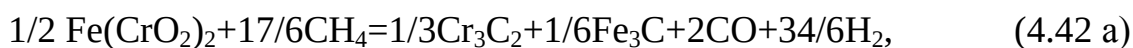
Перевищення температури над $T_{\text{п.}}$ для другого етапу робить термодинамічно нестійким карбід Cr_3C_2 і рівноважний склад газової фази розраховується за аналогією з першим етапом

У цьому варіанті третій етап не розглядається, тому що, за нашими розрахунками, твердофазне відновлення хроміту заліза карбідом Cr_7C_3 , точніше $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, потребує високих температур, що призведе до появи рідкої фази.

Проведений аналіз ґрунтується на уявленні про попередній розпад метану на вуглець і водень (реакція (4.30)), що може не відповідати реальній картині процесу. Формально, залежно від фізико-хімічної моделі, можливі три варіанти процесу:



Перший – відновлення «сирим» метаном, другий – продуктами розпаду та третій – продуктами конверсії метану. Термодинамічно ймовірніший перший – відновлення метаном без диспропорціонування (при T вище $\sim 800\text{K}$). Але можливий інший варіант реалізації реакції (4.42):



для якого основна роль відновника приділяється вуглецю. Цей варіант має більшу термодинамічну імовірність, ніж (4.42). Таким чином, уявлення про фізико-хімічну модель процесу повинні передувати термодинамічного аналізу. Цікаві публікації [34], пов'язані з вивченням можливості здійснення конверсії метану киснем оксиду, результатом якої було отримання "синтез-газу" при помірних температурах (973-1073 K). Відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ і конверсія (диспропорціонування) метану – це складно пов'язані ланки, що визначають

фізико-хімічну модель процесу в цілому. Враховуючи високу чутливість цих реакцій до зовнішніх і внутрішніх чинників, складно вибрати один варіант процесу твердофазного відновлення оксиду метаном.

За результатами наведених досліджень [34] відновлення оксидів заліза метаном супроводжувалося значним забрудненням продукту сажистим вуглецем, утворення якого відзначалося з появою $Fe_{мет.}$. Авторами було досліджено відновлення оксидів заліза сумішами $CH_4 + H_2O$, що дозволяло значно знизити відкладення сажистого вуглецю, а рівноважний газ містив до 70 % ($H_2 + CO$) за максимального ступеня відновлення. При відновленні $Fe(CrO_2)_2$ метаном вуглець може з'являтися до початку відновлення хрому й активність його висока, що позитивно вплине на процес. Однак цей аспект потребує додаткового дослідження. Відновлення хроміту сумішами ($CH_4 + CO_2$) та ($CH_4 + H_2O$) сприятиме розвитку конверсії CH_4 за наявності каталітичної поверхні, якою може виступати $Fe_{мет.}$ та процес буде наближатися до реакції (4.44). Можлива і газифікація сажистого вуглецю з участю CO_2 чи H_2O , проте термодинамічну перевагу мають реакції конверсії CH_4 . На рисунку 4.6 а представлені температурні залежності зміни енергії Гіббса реакцій розпаду конверсії CH_4 і газифікації С.

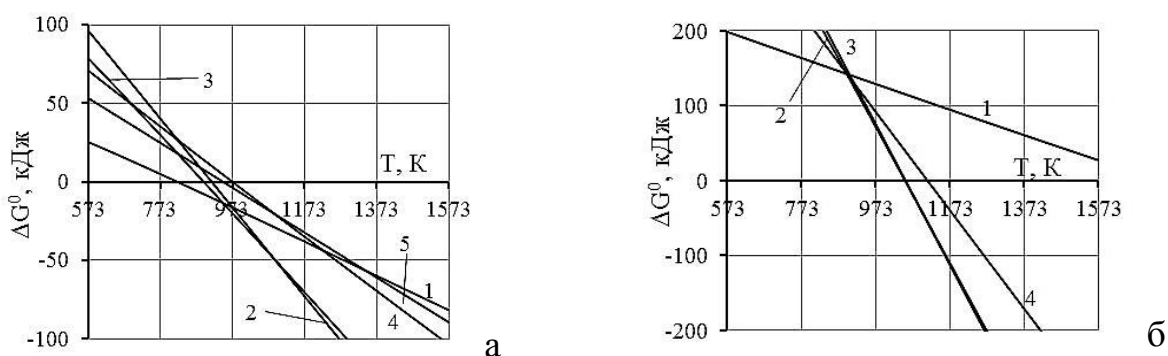


Рисунок 4.6. Зміна енергії Гіббса для реакцій:

а) 1 – $CH_4 = C + 2H_2$; 2 – $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$;

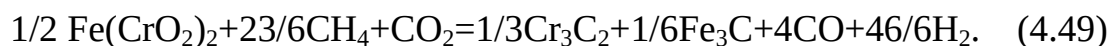
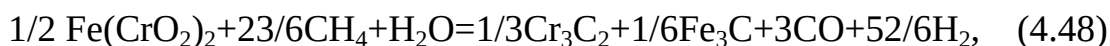
3 – $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$; 4,5 – газифікація вуглецю CO_2 і H_2O ;

і б) 1,2,3,4 – реакції (4.42), (4.48), (4.49) і (4.42, а) відповідно

Ці дані дозволяють зробити висновок про термодинамічної переваги реакцій конверсії метану при температурі вище 953 К, тобто в області

відновлення хроміту заліза, це свідчить про можливість відновлення за реакцією (4.44). Конверсія метану киснем оксиду термодинамічно ймовірніше, ніж вуглекислотна й парова. Складно визначити її модель, тому що процес є складним поєднання адсорбційно-хімічних і дифузійних ланок, реалізація яких залежить від багатьох факторів, не постійними протягом процесу.

Відновлення хроміту заліза сумішами можна виразити реакціями:



Більш детальний аналіз такої організації процесу відновлення буде наведено нижче. Однак, аналізуючи ймовірність реакцій (4.48) і (4.49), а також (4.42) і (4.42, а), можна відзначити, що найбільш ймовірно протікання процес за реакціями (4.48) і (4.49) (рис. 4.6, б), які мають практично рівну термодинамічну ймовірність. Газоподібні продукти відновлення хроміту сумішами мають високий відновлювальний потенціал, що дає можливість використовувати їх на наступних етапах технологічного процесу.

Відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ метаном можливо умовно розділити на два періоди: до появи металевого заліза і після. Для диспропорціонування метану або його конверсії необхідна каталітична поверхня, роль якої може виконувати металеве фаза, що утворюється. На першій стадії до утворення $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ відновлення можливе за рахунок CH_4 , а також продуктів часткового диспропорціонування метану ($\text{C} + \text{H}_2$). Термодинамічно краще відновлення за рахунок CH_4 . Але, як зазначалося, чіткого ставлення до моделі такого процесу немає, зокрема конверсії метану киснем оксиду, що утрудняє термодинамічний аналіз.

Термодинамічне моделювання дозволяє кількісно моделювати й прогнозувати результати хімічних взаємодій та фазових перетворень у складних системах [35]. Виконано термодинамічне моделювання системи у параметрах, що відповідають реакціям (4.48) та (4.49). Результати, наведені на рисунку 4.7, відображають компоненти, рівень яких більше 0,1 кмоль.

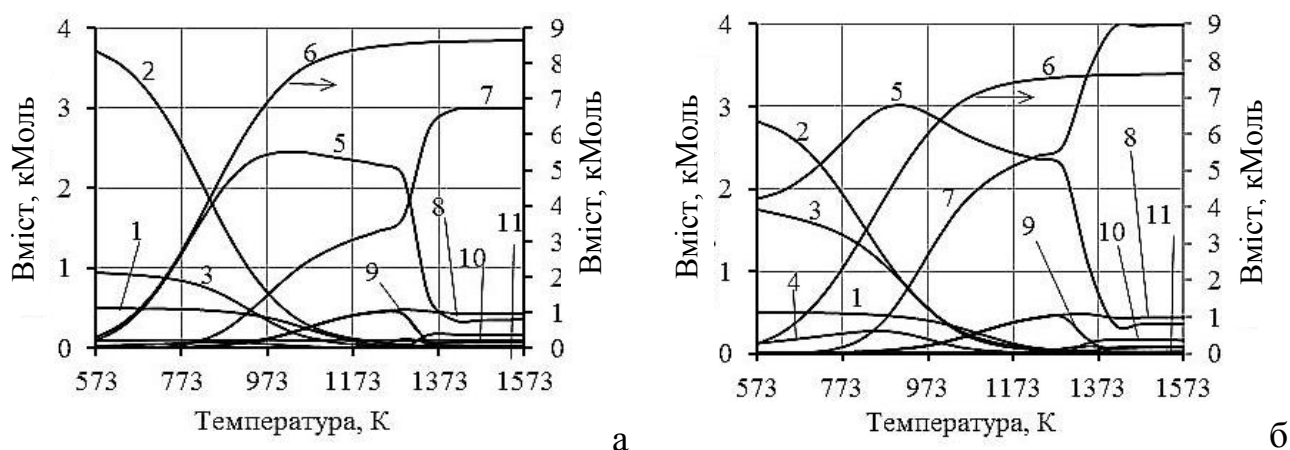


Рисунок 4.7. Термодинамічне моделювання системи Cr-Fe-O-C-H при відновленні а) сумішшю ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) и б) сумішшю ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$):

1 – $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, 2 – CH_4 , 3 – H_2O , 4 – CO_2 , 5 – C, 6 – H_2 , 7 – CO, 8 – Fe, 9 – Cr_2O_3 , 10 – Cr_3C_2 , 11 – Cr

Результати моделювання дозволяють зробити певні висновки. Загалом обидва варіанти з багатьох компонентів мають якісно близьку термодинамічну картину. Також в обох варіантах рівноважна концентрація водню висока, що свідчить про більшу термодинамічну перевагу відновлення за участю вуглецю. Рівноважна газова фаза при $T > 1173$ К має високий відновлювальний потенціал ($\text{H}_2 + \text{CO} \approx 15$ кмоль), що дає можливість використовувати газ, який відходить у технологічному процесі.

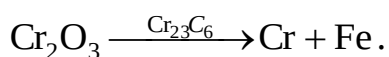
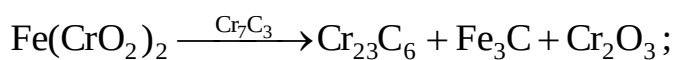
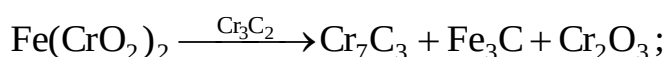
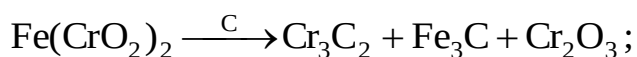
Відновлення хроміту заліза метаном, як і інших оксидів, можна розглядати як процес з участю водень- і вуглецевмісних газів. Співвідношення між ними

визначається параметром $n = \frac{\text{H}_2}{\text{C}} = \frac{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4}}$, значення якого змінюється

протягом процесу, залежить від T , P_{Σ} , стадії процесу й інших факторів. Знання закономірностей зміни цієї величини дозволить глибше зрозуміти термодинамічні засади процесу відновлення складних оксидів. У цій частині роботи акцент був зроблений на аналізі умов відновлення хроміту, що впливають на параметр n . На склад рівноважної газової фази значною мірою впливає вихідний склад газу. У цілому для п'ятикомпонентної системи Cr-Fe-O-C-H рівновага встановлюється між п'ятьма фазами: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, Cr_3C_2 , Fe_3C , вуглецем і газовою фазою. Система

має два ступені свободи і рівноважний склад газової фази її може бути однозначно заданий будь-якою парою параметрів: T , P_{Σ} і n . Розвиток реакції газифікації вуглецю призводить до зменшення параметра n , тоді як розпад метану сприяє збільшенню вмісту водневмісних газів. Тож на параметр n впливають два протилежні процеси, а значення параметра визначається температурою при $P=\text{const}$ або тиском при $T=\text{const}$. Значення n залишається постійним за відсутності газифікації вуглецю й розпаду метану. Разом із тим при відновленні складного оксиду $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ параметр n змінюється також залежно від етапу процесу, що вимагає детального аналізу.

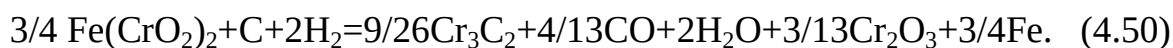
Розрахунок величини n для першого етапу виконаний на основі незалежних реакцій, що визначають рівновагу системи Cr-Fe-O-C-H, а саме: (4.30), (4.41), (4.16), (4.43) і (4.37). Вуглець, утворений за реакцією (4.30), має активність рівну одиниці. У процесі відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ метаном значення параметра n перебуває в діапазоні $\infty > n > 0$ залежно від умов. Крайні значення параметр приймає для варіанта комплексного відновлення за участю CO або H_2 . Наведена система рівнянь для реакцій (4.30), (4.41), (4.16), (4.43) та (4.37) справедлива для стехіометричного відношення $(\text{C}+\text{H}_2)/\text{O}$. При відхиленні від стехіометрії, дефіцит відновника, відновлення хроміту заліза протікає поетапно:



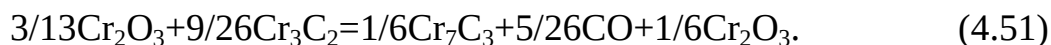
Початок кожного етапу термодинамічно можливий за певної температури, а роль вуглецевого відновника послідовно переходить за схемою $\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$. Слід зазначити також, що при відновленні $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ утворюються спільні карбіди – $(\text{Cr,Fe})_n\text{C}_m$, для яких відсутні термохімічні дані. Разом з тим, з огляду на те, що на початковій стадії відновлюється переважно залізо хроміту, перший етап може завершуватися утворенням Cr_2O_3 або, що більш імовірно, $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$. Відновлене залізо за наявності в системі вуглецю й

високого рівноважного тиску CO перетворюється на Fe_3C , який може розчиняти у собі невелику кількість атомів хрому, утворюючи легований цементит. Понад рівноважні атоми хрому (стосовно легованого цементиту) утворюють карбід, який є основою формування спільного карбіду – $(\text{Cr},\text{Fe})_n\text{C}_m$. На завершальній стадії першого етапу легований хромом цементит може виступати як відновник одночасно з вуглецем, підтвердженням цього може бути близькість температур початку відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ вуглецем і карбідом заліза. Водень бере участь у процесі як відновник, а також разом із CO_2 у вигляді H_2O в газифікації карбіду.

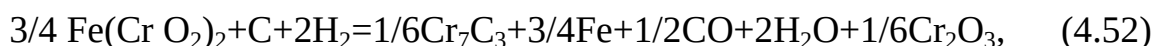
Відхилення від стехіометрії призводить до різного ступеня завершеності процесу (% ω). Так, при $(\text{C}+\text{H}_2)/\text{O} = 1$ і відношенні $\text{H}_2/\text{C} = 2$, що відповідає метану, відновлення в досліджуваному температурному діапазоні реалізується на першому етапі реакції:



На другому етапі взаємодія здійснюється між оксидом хрому, що залишився, вуглецем карбідної фази й воднем. Однак, виходячи з постійного відношення $(\text{C}+\text{H}_2)/\text{O}$, що дорівнює 1, водень весь витрачено на першому етапі. Тож на другому етапі взаємодія здійснюється за реакцією:

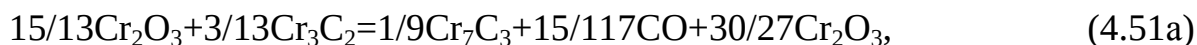
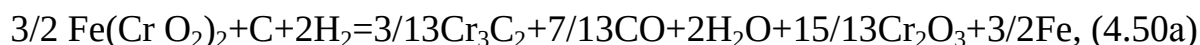


Досяжні ступені відновлення на першому і другому етапах $\omega_{4.50} = 76,92\%$; $\omega_{4.51} = 27,78\%$. Довідновлення по кисню на другому етапі становить $\omega = 6,41\%$ і тоді $\omega_{\Sigma} = 83,33\%$. Відновлення відразу до Cr_7C_3 реалізується за реакцією:



і $\omega_{4.52} = 83,33\%$.

Зменшення відношення $(\text{C}+\text{H}_2)/\text{O}$ до $1/2$ знижує ступень відновлення на кожному етапі та в цілому. У продуктах першого етапу співвідношення C/O становить 1,13, тобто, виходячи зі сталості $(\text{C}+\text{H}_2)/\text{O} = 1/2$, другого етапу водню не має бути. Взаємодія на першому, другому етапах і одразу до Cr_7C_3 здійснюється за реакціями (4.50a), (4.51a) і (4.52, a), відповідно:



$$\omega_{4.50a} = 41,94 \%, \omega_{4.51a} = 3,70 \%, \omega_{4.52a} = 44,0 \, 8\%.$$

Довідновлення по кисню на другому етапі складе $\omega = 2,14 \%$ та $\omega_{\Sigma} = 41,94 + 2,14 = 44,08 \%$.

Присутність у системі карбїду заліза термодинамічно малоймовірна, атоми заліза беруть участь у формуванні спільних залізо-хромистих карбїдів. За оцінками авторів [36] приблизно 18 % заліза шляхом ізоморфного заміщення увійде до складу цього карбїду, а залізо, що залишилося, спільно з атомами хрому формують металеву фазу або утворюють спільний карбїду – $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, що має більш високий ступінь заміщення хрому залізом.

Розрахунок рівноважного складу газової фази виконаний на основі виразів для констант рівноваги реакцій (4.30), (4.41), (4.16), (4.43) та (4.37), загального тиску системи, а також обраного варіанта організації процесу: $T, n = \text{const}$ або $P, T = \text{const}$. У даному випадку ми не обмежуємо систему заданими величинами α й β , що дозволяє розрахувати значення параметра n в залежності від температури. Вираз до розрахунку n наведено вище.

$$K_{4.30} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}; K_{4.37} = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}; K_{4.41} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}; K_{4.43} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}},$$

$$P_{\Sigma} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CH}_4}.$$

Для варіанта $T = \text{const}$ і $n = \text{const}$ розв'язання системи рівнянь дозволяє отримати вирази для розрахунку рівноважного складу газової фази:

$$P_{\text{CO}} = \frac{K_{4.43} \cdot K_{4.41}}{K_{4.30}}; P_{\text{CO}_2} = \frac{K_{4.37} \cdot K_{4.41} \cdot K_{4.43}}{K_{4.30}};$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = K_{4.41} \cdot P_{\text{H}_2}; P_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{K_{4.30}};$$

$$(n-2) \cdot P_{\text{H}_2}^2 - K_{4.30} (K_{4.41} + 1) \cdot P_{\text{H}_2} + n \cdot K_{4.37} \cdot K_{4.41} (K_{4.43} + 1) = 0.$$

При виборі незалежними параметрами T, P_{Σ} , вирази для розрахунку рівноважних парціальних тисків газів мають вигляд:

$$P_{CO} = \frac{K_{4.37} \cdot K_{4.41}}{K_{4.30}}; P_{CO_2} = \frac{K_{4.37} \cdot K_{4.41} \cdot K_{4.43}}{K_{4.30}}; P_{H_2O} = K_{4.41} \cdot P_{H_2}; P_{CH_4} = \frac{P_{H_2}^2}{K_{4.30}};$$

$$P_{H_2} = -\frac{K_{4.30}(K_{4.41} + 1)}{2} + \sqrt{\frac{K_{4.30}^2 \cdot (K_{4.41} + 1)^2}{4} + K_{4.30} \cdot P_{\Sigma} - K_{4.37} \cdot K_{4.41} \cdot (K_{4.43} + 1)}.$$

Причому позитивне значення P_{H_2} реалізується за

$$P_{\Sigma} > \frac{K_{4.37} \cdot K_{4.41} \cdot (K_{4.43} + 1)}{K_{4.30}}, \text{ що відповідає } P_{\Sigma} > (P_{CO} + P_{CO_2})$$

У даному випадку параметр n залежить від температури й загального тиску в системі. Отримані результати розрахунку рівноважного складу газу й параметра n для першого етапу ($T \leq T_n$) представлені на рисунках 4.8 та 4.9.

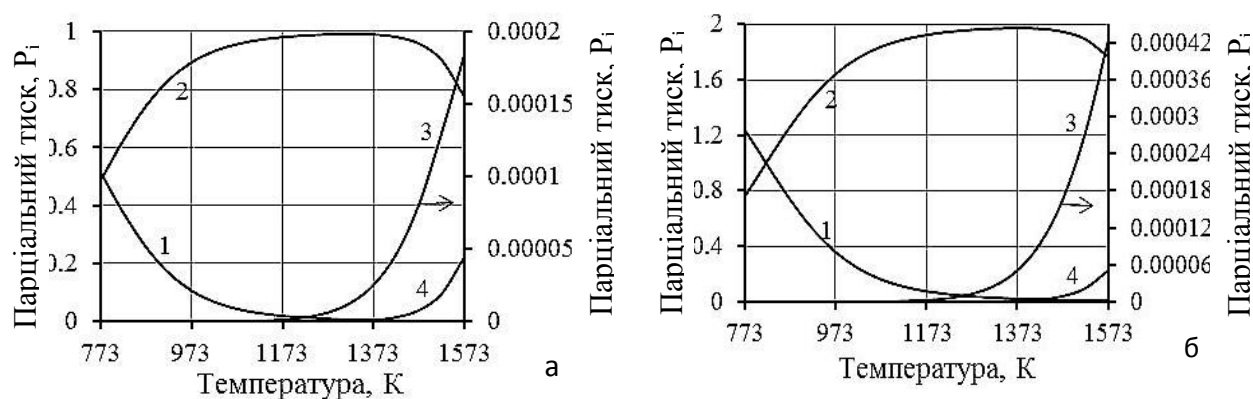


Рисунок 4.8. Рівноважний склад газової фази відновлення хроміту заліза метаном на етапі $Fe(CrO_2)_2 \rightarrow Cr_3C_2 + Fe_3C$

а) $T = \text{const}$, $P_{\Sigma} = 1$ і б) $T = \text{const}$, $P_{\Sigma} = 2$; 1 – CH_4 , 2 – H_2 , 3 – H_2O , 4 – CO

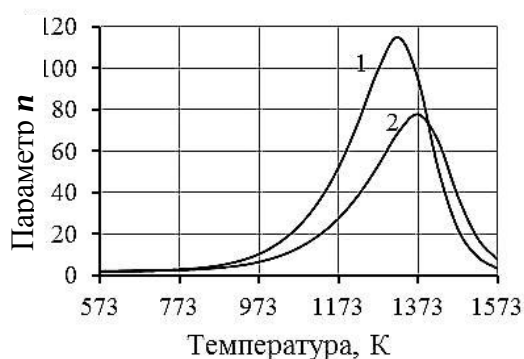


Рисунок 4.9. Значення параметра n для першого етапу відновлення хроміту заліза метаном:

1 – $P_{\Sigma} = 1$; 2 – $P_{\Sigma} = 2$

Як зазначалося вище, на параметр n впливають дві протилежні ланки процесу відновлення: розпад метану (конверсія) і газифікація вуглецю. Збільшення водневмісних газів у низькотемпературній зоні забезпечує розпад

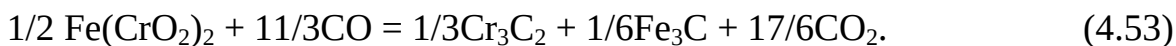
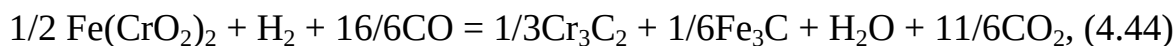
метану, при температурі понад ~ 1320 К домінує процес газифікації вуглецю, що виявляється у зниженні параметра n . Температура зміни домінуючого процесу досить близька до температури початку комплексного відновлення хроміту заліза і якщо не враховувати конверсію метану, то наведене вище обґрунтування зміни параметра підтверджуються дані, наведені на рисунку 4.6, а.

Парова, або вуглекислотна, конверсія метану термодинамічно краща, ніж газифікація вуглецю або розпад метану, починаючи з $T \sim 923$ К (див. рис. 4.6, а), але це не знаходить свого прояву залежно $n = f(T)$. Разом з тим, вуглець, що утворюється при розпаді метану, має підвищену реакційну здатність.

Отже, на параметр n впливають не тільки наведені вище ланки, але складніший комплекс факторів, провідна роль, серед яких, імовірно, займає пріоритетну участь вуглецю або водню в процесі відновлення. Не слід також виключати пряму взаємодію метану з киснем оксиду самотійно або за участю CO_2 і H_2O (реакції (4.42), (4.42, а), (4.48) і (4.49)).

Розрахунок рівноважного складу газової фази виконаний при $n \neq \text{const}$ і для $P_\Sigma = 1$; 2. Характер температурних залежностей компонентів газової фази (P_i) близький до варіанта відновлення оксиду хрому метаном при $n = \text{const}$, однак є деякі кількісні розбіжності.

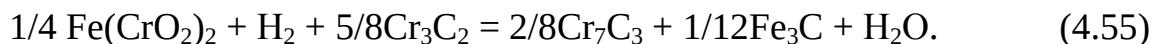
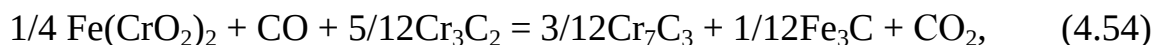
При температурах, що перевищують T_n , вільний вуглець нестабільний і не бере участі в рівновазі реакцій комплексного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Тому описані раніше реакції (4.41) і (4.43) відновлення хроміту слід замінити на:



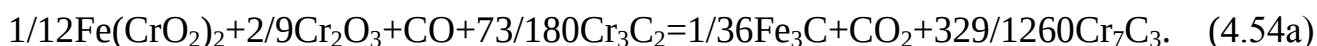
У розглянутому діапазоні температур розглянута система має 3 ступеня свободи й рівноважний склад газової фази функціонально залежить від T , P_Σ і n . Розрахунок рівноважного складу газової фази для розглянутого варіанта за наведеною схемою дуже складний, тому що вирази для констант рівноваги реакцій (4.44) і (4.53) мають дробові показники ступеня.

На другому етапі аналізованого процесу $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ як твердий відновник виступає карбід Cr_3C_2 . Початку можливої газифікації карбиду

за участю CO_2 і H_2O відповідає розвиток реакцій (4.11) та раніше наведена (4.16). Вони є фундаментом для ланок газового відновлення:



Проте використання реакції у такому записі може не відповідати реальній картині процесу, тому що на першому етапі відбувається відновлення переважно заліза і $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ може залишатися невідновленим. Якщо прийняти співвідношення за киснем між $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ і Cr_2O_3 , що дорівнює 2, то рівняння (4.54) набуває вигляду:



Отже, кінцева форма запису реакцій (4.54) і (4.55) при $\text{C}/\text{H}_2 = \text{const}$ визначається величиною відхилення від стехіометрії, а також складом утвореної карбідної фази.

Для розрахунку рівноважного складу газової фази другого етапу відновлення хроміту заліза метаном, при $T \leq T_{\text{п.}}$, були використані реакції (4.54), (4.55) (або 4.54, а) разом з (4.11) і (4.16). Система п'ятикомпонентна, містить п'ять фаз і має два ступені свободи (аналогічно як для першого етапу). У системі відсутній метан, тому що реакція (4.30) протікає до кінця, враховуючи повне витрачання вуглецю за реакціями (4.41) і (4.43) та перехід функції вуглецевого відновника до карбіду Cr_3C_2 . Газова фаза складається з H_2 , CO , H_2O і CO_2 й для розрахунку використовуємо систему чотирьох рівнянь, вирішення якої спільно з $P_{\Sigma} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ дозволяє отримати значення парціальних тисків компонентів газової фази і розрахувати параметр n :

$$K_{4.55} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}; K_{4.54} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}; K_{4.11} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}; K_{4.16} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}.$$

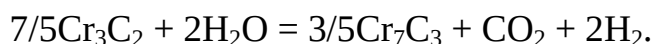
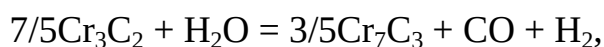
При виборі незалежними параметрами T , P_{Σ} вирази для розрахунку рівноважних парціальних тисків газів мають вигляд:

$$P_{\text{CO}} = K_{4.16} \cdot K_{4.11} \cdot K_{4.55}; P_{\text{CO}_2} = K_{4.16} \cdot K_{4.11} \cdot K_{4.55} \cdot K_{4.54};$$

$$P_{H_2} = \frac{P_{\Sigma} - (K_{4.16} \cdot K_{4.11} \cdot K_{4.55}) - (K_{4.16} \cdot K_{4.11} \cdot K_{4.55} \cdot K_{4.54})}{(1 + K_{4.55})}; P_{H_2O} = P_{H_2} \cdot K_{4.55}.$$

Отримані дані, а також значення параметра **n**, як зазначалося, відповідають комплексному відновленню хроміту. При перевищенні температури над $T_{п.}$ карбід термодинамічно нестійкий та розрахунок рівноважного складу газової фази виконується аналогічно, як і для першого етапу.

На другому етапі відновлення з обраних нами реакцій (4.16), (4.11), (4.54) і (4.55) тільки ланка газифікації карбиду призводить до зміни параметра **n** за реакціями: $7/5Cr_3C_2 + CO_2 = 3/5 Cr_7C_3 + 2CO$,



При температурах другого етапу термодинамічно краща реакція $7/5 Cr_3C_2 + CO_2 = 3/5 Cr_7C_3 + 2CO$, яка збільшує частку вуглецевмісних газів, що призводить до зменшення параметра **n**. Дані про рівноважний склад газової фази (4.2) також вказують на зростання частки CO та CO₂ при зниженні частки H₂ та H₂O. Зниження парціального тиску H₂O при $T > 1463K$ можна пояснити зростанням частки водяної пари в процесі газифікації, але, воно супроводжується зниженням P_{H_2} , що пов'язано з участю водню у відновленні. У цілому зниження параметра **n** свідчить про те, що аналізована система зміщується убік вуглецевотермії, для якої **n** = 0.

Реалізація процесу на наступних етапах вимагає високих температур, що може призводити до появи рідких фаз, і в рамках даної роботи не досліджувалася. Отримані результати свідчать про наявність термодинамічних передумов комплексного відновлення хроміту заліза за участю неконвертованого CH₄.

4.5 Термодинамічне дослідження комплексного відновлення хрому газовими сумішами CH₄ – H₂O та CH₄ – CO₂.

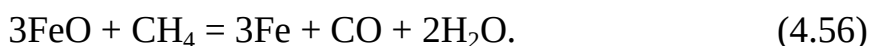
Застосування вуглеводневих газів у різних технологічних схемах останніми роками інтенсивно розвивається. Значною мірою це стосується метану. Введення

«сирого» метану в високотемпературний металургійний агрегат ініціює різні перетворення, які найчастіше складно комплексно аналізувати. Розробка фізико-хімічної моделі використання метану в процесах твердофазного відновлення сировини, що містить хром, дозволить створити технологічні засади отримання багатокомпонентних губчастих лігатур.

До цього часу немає науково обґрунтованого уявлення про термодинамічні закономірності участі метану в процесі відновлення оксидів. Залишається дискусійним питання фізико-хімічної моделі участі молекули CH_4 у реакції відновлення. Відомо, що CH_4 на каталітичній поверхні конвертується водяною парою, що є основним методом виробництва водню й синтез-газу (суміш CO і H_2 у різних співвідношеннях) [37-39]. Отриманий в такий спосіб газ можна використовувати у процесах газового чи комплексного відновлення оксидів. Водночас метан успішно диспропорціонує на твердих поверхнях вже в низькотемпературній області [40,41]:



Розвиток цієї реакції може супроводжуватися відкладенням на поверхні сажистого вуглецю, що блокує реакційну поверхню і гальмує процес загалом. Можлива реалізація процесу відновлення оксидів метаном без попереднього розпаду:



Крім парової конверсії метану, можлива також вуглекислотна й киснева конверсія, які описуються відповідно до реакцій:

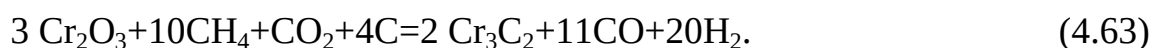
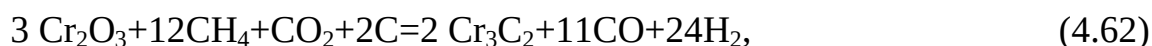
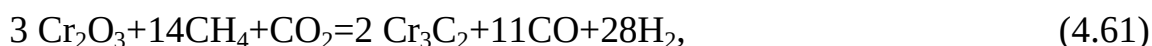
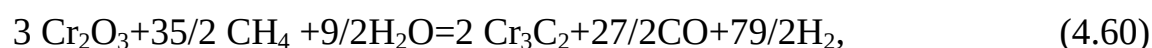
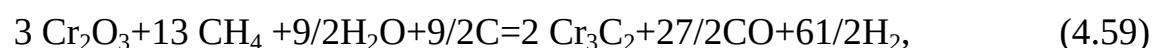
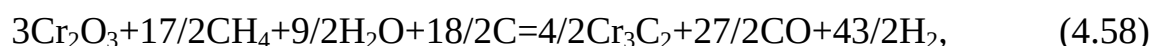


Можлива і комбінована конверсія сумішшю $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Для розвитку зазначених реакцій необхідна каталітична поверхня, що у металургійному виробництві може виконувати компоненти твердої шихти, стінки реакторів, металева чи оксидна фази. Наприклад, для процесів гетерогенного каталізу розробляються спеціальні каталізатори, які забезпечують отримання певного

продукту. Такі каталізатори можуть включати до складу оксиди, кисень яких бере участь у процесі конверсії метану [39-41]. Відновлення оксидів метаном супроводжується відкладенням сажистого вуглецю за реакціями розпаду CH_4 та CO , при цьому перша ендотермічна, друга екзотермічна. З підвищенням температури термодинамічно сумарне відкладення вуглецю знижується, основна кількість вуглецю утворюється за рахунок реакції розпаду метану. Для запобігання відкладенню вуглецю каталізатори модифікуються благородними металами [42]. Сажистий вуглець також бере участь у відновленні за різними схемами, наприклад, через реакцію газифікації вуглецю за допомогою CO_2 чи H_2O . Відзначається і негативний вплив сажистого вуглецю, що полягає у блокуванні реакційної поверхні, яке можна усунути шляхом додавання до метану вуглекислого газу чи водяної пари, тобто. використання при відновленні оксидів сумішей $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Проте термодинамічний аналіз такої системи дуже утруднений, тому що одночасно за складно пов'язаною схемою протікають різні процеси: 1) конверсія метану; 2) диспропорціонування метану; 3) газифікація вуглецю; 4) пряме відновлення оксиду метаном; 5) відновлення оксиду синтез-газом; 6) реакція водяного газу; 7) реакція Будуара.

Реакції конверсії метану й газифікації вуглецю в залежно від умов (температури, тиску тощо) мають різну термодинамічну перевагу. За розрахунками [26], представленими на рисунку 4.6, при T вище ~ 953 К термодинамічно більше переважають реакції конверсії метану перед газифікацією вуглецю. Результати, представлені на рисунку 4.6, б дозволяють оцінити перевагу реакцій відновлення хроміту заліза метаном або його сумішами з CO_2 і H_2O . Найбільш ймовірним є процес за реакціями (4.48) і (4.49), які мають практично рівну термодинамічну ймовірність, що узгоджується з даними конверсії метану (рис.4.6, а). Таким чином, можна судити про термодинамічні переваги процесу в цілому, а зазначені вище ланки можуть мати пріоритет, що змінюється залежно від етапу процесу й умов його реалізації. Рівноважна газова фаза відновлення оксиду хрому сумішами $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ містить високу концентрацію CO і H_2 , що дозволяє використовувати її далі у технологічному процесі. Вибір

оптимальних складів сумішей може забезпечити як відновлення хромовмісних матеріалів, так і зневуглецювання продукту [43]. Наведені реакції (4.36), (4.37) і (4.57) дозволяють отримати синтез-газ різного складу: реакції (4.37) $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:3$; реакції (4.36) суміш 1:1; реакції (4.57) суміш 1:2. Таким чином, використовуючи комбіновану конверсію, можна забезпечити оптимальний склад синтез-газу для відновлення. Вибираючи відношення $\text{CH}_4: \text{H}_2\text{O}$ або $\text{CH}_4: \text{CO}_2$, можна також регулювати склад газової фази в процесі відновлення, а введення деякої понад рівноважної кількості H_2O може створити умови для руйнування утворених карбідів [43,44]. Реакції (4.36), (4.37) і (4.57) мають різний за знаком і величиною тепловий ефект, і склад синтез-газу залежатиме від температури й тиску, тобто умов процесу відновлення. Варіюючи відносини $\text{CH}_4:(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{O}_2)$, а також склад суміші ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$) можна забезпечити оптимальні температурний режим процесу відновлення оксидів і руйнування карбідів продукту. Термодинамічний аналіз відновлення оксиду хрому сумішами метан-вуглекислого газу, метан-водяна пара дозволяє визначити оптимальні умови, що забезпечують отримання губчастих лігатур із низьким вмістом вуглецю. Проаналізовано також вплив часткової заміни метану вуглецем на термодинамічну перевагу процесу (реакції (4.58)-(4.63)):



Складність цього дослідження, як зазначалося, полягає у невизначеності фізико-хімічної моделі процесу на різних його стадіях. Виконані дослідження показали, що зміна співвідношення C/H_2 на користь вуглецю робить процес кращим, проте це стосувалося варіанта відновлення хроміту заліза на першій стадії без появи карбідів. При відновленні до карбідів хрому збільшення частки вуглецю не впливало на термодинамічну перевагу. Деякі результати розрахунку

$\Delta G^0 = f(T)$ реакцій (4.58)-(4.63) для різних співвідношень C/CH_4 , представлені на рисунку 4.10, свідчать про негативний вплив заміни CH_4 на вуглецю.

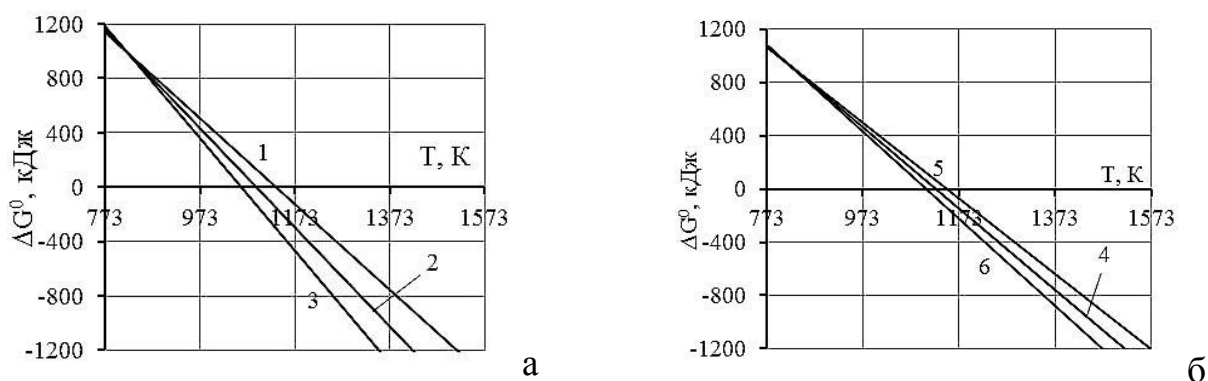


Рисунок 4.10. Температурна залежність енергії Гіббса:

1,2,3,4,5,6 – реакції (4.58)-(4.63) відповідно

Введення у систему вуглецю змінює співвідношення C/H_2 , що, можливо, впливає на процес відновлення, тому що для карбідоутворення необхідний додатковий вуглець. Заміна метану на вуглець для суміші $CH_4:H_2O$ (рис.4.10 а) має більший ефект, ніж $CH_4:CO_2$ (рис.4.10 б).

Найбільш ефективним відновником для оксиду хрому є вуглець. Однак такий дещо спрощений підхід до аналізу отриманих результатів не може бути переконливим. Повноцінна картина процесу може бути отримана за допомогою розробки фізико-хімічної моделі процесу, яка дозволить уявити механізм участі метану в системі. Результати термодинамічних розрахунків, представлені на рисунку 4.6, є недостатніми для відповіді на це питання, однак чітко свідчать про більш імовірну конверсію метану в порівняно з газифікацією вуглецю, однак можна припустити одночасний перебіг цих процесів. Можливо також, що конверсія метану є комбінованою з участю (CO_2 чи H_2O) і пов'язаного кисню.

Необхідно також враховувати, що на механізм ПОМ впливають ряд факторів, зокрема стан поверхні каталізатора: дисперсність, ступінь його окислення, характер взаємодії металу (оксиду) з вуглецем, киснем і воднем, умови процесу. Враховуючи чисельність факторів та їх мінливістю під час процесу, складно провести межу між зазначеними механізмами синтезу метану.

Як зазначалося вище, каталітичної поверхнею в процесі відновлення може бути, зокрема й поверхня оксиду, що є також джерелом кисню для ПОМ. Можна припустити, що одночасно з конверсією метану за допомогою кисню оксиду протікають різні реакції, у яких утворюється відновлювальний газ (H_2 , CO), відбувається видалення кисню оксиду (відновлення) і формуються фази – продуктів (карбидів, металевих розчинів та ін.). Присутність у системі спочатку H_2O (або CO_2) додатково ініціює парову (вуглекислотну) конверсію метану. За нашими уявленнями, відновлення Cr_2O_3 сумішами метану з водяною парою (CO_2) реалізується за першим механізмом. Одночасно залишається не до кінця розробленою і підтвердженою експериментально модель «покрокової» участі молекули метану в процесі відновлення оксиду хрому сумішами. З високою ймовірністю можна припустити, що CH_4 піддається конверсії, у той час як диспропорціонування є менш ймовірне (див. рис 4.6, а). Представлені вище механізми конверсії метану також не дають детальної картини, лише загальні напрями. Важко уявити, що молекула CH_4 , проходячи через ряд етапів дисоціації, не взаємодіє з киснем решітки оксиду або з окисними компонентами газової фази. Припускаючи, що перетворення метану відбуваються на поверхні оксиду, можна побудувати гіпотетичну модель процесу:

1. CH_4 , потрапляючи на поверхню оксиду, піддається ПОМ, забезпечуючи при цьому відновлення й утворення газової фази складного складу - CO , CO_2 , H_2 , H_2O . Утворені молекули H_2 і CO , що утворюються, «конкуруватимуть» з метаном за кисень оксиду, знижуючи частку ПОМ.

2. Деяке зниження «окислювального потенціалу поверхні» створює передумови для залучення до процесу конверсії водяної пари (CO_2).

3. Поява металевої поверхні може активувати процеси розпаду CH_4 та CO з утворенням сажистого вуглецю. Цей факт має експериментальні підтвердження.

4. Утворений активний вуглець (аморфний) розчиняється в металевій фазі, досягає пересичення, що призводить до появи карбідної фази. Одночасно вуглець піддається газифікації за рахунок H_2O та CO_2 з утворенням відновлювальних газів H_2 та CO , а також в іншій формі взаємодіє з оксидом. Введення в систему

одночасно з метаном і водяної пари (CO_2) робить процес газифікації термодинамічно кращим, але в певному температурному діапазоні.

Наведена схема є гіпотетичною, проте формально відповідає процесу твердофазного відновлення оксиду хрому. Безумовно, не можна повністю перенести схему окисної конверсії метану на кисеньвмісних каталізаторах на процес відновлення оксидів сумішами метану з H_2O і CO_2 .

Такж цікавий і вплив температури на рівновагу досліджуваної системи в цілому, а не тільки газової фази. З цією метою було виконано термодинамічне моделювання процесу відновлення оксиду хрому сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ і $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ (4.58 і 4.60) з використанням комплексу HSC Chemistry 5.1. Результати представлені на рисунку 4.11.

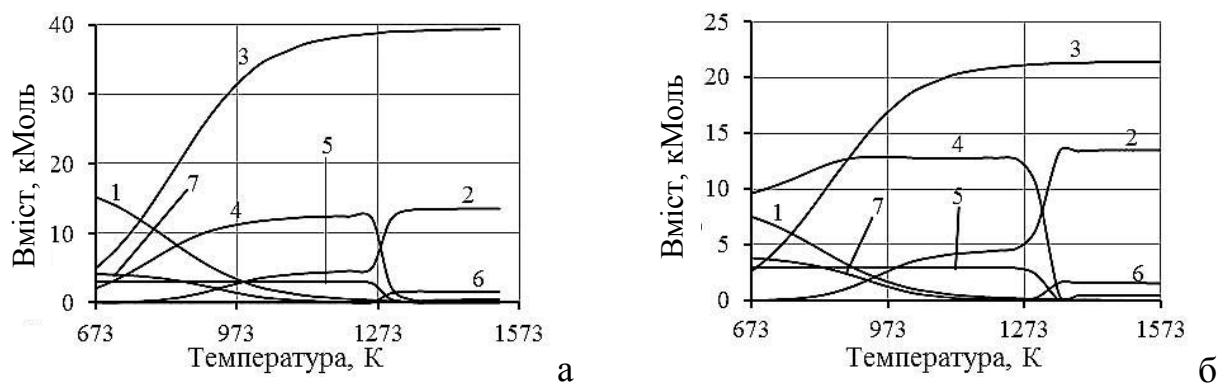


Рисунок 4.11. Моделювання відновлення Cr_2O_3 сумішшю $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при

а) чиста суміш; б) часткова заміна CH_4 на C :

1 – CH_4 ; 2 – CO ; 3 – H_2 ; 4 – C ; 5 – Cr_2O_3 ; 6 – Cr_3C_2 ; 7 – H_2O

Вони свідчать про практично повну подобу за всіма компонентами з певними кількісними відмінностями. Попередньо можна зробити висновок, що введення вуглецю замість метану не змінює моделі процесу. Більш детально результати моделювання системи за реакцією 4.60 представлені на рисунку 4.12. Результати термодинамічного аналізу показали, що до температури ~ 1200 К у системі відбувається диспропорціонування метану, що супроводжується зростанням частки водню й вуглецю. При цьому в системі практично відсутні хром чи його карбіди, тобто відновлення не протікає. Перехід через температуру

1200 К змінює картину процесу: утворюється Cr, знижується вуглець і оксид хрому, зростає H_2 (практично незмінним залишається CO), поступово наростає частка Cr_3C_2 у кількості значно більшій, ніж можливо за реакцією: $3Cr + 2C = Cr_3C_2$. Імовірно, утворення карбіду відбувається як за наведеною реакцією, так і безпосередньо у процесі відновлення оксиду хрому, наприклад через утворення оксикарбіду.

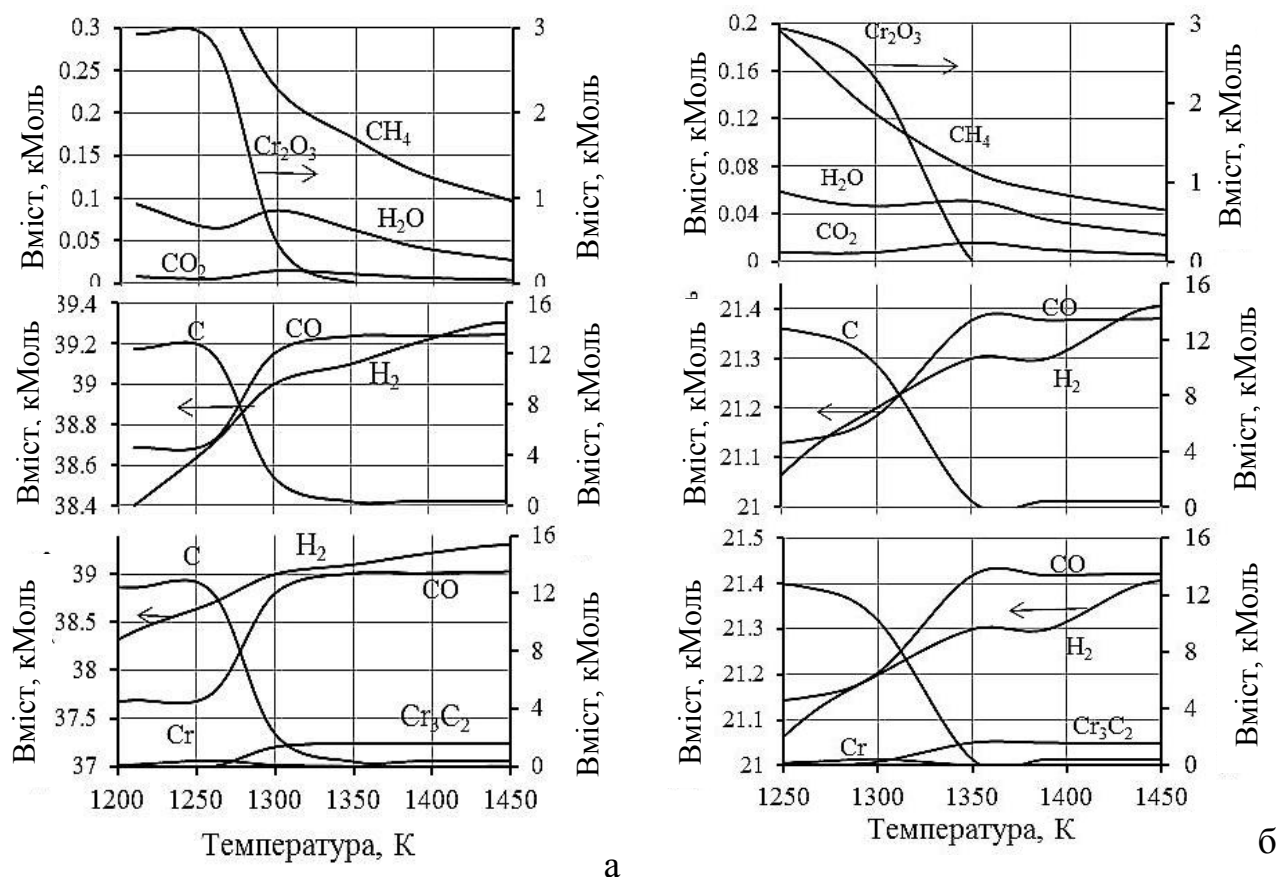


Рисунок 4.12. Термодинамічне моделювання відновлення в системі Cr-C-O-H сумішшю $CH_4 + H_2O$ при а) чиста суміш, б) часткова заміна CH_4 на C

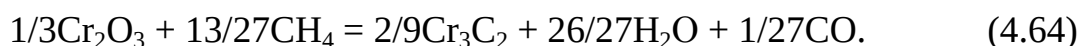
Непряме підтвердження цього є поява хрому, що спостерігається за температури нижче термодинамічної температури початку відновлення оксиду хрому вуглецем. За розрахунками авторів [45] мінімальне значення цієї температури при відновленні до карбіду Cr_3C_2 становить ~ 1375 К. Термодинамічно відновлення до металевого хрому вимагає значно вищих температур. У даному випадку поява $Cr_{мет.}$ при $T \sim 1200$ К імовірно пов'язана з участю метану в процесі за прямим

механізмом, що реалізується через таку послідовність: $\text{CH}_4 =$ (через етапи $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow (\text{C} + 4\text{H}_{\text{адс.}})$). Проміжні продукти або атоми сажистого вуглецю, можливо, відновлюють Cr_2O_3 при нижчих температурах. Однак складно пояснити, чому хром, маючи високу спорідненість до вуглецю, не перетворюється на карбід. Перехід через температуру 1260 К призводить до зростання концентрації H_2O і CO_2 та появи карбідів Cr_7C_3 і Cr_3C_2 , що також нижче за термодинамічно дозволена температура початку відновлення оксиду хрому. При температурі 1300 К практично весь оксид відновлений, вміст вуглецю близький до нуля, H_2O і CO_2 досягають максимуму. Максимальні значення H_2O і CO_2 можна пояснити участю метану безпосередньо в процесі відновлення за наведеним раніше механізмом (послідовний) ПОМ. Цей механізм передбачає на першій стадії глибоке окиснення метану до CO_2 і H_2O пов'язаним киснем оксиду (решітковим чи адсорбованим) $\text{CH}_4 + 4\text{O}_{\text{кат.}} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ й участь продуктів у наступній паровій та вуглекислотній конверсії метану. Однак залишається необґрунтованою температура концентраційного піку H_2O , інша для різних оксидів. Також слід відзначити і більш різке зниження частки метану, що імовірно також пов'язане з прямим залученням його до відновлення оксиду. Перехід через температуру 1300 К супроводжується розпадом метану, що підтверджується зростанням вуглецю та водню (при $\text{CO} \approx \text{const}$). Одночасно в системі знову з'являється $\text{Cr}_{\text{мет.}}$, з незначним зниженням частки Cr_3C_2 і зростанням Cr_7C_3 . Останнє, скоріше за все, пов'язане з газифікацією вищого карбіду водяною парою. Поява хрому при цій температурі також термодинамічно заборонена, але CH_4 вносить свої корективи.

Усі зазначені вище зміни в системі ускладнюють аргументоване пояснення зростання водяної пари саме при $T \sim 1300$ К, ймовірно, цей факт має більш складну фізико-хімічну природу. Раніше було припущено, що відновлення оксиду хрому сумішшю $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ реалізується через послідовний механізм ПОМ, а зростання концентрації водяної пари можна пояснити співвідношенням констант рівноваги приватних перетворень, зокрема парової конверсії метану, газифікації вуглецю

водяною парою та ін. Водночас локальне зростання концентрації H_2O не можна порівняти зі збільшенням CO_2 .

Відновлення інших оксидів (заліза, марганцю та ін.) сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ також супроводжується локальними змінами концентрації водяної пари (CO_2), але за інших температур, тобто. природа оксиду також впливає на зміну концентрації. Введення в систему вуглецю, як заміну частини метану, термодинамічну картину процесу не змінює, а лише зміщує в область більш високих температур, приблизно на 50 К (рис. 4.12, б). Можна припустити, що менша кількість метану бере участь у ПОМ, частина H_2O газифікує внесений до системи вуглець, тому кількісно зростання водяної пари при $T \sim 1350$ К дещо нижче, ніж у першому варіанті. Пріоритет газифікації вуглецю водяною парою перед ПОМ побічно підтверджується у низці робіт – «захарашення» сажистим вуглецем ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$) вдається прибрати. Переміщення концентраційного піку водяної пари у більш високотемпературну область, напевно, пов'язане зі зниженням відновлювального потенціалу вуглецю за рахунок зменшення частки «активного» вуглецю, що утворився при розпаді метану. Наведене вище припущення про залучення безпосередньо молекули метану в процес відновлення складно оцінити термодинамічно, бо така конверсія подібна до прямого відновлення оксиду хрому метаном за реакцією:



Ця реакція в досліджуваному температурному діапазоні термодинамічно заборонена. Тож ПОМ киснем оксиду реалізується за іншою фізико-хімічною схемою, описувати яку реакцією (4.64) не коректно.

Закінчення відновлення оксиду хрому досягається при $T \sim 1370$ К. При подальшому підвищенні температури трохи збільшується вуглець і H_2 , знижується концентрація H_2O і CO_2 , а кількість CO залишається незмінною. Це може бути наслідком одночасного розпаду й конверсії метану, що залишився. Відомо, що киснева конверсія метану термодинамічно найкраща, проте в процесі відновлення важливо також мінімізувати в рівноважній газовій фазі концентрацію окислювачів – H_2O , CO_2 і O_2 . Введення в систему кисню як заміну частини H_2O

створює сприятливі умови для реалізації більш глибокої конверсії метану як ланки процесу з утворенням більшої кількості молей $\text{H}_2 + \text{CO}$. Деякі розрахунки різних варіантів конверсії метану представлені рисунку 4.13.

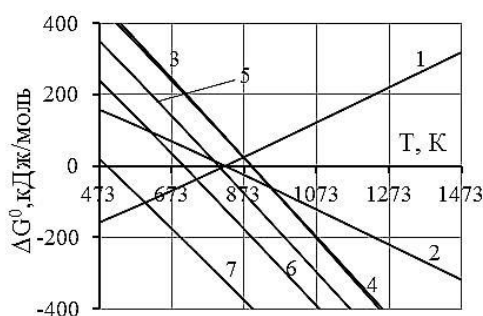
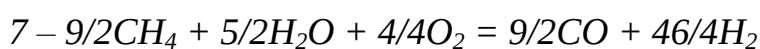
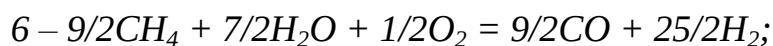
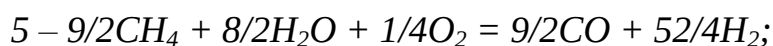
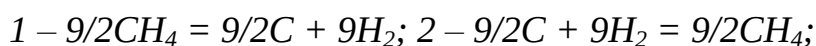


Рисунок 4.13. Температурна залежність ΔG^0 реакцій конверсії метану:



Однак позитивний ефект конверсії метану парокисневими сумішами слабо кореспондується на відновлення оксиду хрому сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (рис. 4.14).

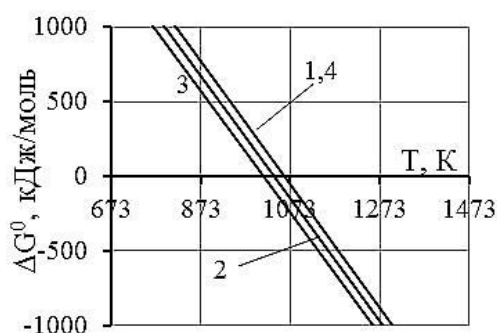
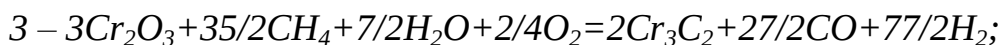
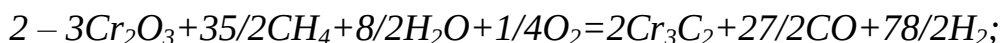
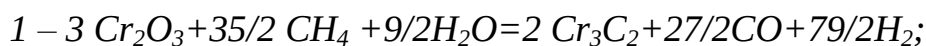


Рисунок 4.14. Температурна залежність енергії Гіббса реакції відновлення Cr_2O_3 газовими сумішами:



Імовірно, ланка конверсії метану не є термодинамічно найбільш значущою у процесі відновлення оксиду хрому, а участь метану може реалізовуватися, наприклад, через його розпад або за допомогою прямої взаємодії. Разом із тим, на думку авторів [46], молекула метану розпадається на активному центрі каталізатора (оксиду), а утворений поверхневий вуглець реагує з ґратовим киснем оксиду (у нашому варіанті хрому) з утворенням CO. Відбувається залучення у відновлення «активних» атомів вуглецю та інших проміжних продуктів дисоціації молекули CH_4 . Але кінетичні особливості процесу твердофазного відновлення Cr_2O_3 метаном свідчать про інший механізм процесу.

Практичний інтерес для процесу конверсії метану являє також наявність у системі карбідів, які, на думку авторів [47-49], можуть бути каталітичною поверхнею. Однак така поверхня в процесі відновлення може трансформуватися з переходом в оксид. Важливо також, що вуглець при конверсії метану на карбідній поверхні не утворюється, але складно уявити, як це може позначитись на процесі відновлення в цілому. Відновлення оксиду хрому парометанової сумішшю в області помірних температур супроводжується утворенням карбідної фази. За нашими розрахунками активне карбідоутворення починається при температурах, коли рівноважна концентрація CH_4 близька до нуля. Як показало термодинамічне моделювання, поява металевого хрому спостерігається при температурах, коли в системі висока рівноважна концентрація Cr_2O_3 . Такий стан системи можна приблизно розглядати як фізичну модель каталізатора "метал, нанесений на оксид з основними властивостями". Вуглекислотна конверсія метану на такому каталізаторі має складний механізм, при цьому CH_4 диспропорціонує на поверхні металу, а CO_2 взаємодіє з оксидом. Ключовим моментом реалізації такого механізму, на думку [50], є поява в системі інтермедіатома CH_xO .

У рівноважній газовій фазі при введенні в систему кисню знижується сумарна частка H_2 і CO, тобто використання сумішей $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ при відновленні оксиду хрому стає термодинамічно менш ефективним. Використання суміші $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ незначно впливає на конверсію метану (рис. 4.13), а також знижує термодинамічну перевагу відновлення Cr_2O_3 порівняно з $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ і

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.14). У продуктах відновлення, крім CO і H_2 , по стехіометрії повинен бути присутній вуглець (рівняння 4.65):

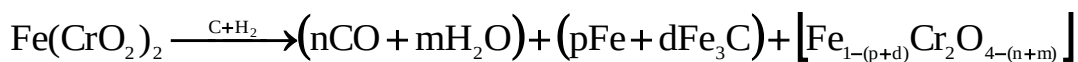


Високий відновлювальний потенціал у цьому варіанті процесу ($\text{C} + \text{CO} + \text{H}_2$) може бути використаний для відновлення інших оксидів, але це передбачає іншу схему організації процесу.

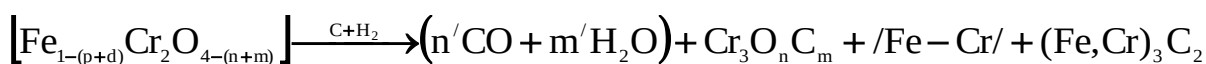
Отже, відновлення оксиду хрому сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ і $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ термодинамічно може бути реалізовано в області температур, що виключають розплавлення шихти. У результаті такого процесу утворюється карбідна фаза, а також газова фаза, яка має високий відновлювальний потенціал і може використовуватись у подальших технологічних схемах. Разом з тим можливо регулювати вміст вуглецю в губчастій лігатурі за допомогою підбору оптимального складу вихідної газової суміші. Термодинамічна можливість окисного руйнування карбідів показана нами раніше [43], проте необхідне подальше дослідження аналізованого процесу. Проведений нами термодинамічний аналіз процесу відновлення Cr_2O_3 сумішами метану з окислювачами необхідно доповнити кінетичними дослідженнями і змінами фазового складу системи, що буде предметом подальшої роботи.

4.6 Фазові та структурні перетворення у процесі комплексного відновлення хромової руди

Перехід від вуглецевотермічного відновлення хрому до комплексного значно ускладнює картину процесу. Так молекула хроміту заліза у процесі відновлення проходить кілька етапів хімічної та кристалографічної трансформації. Зміна хімічного складу $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ супроводжується зміною параметрів (типу) кристалічних ґрат, що на певному етапі процесу призводить до фазових і структурних змін системи. Комплексне відновлення хроміту заліза може супроводжуватись утворенням на першій стадії таких конденсованих фаз: Fe і Fe_3C ; збідненого залізом хроміту $\text{Fe}_{1-(p+d)}\text{Cr}_2\text{O}_{4-(n+m)}$.



Подальший розвиток процесу відновлення супроводжується довідновленням заліза і початком відновлення хрому. При цьому формуються такі фази: Fe і Cr, самотійно чи у вигляді твердого розчину /Fe-Cr/; карбідна фаза змінного складу $(\text{Fe,Cr})_n\text{C}_m$; залишкового Cr_2O_3 . Слід також відзначити, що в міру відібрання кисню склад карбіду і твердого металевих розчину змінюється. Відновлення хрому може проходити через утворення проміжної фази – оксикарбіду. $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1}$



Процеси відновлення хрому і паралельно залишкового заліза відбуваються на тлі формування кінцевого складу карбідної та металевих фаз. Це фізико-хімічно найскладніший етап процесу. «Живучість» оксикарбидів дуже мала через високу спорідненість хрому до вуглецю, і навіть останнього до кисню. У межах структури оксикарбіду надалі можливі перетворення: $\text{Cr} + 6/23\text{C} = 1/23\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ і $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$. Утворення оксикарбіду є одним із способів досягнення стійких енергетичних комплексів.

Тож при комплексному відновленні хрому в складних системах на різних етапах, в системі можуть бути такі фази:

- хромову руду (збіднена залізом і хромом), • вуглець (графіт),
- прості й складні карбіди хрому і заліза, • тверді розчини Cr в Fe,
- окремо фази Fe і Cr (малоймовірно, але можливо),
- оксикарбід хрому як проміжна фаза.

Рентгеноспектральний аналіз дозволяє ідентифікувати такі фази та визначати їхній склад. Результати аналізу приведені на рисунках 4.15, та 4.16 і таблиці 4.8.

На ранніх стадіях відновлення утворюються дрібні сферичні корольки заліза переважно на поверхні частки руди (спектри 7,8, рис. 4.15). Практично відразу формується карбідна фаза (спектри 10 та 11, рис. 4.15). Зустрічаються також дрібні корольки металу в оточенні вміщувальної породи, які містять розчинений вуглець (спектр 16, рис 4.15). Процес відновлення в шихтовій суміші локалізується на мікрорівні в обмеженому обсязі, внаслідок чого на знімках

присутні окремі фрагменти вихідних компонентів, а також частково відновлені фрагменти хромової руди (спектр 16, рис. 4.15).

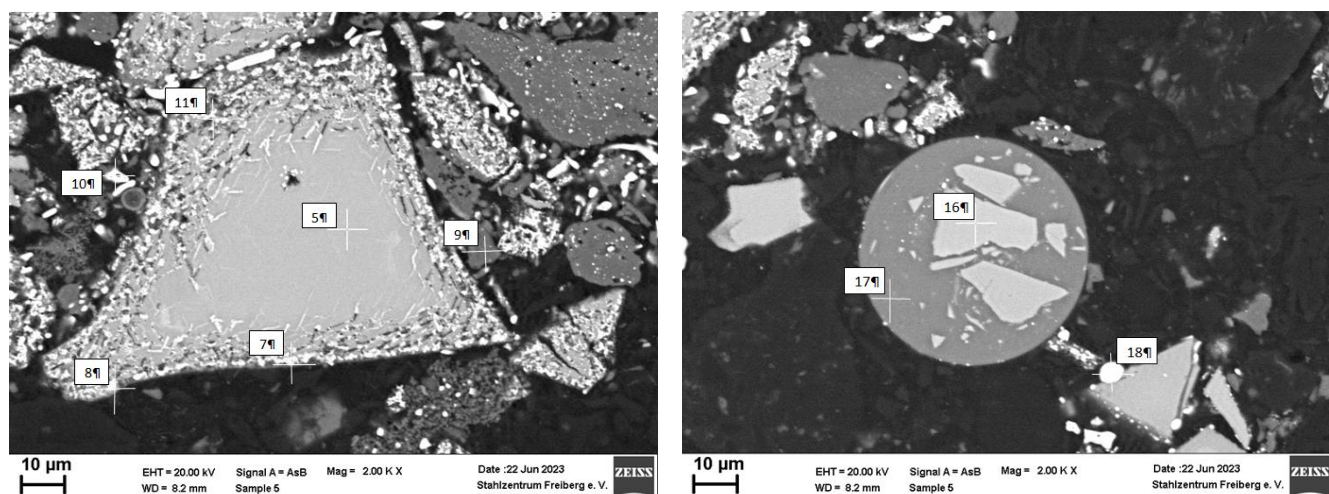


Рисунок 4.15. Точки проведення РСМА продуктів комплексного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C}$) при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері водню протягом 40 хв. Зразок 5, знімки 1 і 2

У безпосередній близькості знаходиться вкраплення совметсного карбіду (спектр 18, рис 4.15), що має округлу форму та малі розміри. Збільшення часу витримки до 80 хв. призводить практично до завершення відновлення шихти з утворенням карбідної фази (спектри 6,7,8 і 13 на рис.4.16).

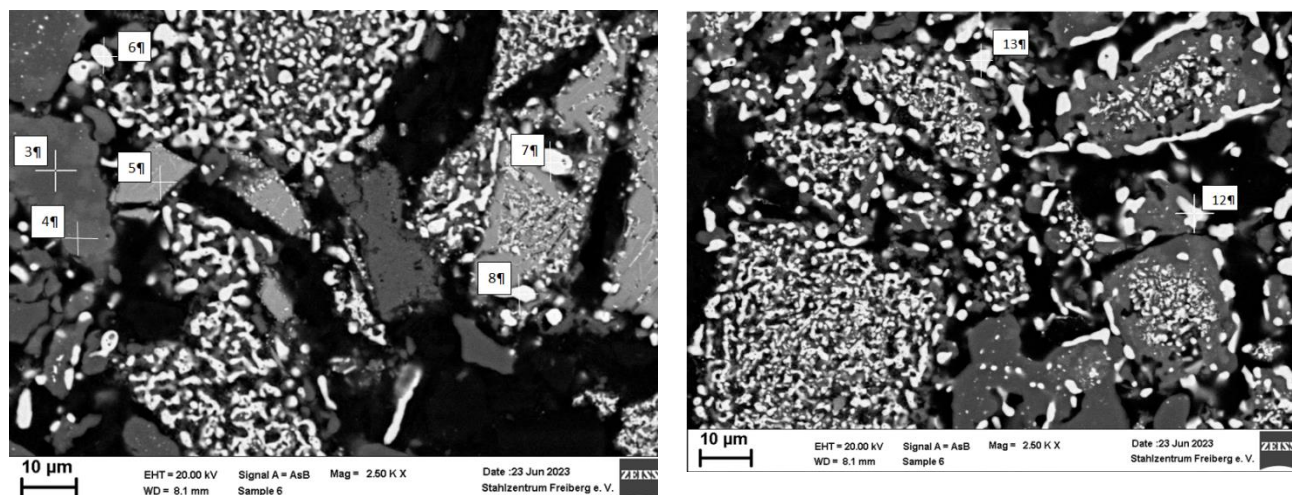


Рисунок 4.16. Точки проведення РСМА продуктів комплексного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C}$) при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері водню протягом 80 хв. Зразок 6, знімки 1 і 2

Однак вміст вуглецю в карбідній фазі менший за граничний вміст $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$ і знаходиться на рівні тригонального карбіду. З цього можна дійти висновку, що

вуглець бере участь у процесі відновлення у двох формах: вільний вуглець і карбід $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$, що утворився у системі за наявності вільного вуглецю. Крім того, незважаючи на стехіометричне співвідношення $\text{O}/(\text{C}+\text{H}_2)$, вуглець працює як відновник глибше, ніж водень.

Таблиця 4.8. Результати спектральних вимірювань складу шихтових компонентів і фаз

Спектр	Зміст, %							Примітка
	C	O	Cr/Cr ₂ O ₃	Fe/FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MqO	
Зразок 5, знімок 1								
5	1,79	22,35	44,81/-	13,93/-	-	6,92	8,20	Рис. 5.15
7	6,99	5,74	57,74/-	23,43/-	-	3,03	3,03	
8	6,55	7,07	50,54/-	26,31/-	-	4,56	4,96	
9	6,67	29,00	3,02/-	-	23,98	-	36,29	
10	10,09	-	59,14/-	30,77/-				
11	9,11	8,63	51,07/-	19,57/-	-	5,80	5,84	
Зразок 5, знімок 2								
16	1,29	22,53	-/47,23	12,37/-	-	6,69	9,90	Рис. 4.15
17	-	27,83	-	-	35,05	1,83	5,18	
18	4,68	29,21/-	65,11/-					
Зразок 6, знімок 1								
3	-	31,68	-	-	26,13	-	38,15	Рис. 4.16
4	-	24,61	1,63/-	1,84/-	23,63	0,79	23,08	
5	2,28	23,24	45,73/-	10,66/-	-	6,03	12,05	
6	6,85	-	67,07/-	25,34/-				
7	5,33	-	45,87/-	48,80/-				
8	6,76	-	42,14/-	51,10/-				
Зразок 6, знімок 2								
12	8,87	-	64,55/-	21,58/-	1,17	0,89	1,06	Рис. 4.16
13	7,67	-	68,98/-	23,35/-				

Зіставляючи дані при 40 і 80 хв. витримки, можна відзначити випереджальне відновлення заліза із хромової руди та подальше утворення карбідної фази.

4.7 Кінетичний аналіз комплексного відновлення хрому

Літературні відомості [48], а також результати досліджень показують, що найефективнішим способом твердофазного відновлення хрому є комплексне відновлення. Швидкісні закономірності комплексного відновлення хрому залежать від різних за природою факторів: хімічного й мінералогічного складу

оксидної частини шихти, виду й кількості вуглецевого відновника, температури, наявності каталітичних добавок та ін. Аналітичний вираз для швидкості процесу не може бути отриманий. Далі подано деякі розрахунки, що дозволяють визначити роль окремих факторів у процесі комплексного відновлення хрому.

4.7.1 Експериментальні дослідження кінетики комплексного відновлення хрому в різних умовах

Аналіз кінетики комплексного відновлення хрому в діапазоні температур, що виключають появу рідких фаз, був виконаний з використанням термогравіметричного та рентгенофазного методів дослідження. Дане поєднання методів дозволяє доповнити швидкісні закономірності результатами фазових змін у системі протягом процесу відновлення. Для проведення дослідження були використані хімічно чисті оксиди хрому та заліза, а також хромистий концентрат, як відновники застосовувалися спектрально чистий графіт і балонні гази H_2 і Ar . При проведенні дослідів варіювалася температура й співвідношення O/C , а також інтенсифікували процес введенням каталітичної добавки в шихту. Аргументація такого вибору для процесів твердофазного відновлення була показана нами раніше [51-54].

Швидкісні характеристики вуглецевотермічного і комплексного відновлення Cr_2O_3 з участю графіту при 1573 і 1673 К зіставлені на рисунку 4.17.

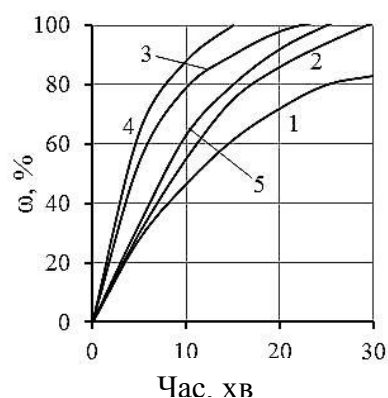


Рисунок 4.17. Кінетика відновлення Cr_2O_3 графітом у потоці аргону (1,2) й водню (3,4) при різних температурах ($C/O=1.44$):
 1, 3 – 1573 К; 2, 4 – 1673 К;
 5 – 1573 К і (75% H_2 +25% CO)

Експериментальні дані свідчать, що у присутності H_2 процес сильно інтенсифікується. Так, при 1573 К середня швидкість відновлення зростала більш

ніж у 1,5 раза. При 1673 К час повного відновлення Cr_2O_3 скорочується від 22 хв. до 15 хв, тобто в $\sim 1,4$ рази. Привертає увагу наступна особливість кінетичних кривих: у початковому періоді процесу швидкість вуглецевотермічного й комплексного відновлення практично збігалися (рис. 4.17). Лише надалі сильно давалася взнаки заміна аргону на водень. Така закономірність має бути пов'язана з інтенсивним газовиділенням з обсягу навішування, перешкоджаючи проникненню H_2 всередину шихтової суміші, що було підтверджено розрахунками.

Результати дослідження представлені на рисунках 4.18, 4.19 та 4.20.

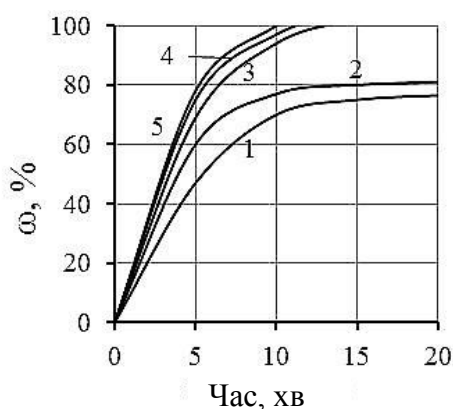


Рисунок 4.18. Вплив кількості графіту в шихті на кінетику відновлення Cr_2O_3 при 1573K у потоці Ar (1,3) і H_2 (2,4):

1,2 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$, 3,4 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{C}$;
5 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{C} + (75\%\text{H}_2 + 25\%\text{CO})$

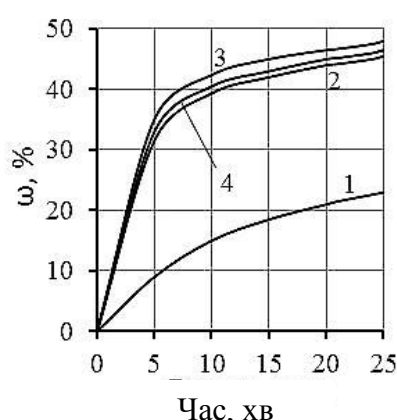


Рисунок 4.19. Кінетика відновлення Cr_2O_3 при 1573K у потоці аргону (1,2) і водню (3):

1 – без добавки,
2,3 – у присутності $\text{Fe}_{\text{мет.}}$,
4 – $\text{Fe}_{\text{мет.}} + (75\%\text{H}_2 + 25\%\text{CO})$

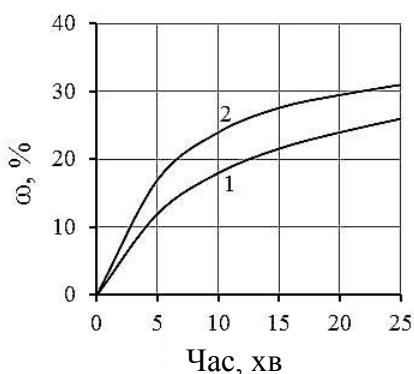


Рисунок 4.20. Кінетика відновлення хромової руди графітом при 1573K у потоці аргону (1) і водню (2).

Вони показують практичну можливість комплексного відновлення хрому в складних системах при температурах, що виключають виникнення рідких фаз.

Введення в систему водню значно інтенсифікує процес, як і використання продуктів конверсії газу. Введення у шихту металевго заліза також позитивно впливає на швидкісні характеристики.

4.7.2 Інтенсифікація комплексного відновлення оксидів хрому за участі каталітичних добавок

Численні дослідження [55-57] показують позитивний вплив каталітичних добавок на кінетику комплексного відновлення оксидів. Каталізатори, якими служать солі лужних металів, інтенсифікують як ланку газового відновлення, так і ланку газифікації вуглецевого відновника (графіт, карбід та ін.) [58]. Результати дослідження кінетики комплексного відновлення Cr_2O_3 за участі активованого графіту представлені рисунку 4.21.

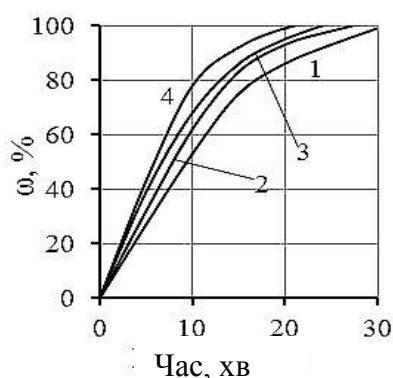


Рисунок 4.21. Кінетика комплексного відновлення Cr_2O_3 за участю активованого вуглецю при 1573 K ($\text{C/O}=1$):

1 – без добавки; 2 – 1% NaCl;

3 – 1% Na_2CO_3 ; 4 – 1% K_2CO_3

Вони свідчать про значну інтенсифікацію процесу в присутності випробуваних добавок. Так, введення в графіт 1% за масою K_2CO_3 скорочувало тривалість повного відновлення оксиду хрому при 1573 K від 30 до 22 хв, тобто більш ніж на 25%. Дещо менш ефективною виявилися солі натрію - Na_2CO_3 й особливо NaCl. Збільшення кількості каталізатора до 3% забезпечило лише додаткове прискорення процесу – на 5-10%.

При введенні солей лужних металів в оксидну складову шихти кінетична картина процесу залишалася якісно подібною до описаної вище, але ефект інтенсифікації дещо знижувався. Зокрема, введення 1 % K_2CO_3 в оксид хрому скорочував час повного відновлення останнього при 1573 K ~20 % (рисунок 4.22).

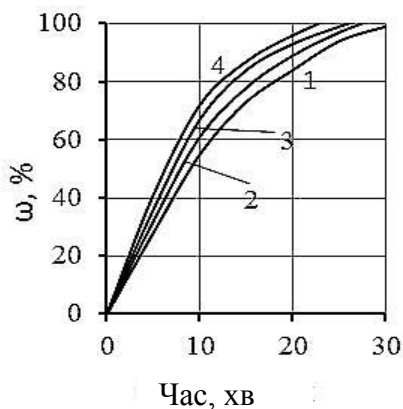


Рисунок 4.22. Кінетика комплексного відновлення Cr_2O_3 графітом у потоці H_2 при 1573K ($\text{C/O}=1$) в умовах активування оксиду хрому:
 1 – без добавки; 2 – 1%NaCl;
 3 – 1%Na₂CO₃; 4 – 1%K₂CO₃

Максимальний ефект прискорення досягався при введенні каталітичних добавок в оксидовуглецеву суміш. У присутності 1 % K₂CO₃ тривалість повного відновлення Cr_2O_3 при 1573 K скорочувалася на ~20 % (рис 4.23). Заміна в шихті графіту високореакційним деревним вугіллям прискорювала комплексне відновлення Cr_2O_3 . Введення каталізатора додатково форсувало процес, але меншою мірою, ніж у дослідях з низькореакційним графітом, рисунок 4.24.

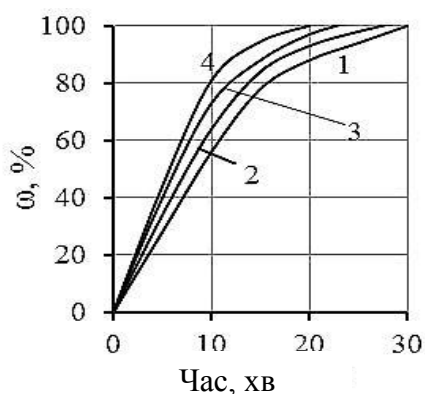


Рисунок 4.23. Кінетика комплексного відновлення Cr_2O_3 в умовах активування шихтової суміші при 1573K ($\text{C/O}=1,44$):
 1 – без добавки; 2 – 1%NaCl;
 3 – 1%Na₂CO₃; 4 – 1%K₂CO₃

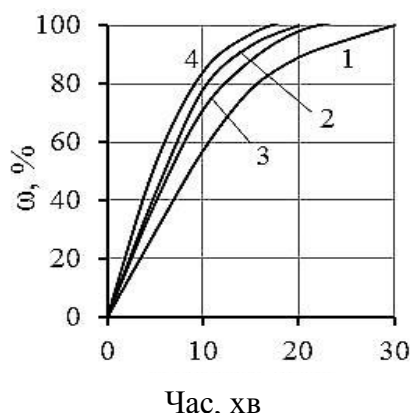


Рисунок 4.24. Вплив добавки K₂CO₃ в шихтову суміш за участю різних видів вуглецю при 1573K ($\text{C/O}=1$):
 1,2 – графіт; 3,4 – деревне вугілля;
 1,3 – без добавки; 2,4 – 1%K₂CO₃

Було досліджено ефективність каталізаторів за умов різних співвідношень C/O в шихті. Встановлено, що при частковій металізації Cr_2O_3 (коли $\text{C/O}=1$) добавки солей лужних металів дуже прискорюють процес. Це видно з кінетичних

кривих, представлених на рисунку 4.25. Підйом температури від 1573 до 1673 К сильно інтенсифікував комплексне відновлення Cr_2O_3 .

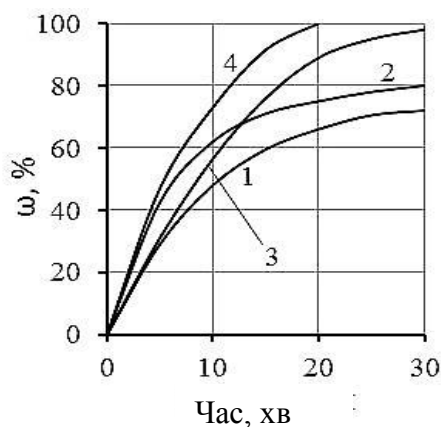


Рисунок 4.25. Вплив K_2CO_3 на кінетику комплексного відновлення Cr_2O_3 при 1573 К та різних вмістах вуглецю в шихті:
 1,2 – $\text{C/O}=1$; 3,4 – $\text{C/O}=1,44$;
 1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3

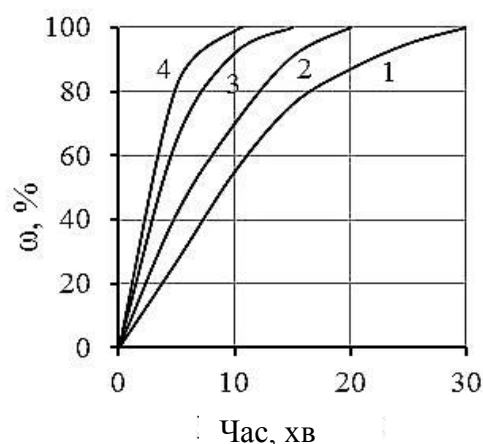


Рисунок 4.26. Вплив добавки K_2CO_3 в шихтову суміш на кінетику комплексного відновлення Cr_2O_3 за різних температур ($\text{C/O}=1,44$):
 1,2 – 1573 К; 3,4 – 1673 К;
 1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3

У дослідях за участю графіту тривалість повної металізації скорочувалася вдвічі (рис. 4.26). Прискорююча дія солей лужних металів виявилася високою, лише трохи поступаючись тому, що мало місце при 1573 К.

Зіставлення швидкісних характеристик вуглецевотермічного і комплексного відновлення Cr_2O_3 з одночасним використанням каталізатора свідчить про великі переваги останнього. З кінетичних кривих, представлених на рисунку 4.27 видно, що перехід до комплексного відновлення оксиду хрому в присутності 1% K_2CO_3 дозволяє скоротити час досягнення $\omega = 85\%$ більше, ніж удвічі.

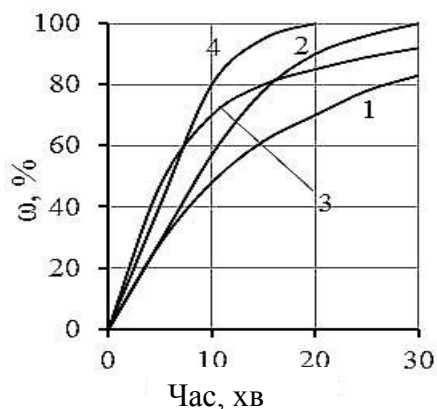


Рисунок 4.27. Вплив добавки K_2CO_3 в шихтову суміш на кінетику вуглецевотермічного (1,2) і комплексного (3,4) відновлення Cr_2O_3 при 1573K ($C/O=1.44$):
1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3

Поряд із тонкодисперсним оксидом Cr_2O_3 у роботі відновленню піддавалася і хромова руда. Як і в дослідях із оксидом хрому заміна аргону воднем форсувала процес. Швидкість його була значно нижчою, ніж при відновленні чистого Cr_2O_3 . Це має бути пов'язано зі щільністю рудних частинок. Істотні внутрішньодифузійні труднощі збільшували внесок ланки непрямого відновлення до кінетичних закономірностей процесу. Подібна картина спостерігалась у дослідях вуглецевотермічного відновлення хромової руди. Як добавка використовували переважно вуглекислий калій, що, як показано вище, має найбільшу каталітичну дію. Введення в шихтову суміш 1% K_2CO_3 істотно прискорювало процес як при 1573 K, так і при 1673 (рис. 4.28).

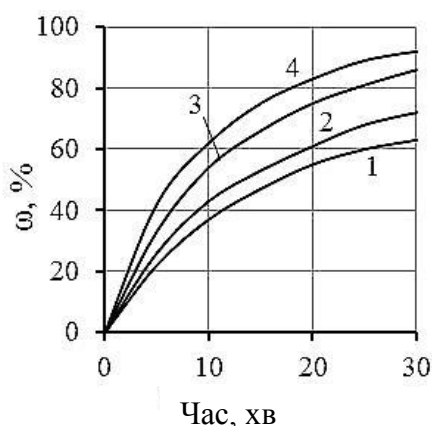


Рисунок 4.28. Вплив добавки K_2CO_3 в шихтову суміш на кінетику комплексного відновлення хромової руди при різних температурах:
1,2 – 1573K; 3,4 – 1673K;
1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3

Ефект інтенсифікації слабо залежить від температури і супроводжується приростом середньої швидкості комплексного відновлення на 15-20%.

Досліди з варіаціями вмісту вуглецю в шихті показали, що перехід від атомного співвідношення $C/O = 1$ до співвідношення 1,44 не сильно прискорює процес. У той самий час хіміко-каталітичний вплив за умов різних вмістів вуглецю призводить до значного зростання швидкості відновлення заліза з рудного матеріалу (рисунок 4.29).

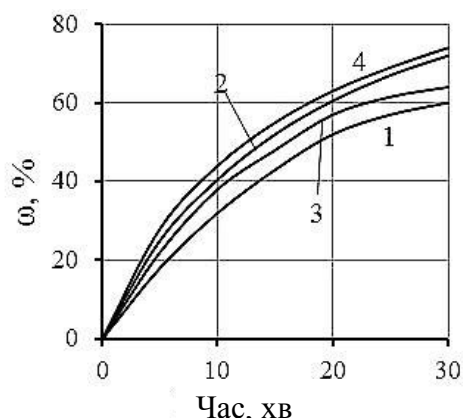


Рисунок 4.29. Вплив K_2CO_3 на кінетику комплексного відновлення хромової руди при 1573K і різних вмістах вуглецю в шихті:

1,2 – $C/O=1$; 3,4 – $C/O= 1,44$;

1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3

Проведене дослідження за методикою перерваного експерименту при температурі 1573 K з наступним рентгеноструктурним аналізом продукту (ДРОН-УМ1) дозволяє в динаміці аналізувати зміну фазового складу, що на додаток до термодинамічного й кінетичного аналізу системи дає цілісну картину комплексного відновлення хроміту заліза. Отримані дані про зміни фазового складу продуктів відновлення представлені у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9. Фазовий склад продуктів комплексного відновлення $Fe(CrO_2)_2$

Ступінь віднов. %	Ідентифіковані фази
0	$Fe(CrO_2)_2$
20	$Fe(CrO_2)_2$, Cr_2O_3 , Fe, FeO
40	$Fe(CrO_2)_2$ (мало), Cr_2O_3 , Fe, FeO (мало), $(Cr,Fe)_3C_2$, Cr_7C_3 (мало)
60	$Fe(CrO_2)_2$ (мало), Cr_2O_3 , /Cr-Fe/, $(Cr,Fe)_7C_3$
80	/Cr-Fe/, Cr_2O_3 (мало), $(Cr,Fe)_7C_3$, FeO(мало)
95	/Cr-Fe/, $(Cr,Fe)_7C_3$, Cr_2O_3 (дуже мало)

Аналізуючи дані фазового складу продуктів комплексного відновлення хроміту заліза, можна назвати певний збіг їх із результатами термодинамічного моделювання. При високих ступенях відновлення утворюється твердий металевий розчин /Cr-Fe/, що підтверджує висунуту раніше гіпотезу про наявність фізико-хімічних передумов для отримання губчастої лігатури складного складу з низьким вмістом вуглецю.

Такий самий висновок можна зробити і за результатами термодинамічного аналізу процесу комплексного відновлення хроміту заліза в області помірних температур.

4.7.3 *Механізм хіміко-каталітичного впливу на адсорбційно-хімічну ланку процесу комплексного відновлення хрому*

За аналогією з відновленням залізрудних матеріалів [59-61] комплексне відновлення Cr_2O_3 вуглецем у потоці H_2 може бути представлене сукупністю реакцій газового відновлення оксиду хрому, газифікації $\text{C}_{\text{тв}}$ діоксидом вуглецю й водяною парою, а також реакцією водяного газу. Металевий хром, що утворюється за реакцією:



в області помірних температур, що виключають розплавлення шихти, у присутності вуглецю та його монооксиду термодинамічно нестійкий. Він повинен утворювати карбіди – Cr_3C_2 (до ~ 1573 К) або Cr_7C_3 (вище за вказану температуру).

Перехід від вуглецевотермічного до комплексного відновлення форсує процес. Це зумовлено не лише накладенням газового відновлення на вуглецевотермічне. Молекули CO і H_2 можуть неодноразово брати участь у відновленні Cr_2O_3 завдяки регенерації за реакціями (4.2) і



У результаті швидкість комплексного відновлення зазвичай перевищує суму швидкостей процесу, проведеного з участю $\text{C}_{\text{тв}}$ і H_2 окремо [59]. Особливо цінна присутність H_2 - H_2O , що забезпечують не тільки високі швидкості відповідних

хімічних реакцій, але також мають дифузійні переваги перед газової сумішшю CO-CO₂. Додаткову інтенсифікацію процесу забезпечують хіміко-каталітичні впливи на систему. Ці дії поширюються на різні ланки комплексного відновлення.

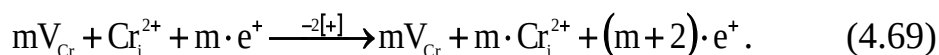
Оксид Cr₂O₃ належить до *p*-напівпровідників і неупорядкованість його кристалічної структури описується схемою:



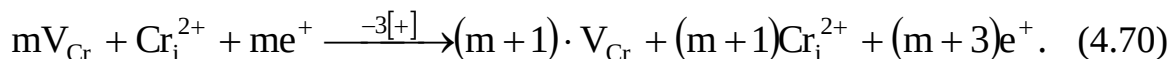
де V_{Cr} – вакансія; Cr²⁺ – міжвузловий катіон хрому; e⁺ – електронна дірка.

Позитивний електричний заряд (вільний або локалізований) є центром хемосорбції молекул CO і H₂, які є донорами електронів [62,63]. Молекули CO₂ і H₂O, навпаки, мають акцепторні властивості. Тому зростання концентрації електронних дірок має сприяти адсорбції відновника та десорбції газоподібних продуктів процесу, прискорюючи відновлення Cr₂O₃ загалом.

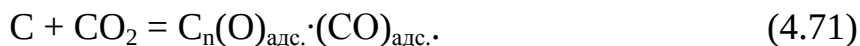
До збагачення поверхні частинок Cr₂O₃ електронними дірками призводить заміщення іонів Cr³⁺ катіонами меншої валентності – Na⁺ і K⁺. Зрушення, що відбуваються, можна описати схемою:



Заміщення Cr³⁺ великими катіонами K⁺ ускладнюється значними розмірними невідповідностями. Вони можуть бути ослаблені утворенням додаткових вакансій у вузлах хрому, що виникають на межі розчинених катіонів калію. Тоді зміни в кристалічній решітці оксиду хрому опишуться схемою:



Зростання концентрації ненасичених валентностей та поява нових вакансій призводить до ослаблення хромкисневих хімічних зв'язків. У результаті видалення кисню з кристалічних ґрат Cr₂O₃ полегшується. Не менш важливим є вплив каталізаторів на реакції (4.2) і (4.67), особливо при використанні в шихті низькорекційних видів C_{тв.}. Газифікація вуглецю його діоксидом включає ланку адсорбції молекул CO₂ на поверхні вуглецевого відновника [11]. При цьому утворюється два види поверхневих комплексів – кетенний і кето-комплекс:



Перетворення, що відбуваються, можна проілюструвати схемою, наведеною на рисунку 4.30.

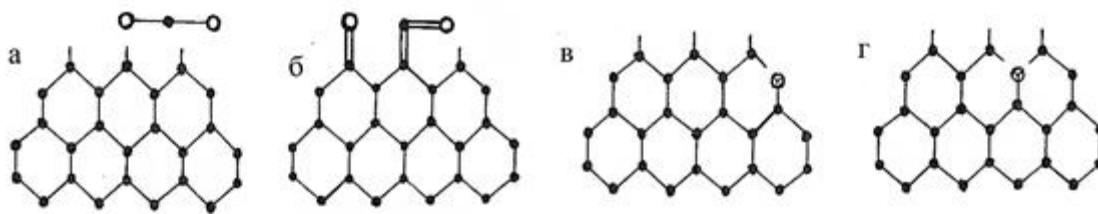


Рисунок 4.30. Схема механізму впливу каталізаторів на розвиток реакції $C + CO_2 = 2CO$

Центрами адсорбції молекул CO_2 є атоми вуглецю з ненасиченими валентностями. При заміщенні атомів чотиривалентного вуглецю одновалентними атомами калію або натрію концентрація цих центрів адсорбції зростає (рис. 4.30, г). Зрушення, що відбуваються, сприяють розвитку реакції утворення поверхневих комплексів (4.71).

Виділення CO в газову фазу за рахунок кетеного комплексу, що утворюється, не зустрічає істотних труднощів, тому що воно не пов'язане з руйнуванням кристалічних ґрат $C_{\text{тв.}}$. Значні труднощі виникають на шляху виділення CO за рахунок кето-комплексу, оскільки такий процес вимагає розриву хімічних зв'язків у решітці вуглецевого відновника. Введення каталізатора, обриваючи частину зв'язків $C-C$ (рис. 4.30в, г), полегшує загалом перехід:



Частина атомів (і молекул) каталітичної добавки може проникати в міжбазисні простори кристалічних ґрат $C_{\text{тв.}}$. При цьому базисні площини згинаються і розсуваються, що призводить до усунення атомів вуглецю з рівноважних положень та ослаблення міжвуглецевих зв'язків. Руйнування утворених кето-комплексів полегшується. Випробовані добавки в процесі нагрівання шихти й високотемпературного відновлення зазнають великих змін. Так, вуглекислий калій при 1174 K плавиться і дисоціює з утворенням парів калію (температура кипіння – 1032 K) за реакції:



Константа її рівноваги має вигляд:

$$K_{4.73} = P_K^2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}. \quad (4.74)$$

Позначивши $P_{CO_2} = X$, вираз (4.74) можна подати у формі:

$$K_{4.73} = (2 \cdot X)^2 \cdot X \cdot (1/2 \cdot X)^{1/2} = 2,828 \cdot X^{7/2}; \text{ звідки: } X = \left(\frac{K_{4.73}}{2,828} \right)^{2/7}. \quad (4.75)$$

Константу рівноваги визначено з термодімічних відомостей [64] за рівнянням:

$$\ln K_{4.73} = -\frac{99063,9}{T} + 43,7947. \quad (4.76)$$

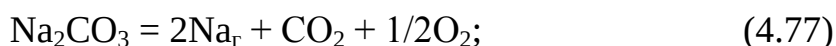
Результати розрахунку рівноважного складу газової фази реакції (4.73) для двох температур наведені в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10. Рівноважний склад парогазової фази реакції (4.73) [68]

T, K	$K_{4.73}$	Рівноважний тиск, від. од. (атм)		
		P_K	P_{CO_2}	P_{O_2}
1573	$4,67 \cdot 10^{-9}$	$6,19 \cdot 10^{-3}$	$3,095 \cdot 10^{-3}$	$1,548 \cdot 10^{-3}$
1673	$2,013 \cdot 10^{-7}$	$1,815 \cdot 10^{-2}$	$9,074 \cdot 10^{-3}$	$4,537 \cdot 10^{-3}$

Отримані дані свідчать, що парціальний тиск утвореної пари калію, що, може досягати дуже істотних величин.

Поведінка карбонату натрію в ході дослідів подібна до поведінки K_2CO_3 . При 1123 K відбувається плавлення Na_2CO_3 . Дисоціація його з утворенням пари натрію ($T_K = 1156$ K) протікає за реакцією:



$$K_{4.77} = P_{Na}^2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}; \quad (4.78)$$

$$\ln K_{4.77} = -\frac{100457,9}{T} + 43,9708. \quad (4.79)$$

Результати розрахунку рівноважного складу газової фази надані у таблиці 4.11.

Рівноважний тиск парів натрію дещо нижчий, ніж парів калію, але залишається на високому рівні.

Таблиця 4.11. Рівноважний склад парогазової фази реакції (4.77) [68]

T, K	$K_{4.77}$	Рівноважний тиск, від. од. (атм)		
		P_{Na}	P_{CO_2}	P_{O_2}
1573	$2,294 \cdot 10^{-9}$	$5,054 \cdot 10^{-3}$	$2,527 \cdot 10^{-3}$	$1,263 \cdot 10^{-3}$
1673	$1,043 \cdot 10^{-7}$	$1,504 \cdot 10^{-2}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$

Хлорид натрію плавиться за 1074 K



Розрахунок рівноважного складу парогазової фази його дисоціації проводили за аналогічним алгоритмом, отримані дані у таблиці 4.12.

Таблиця 4.12. Рівноважний склад парогазової фази реакції (4.80) [68]

T, K	$K_{4.80}$	Рівноважний тиск, (атм)	
		P_{Na}	P_{Cl}
1573	$3.723 \cdot 10^{-9}$	$3.026 \cdot 10^{-6}$	$1.513 \cdot 10^{-6}$
1673	$3.109 \cdot 10^{-8}$	$1,246 \cdot 10^{-5}$	$6.229 \cdot 10^{-6}$

Зіставлення сукупності розрахункових даних свідчать про те, що рівноважний тиск парів лужного металу падає при переході від K_2CO_3 до Na_2CO_3 й особливо $NaCl$. У тому самому порядку знижується каталітична активність цих сполук. Цей зв'язок дозволяє припустити, що каталітичні добавки впливають на тверді реагенти переважно через парогазову фазу. Це не виключає, звісно, розчинення лужних металів у кристалічних решітках $C_{тв.}$, Cr_2O_3 і $Fe(CrO_2)_2$ у результаті безпосереднього контакту компонентів шихти з добавками (особливо після розплавлення останніх).

Слід також зазначити, що в умовах комплексного відновлення Cr_2O_3 та хромової руди створюються передумови для найбільш успішного розвитку реакцій (4.73), (4.77) та (4.80). Так, рівноважний тиск діоксиду вуглецю (P_{CO_2}) у швидкоплинних реакціях відновлення Cr_2O_3 до Cr_3C_2 і Cr_7C_3 при 1573-1673 K знаходяться в межах $2,216 \cdot 10^{-3}$ - $2,46 \cdot 10^{-3}$ атм. Це значно менше рівноважних

величин P_{CO_2} при дисоціації K_2CO_3 і Na_2CO_3 (табл. 4.9 і 4.10). Існує можливість зниження P_{CO_2} за рахунок реакції (4.2), що має сприяти реакціям (4.73) і (4.77).

Рівноважний тиск кисню при швидкому перебігу ланки непрямого відновлення Cr_2O_3 також нижче величин P_{O_2} , наведених у таблицях. Про це свідчить розрахунок величини P_{O_2} , виконаний для реакції:



$$K_{4.81} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}; P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{K_{4.81} \cdot P_{\text{CO}}^2}; \quad (4.82)$$

$$\ln K_{4.81} = \frac{67589,3}{T} - 20,5033. \quad (4.83)$$

З урахуванням викладеного було розраховано значення рівноважної концентрації кисню в діапазоні 1573-1673 К. Вони склали від $8,64 \cdot 10^{-16}$ до $1,39 \cdot 10^{-14}$ атм. Значить можливе зниження P_{O_2} за рахунок реакції (4.81) сприятиме дисоціації K_2CO_3 та Na_2CO_3 під час нагрівання шихти. Розвитку дисоціації цих добавок (включно з NaCl) має сприяти розчинення лужних металів у кристалічних решітках твердих реагентів, що призводить до зниження P_{K} і P_{Na} .

Слід зазначити, що в літературі висловлюються різні погляду на механізм дії каталізаторів у ході відновлення рудних матеріалів. Так, у роботі [65] відзначається важлива роль реакції регенерації CO та особливо H_2 за рахунок взаємодії пароподібних калію та натрію з газоподібними продуктами процесу – CO_2 і H_2O , а також безпосереднього відновлення Cr_2O_3 лужними металами. Їх оксиди мають досить високий тиск дисоціації, який розрахований для реакції:



$$K_{4.84} = P_{\text{Na}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}; \ln K_{4.84} = -\frac{124811,2}{T} + 56,467; \text{ визначив } P_{\text{O}_2} = X, P_{\text{Na}} = 4X;$$

$$\text{отримаємо рівняння } K_p = (4X)^4 \cdot X \rightarrow X = \left(\frac{K_p}{256} \right)^{1/5}.$$

Використовуючи наведене рівняння, розраховано парціальний тиск кисню для 1573 і 1673 К, який склав $3,397 \cdot 10^{-3}$ і $8,771 \cdot 10^{-3}$ атм відповідно. Отримані значення набагато більше рівноважних для реакції (4.81). Тому видаються некоректними розвинені авторами [66] погляди на механізм впливу парів лужних металів у ході відновлення Cr_2O_3 . За теорією адсорбції та каталізу [60,66,67] їх дія пов'язана зі змінами структурної та електронної дефектності твердих реагентів.

4.8 Розрахунок швидкості вхідного та вихідного газових потоків при комплексному відновленні рудовугільного окатишу

Процеси твердофазного відновлення оксидів здійснюються за участю твердого вуглецю і газів CO , H_2 . Фізико-хімічна модель механізму такого процесу дуже складна й детально не розроблена. На сьогодні існують різні уявлення про механізм процесу, однак немає єдиної моделі, яка б задовольняла різним системам [68-70]. Поява нових методів дослідження високотемпературних процесів, а також спеціальних комп'ютерних програм дозволяє більш глибоко аналізувати як кристалохімічну ланку, так і процеси масопереносу. Істотно ускладнюють ці ланки процеси формування карбідів, та рух газових потоків.

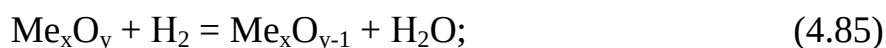
Співвідношення газових потоків надає значний вплив як на процеси масопереносу, так і на режим відновлення оксиду, що виражається в переході від комплексного відновлення до вуглецевотермічного і навпаки. Значною мірою це стосується процесів відновлення рудо-вугільного брикету або окатишу. У процесі відновлення можна уявити окатиш, що складається з двох сфер - внутрішнього, де протікає вуглецевотермічне відновлення, і зовнішнього шару, де проходить комплексне відновлення. Положення кордону між ними визначається співвідношенням вхідних і вихідних газових потоків. Що стосується процесів твердофазного відновлення хромовмісних матеріалів найбільш ефективним є комплексне відновлення, вуглецем спільно з газами (наприклад продуктами конверсії метану $\text{CO} + 2\text{H}_2$) [71,72].

В умовах температурних обмежень твердофазного відновлення важливо створити умови, що забезпечують залучення максимального обсягу рудовугільного котуна в комплексне відновлення. Це дозволить вести процес ефективніше. Якщо процес комплексного відновлення оксидів, організований у потоці CO, то його механізм, подібно до вуглецевотермічного відновлення, схематично описується сукупністю реакцій:



При цьому, природно, у розвитку ланки (1) бере участь як CO, що надійшов з газовим потоком, так і CO, що утворився в ході газифікації $\text{C}_{\text{тв}}$. З іншого боку, у реалізації ланки (4.2) бере участь уся сукупність діоксиду утвореного вуглецю.

Якщо комплексне відновлення здійснюється за участю водню, додатково слід врахувати реакції:



і реакцію водяного газу, що перерозподіляє кисень між H_2 та CO:



Ланки (4.2) і (4.86) розвиваються зі збільшенням обсягу газів, що призводить до більш менш інтенсивного виділення їх з обсягу шихти. Разом з тим, це ускладнює проникнення газів-відновлювачів із потоку вглиб рудовуглецевої шихти. При досить інтенсивному газовиділенні замість комплексного відновлення може фактично розвиватися тільки вуглецевотермія.

Для оцінки виниклих співвідношень розглянемо відновлення рудовуглецевого окатишу радіусом r_0 у потоці водню. Прийmemo, що усі частинки руди й твердого вуглецю мають сферичну форму та однаковий радіус R_r .

Газовий потік ($I_{\text{вих}}$, $\text{см}^3/\text{с}$), що виходить з окатишу, при температурі відновлення T визначається співвідношенням:

$$I_{\text{вих}} = \frac{\Delta q_c \cdot 22,4}{12 \cdot \Delta \tau \cdot 60} \cdot \frac{T}{273}, \quad (4.87)$$

де Δq_c – кількість вуглецю (мг), газифікованого за проміжок часу $\Delta \tau$ (хв).

Потік прониклого в окатиш водню ($I_{\text{вх}}$, моль/с) описується рівнянням:

$$I_{\text{вх}} = D_e S \frac{\Delta C}{X}, \quad (4.88)$$

де D_e – ефективний коефіцієнт міжчасткової дифузії; S – площа поверхні дифузії водню; ΔC – різниця концентрацій H_2 біля зовнішньої поверхні окатишу (її можна прийняти, що дорівнює концентрації водню в газовому потоці) і на граничній глибині проникнення H_2 в окатиш X .

Коефіцієнт D_e може бути розрахований за рівнянням:

$$D_e = D \frac{\mathcal{E}}{q} \quad (4.89)$$

Якщо прийняти склад потоку $I_{\text{вих}}$ близьким до чистого монооксиду вуглецю (що цілком справедливо при відновленні оксидів високої хімічної міцності, наприклад Cr_2O_3), то для розрахунку коефіцієнта взаємодифузії D ($\text{см}^2/\text{с}$) у системі $\text{H}_2 - \text{CO}$ слід використовувати рівняння:

$$D_{\text{H}_2-\text{CO}} = 0,597 \left(\frac{T}{273} \right)^{1,748} \cdot \frac{1}{P} \quad (44.90)$$

Питомий об'єм міжчастинних порожнин $\mathcal{E}$ легко оцінити на базі прийнятої моделі та розмірів окатишу. Виділивши в ньому куб, що складається, наприклад, із восьми кульок радіуса R_r , знайдемо їх об'єм: $8 \cdot \frac{4}{3}\pi R_r^3$. Загальний обсяг куба дорівнює $(4R_r)^3$. Тому:

$$\mathcal{E} = \frac{64R_r^3 - 8 \cdot \frac{4}{3}\pi R_r^3}{64R_r^3} = 1 - \frac{1}{6}\pi = 0,476. \quad (4.91)$$

Можна прийняти, що коефіцієнт звивистості q дорівнює двом.

Фронт дифузії водню в окатиш, що стискається, на деяку глибину $X = r_0 - r_i$ визначається виразом:

$$S = 4\pi r_0 r_i. \quad (4.92)$$

Величина r_i на різних стадіях відновлення може бути різною. Її доцільно викорисовувати у частках r_0 . Позначивши концентрацію водню в газовому потоці через $(\%\text{H}_2)_{\text{вих}}$ і прийнявши її до нуля на глибині окатишу $r_0 - r_i$, можна записати

$$\Delta C = \frac{(\%H_2)_{исх}}{100RT} \cdot P, \text{ моль/м}^3. \quad (4.93)$$

Тут тиск P виражений в атмосферах ($1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$).

Для зіставлення величин $I_{вих}$ та $I_{вх}$ обидва потоки мають бути подані в однакових розмірностях. Тому рівняння (4.88) перетворимо на

$$I_{вх} = D_e \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{(\%H_2)_{исх}}{100RT} \cdot P \cdot \frac{22400}{10^6} \cdot \frac{T}{273} \text{ або } I_{вх} = D_e \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{22,4(\%H_2)_{исх}}{273 \cdot 10^5 \cdot R} \cdot P, \quad (4.94)$$

Якщо $I_{вих} \geq I_{вх}$, то в процесі відновлення бере участь лише $C_{тв}$. Швидкість його газифікації, при якій проникнення H_2 всередину окатиша стає неможливим ($V_{г}^{кр}$), визначають зі співвідношення

$$V_{г}^{кр} = \frac{\Delta g_c}{\Delta \tau} = \frac{12 \cdot 60 \cdot 273}{22,4 \cdot T} \cdot I_{вх} \text{ або } V_{г}^{кр} = D_e \frac{4\pi \cdot r_0 \cdot r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{12 \cdot 60 (\%H_2)_{исх}}{10^5 RT} \cdot P, \text{ мгС/хв.} \quad (4.95)$$

Зручнішим технологічним параметром, який визначає зміну режиму відновлення, є температура.

Використовуючи наведений вище алгоритм розрахунку газових потоків, оцінимо вплив деяких параметрів комплексного відновлення рудовуглецевого окатишу на швидкісні характеристики. Проаналізуємо вплив температури (T) та ступеня газифікації вуглецю (Δq_c) на газові потоки при постійному загальному тиску в системі при розмірі окатишу (r_0), а також глибини проникнення в нього водню. Вибрані параметри є керованими, що дозволяє впливати на швидкісні закономірності газових потоків й у цілому на процес. У розрахунку використано фізико-хімічні характеристики деяких реагуючих фаз, взяті з довідкових джерел.

Процес комплексного відновлення рудовуглецевого окатиша радіусом $r_0 = 0,7 \text{ см}$ здійснюється в потоці H_2 при 1273К і $P = 1$. Припустімо, водень проникає вглиб зразка на $0,5 \text{ см}$, тобто $r_i = 0,2 \text{ см}$, і кількість газифікованого вуглецю $\Delta q_c = 35 \text{ мг/хв}$. Газовий потік, що виходить з глибин зразка:

$$I_{вх} = \frac{35 \cdot 22,4}{12 \cdot 60} \cdot \frac{1273}{273} = 5,08 \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \text{ або } I_{вх} = 304,8 \frac{\text{см}^3}{\text{мин}}$$

Коефіцієнт взаємодифузії $H_2 - CO$ відповідно до рівняння (4.90) становить:

$$D = 0,597 \left(\frac{1273}{273} \right)^{1,748} \cdot \frac{1}{1} = 8,806 \text{ см}^2/\text{с}$$

Ефективний коефіцієнт міжчасткової дифузії

$$D_e = 8,806 \frac{0,476}{2} = 2,096 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Відповідно до рівняння (4.93) різниця концентрацій водню:

$$\Delta C = \frac{100 \cdot 1,01325}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} = 9,574 \cdot 10^{-6} \text{ моль Н}_2 / \text{см}^3.$$

З урахуванням вихідних і розрахункових даних потік водню, що проникає в окатиш, можна знайти з співвідношення (4.94):

$$I_{\text{вх}} = 2,096 \frac{4\pi \cdot 0,7 \cdot 0,2}{0,7 - 0,2} \cdot \frac{100 \cdot 1,01325}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} = 7,06 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$$

У перерахунку на см^3 це дає

$$I_{\text{вх}} = 7,06 \cdot 10^{-5} \cdot 22400 \cdot \frac{1273}{273} = 7,37 \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \text{ или } I_{\text{вх}} = 442,2 \frac{\text{см}^3}{\text{мин}}$$

Із зіставлення $I_{\text{вх}}$ і $I_{\text{вих}}$ випливає, що перша величина значно перевищує другу. Отже, у відновленні оксиду одночасно беруть участь H_2 і $\text{C}_{\text{тв}}$. Швидкість газифікації вуглецю, за якої комплексне відновлення переходить у вуглецевотермічне, знайдемо зі співвідношення

$$V_{\text{г}}^{\text{кр}} = \frac{I_{\text{вх}}}{22,4} 12 \cdot \frac{273}{T} = \frac{7,37}{22,4} \cdot 12 \cdot \frac{273}{1273} = 0,847 \frac{\text{мгС}}{\text{с}} \text{ або } V_{\text{г}}^{\text{кр}} = 50,8 \frac{\text{мгС}}{\text{мин}}.$$

Ця величина істотно перевищує $\Delta q_{\text{с}}$, прийняту в розрахунку. З підвищенням температури та r_i збільшується $V_{\text{г}}^{\text{кр}}$, із підвищенням r_0 зменшується $V_{\text{г}}^{\text{кр}}$.

У цьому розрахунку не враховувалось те що, що $\Delta q_{\text{с}}$ є функцією часу, температури, складу рівноважної газової фази. Але отримані розрахункові дані дозволяють визначити умови, що забезпечують режим комплексного відновлення оксиду металу більшої частини об'єму окатишу.

В основу виконаних розрахунків покладено фізичну модель: рудовугільний окатиш обдувається потоком водню. Глибина проникнення водню в окатиш ($I_{\text{вх}}$) залежить від пористості останнього і навіть від концентрації H_2 на поверхні

окатишу, величина якої визначається зовнішніми дифузійними особливостями, молекулярною дифузією через умовну наведену плівку. Швидкісні закономірності зовнішньодифузійної ланки процесу твердофазного відновлення детально описані раніше. Ефективним важелем зниження зовнішньодифузійного опору є підвищення швидкості газового потоку. Як було показано, критерій Шервуда зростає одночасно з U . Відповідно повинна збільшуватися і v_1 . Однак це збільшення небезмежне. При досягненні певної критичної швидкості газу v_1 стабілізується, бо товщина «незмивної» плівки δ зводиться до мінімуму - у поверхні оксиду залишається тонкий шар газу, що утримується адсорбційними силами [73]. Залишковий опір може бути пов'язаний із шорсткістю поверхні рудного тіла, наявністю порожнин тощо [74].

Зовнішньодифузійний газообмін може відігравати значну роль у кінетичних закономірностях відновлення в початковому періоді його, до утворення шару твердих продуктів значної товщини. Надалі вирішальний внесок на величини вхідного та вихідного газових потоків впливає внутрішньодифузійне перенесення, а також перетворення, що відбуваються в процесі відновлення. Значно ускладнює аналіз характеристик процесу з використанням газової фази складного складу, наприклад продуктів парової конверсії метану.

Найважливішою ланкою процесу вуглецевотермічного й комплексного відновлення оксиду є газифікація вуглецю, швидкість якої залежить від багатьох факторів, що умовно можна поділити на дві групи:

- 1) що впливають тільки на ланку газифікації;
- 2) що впливають на обидві ланки процесу.

Впливати на швидкість газифікації вуглецю можливо через використання активнішого вуглецевого відновника, вибором оптимального фракційного складу його хіміко-каталітичним впливом на вуглецевий відновник, фізичними властивостями (пористість, величина активної поверхні) та ін. Облік усіх факторів реалізується через рівняння швидкості газифікації, що структурно входить до наведеного вище алгоритму розрахунку, і визначення на кожному етапі відновлення величини Δq_c . До другої групи факторів можна віднести: хіміко-

каталітичний вплив одночасно на всю систему, температуру, співвідношення розмірів частинок руди й вугілля та ін. Отримано рівняння регресії потоків і швидкості газифікації вуглецю:

$$I_{\text{вих}} = -5.476 + 0,004 \cdot T + 0,1565 \cdot \Delta q_c, \quad (4.96)$$

$$I_{\text{вх}} = -6,222 + 0,0117 \cdot T - 0,003 \cdot \Delta q_c, \quad (4.97)$$

$$V_{\Gamma}^{\text{KP}} = -39,67 - 48,7 \cdot r_0 + 416 \cdot r_i + 0,034 \cdot T. \quad (4.98)$$

На рисунках 4.31,4.32 представлені результати розрахунків.

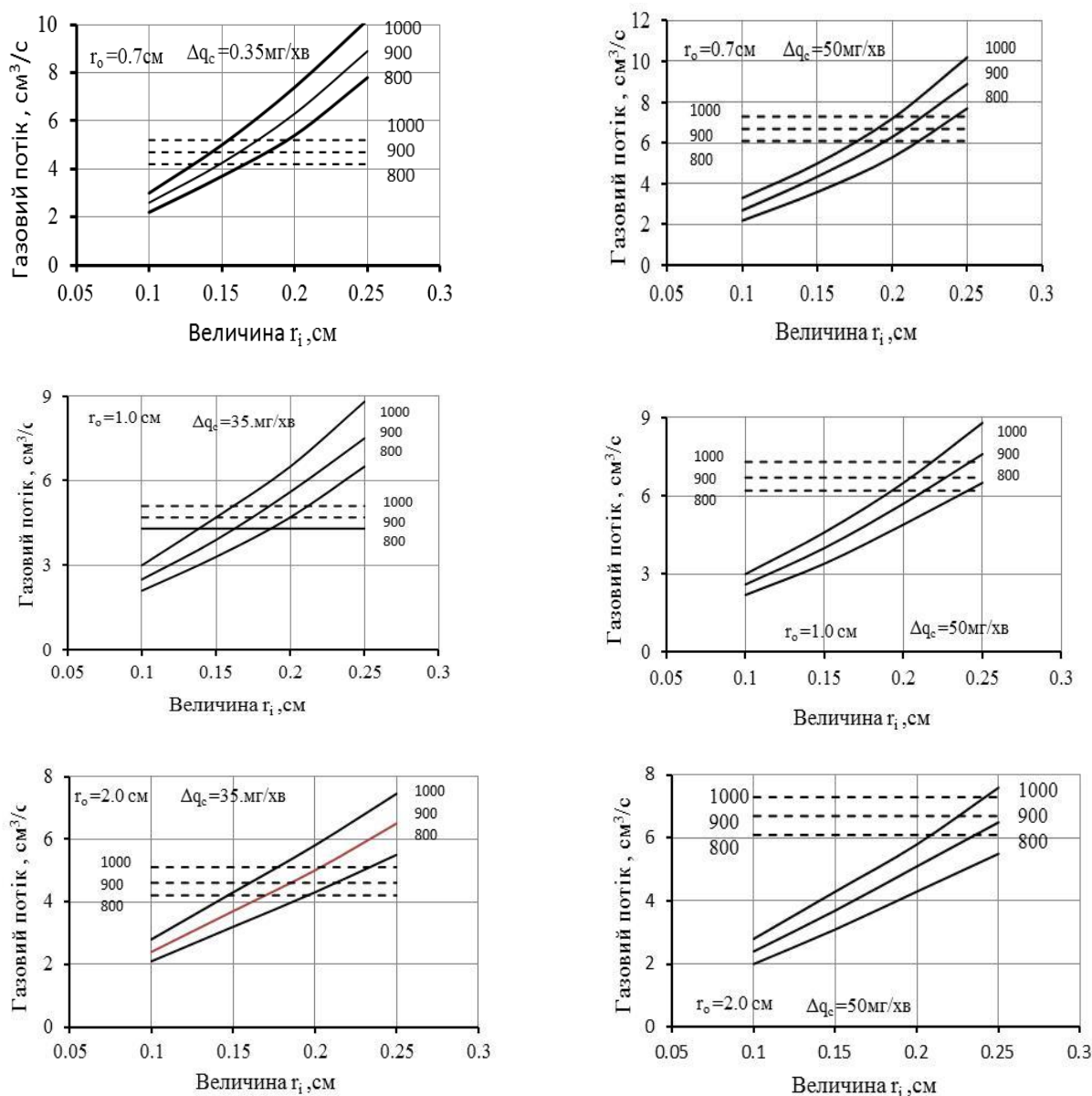


Рисунок 4.31. Залежність газових потоків від глибини проникнення водню:

суцільна лінія – вхідний потік; пунктирна – вихідний; цифри у кривих – T, K

За результатами виконаних розрахунків можна визначити положення кордону, що розділяє обсяг окатишу на дві частини: внутрішню, де відбувається суто вуглецевотермічне відновлення, і зовнішню – комплексне відновлення. Положення межі визначається значеннями вибраних параметрів Δq_c , температури, розміру окатиша і глибиною проникнення в нього водню, які також визначають величини вхідного і вихідного потоків. Отже, розширення зони комплексного відновлення рудо-вугільного окатиша досягається за рахунок зменшення розмірів окатиша, зменшення частки газифікованого вуглецю й через збільшення проникнення водню вглиб окатишу. Останнє може зростати при оптимізації параметрів, що впливають на зовнішньодифузійну ланку, а також при зростанні температури процесу.

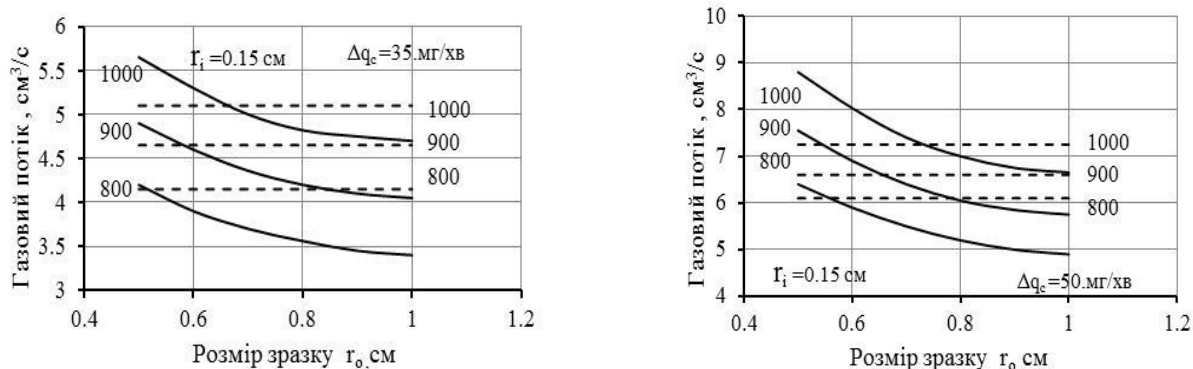


Рисунок 4.32. Залежність газових потоків від розміру окатиша:

суцільна лінія – вхідний потік; пунктирна – вихідний; цифри у кривих – T, K

Поширення комплексного відновлення на більший обсяг окатишу значно інтенсифікує процес за допомогою більшого залучення до процесу водню, що створює умови для зменшення C/O і загалом до зниження вуглецю в губчастій лігатурі.

Представлена методика розрахунку величин газових потоків дає можливість оптимізувати параметри процесу твердофазного відновлення рудовугільних окатишів (брикетів) з метою впливу на ефективність процесу. Отримані рівняння регресії, що пов'язують величини вхідного й вихідного газових потоків з основними фізико-хімічними характеристиками системи. Показано можливість розрахунковим шляхом встановлення параметрів, які визначають межу переходу

комплексного відновлення у вуглецевотермічне в обсязі окатиша. В умовах твердофазного відновлення неможливо забезпечити комплексне відновлення по всьому об'єму окатишу. Для зменшення області суто вуглецевотермії необхідне зниження частки вуглецю, що газифікується, і зменшення розміру окатишу.

4.9 Розрахунок коефіцієнтів масовіддачі при обтіканні твердого оксиду газом

Сучасна дифузійно-хімічна теорія відновлення твердих оксидів газами виділяє три ланки в розвитку процесу: зовнішній та внутрішньодифузійний газообмін і кристалохімічні перетворення, детально описані раніше. У процесі комплексного твердофазного відновлення рудовугільна шихта обдувається потоком газів-відновників (H_2+CO). До утворення досить товстого шару продукту на поверхні рудної частки, зовнішньодифузійний масоперенос може відігравати істотну роль у кінетичних закономірностях процесу. Отже, у початковий привід відновлення швидкості процесу значною мірою визначається зовнішнім масопереносом. Швидкість цього перенесення описується рівнянням:

$$V = K_r S \Delta C, \quad (4.99)$$

де K_r – коефіцієнт масовіддачі; S – площа поверхні рудного тіла; ΔC – різниця концентрацій відновника в газовому потоці й у зовнішній поверхні рудного тіла.

Коефіцієнт масовіддачі пов'язаний із критерієм Шервуда (Sh) співвідношенням:

$$K_r = Sh \frac{D}{d}, \quad (4.100)$$

де D – коефіцієнт вільної дифузії газу; d – діаметр сферичного оксидного зразка.

При обтіканні такого зразка газом критерій Шервуда можна розрахувати на основі рівняння:

$$Sh = 2,0 + 0,6 Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}. \quad (4.101)$$

Критерії Рейнольдса (Re) і Шмідта (Sc) визначаються зі співвідношень:

$$Re = \frac{ud}{\nu} = \frac{ud\rho}{\eta}; \quad (8.99) \quad \text{і} \quad Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\eta}{D\rho}; \quad (4.102)$$

де u – лінійна швидкість газу; ν і η – кінематична й динамічна в'язкість його відповідно; ρ – густина газу.

При відновленні оксидів металів воднем і монооксидом вуглецю утворюються газові суміші H_2-H_2O або $CO-CO_2$. У таких бінарних системах вільний газообмін визначається єдиним коефіцієнтом взаємодифузії. Величину його (cm^2/s) при тиску P у відносних одиницях можна розрахувати за рівнянням:

$$D_{H_2-H_2O} = 0,7481 \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,7492} \cdot \frac{1}{P} \text{ та} \quad (4.103)$$

$$D_{CO-CO_2} = 0,11635 \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{2,016} \cdot \frac{1}{P}. \quad (4.104)$$

Щільність газів-відновників (kg/m^3) визначається зі співвідношень:

$$\rho_{H_2} = 0,08987 \frac{273}{T} \cdot P \text{ та} \quad (4.105)$$

$$\rho_{CO} = 1,25 \cdot \frac{273}{T} \cdot P. \quad (4.106)$$

Величини в'язкості газів знаходять за довідковими джерелами. Для розрахунку динамічної в'язкості ($kg/m \cdot s$) у температурному діапазоні 873-1273 К можна використовувати рівняння:

$$\eta_{H_2} = [1828 + 1,33(1 - 873)] \cdot 10^{-8}, \quad (4.107)$$

$$\eta_{CO} = [3630 + 2,3(1 - 873)] \cdot 10^{-8}. \quad (4.108)$$

Критерій Шервуда і, отже, коефіцієнт масовіддачі залежить від лінійної швидкості газового потоку. Величину її при відновленні сферичного зразка (катуна) у реакторі з внутрішнім діаметром d_p можна визначити з урахуванням об'ємної витрати відновлювального газу й температури організації процесу. Якщо витрата газу (у перерахунку на нормальні умови) позначити через W , то з урахуванням температури експерименту (T) він становитиме:

$$W_T = W \cdot \frac{T}{273}. \quad (4.109)$$

Площа кільцевого зазору між окатишем і стінками реактора знайдемо зі співвідношення:

$$S_{\text{газ}} = \pi/4(d_p^2 - d^2), \quad (4.110)$$

Отже,

$$U = \frac{W_T}{S_{\text{газ}}} = \frac{4W_T}{273 \cdot \pi(d_p^2 - d^2)}. \quad (4.111)$$

Сукупність наведених вище рівнянь дозволяє розрахувати Sh і D , отже, величину K_T зі співвідношення (4.100). Варіюючи W , можна встановити залежність коефіцієнта масовіддачі від лінійної швидкості газового потоку (і витрати газу).

Часто рівняння (4.99) представляють у формі першого закону Фіка, підставивши для цього вираз K_T зі співвідношення (4.100):

$$V = DS \frac{\Delta C}{d/Sh} = DS \frac{\Delta C}{\delta}, \quad (4.112)$$

де $\delta = d/Sh$ – товщина наведеної плівки газу біля поверхні зразка, яка характеризує величину зовнішньодифузійного опору в процесі відновлення. Варіації витрати газу дозволяють встановити зв'язок $\delta = f(U)$.

Подібним чином розраховують коефіцієнт масовіддачі в інших гетерогенних реакціях «тверде тіло-газ», наприклад, при окисній газифікації $C_{\text{тв}}$ діоксидом вуглецю або водяною парою.

Використовуючи наведений алгоритм, розрахуємо коефіцієнт масовіддачі для відновлення сферичного зразку оксиду діаметром $d=1,4$ см, поміщений у реактор, внутрішній діаметр якого $d_p=2,2$ см. Відновлення зразка здійснюється воднем при 1073К. Витрата останнього (за нормальних умов) становить 150 см³/хв. У перерахунку на вказану температуру це складає 598,56 м³/хв. Коефіцієнт масовіддачі зазначеного зразку складає 14,68 см/с. З цього випливає, що товщина наведеної плівки має значення 0,559 см.

4.10 Розрахунок швидкості внутрішньодифузійного газообміну в процесі відновлення оксидів металів

Внутрішньодифузійне перенесення відіграє важливу роль у кінетиці газового, вуглецевотермічного й комплексного (газово-вуглецевотермічного)

відновлення оксидів, особливо при високих температурах. Механізм і швидкісні закономірності цього перенесення залежать від співвідношення між діаметром пор (d_p) і середньою довжиною вільного пробігу газових молекул (λ). Якщо $d_p > \lambda$ діє механізм вільного газоперенесення. При визначенні швидкості їх у бінарній системі використовують єдиний коефіцієнт взаємодифузії. Температурна залежність цього коефіцієнта в сумішах H_2-H_2O і $CO-CO_2$ була наведена раніше. При $d_p < \lambda$ реалізується механізм кнудсенівської молекулярної течії, при якому кожен газ рухається незалежно від іншого. Коефіцієнт кнудсенівської дифузії D_i^k визначається зі співвідношення:

$$D_i^k = \frac{8}{3} r_{\text{эф.}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi \cdot M_i}}, \quad (4.113)$$

де $r_{\text{эф.}}$ - ефективний радіус циліндричної пори, площа поперечного перерізу якої дорівнює площі перерізу реальної пори; M_i – молекулярна маса газу.

Швидкість внутрішньої дифузії описується рівнянням:

$$V = D_e S \cdot \frac{\Delta C}{X} \quad (4.114)$$

де D_e – ефективний коефіцієнт дифузії (вільної чи кнудсенівської); S – площа поверхні, якою переноситься газ; ΔC – різниця концентрацій газу біля зовнішньої поверхні твердого тіла й у реакційній зоні. D_e визначається за виразом (4.89).

Площа поверхні дифузії у сферичному твердому тілі скорочується в міру просування газу вглиб. Якщо вихідний радіус тіла r_0 , а реакційної зони позначити його через r_i , то:

$$S = 4\pi r_0 r_i. \quad (4.115)$$

Якщо розвиток процесу близький до фронтального, то величину:

$$X = r_0 - r_i, \quad (4.116)$$

а також пористість зразка можна оцінити експериментально.

У разі відновлення оксиду металу воднем або монооксидом вуглецю за досить високих швидкостей газового потоку концентрація відновника біля зовнішньої поверхні рудного тіла $(C_i)_n$ мало відрізняється від його концентрації у потоці. Концентрація H_2 або CO у реакційній зоні на деякій глибині зразка $X(C_i)_в$.

може бути різною, у межі наближаючись до рівноважної. У цьому випадку величина ΔC і швидкість внутрішньої дифузії будуть максимальними

$$\Delta C_B = \frac{(\%i)_{H_2O} - (\%i)_C}{100RT} \cdot P. \quad (4.117)$$

Зіставивши величину V , розраховану за рівнянням (4.114) з експериментально встановленою швидкістю відновлення оксиду, можна зробити висновок про вклад внутрішньодифузійного переносу в кінетику процесу. На основі рівняння (4.114) здійснюється розрахунок при відновленні рудовуглецевого окатиша. У цьому випадку величини r_i , r_0 , ε і q відносяться до однієї сферичної частки оксиду або C_{TB} . Якщо механізм відновлення описується дволанковою схемою, слід враховувати одночасний перебіг реакцій (4.85) і (4.2). Максимально можлива концентрація газів на поверхні оксидних і вуглецевих частинок відповідає рівновазі паралельної реакції. Наприклад, на поверхні частинок вуглецю $(\%CO_2)_H = (\%CO_2)_{4.85}$. Мінімальній концентрації діоксиду вуглецю в реакційній зоні C_{TB} на глибині X відповідає рівновага реакції (4.2), тобто $(\%CO_2)_P = (\%CO_2)_{4.2}$. Тому гранична швидкість внутрішньодифузійного перенесення в частинці C_{TB} досягається при:

$$\Delta C = \frac{(\%CO_2)_{5.85} - (\%CO_2)_{5.2}}{100 \cdot RT} \cdot P. \quad (4.118)$$

Розрахунок, виконаний з урахуванням рівняння (4.114), дає значення V моль CO_2 /с однієї частинки C_{TB} . Число їх в окатишу визначається співвідношенням:

$$n = \frac{3G_C}{4\pi \cdot r_0^3 \rho}, \quad (4.119)$$

тому внутрішньодифузійне перенесення діоксиду вуглецю в цілому знаходять із співвідношення:

$$V^\Sigma = V \cdot n. \quad (4.120)$$

Розрахувавши величину V_r і зіставивши її з експериментально встановленою величиною $V_{r,}$, можна оцінити можливу роль внутрішньої дифузії у розвитку ланки вуглецевотермічного відновлення.

Розрахуємо відновлення сферичного зразку магнетиту радіусом $r_0=0,5$ см, масою $G=2,5$ г за 1173 К і $P=1$ воднем, за умови, що при частковому відновленні, глибина реакційної зони $X = r_0 - r_1 = 0,1$ см і питомому обсязі доби $\varepsilon = 0,1$, а співвідношення $d_{\text{п}} > \lambda$ приймемо $q = 3$. Отримані розрахункові дані при зіставленні з експериментальними, свідчать, що внутрішньодифузійний перенесення не лімітує кінетичні закономірності процесу на дослідженому етапі.

При розрахунку швидкості внутрішньодифузійного газообміну в частках $C_{\text{ТВ}}$, у процесі відновлення рудовугільного окатиша магнетиту при 1273K і $P = 1$ приймаємо, що маса вуглецю в окатише $G_c = 0,55$ г, радіус частинок $C_{\text{ТВ}}$. $r_0 = 0,01$ см, щільність їх $\rho = 2,0$ г/см³. Також враховуємо, що просування реакційного фронту вглиб становить $r_i = 0,008$ см; $\varepsilon = 0,1$; співвідношення $d_{\text{п}} > 2,0$ і $q = 2,5$. Ця величина багаторазово перевищує експериментально встановлену і свідчить про те, що внутрішньодифузійне перенесення CO_2 не лімітує швидкість відновлення.

4.11 Термодинамічне моделювання комплексного відновлення хроміту заліза

Було виконано моделювання зазначеної системи, отримані результати, представлені на рисунку 4.33, дозволяють вважати, що водень обмежено бере участь у процесі відновлення, його концентрація поступово зростає до ~ 1150 К.

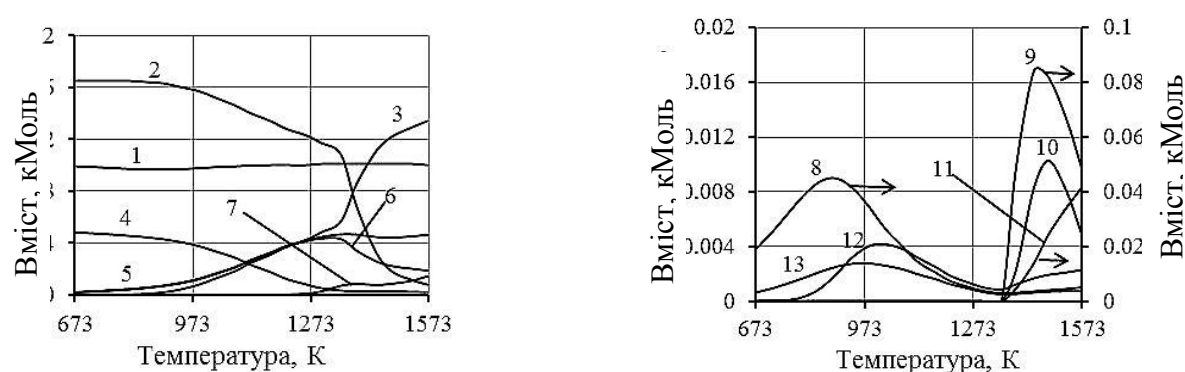


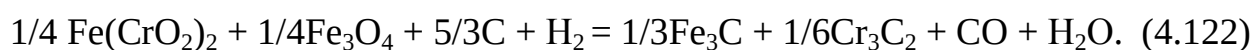
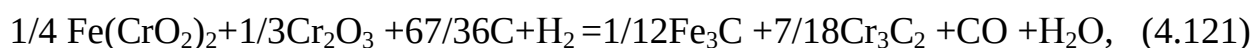
Рисунок 4.33. Термодинамічне моделювання системи Cr-Fe-C-H-O :

1 – H_2 , 2 – C , 3 – CO , 4 – $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, 5 – Fe , 6 – Cr_2O_3 ,
7 – Cr , 8 – H_2O , 9 – Cr_3C_2 , 10 – Fe_3C , 11 – Cr_7C_3 , 12 – CO_2 , 13 – FeO

Це незначне збільшення концентрації водню можна пояснити участю водяної пари в газифікації вуглецю (карбіду) або/та спрямованістю перебігу реакції водяного газу. У температурному діапазоні 1373-1473 К зниження рівноважного вуглецю супроводжується збільшенням до максимального значення мольної частки Cr_3C_2 , Fe_3C і Cr_7C_3 при постійній концентрації H_2 і незначному зниженні частки $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ і Cr_2O_3 , тобто переважають процеси у карбідної фази.

Враховуючи практично однакову роль як відновника, C і Fe_3C , а також незначне зниження оксидів, можна припустити активне формування складного карбіду. Одночасно незначно збільшується частка H_2O і знижується частка водню, що свідчить про участь водню у відновленні оксиду.

Використання хромистого концентрату може залучати до процесу відновлення інших вміщених оксидів наприклад, у вміщувальній породі. Для отримання багатокомпонентних лігатур технологічно виникає потреба введення у вихідну шихту інших оксидів. Усе це ускладнює фізико-хімічну картину процесу. Було розглянуто такі варіанти для процесу вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза. Додаткове введення в систему Cr_2O_3 або Fe_3O_4 змінює термодинаміку процесу комплексного відновлення, яку можна, наприклад, описати реакціям:



За результатами термодинамічного моделювання за реакціями 4.121 і 4.122, представлених на рисунку 4.34, можна зробити висновок про близькість фазового складу твердого продукту, а також про значну відмінність рівноважного складу газової фази для обох варіантів.

Відновлення заліза та хрому для обох варіантів на завершальній стадії протікає практично однаково, у початковому періоді картина процесу суттєво відрізняється для першого і другого варіантів (4.121 і 4.122). Для варіанта $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ спостерігається чітка стадійність у відновленні заліза $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, а відновлення хрому починається при $T \sim 1200 \text{ K}$ і протікає паралельно з довідновленням заліза.

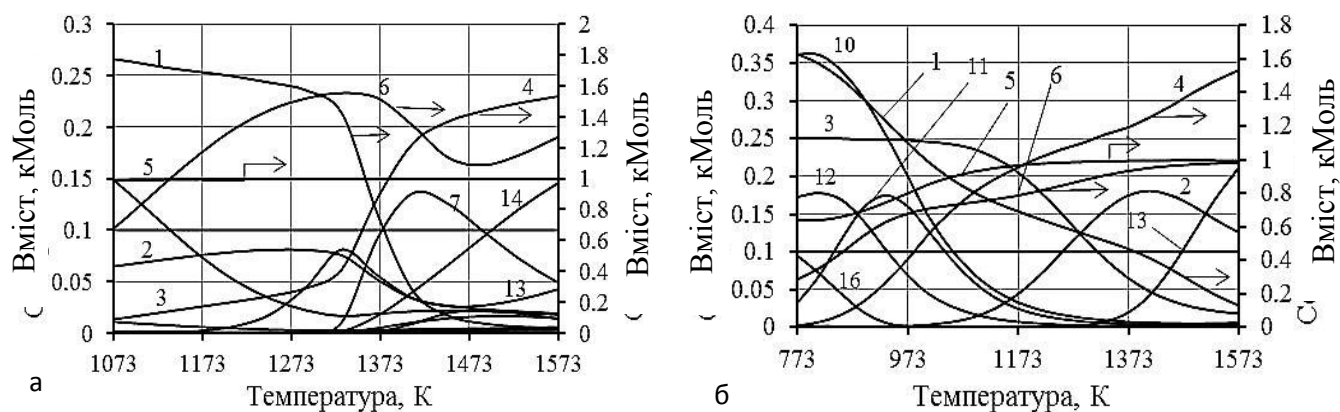


Рисунок 4.34. Термодинамічне моделювання процесу відновлення

а) $Fe(CrO_2)_2 + Cr_2O_3$ і б) $Fe(CrO_2)_2 + Fe_3O_4$: 1 – C; 2 – Cr_2O_3 ; 3 – $Fe(CrO_2)_2$; 4 – CO; 5 – H_2 ; 6 – Fe; 7 – Cr_3C_2 ; 8 – Fe_3C ; 9 – Cr_7C_3 ; 10 – H_2O ; 11 – CO_2 ; 12 – FeO; 13 – Cr; 14 – $Cr_{23}C_6$; 15 – Fe_2O_3 ; 16 – Fe_3O_4

При температурі вище ~ 1073 К триває довідновлення вюститу і паралельно запускається відновлення заліза з $Fe(CrO_2)_2$, що підтверджується появою в системі Cr_2O_3 і відсутністю хрому або його карбідів. Слід також зазначити, що металевий хром з'являється при $T \sim 1200$ К, і це нижче термодинамічно дозволеної температури його утворення (1373 К) [33,38]. У системі при цій температурі є значна кількість вуглецю, але це не спричиняє появи карбідів хрому або заліза і це вимагає додаткового аналізу. Більше того, карбіди не утворюються аж до 1573 К. Разом з тим, спроба зіставити отримані результати з діаграмою Fe-Cr зустрічає труднощі, пов'язані з прив'язкою розрахункових даних до певної області діаграми. За розрахунками, що приведені вище, помітна кількість хрому спостерігається за ~ 1150 К, тобто система знаходиться в області твердого розчину хрому в α -Fe. Підвищення температури супроводжується збільшенням мольної частки хрому і на певному етапі система, імовірно, входить в область твердого розчину хрому в γ -Fe, перетинає її і знову потрапляє в область α -Fe. Присутній у системі вуглець може кардинально змінити процес формування твердої фази, що пов'язано з утворенням карбідної фази. Хром має значно більшу спорідненість до вуглецю, ніж залізо, і тому залишається дискусійним питання: при якому вмісті хрому в твердому розчині та якій температурі термодинамічно можливе перетворення $Fe-Cr \rightarrow (Fe,Cr)_n C_m$. Збільшення частки вуглецю, у тому числі карбідного, підвищує

термодинамічну імовірність процесу відновлення та зміщує появу карбідної фази в область більш високих температур (>1510 K). Незалежно від співвідношення C/H процес комплексного відновлення оксидів до карбідів при однаковому співвідношенні за киснем рівноймовірний при $T \sim 953$ K, рисунок 4.35. Загалом при варіюванні співвідношенням C/H для конкретних оксидів термодинамічна картина змінюється незначно.

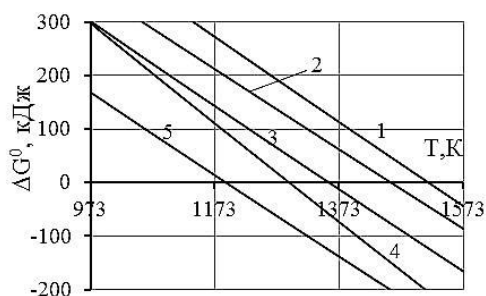
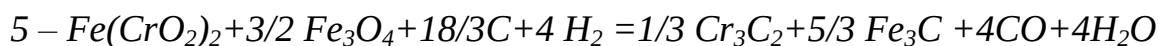
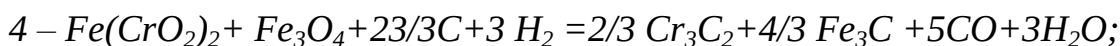
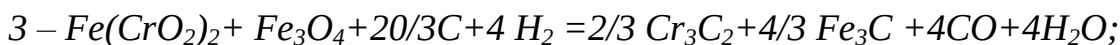
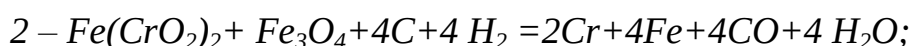


Рисунок 4.35. Зміна енергії Гіббса для реакцій:



Привертає увагу також практична неучасть у процесі відновлення водню при T вище ~ 1250 K, тобто при температурі початку утворення $\text{Cr}_{\text{мет.}}$. Можна припустити, що відновлення Cr_2O_3 до хрому відбувається тільки вуглецем, але це малоймовірно: водень дуже сильний відновник. Така сама закономірність спостерігається і зі збільшенням частки вуглецю (при $\text{C} + \text{H}_2 = \text{const}$).

Порівнюючи результати моделювання (рис. 4.34), можна відзначити, що процес з утворенням карбідної фази більш термодинамічно ймовірний, але при цьому моделювання не показує утворення карбідів за вказаних температур. А процес з утворенням металевої фази менш ймовірний.

Зміна співвідношення між оксидами за збереження мольної частки кисню і стехіометрії за відновниками ($\text{O}/\text{C} + \text{H}_2$) змінює термодинамічні закономірності процесу відновлення (рис. 4.35). Проте такі результати можуть бути узагальненою оцінкою процесу, тому що значення ΔG^0 є якоюсь середньою величиною.

Проведення рентгенфазного аналізу дозволить з більшою достовірністю оцінити зміни, що відбуваються в системі.

Введення в систему Cr_2O_3 (4.121) зміщує процес у більш високу температурну область приблизно на 300 К. При спільному комплексному відновленні $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ на початковій стадії відновлюється залізо, імовірно до FeO . Подальше підвищення температури ініціює відновлення хрому паралельно із залізом причому концентрація хрому досягає при $T \sim 1330$ К максимуму, а далі падає до мінімального значення при $T \sim 1450$ К, що можна пояснити можливим розчиненням хрому в залізі, а також утворенням легованого цементиту й формуванням карбідної фази. При 1330 К досягають мінімального значення концентрації H_2O і CO_2 і зростає концентрація CO , що пов'язано зі збільшенням частки хрому в процесі відновлення. Імовірно, у збідненій залізом молекулі хроміту заліза змінювани структура хімічних зв'язків така, що відновлення хрому протікає термодинамічно краще, ніж довідновлення заліза, проте це вимагає детального аналізу. При цьому неможливо оцінити вплив сформованих складних карбідів і їх роль у процесі відновлення. Формальний термодинамічний аналіз показує наявність у системі карбіду Fe_3C в області високих температур, із чим важко погодитися. Найімовірніше формування карбіду $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$ чи $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$, але перевірити це важко, тому що відсутні термохімічні дані складних карбідів. На користь такої версії свідчить практично рівна зміна вмісту карбідів Cr_3C_2 , Cr_7C_3 і Fe_3C (рис. 4.30), навіть в одному температурному інтервалі. Зазначені карбіди різні за своєю реакційною здатністю як відновники, а також термохімічної міцності і їх одночасне існування побічно підтверджує формування складних карбідів.

4.12 Лабораторні дослідження легування сталі залізо-хромістою лігатурою

Використання губчастих Fe-Cr лігатур при виплавці сталі має істотні переваги перед традиційним ферохромом. Застосування лігатур супроводжується

вищим ступенем засвоєння хрому, і навіть скороченням часу засвоєння. Підвищення ступеня засвоєння хрому забезпечується в основному за рахунок зниження чаду, що досягається положенням легувального матеріалу при внесенні його в рідку ванну. Технологія твердофазного відновлення брикетованої рудовугільної шихти забезпечує отримання губчастого матеріалу з високою пористістю яка досягається вибором оптимальних умов пресування брикетів (склад шихти, фракційний склад компонентів, зусилля пресування та ін.), режимом термозміцнення «сирих» брикетів і технологічними параметрами процесу відновлення. Тож одержувана губчаста лігатура, маючи щільність 3,5 - 4,5 г/см³, при її введенні в металеву ванну віддалена від окисної шлакової фази, що знижує втрати легувального елемента за рахунок чаду. Висока питома поверхня контакту лігатури з металом забезпечує високу швидкість її розчинення та засвоєння розплавом. Слід зазначити, що у складі металізованого брикету міститься до 50% різних шлакоутворювальних оксидів, які не були відновлені. Дані оксиди, на думку деяких авторів [54,55], перешкоджають утворенню складних оксидів, оксикарбідів і тригональних карбідів. У такій формі дані оксиди знижують окисний потенціал брикету в розплаві сталі.

З метою практичної перевірки зазначених переваг губчастої лігатури було проведено виплавку сталі, легованої хромом. У трубчастій печі опору методом комплексного твердофазного відновлення при температурі 1523К отримана експериментальна партія Fe-Cr лігатури (70% хрому). Характеристика компонентів, склад вихідної шихти, умови брикетування, а також деякі характеристики отриманої лігатури представлені в таблиці 4.13. (Щільність брикетів 4,0 – 4,5г/см³)

Таблиця 4.13. Фізико-хімічні властивості отриманої лігатури

Склад шихти, %			Фракційний склад, мм		Лігатура			
Хр. концентрат		Вугілля			Щільн., г/см ³	Склад, %		
Cr ₂ O ₃	FeO	C	ХК	Вугілля		Cr	Fe	C
52.44	12.15	32	<0.07	<0.05	4.23	70.6	23.8	2.71

Отримана лігатура використана для легування металу (ст.3). Метал масою 50кг розплавляли в індукційній печі, розкислювали (Fe-Mn і Al) і відбирали пробу для аналізу. Перед введенням лігатури металеву ванну перегрівали приблизно на 373K для компенсації теплових втрат на розплавлення лігатури. Лігатуру вводили в об'єм металевої ванни і реєстрували час її повного розчинення. Після невеликої витримки, потрібної для повного засвоєння лігатури, відбирали пробу для аналізу. За результатами аналізу засвоєння хрому склало 98,3%, а вміст вуглецю в сталі підвищилося до ~1,2%. Слід зазначити, що ступінь засвоєння хрому залежить від різних факторів, у тому числі від введеної маси лігатури відносно до маси металевої ванни й гідродинаміки ванни.

Для порівняння було виконано аналогічну плавку з використанням низьковуглецевого Fe-Cr марки ФХ650. Склад вихідного та кінцевого металу наведено в таблиці 4.14.

Таблиця 4.14. Засвоєння хрому при використанні різного виду легувальних добавок

Засвоєння, %		Хімічний склад металу, %						
Cr	Fe	Cr	Fe	Ni	C	S	P	Si
Експериментальна лігатура (Cr-Fe-Ni → 70.6-23-4%)								
98.3	98,5	11.75	80.66	4.2	1.2	0.03	0.03	0.13
Ферохром ФХ650								
93.2	97.0	10.29	84,39	-	3.08	0.029	0.03	0.18

Засвоєння легуючого елемента для цього варіанта склало практично значення, що для губчастої лігатури. Час розчинення губчастої лігатури був у ~1,5-2,0 рази меншим, ніж феросплаву, що підтверджують висловлені раніше обґрунтування.

ВИСНОВКИ

1. Виконане термодинамічне обґрунтування комплексного відновлення хрому в простих та складних системах. Розраховані температури початку відновлення для різних співвідношень $(P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}) : (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}})$, а також в умовах дефіциту вуглецю. Отримані результати розрахунку складу рівноважної газової фази в залежності від температури та співвідношення O/C. Побудована діаграми рівноваги системи Cr – Fe – C – O та Cr – Fe – H – O. Залежно від умов організації комплексного відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, зокрема відносини O/(C+H), процес може розвиватися за різними схемами і призводити до утворення цільового продукту різного фазового та хімічного складу.

2. Встановлено, що варіювання співвідношення C/H, в межах $\text{C}+\text{H}=\text{const}$, впливає на фазовий склад, що пов'язано з кількістю вуглецю. Варіювати відношенням C/H у межах стехіометрії і при цьому не змінювати склад продукту можливо тільки в тому випадку, якщо не утворюються карбіди.

3. Для оцінки складу газової фази може використовуватися параметр n , що є співвідношенням водень- і вуглецевмісних газів. Вперше побудоване температурна залежність параметра n , яка свідчить про термодинамічній перевагу вуглецю перед воднем у процесі комплексного відновлення хроміту заліза.

4. Вперше теоретично встановлено та експериментально підтверджено, що в разі відхилення від стехіометрії $((\text{C}+\text{H}_2)/\text{O} = 1$ і відношенні $\text{H}_2/\text{C} = 2$) призводить до різного ступеня завершеності процесу ($\%\omega$). Рівноважний склад газової фази при $n \neq \text{const}$ і для $P_{\Sigma} = 1$; 2. близький до варіанта відновлення оксиду хрому метаном при $n = \text{const}$, однак є кількісні розбіжності.

5. Вперше виконане теоретичне обґрунтування комплексного відновлення хрому за участю метану, визначено температури початку процесу, рівноважний склад газової фази в залежності від співвідношення C/H. Виконане термодинамічний аналіз відновлення оксиду хрому та хроміту заліза в умовах дефіциту вуглецю. Проведено термодинамічне порівняння відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

продуктами розпаду метану, його конверсії та «сирим» CH_4 . Встановлено, що останній варіант (при T вище $\sim 800\text{K}$) має термодинамічні переваги.

6. За результатами ренгеноспектрального мікроаналізу досліджено вплив тривалості відновлювальної обробки та складу вихідної шихти на структуру продукту комплексного відновлення. Встановлено, що на початковій стадії відновлення утворюється $\text{Fe}_{\text{мет.}}$, яке розчиняє у собі хром, перетворюючись на твердий розчин $[\text{Fe-Cr}]$. Паралельно твердий розчин насичується вуглецем, переходячи в карбідну фазу. На пізніх стадіях відновлення майже весь продукт - це складний карбід змінного складу $(\text{Fe, Cr})_{\text{n}}\text{C}_{\text{m}}$.

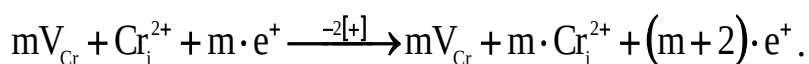
7. Виконане експериментальне дослідження кінетики комплексного відновлення хрому в залежності від температури, виду та кількості вуглецю (співвідношення O/C). Проведено дослідження впливу каталітичних добавок на швидкість відновлення. Виконане теоретичне обґрунтування отриманих результатів та було удосконалено уявлення про механізм дії каталітичних добавок. Вперше аналіз механізму виконане окремо стадії газифікації та стадії газового відновлення на підставі отриманих даних щодо адсорбції реакційно здатних газів на поверхні оксиду та вуглецю.

8. Вперше виконане розрахунок вхідних та вихідних потоків газів при комплексному відновленні рудовуглецевого окатишу, та визначено вплив: швидкості газифікації вуглецю, розмірів окатишу та глибини проникнення водню на температуру переходу комплексного відновлення в суто вуглецевотермічне. Встановлено вплив зазначених параметрів процесу комплексного відновлення окатишу на положення кордону всередині його, що поділяє області вуглецевотермічного та комплексного відновлення.

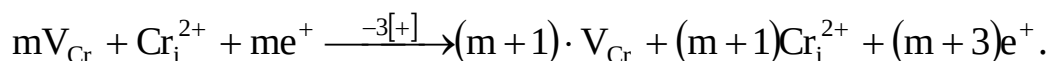
9. Виконано експериментальне дослідження впливу різних параметрів (T , співвідношень C/O , C/H) на кінетику комплексного відновлення хрому у простих та складних системах. Показано найбільш істотну роль $\text{C}_{\text{тв}}$ проти газової фази ($\text{H}_2 + \text{CO}$) на швидкісні характеристики процесу. Інтенсифікація твердофазного відновлення хрому через введення в систему водню, обумовлена тим, що молекули CO і H_2 можуть неодноразово брати участь у процесі за

рахунок газифікації вуглецю не лише CO_2 але і H_2O . Швидкість комплексного відновлення перевищує суму швидкостей процесу з участю $\text{C}_{\text{тв.}}$ та H_2 окремо. На швидкість комплексного відновлення хрому впливає дифузійні переваги $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ порівняно із $\text{CO} - \text{CO}_2$.

10. Виконано експериментальне дослідження інтенсифікації процесу комплексного відновлення хрому шляхом хіміко-каталітичного впливу на систему, що реагує. Найбільш ефективно введення їх не в окремі компоненти шихти, а в шихтову суміш. Як і при углеродотермическом відновленні прискорююча дія добавок у ході комплексного відновлення зростала в ряду: $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$. Так у присутності 1% вуглекислого калію тривалість повного відновлення Cr_2O_3 скорочувалася на ~30%.. Найефективніше введення добавки над окремі компоненти шихти, а шихтову суміш. Розглянуто ймовірний механізм дії випробуваних каталізаторів, що враховує особливості кристалічної структури Cr_2O_3 та $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, а також вуглецевого відновника. До збагачення поверхні частинок оксидів електронними дірками призводить заміщення іонів Cr^{3+} катіонами меншої валентності – Na^+ та K^+ . Зрушення, що відбуваються, можна описати схемою:



Заміщення Cr^{3+} великими катіонами K^+ ускладнюється значними розмірними невідповідностями. Вони можуть бути ослаблені утворенням додаткових вакансій у вузлах хрому, що виникають на межі розчинених катіонів калію. Тоді зміни в кристалічній решітці оксиду хрому опишуться схемою:



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кинетика комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni / А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов и др. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1987. №8. С. 1-4.
2. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. К.: Техніка, 1992. 128с.
3. Золотарева В.В., Симонов В.К., Власенко В.Н. Кинетика и механизм восстановления хрома из оксидных фаз в отсутствие расплавов. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1999. №4. С. 43-45.
4. Симонов В.К., Власенко В.Н., Гришин А.М. Исследование возможностей интенсификации углетермического и комплексного восстановления Cr_2O_3 химико-каталитическим методом. *Теория и практика металлургии*. 2002. №3. С. 6-11.
5. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon. Part 1. *Russian metallurgy (Metally) Theory of metallurgical Processes*. Vol. 2013. № 6. 2013. С. 425-429. DOI:[10.1134/S0036029513060153](https://doi.org/10.1134/S0036029513060153).
6. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon. Part 2. *Russian metallurgy (Metally) Theory of metallurgical Processes*. Vol. 2013. № 6. 2013. С. 430-434. <https://doi.org/10.1134/S0036029513060165>.
7. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I., Izbembetov B.B. Solid-Phase Carbothermic Reduction of the Components of Chrome-Iron Ore Raw Materials. *Russian Metallurgy*. 2011. № 12. P. 1128-1130
8. Barnes A.R. The pre-reduction and smelting of chromite concentrate of low chromium to iron ratio. *Journal of the South African institute of mining and metallurgy*. 1983. 49-54 p.

9. Harman C.N. Reduction of chromite fines in solid state using a mixture of gases containing natural gas, hydrogen and nitrogen. INFACON XII. Helsinki, Finland, 2010. P. 283-388.
10. Solid state reduction of chromite with CO / Y. Xiao, C. Schuffenegger, M. Reuter, L. Holappa. INFACON 6. Cape Town, South Africa, 2004. P. 26-35.
11. Теорія металургійних процесів / В.Б.Охотський, О.Л.Костюлов, В.К. Симонов та ін. К.:ІЗМН, 1997. 512с.
12. Симонов В.К., Гришин А.М., Иващенко В.П. Расчеты по теории процессов восстановления: Учебное пособие. Днепропетровск: НМетАУ. 2006. 48с.
13. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H_2O и CO_2 . *Известия вузов. Черная металлургия*. 2014. №7. С.64-67.
14. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. Кинетика и механизм окислительной газификации углерода с участием H_2O и CO_2 . *Теория и практика металлургии*. 2013. №3-4. С.68-71.
15. Kumar A., Khaoash D.S., Das S.P., Mohapatra B.K. Processing of Low-Grade Chromite Ore for Ferroalloy Production: A Case Study from Ghutrigaon, Odisha, India. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2020. Vol. 73. №9. DOI:[10.1007/s12666-020-02032-5](https://doi.org/10.1007/s12666-020-02032-5)
16. Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В. Термодинамический анализ применительно к технологии получения хромсодержащей лигатуры. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія Металургія*. Донецьк: ДНВЗ "ДонНТУ", 2010. Вип. 12 (177). С.237-241
17. Рощин В.Е., Рощин А.В., Мальков Н.В. Механизм химического взаимодействия и превращения оксида в металл при твердофазном восстановлении вкрапленных хромитов. *Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства*: сб. тр. Актюбинского завода ферросплавов ОАО «ТНК «Казхром»», Актобе. 2003. С. 416-423.

18. Гришин А.М., Надточий А.А., Щеглова И.С. Термодинамическое моделирование углеродотермического восстановления хромита железа. *Сучасні проблеми металургії*. 2019. №22. С.40-51.
19. Grishin A.M., Simonov V.K, Shcheglova I.S. Physical and chemical background of solid-phase obtaining of Fe-Cr ligature by gas-carbothermic reduction. The fourteenth international ferroalloys congress INFACON XIY, Ukraine, Kiev, May 31-June 4 2015. V.2. P. 429-435.
20. Katsura T., Muan A. Experimental Study of Equilibria in the System FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ at 1300⁰C. *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1964. V. 230. № 1. P. 77-83.
21. Borysov V., Hevko I., Torubara O., Borysova S. Revealing new patterns in resource saving processing of chromium containing ore raw materials by solid phase reduction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol.1. №12 (103). P. 24-29. DOI:[10.15587/1729-4061.2020.196653](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.196653).
22. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. Study of chromium-ore elements reducibility. *Preciding of the FLOGEN*. Antalya: FLOGEN, 2015. Vol. 2. P. 295-298.
23. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Leont'ev L.I. and etc. Main Trends in the Processing of Poor Chrome Ore Raw Materials. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008. №8. P. 709-712.
24. Niltunen R., Harldci J. Reduction behaviour of the Akanvaara chromites of Northern Finland. *Proceedings of Tenth International Ferroalloys Congress INFACON X*. Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004. P. 36-46.
25. Grishin A.M., Ivashchenko V.P., Nadtochiy A.A., Shcheglova I.S. Thermodynamic regularities of obtaining spongyligatures with low carbon content *Теорія і практика металургії*. 2018. №3,4. С.10-15.
26. Гришин А.М., Надточий А.А., Петренко В.А. Физико-химический анализ комплексного восстановления Cr₂FeO₄ с участием метана. *Металлы и литье Украины*. №1-2. 2019. С.11-19.
27. Qayyum M.A., Reeve D.A. Восстановление хромитов смесью метана и водорода до губчатого феррохрома. *ManeyPublishing: Canadian Metallurgical Quarterly*. 2006. №3. P.193-200.

28. Read P.J., Reeve D.A., Walsh J.H., Rehder J.E. Восстановление хромитов в среде смеси газов CH_4 - H_2 и Cr_2O_3 . *Maney Publishing: Canadian Metallurgical Quarterly*. 2004. №4. P. 587-595.
29. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамический анализ газовой термической восстановления Cr_2O_3 в твердых фазах с участием метана. *ЭлектроМеталлургия*. №1. 2016. С.40-44.
30. Wang X., Liu Y., Ge W., Xu Y., Jia H. Complete oxidation of lean methane over metal oxide supported Pd catalysts: Current advancement and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol.11. Is.5. 110712 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110712>
31. Маликов К.В., Пишвапов В.П., Демиденко Ж.М. Изучение нагрева природного газа в трубах из нержавеющей стали. *Газовая промышленность*. 1969. №2. С. 37-40.
32. Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. Губчатые и плавленые лигатуры из рудного и техногенного сырья. Запорожье: Запорожский национальный университет, 2013. 306с.
33. Leikola M., Taskinen P., Eriç R. H. Reduction of Kemi chromite with methane. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2020. Vol.118. №6. DOI:10.17159/2411-9717/2018/v118n6a3
34. Smith W.R., Missen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. N.-Y.: John Wiley, 1982. 364 p.
35. Caliste J.-P., Truyol A., Jack H. Thermodynamic Modeling and Materials Data Engineering. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. 398p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-72207-3>
36. Нетребко В. В. К вопросу образования карбидов Fe_3C и Fe_7C_3 в высокохромистых чугунах. *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту*. 2016. № 3 (63). С.138-144.

37. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез. *Соросовский образовательный журнал*. 1997. Т. 3. С. 69-74.
38. Blaser H.-U., Schnyder A., Steiner H., Rössler F., Baumeister P. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Eds. Ertl G., Knözinger H., Scheth F., Weitkamp J. Wiley-VCH. 2008. P. 3284.
39. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. The catalysts active and selective in oxidative coupling of methane. *Chem. Lett.* 1985. Vol. 14. P. 499-500.
40. Cavani F., Ballarini N., Cericolaet A. *Catal. Today*. 2007. Vol.127. P. 113-131.
41. Hu Y.H., Ruckenstein E. *Adv. Catal.* 2004. Vol. 48. P. 297-345.
42. Ramírez-Cabrera E., Atkinson A., Chadwick D. *Appl. Catal. B*. 2002. Vol. 36. № 3. P.193-206.
43. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамические предпосылки окислительного обезуглероживания карбидов хрома в твердых фазах. *ЭлектроМеталлургия*. №8. 2016. С.16-20.
44. Dedov A. G., Loktev A. S., Parkhomenko K. V., Tsodikov M. V., Teplyakov V. V., Uvarov V. I., Fedotov A. S., Moise I. I. Oxidative Transformations of Methane: From the Fixed Bed to Nanoreactors. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2009. Vol. 43. №4. P. 494-498.
45. Симонов В.К., Золотарева В.В., Власенко В.Н. О механизме твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С.17-20.
46. Steynberg A., Dry M.E. Fisher - Tropsch Technology. Elsevier Science & Technology, 2004. 722 p.
47. Claridge J.B., York A.P.E., Brungs A.J. e.a. *J. Catal.* 1998. Vol. 180. № 1. P. 85-100.
48. Chu W.F., Rahmel A. The kinetics of the reduction of chromium oxide by hydrogen. *Metallurgical Transactions B*, 1979. Vol. 10. Is. 3. P.401-407 DOI:[10.1007/BF02652512](https://doi.org/10.1007/BF02652512).

49. Ivaschenkov V.P. An Investigation Into The Process of the Reduction of Mixture of Oxides of Iron and Chromium by a Gas Mixture Containing H₂, and CO With Hard Carbon. *Metal*, Kokskhim. 1982. №75. P. 62 (Russian), *Metal Abstract*. 1983. C3-44-0051.
50. Bradford M.C.J., Vannice M.A. *J. Catal.* 1998. Vol. 173. № 1. P. 157-171.
51. M. Tomoyuki, J. Yang, and M. Kuwabara, "Mechanism of carbothermic reduction of chromium oxide," *ISIJ International*, vol. 47, pp. 1387–1393, 2007.
52. Yan-ling ZHANG, Yang LIU, Wen-jie WEI Products of carbothermic reduction of Fe–Cr–O and Fe–Cr–Ni–O systems *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* Volume 24, Issue 4, April 2014, Pages 1210-1219
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63181-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63181-2)
53. Jamey Davies, Merete Tangstad, Eli Ringdalen, Johan Paul Beukes The Effect of Pre-Oxidation on the Reducibility of Chromite Using Hydrogen: *Minerals* 2022, 12(7), 911; <https://doi.org/10.3390/min12070911>
54. Ringdalen E. The High Carbon Ferrochromium Process. Reduction Mechanisms, PhD thesis, NTNU, Trondheim, 1999. ISBN 82-471-0429-6.
55. Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Процессы восстановления в системе Fe–O–C–H в условиях вещественных воздействий. *Структура фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах*: сб. науч. тр. М.: Наука, 1978. С. 117-128.
56. Механизм влияния КОН и K₂CO₃ на процесс твердофазного восстановления оксидов железа / Пахомов И.А., Иванов А.И., Сафьянц С.М. и др. *Теория и практика прямого получения железа*: сб. науч.тр. М.: Наука, 1986. С. 144-147.
57. Яковенко А.И. Физико-химические особенности восстановления в системах Cr–Fe–O–C и Cr–Si–O–C. Диссертация. Днепропетровск: ДМетИ, 1981. 182 с.
58. Sheshukov O., Mikheenkova M., Vedmid L., Egiazaryan D. Mechanochemical Activation Effect on Technogenic Iron Oxide Reduction *Materials*. 2022. Vol. 15. №1. P. 320 <https://doi.org/10.3390/ma15010320>

59. Morris A. E., Geiger G., Alan Fine H. Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes. Hardcover: Wiley Wiley, 2011. 584 p. ISBN-10 0873392248

60. Wolkenstein T. Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption. Springer, 1991. 460 p. ISBN-13 978-0306110290.

61. Rindalen E. The high carbon ferrochromium process, reduction mechanisms. Thesis. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 1999. P. 32.

62. Симонов В.К., Карпов В.Ю. Исследование адсорбционных процессов применительно к газовому восстановлению оксидных фаз. *Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов*: сб. науч. тр. М.: Наука, 1981. С.38-41.

63. Симонов В.К., Островский В.М. Исследования адсорбционно-химических процессов и возможностей интенсификации восстановления оксидов железа газами. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С. 25-27.

64. E. T. Turkdogan Physical Chemistry of High Temperature Technology Academic Press, 1980 ISBN 012704650X, 9780127046501 P. 447 International Journal of Modern Physics B (2024) 2450116 (11 pages) DOI: 10.1142/S0217979224501169

65. Guanghui Li, Jianchen Li, Mingjun Rao, Bai Guohua Reduction of carbon-burdened chromite pellets in the presence of additives. 2nd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, 27.02-3.03. 2011, San Diego, CA, DOI:[10.1002/9781118062081.ch30](https://doi.org/10.1002/9781118062081.ch30)

66. Per Kofstad Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides Wiley-Interscience, 1972, P.382 ISBN0471497762, 9780471497769

67. Chemistry and Physics of Carbon. Vol. 30. *Edited By Ljubisa R. Radovic*. Boca Raton: CRC Press, 2007. 264 p. ISBN: 9780429143915 DOI:[10.1201/9781420042993](https://doi.org/10.1201/9781420042993)

68. Гришин О.М. Фізико-хімічні основи отримання Fe-Cr губчастих лігатур: Монографія. Дніпро: Журфонд, 2022. 416 с. ISBN 978-966-934-342-0.
69. Chernobrovin, V.P., Pashkeev, I.Yu., Mikhailov, G.G., et al. Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokhroma iz ural'skikh rud. *Theoretical Principles in the Production of Carbon Ferrochrome from Ural Ore*. Chelyabinsk: YuUrGU, 2004. 346p.
70. Roshchin V., Asanov A. V., Roshchin A. V. Possibilities of two-stage processing of titaniferous magnetite ore concentrates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. №6. P.499-508. DOI:[10.1134/S0036029511060206](https://doi.org/10.1134/S0036029511060206).
71. Zhang, Yl., Liu, Y. & Wei, Wj. Carbothermal reduction process of the Fe-Cr-O system. *Int J Miner Metall Mater* **20**, 931–940 (2013).
<https://doi.org/10.1007/s12613-013-0817-1>.
72. Y.L. Ding and N.A. Warner, Kinetics and mechanism of reduction of carbon-chromite composite pellets, *Ironmaking Steelmaking*, 24(1997), No. 3, p. 224.
73. Warner N.A. Kinetics of gaseous reduction of hematite. *Proc. Australas Inst. Mining and Metallurgi*. 1964. №210. P. 31-57.
74. Куликов И.С., Ростовцев С.Т., Григорьев Э.Н. Физико-химические основы процессов восстановления оксидов. М.: Наука, 1978. 136 с.

РОЗДІЛ 5

ФОРМУВАННЯ КАРБІДНОЇ ФАЗИ, ЇЇ УЧАСТЬ У ПРОЦЕСАХ ВУГЛЕЦЕВОТЕРМІЧНОГО ТА КОМПЛЕКСНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА І ХРОМУ

5.1 Аналітичне дослідження процесів отримання та використання карбідів у різних сферах виробництва

Завдяки своїм унікальним властивостям, карбіди знаходять все ширше застосування у різних сферах виробництва. У світовій практиці успішно розвиваються технології виробництва карбідів заданого складу та властивостей.

5.1.1 *Фізико-хімічні закономірності утворення карбідів (фази впровадження)*

У процесі твердофазного відновлення утворюються прості та складні карбіди. Карбідоутворюючими елементами можуть бути елементи, що мають більше ніж заліза, спорідненість до вуглецю (елементи, розташовані в періодичній системі елементів лівіше заліза): Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, Re . Зазначені елементи, крім того що вони утворюють карбіди, розчиняються в залозі. Всі зазначені вище карбідоутворюючі елементи мають менш добудовану d-електронну смугу. Чим лівіше розташований у періодичній системі карбідоутворюючий елемент, тим менш добудована його d-смуга і тим стійкіший карбід. У процесі карбідоутворення вуглець віддає свої валентні електрони на заповнення d-електронної смуги атома металу. Тільки метали з d-електронною смугою, заповненою менше, ніж у заліза, є карбідоутворюючими; активність їх як карбідоутворювачів тим сильніше і стійкість карбідних фаз, що утворюються, тим більше, чим менш добудована d-смуга у металевому атома. Водночас процес утворення карбідів, зокрема при вуглецевотермічному відновленні оксидів,

досліджено недостатньо. Це стосується як найпростіших, так і складних карбідів. Термохімічні дані останніх отримані лише за допомогою спеціальних розрахунків, що також потребує експериментального підтвердження.

Згідно з сучасними квантовохімічними уявленнями [1], тугоплавкі фази впровадження (ТФВ), до яких відносяться і карбіди, за своєю природою є хімічними сполуками. Їхні унікальні властивості визначаються наявністю в них сильних, переважно ковалентних Ме-Х-зв'язків $pd\sigma$ -типу (рис. 5.1 а), додатково зміцнених відносно слабкими Ме-Х-зв'язками $pd\pi$ -типу (рис. 5.1 б).

Що стосується Ме-Ме-зв'язків $dd\sigma$ -типу (рис. 5.1 в), їх внесок у загальну енергію решітки ТФВ вважається зневажливо малим (карбіди металів IV групи).

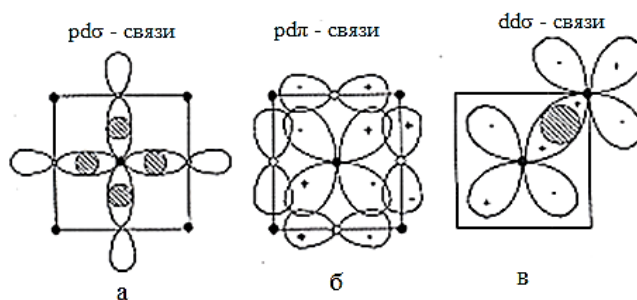


Рисунок. 5.1. Хімічні зв'язки у ТФВ (атом металу – у центрі)

ТФВ є твердими розчинами атомів неметалу в ГЦК-решітці металу. Утворенню ТФВ – спільних Fe-Cr карбідів – сприяє близькість кристалохімічних властивостей катіону Cr^{3+} та катіону Fe^{3+} , що визначає можливість широкого ізоморфного заміщення тризарядних катіонів. Процес заміщення атомів металу в карбідах визначається не тільки спорідненістю елемента до вуглецю, а і його концентрацією [2,3].

Залишається дискусійним питання приналежності карбідів до твердих розчинів впровадження або до фаз впровадження. Фази впровадження – з'єднання перехідних металів з вуглецем (карбіди), азотом (нітриди), воднем (гідриди), бором (бориди). Фази впровадження MeX , Me_2X , MeX_2 , Me_4X мають змінний склад, а відповідні їм хімічні формули зазвичай характеризують максимальне вміст у них неметалу. Фази впровадження утворюються залізом, хромом, вольфрамом, молібденом, іншими металами і неметалами з малим атомним

діаметром: вуглецем, азотом, воднем і бором. Залежно від співвідношення радіусів металу і неметалу утворюються або фази впровадження, або інші фази:

- якщо $R_{\text{нм}}/R_{\text{м}} < 0,59$, то утворюється простий просторовий грат; атоми неметалу розташовуються в порах (це фази впровадження);
- якщо $R_{\text{нм}}/R_{\text{м}} > 0,59$, атом неметалу не може розташовуватися в порах та утворюється складні просторові грати.

Для карбідів співвідношення $R_{\text{нм}}/R_{\text{м}} < 0,59$ і це свідчить про можливість формування фази впровадження. Карбіди хрому, марганцю, заліза та кобальту характеризуються відношенням радіусів дещо більшим 0,59. Вони мають складні кристалографічні грати, що значно відрізняються від фаз впровадження. Ці речовини за своїми властивостями відрізняються від фаз впровадження, але невелике перевищення співвідношення радіусів допускає утворення структур, близьких до фаз впровадження (аустеніт).

Карбіди, нітриди, гідриди та борида мають певну спільність будови та якостей. Карбіди, наприклад, можуть розчиняти карбідоутворюючі метали шляхом заміщення місць, зайнятих іншими металами, а також азот та кисень – шляхом заміщення ними місць, зайнятих вуглецем. Це важливо враховувати при утворенні та трансформації карбідів у процесах відновлення.

Розмірний фактор може певною мірою служити розмежуючим параметром між фазами впровадження і твердими розчинами впровадження. Як зазначалося, фази впровадження утворюються, якщо ставлення атомного радіусу неметалу ($R_{\text{н}}$) до атомного радіусу металу ($R_{\text{ме}}$) дорівнює або менше 0,59 ($R_{\text{н}}/R_{\text{ме}} \leq 0,59$). Однак, таке ж співвідношення характерно і для твердих розчинів впровадження, але при утворенні твердих розчинів впровадження зберігається кристалічна решітка розчинника, а атоми розчиненої речовини розташовуються в ній, змінюючи параметр грат. При утворенні фаз впровадження створюється абсолютно нові кристалічні грати і сильно змінюються властивості. Всі фази впровадження мають дуже високу теплоту утворення, що свідчить про високу енергію міжатомної взаємодії. Зазвичай, розчини впровадження також утворюються на базі перехідних металів (Fe, Co, Mn та інших.), у яких розчиняються металлоиди (C,

H, O, N) з малими атомними діаметрами. Тверді розчини впровадження мають обмежену розчинність.

5.1.2 Існуючі способи одержання карбідів хрому

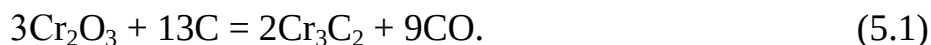
В даний час розроблено та введено у виробництво велику кількість способів отримання карбідів, зокрема вищого карбіду хрому, які представлені на рис. 5.2.



Рисунок 5.2. Способи одержання карбіду хрому Cr₃C₂ та його використання

Одержання порошкоподібного карбіду хрому можливе синтезом елементів при механохімічній обробці шихти [4], проте широке застосування такого методу стримується порівняно високою вартістю порошків хрому і великими енерговитратами. Синтез порошкоподібного карбонітриду хрому Cr₃(C_{0,8}N_{0,2}), що містить домішка елементарного хрому, може бути здійснений у потоці азонної плазми. Недоліками цього способу є значні витрати енергії та вміст у газах, що відходять, токсичного ціаністого водню [5]. Відомий процес отримання литого карбіду хрому шляхом високотемпературного синтезу, що самопоширюється, який проводиться при тиску аргону 4-20 МПа [6]. Вуглецевим матеріалом є порошкоподібний графіт, одним із реагентів є дуже токсичний оксид хрому (VI). Для отримання порошку продукти реакції необхідно подрібнювати, а крім того, вони містять до 3 мас.% алюмінію, який доводиться видаляти кислотною

обробкою. Все це ускладнює технологію. З цих причин отримання вищого карбіду хрому у вигляді порошку зазвичай здійснюють порівняно нескладним пічним синтезом, шляхом вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому (III):



Як вуглецевий матеріал (що є в даному випадку як відновником, так і карбідоутворюючим елементом) найчастіше використовується лампова сажа з питомою поверхнею $S_{\text{уд}} = 14.18 \text{ м}^2/\text{г}$ [7]. Слід також зазначити, що вплив виду карбідоутворюючого вуглецевого матеріалу на параметри синтезу і особливо на характеристики карбіду хрому в літературі обмежені. Зокрема, майже повністю відсутня інформація про використання як реагент нановолокнистого вуглецю (НВВ), отриманого при каталітичному піролізі метану [8,9]. У той самий час встановлено, що НВВ є ефективним реагентом для синтезу, наприклад, високодисперсного порошку карбіду бору [10,11]. У зв'язку з цим мета роботи [10] – дослідження процесу синтезу вищого карбіду хрому карботермічним методом з використанням як відновник і карбідоутворюючий матеріал НВВ та вивчення характеристик продуктів реакції, є актуальною.

Вуглецевотермічне відновлення оксиду хрому. Вуглецевотермічне відновлення оксиду хрому проходить згідно з реакцією (5.1). Відновлення термодинамічно міцного оксиду хрому здійснюється газоподібними відновниками (монооксид вуглецю, водень), а роль вуглецю зводиться до регенерації діоксиду вуглецю, що утворився та карбідоутворення. Однак термодинамічно такий процес практично заборонено в області температур, що виключають появу рідких фаз. Досить детально такий процес проаналізовано у розділі 3 та 4. Формування карбідної фази відбувається переважно на поверхні частинок оксиду хрому за рахунок масопереносу CO/CO_2 . Швидкість реакції утворення карбіду хрому переважно визначається швидкістю дифузії вуглецю (у вигляді CO) у частинки оксиду хрому, а після утворення зовнішнього шару карбіду – дифузією вуглецю вглиб частки. Лімітуюча стадією для даного процесу є кристалохімічна перебудова оксиду хрому. Нами було розглянуто варіант участі карбіду хрому у процесі відновлення оксиду хрому. Виходячи з вищевикладеного, можна

стверджувати, що процес карботермічного відновлення оксиду хрому досить складний і може протікати за декількома механізмами. Отриманий карбід практично не містив домішок (при 1773 К змісту, %: $Cr_{\text{заг}}$ 87,00; $C_{\text{общ}}$ 13,48; $C_{\text{связ}}$ 13,34 при теоретичному змістіу %: Cr 86,67 і C 13,33) і має середній розмір частинок [12-14].

Газофазний метод. Одержання карбіду хрому осадженням з парогазової фази досліджено недостатньо. Є інформація лише отримання його плазмохімічним синтезом. Є дані [15-17] про отримання ультрадисперсного порошку карбонітриду хрому. Процес здійснено за відновлення оксиду хрому пропан-бутаном в потоці азотоводородної плазми. У газах, що відходять, міститься токсичний ціаністий водень. Середній розмір часток 35 нм, вміст основної речовини становить 90,23 - 94,60 % мас. Відзначено, що при зберіганні на повітрі порошки карбонітриду хрому активно адсорбують кисень та вологу. Синтез нанопорошків карбідів хрому здійснювався з використанням азотної або азотоводневої плазми при взаємодії порошків хрому або оксиду хрому з вуглеводнями (метан, пропан). Фазовий склад зразків характеризується наявністю всіх карбідних фаз ($Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2), індивідуальних фаз (Cr, C), а у разі використання оксидної сировини – додатково фаз оксидів (CrO , Cr_2O_3 , Cr_3O_4). Частка карбідних фаз становить 30-60% для зразків, отриманих з оксиду хрому та 85-88% для порошків із хрому.

Синтез з елементів. Метод прямого синтезу з елементів здійснюється за реакцією:

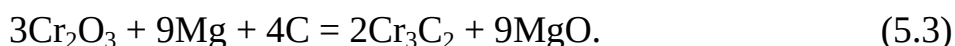


Карбід хрому отримують синтезом з елементів, де як реагенти використовуються порошкоподібні хром і вуглець (сажа). Крім того Cr_3C_2 може бути отриманий науглецюванням хрому за участю метану у присутності водню за температури 873-1073 К, тобто порошкоподібний вуглець може бути замінений на газоподібні вуглеводні (наприклад, метан) $Cr + H_2 + CH_4 = Cr_3C_2 + H_2 + C_mH_n$, де символом (CH) позначені продукти розкладання вуглеводнів [18]. Синтез карбіду хрому з елементів описаний [19,20]. У роботі [19] використовувалася суміш порошків

хрому та графіту для різних складів карбіду $\text{Cr}_{1-x}\text{C}_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) як вихідний матеріал для механічної активації. Середній розмір часток хрому 150 мкм, графіту 100-300 мкм. Механічна активація виконувалася у високоенергетичному планетарному кульовому млині. Термообробка механоактивованих порошків виконувалася у вакуумній трубчастій печі при 1073-1273 К. Метод синтезу нанорозмірних порошків карбіду хрому також описаний у статті [21], де порошки хрому і вуглецю подрібнювалися в кульовому млині протягом 2, 4, 6 годин, а потім спікалися при температурі 1373 К в печі. Порошки, що виходять, були не однофазні і автори даної роботи зробили висновок, що таким способом отримати однофазний склад не можливо. У роботі [22] вивчений процес синтезу карбідів хрому при заміні частини сажі політетрафторетиленом. В роботі [23] механічна обробка суміші порошків хрому та лампової сажі, взятих по стехіометрії на отримання карбіду Cr_3C_2 , здійснювалася протягом 9-43 хвилин, після чого слідував високошвидкісний нагрівання ($\sim 279 \text{ K/s}$).

Розчинний метод. Метод полягає у взаємодії розчинених у металевих або сольових розплавах атомів або молекул різних сполук перехідних металів та неметалів з утворенням тугоплавких сполук. Численні дослідження присвячені виділенню карбідів з феросплавів та сталей, які засноване на різній розчинності карбідів та металевих складових. З хромистих сталей були виділені карбіди Cr_7C_3 та Cr_3C_2 , з хромомарганцевих – Cr_7C_3 та хромонікелевих – Cr_{23}C_6 . Ці методи представляють теоретичний інтерес і не використовуються у промисловості [18].

Металотермічний метод. Відомий процес отримання литого карбіду хрому СВС-процесом [24]. Вихідними реагентами служили оксиди хрому (III та VI), порошки алюмінію та графіту. Синтез проводиться за тиску аргону 4-20 МПа. Для отримання порошку виготовлений матеріал необхідно подрібнювати. Продукти реакції містять до 3% мас. алюмінію, який доводиться видаляти кислотним обробленням. Усе це ускладнює процес. У роботі [25] повідомляється про синтез карбіду хрому магнійтермічним процесом:



Оскільки процес характеризується високою адіабатичною температурою (3040 K), в шихту вводили інертну добавку (карбід Cr_3C_2) у кількості до 35 % мас. Процес проводився у середовищі аргону за його тиску 1 атм. Для видалення оксиду магнію продукти реакції піддавалися кислотної обробки (25% HCl) протягом 30 хвилин при 70°C . Середній розмір частинок карбіду хрому -2 мкм.

5.1.3 Фізичні та хімічні властивості карбідів та їх використання в техніці та технології

Більшість карбідів перехідних металів знаходять широке застосування у різних галузях виробництва завдяки своїм унікальним властивостям:

1. Висока твердість, завдяки якій карбіди широко застосовуються в різних технічних сферах: для обробки металів різанням, зміцнення поверхні та ін. Карбіди хрому використовуються як добавка до ріжучого інструменту з цементованих карбідів для підвищення твердості.
2. Щільна кристалічна решітка забезпечує стійкість речовини при сильному нагріванні або охолодженні. Температура плавлення карбідів знаходиться в межах від 1773 до 2273K. Висока термостійкість дозволяє використовувати карбіди при виготовленні металургійного устаткування.
3. Хімічна інертність та стійкість проти корозії (до дії кислот, лугів, солей).
4. Вироби на основі карбідів тривалий час зберігають свою форму навіть у разі удару, деформації або дії високих температур. Тому вони мають підвищену зносостійкість, що робить їх термін придатності більшим.
5. Багато карбідів мають високу міцність, твердість і їх часто застосовують у сталях підвищеної міцності (сталі з дисперсійним зміцненням).
6. Карбід хрому використовується для обробки поверхні металевих деталей, для покриття поверхні іншого металу методом термічного напилення.
7. Карбід вольфраму у поєднанні з іншими карбідами (Ti , Nb та Cr), спечений з кобальтовою матрицею, утворює міцний матеріал. Cr_3C_2 запобігає утворенню великих зерен, що робить структуру дрібнодисперсною з високою твердістю.

Окремо слід зазначити властивості карбідів хрому. У системі хром вуглець існують три стабільних карбіди: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 та Cr_{23}C_6 [26,27]. Вони широко затребувані в промисловості завдяки високим показникам твердості (і тому – зносостійкості) і жаростійкості. Особливо це стосується вищого карбіду Cr_3C_2 [27], який використовується переважно у зносостійких покриттях, що протистоять інтенсивному абразивному зносу, у тому числі і при підвищених температурах (до 1073K). Типове застосування цих покриттів - зміцнення конвеєрних скребків, штампів гарячого штампування, вузлів дробарок і насосів, що зношуються [28]. Карбід хрому також використовується як добавка до карбіду вольфраму при виготовленні ріжучого інструменту, так як він запобігає росту зерен WC при спіканні, що поліпшує експлуатаційних властивостей інструменту [29].

Протягом останніх 40 років зберігається інтерес до синтетичних матеріалів, що володіють тугоплавкістю, надтвердістю, жаростійкістю та жароміцністю. Аналіз публікацій у світі показує, що серед найперспективніших напрямів провідне місце займає отримання матеріалів на основі високотемпературних надтвердих карбідів, боридів, нітридів та їх композицій, у тому числі й у вигляді наночастинок. Серед провідних світових розробників таких матеріалів можна виділити відомі науково-виробничі фірми - Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (США), «Tokyo Tekko 3» (Японія), «Hefei Kaier Nanotechnology & Development Ltd. 3» (Китай), «NEOMAT 3» (Латвія), «PlasmaChem GmbH» (Німеччина).

Серед найперспективніших напрямів розвитку нанотехнологій важливу роль відіграють технології наноматеріалів різного призначення, що формуються на основі карбідів, а серед карбідів перехідних металів – карбід хрому Cr_3C_2 . Окремо слід зазначити відновлювальні властивості карбідів, що дозволяє використовувати їх у металургії, наприклад, у виробництві порошкових матеріалів. Карбіди хрому, отримані за технологією наноматеріалів, значно розширюють сферу їх застосування: гальваніка, поверхневе та об'ємне модифікування металевих сплавів та полімерів та ін. Застосування карбіду хрому Cr_3C_2 у виробництві твердих сплавів обмежене через його високу розчинність у

кобальтовій зв'язці. Він успішно слугує присадкою в тверді сплави з малим вмістом карбіду вольфраму і в жароміцних і окалиностійких сплавах у вигляді добавки до карбіду титану. Металокерамічні тверді сплави карбід хрому – нікель застосовують як кислотостійкі матеріали в хімічній промисловості та для виготовлення зносостійких деталей. Вони конкурують у цьому відношенні з твердими сплавами WC–Ni–Cr та TiC–Ni(Co)–Cr. У зв'язку з високою температурою плавлення, твердістю, що зберігається при високих температурах і хімічною стійкістю, вищий карбід хрому Cr_3C_2 застосовується як компонент наплавочних сплавів, а також твердих сплавів, що використовуються для виготовлення сопел, штамів, високотемпературних підшипників, прес-форм для пресування латунних профілів, наконечників піскоструминних апаратів, вкладишів у великогабаритні матриці для протягування труб [30,31-33]. У зв'язку з високою стійкістю по відношенню до різних хімічних реагентів і стійкістю проти окислення карбід хрому Cr_3C_2 застосовується у фільтрах у хімічній промисловості, в електродах (при електрохімічних процесах), у підшипниках і ущільненнях у насосах, що подають сонячну воду під великим тиском при промиванні морських танкерів, у деталях насосів для перекачування кислот, у соплах для агресивних рідин та газів [32-35]. Через каталітичні властивості карбіди Cr_3C_2 і Cr_7C_3 застосовуються як каталізatori в процесах органічного синтезу. Маючи металевий характер провідності та малий температурний коефіцієнт електроопору, карбід хрому Cr_{23}C_6 застосовується як компонент постійних низькоомних опорів, що працюють при температурах 573-673K зі значеннями опору 5-50 ом.

5.1.4 Утворення складних карбідів та оксикарбідів

Комплексне відновлення кількох оксидів при помірних температур супроводжується утворенням карбідної фази складного складу. Наявність у системі кількох оксидів, метали які є карбідоутворюючими, призводять до формування карбідної фази і це найчастіше не корелюється у температурно-часовому режимі з відновленням оксидів. Так спільне відновлення оксидів

Cr_2O_3 , FeO і NiO в неізотермічних умовах та при постійному відновлювально-окислювальному потенціалі (ВОП) системи, першим утворюється Ni далі Fe і, нарешті, Cr . Формування карбідної фази починається з утворення Fe_3C , а з появою атомів хрому легованого цементиту, який, ймовірно, може розчиняти і невелику кількість нікелю. При максимальній концентрації хрому (~18 %), цементит перетворюється на $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}_2$ і далі $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$, при цьому немає фізико-хімічної моделі таких перетворень. Наведена схема не враховує послідовність перетворень: $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ та утворення оксикарбідів.

Утворені в процесах твердофазного відновлення оксидів за участю вуглецю, карбіди за певних умов, температурі та відношенню C/O , беруть участь у відновленні через стадію газифікації [35]. Окислювальна газифікація вуглецевих відновників протікає з участю H_2O , CO_2 і O_2 окремо чи комплексно. Результати термодинамічного моделювання процесу газифікації карбіду хрому (розділ 3) комплексним окислювачем показують утворення оксиду хрому Cr_2O_3 . Існує гіпотеза, що утворення оксиду хрому проходить через стадію перетворення Cr_3C_2 в оксикарбид з наступним зародженням фази оксиду хрому чи перитектичним розпадом оксикарбіда на оксид хрому і карбид Cr_7C_3 . Стосовно теорії металургійних процесів така фізико-хімічна модель газифікації карбіду ще не обговорювалася, проте вона має право на існування. Карбіди хрому мають області гомогенності, що сприяє при їх окисленні (газифікації) утворенню оксикарбідів. Оксикарбіди можуть утворюватися і при виробництві карбідів, умови появи таких трикомпонентних фаз застосування більш м'які, ніж карбідів. Автори [36,37], досліджуючи окиснення карбіду хрому, відзначають, що окиснення порошку цього карбіду з розміром частинок 7-10 мкм на повітрі відбувається в інтервалі температур 903-1473К. При окисненні карбіду хрому термодинамічно більш можлива реакція:



Результати термодинамічного моделювання газифікації. Cr_3C_2 показує утворення оксиду хрому і без участі кисню ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$). Дані термогравіметрії (ТГ)

та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) зразка наведені на рисунку 5.3.

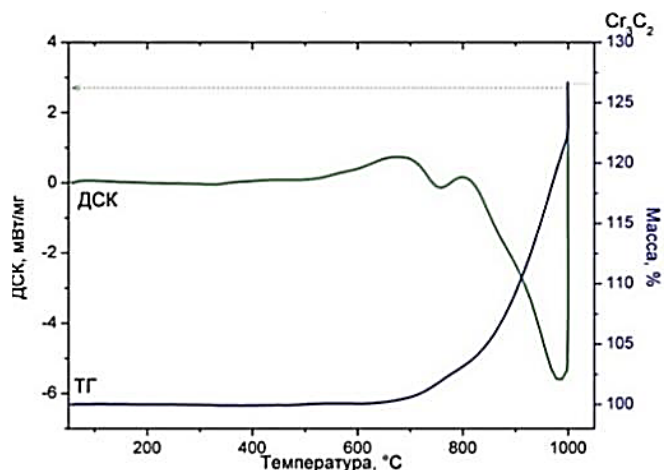


Рисунок 5.3. Диференціальний термічний аналіз зразка карбіду хрому

Окислення карбіду хрому починається при ~ 913 К і майже повністю завершується при 1373 К, про що свідчить близькість експериментальних даних щодо прибутку маси (~ 23 %) до розрахункових. Максимальне тепловиділення при окисненні карбіду хрому відбувається при 1273 К. Складний характер ТГ-кривої можна пояснити тим, що на початковому етапі має місце неповне окиснення карбіду за рахунок розчинення в ньому кисню [36] з утворенням оксикарбіду змінного складу [37]. Відсутність термохімічних даних по оксикарбид хрому не дозволяє підтвердити появу цих сполук за допомогою термодинамічних розрахунків. Таким чином, процеси утворення та подальша трансформація оксикарбидів вимагають детального аналізу.

5.2 Термодинамічні основи участі карбідної фази у процесах відновлення оксидів

Як зазначалося вище, твердофазне відновлення залізохромистих оксидних матеріалів самостійно вуглецем і разом із газами супроводжується утворенням карбідної фази різного складу і морфології. Це термодинамічно кращий процес, ніж відновлення до металевої фази [38]. У системі Cr-Fe-C утворюються так звані металеві карбіди, які виявляють металеві властивості та утворені d-елементами. Карбіди можуть утворюватися як кінцевий продукт або на проміжному етапі відновлення, що дозволяє їм на наступних етапах брати участь у фізико-хімічних

перетвореннях. У результаті спільного відновлення оксидів заліза і хрому формуються як прості карбіди, наприклад Fe_3C , так і спільні карбіди типу $(\text{Fe,Cr})_n\text{C}_m$ (і складніші). Карбіди беруть участь у металургійних процесах як відновники та як основа для формування складних багатокomпонентних карбідів (на певних етапах процесу). До цього часу немає єдиної думки про механізм і термодинамічні закономірності утворення карбідів у ході спільного відновлення оксидів заліза та хрому. Тут можна припустити такі варіанти:

1. Карбід утворюється при взаємодії відновленого металу (наприклад, Fe чи Cr) із вуглецем шихти. При цьому йде послідовна трансформація від нижчого карбіду до вищого, перехід відбувається через область взаємного розчину, тобто. вищий карбід утворюється в надрах нижчого під впливом достатнього для цього вуглецевого потенціалу системи.

2. Карбід формується у процесі відновлення оксиду шляхом заняття звільнених від кисню місць у ґратах оксиду вуглецем, тобто. відбувається утворення оксикарбіду, який поступово трансформується на карбід. Такий механізм ймовірний, якщо спорідненість атома вуглецю до металу буде вищою, ніж до пов'язаного кисню оксиду. Перетворення карбіду на вищий карбід може проходити за схемою, описаної в п.1. Водночас можливе утворення вищого карбіду вже на стадії появи оксикарбіду.

Таким чином формування карбідної фази, її трансформація та участь у процесі відновлення на пізніших стадіях на сьогодні досліджено недостатньо. Більшою мірою це стосується процесів твердофазного відновлення. Відсутність термохімічних та кристалохімічних даних за складними карбідами не дозволяє повноцінно та достовірно оцінити їх роль у процесі відновлення. Частково усунути ці прогалини дозволяють методи термодинамічного моделювання. Проте результати моделювання вимагають всебічного аналізу та підтвердження іншими методами. Розробка фізико-хімічних закономірностей отримання губчастих лігатур шляхом вуглецевотермічного або комплексного відновлення багатокomпонентної шихти в умовах, що виключають виникнення розплавів, вимагає детальної термодинамічної оцінки формування карбідної фази. Це

надзвичайно важливо для одержання продукту з низьким вмістом вуглецю.

У процесі комплексного твердофазного відновлення хромовмісної сировини утворюються металева, карбідна та газова фази. Співвідношення цих фаз, їх склад та морфологія значною мірою залежать як від умов процесу відновлення (температури, тиску газової фази та ін), так і від співвідношення C/O та Cr/Fe у вихідній шихті. Фізико-хімічний аналіз таких систем як Cr-Fe-C-O-H ускладнюється їх багатоваріантністю. Виділення окремих приватних підсистем та їх вивчення дозволяє кореспондувати отримані результати на всю систему. Безумовно, такий підхід та отримані результати необхідно обережно приймати. Таким чином, термодинамічний аналіз складної системи Cr-Fe-C має передувати аналізу систем Fe-C, Cr-C та Cr-Fe. Обґрунтованим та достовірним є те, що карбідна фаза бере участь у процесах відновлення оксидів.

У літературі дуже обмежена інформація про формування карбідної фази, її склад і морфологію для процесу твердофазного відновлення. Більш детально розроблені фізико-хімічні закономірності утворення карбідної фази при кристалізації високохромних чавунів, тобто. формування карбідів із розплаву. Ці два варіанти утворення карбідної фази мають деякі загальні фізико-хімічні закономірності та значні відмінності. Спільним, безумовно, є тип і морфологія карбідів, оскільки це їхня фізико-хімічна природа, а не механізм утворення. Однак до таких відомостей необхідно ставитися обережно, водночас вони можуть бути корисними, оскільки обидва варіанти термодинамічно призводять до одного результату – формування карбідів.

При формуванні карбідної фази в умовах твердофазного відновлення визначальним фактором, крім термодинамічних умов, будуть процеси дифузії катіонів металів (наприклад, Fe і Cr), аніонів кисню та вакансій в обсязі кристалічних ґрат карбіду, що формується. На думку авторів [39,40] тип карбідів та їх склад залежить від загального вмісту хрому в системі, а також кількості інших карбідоутворюючих елементів, а вуглець є регулятором кількості карбідів. При цьому роль хрому у процесах утворення карбідів за участю заліза вивчено недостатньо. Так, нині відсутня єдина думка про розчинність хрому в цементиті.

Автори Т.Б. Кім, В.М. Халтанова, Н.М. Смирнягіна [41], проводячи термодинамічне моделювання утворення боридів і карбідів перехідних металів, відзначають, що процес взаємодії оксиду хрому з вуглецем дуже чутливий до тиску газового середовища, роль якого на різних етапах взаємодії істотно змінюється. У початковий період відновлення лімітуючією стадією є кристалохімічна перебудова оксиду в нижчий оксид металу або карбід. Потім протікає з відносно невеликою швидкістю регенерація оксиду вуглецю CO. Надалі зростає роль газифікації вуглецю, тому процес взаємодії стає чутливим до тиску газового середовища. До кінця взаємодії, коли помітно зменшується поверхня реакційної зони, за наявності надлишку вуглецю знову лімітуючією стає кристалохімічна стадія [41].

Найважливішою ланкою комплексного чи вуглецевотермічного відновлення оксидів з участю карбиду є його газифікація. Термодинамічно значущими параметрами газифікації є температура початку газифікації і рівноважний склад газової фази. Частково такі розрахунки були представлені в розділі 5. Однак, враховуючи значущість цієї ланки для твердофазного відновлення, ці розрахунки слід розширити і насамперед за рахунок визначення температури початку відновлення оксидів за участю карбідів. У таблицях 5.1 та 5.2 представлені результати таких розрахунків.

Таблиця 5.1. Температура початку газового відновлення оксидів (T_n)

α	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
NiO	727,8	745,5	757,8	767,2	774,8	781,3	786,9	792,0	796,5	798,6
Fe ₂ O ₃	459,9	466,5	470,9	474,3	477,1	479,4	481,4	483,1	484,7	485,4
Fe ₃ O ₄	1184,9	1209,9	1227,2	1240,2	1250,8	1259,9	1267,6	1274,5	1280,7	1283,5
FeO	1277,1	1313,2	1338,1	1357,2	1372,8	1386,2	1397,8	1417,4	1417,4	1421,7
MoO ₂	1273,6	1304,1	1324,9	1340,7	1353,8	1364,8	1374,5	1383,0	1390,7	1394,0
WO ₃	1055,2	1085,5	1106,4	1122,6	1135,9	1147,2	1156,9	1165,7	1173,5	1177,1
WO ₂	1273,6	1304,1	1324,9	1340,7	1353,8	1364,8	1374,5	1383,0	1390,7	1394,2
Fe ₂ MnO ₄	1413,8	1449,3	1473,7	1492,6	1507,9	1520,9	1532,3	1542,4	1551,4	1555,6

Розрахунок температури початку газифікації карбідів виконано на прикладі Fe_3C за рахунок CO_2 , використовуючи сукупність реакцій:



Таблиця 5.2. Температура початку вуглецевотермічного відновлення

$\alpha^{\text{x)}}$	Fe_3O_4			FeO			Cr_2O_3			$\text{Cr}_2\text{FeO}_4^{\text{xx)}$		
	C	Fe_3C	Cr_3C_2	C	Fe_3C	Cr_3C_2	C	Fe_3C	Cr_3C_2	C	Fe_3C	Cr_3C_2
1	948,9	940,7	1044,4	956,6	954,3	1095,5	1391,5	1427,8	1521,4	1429,9	1398,5	1703,2
0,75	937,7	928,9	1031,7	950,5	938,1	1077,6	1372,6	1406,5	1500,2	1413,2	1378,2	1678,8
0,5	922,4	912,9	1014,2	929,8	916,1	1053,3	1346,9	1377,5	1471,4	1390,4	1350,1	1645,5
0,25	897,3	886,7	985,8	896,5	880,9	1014,0	1304,8	1330,8	1424,2	1352,9	1304,3	1591,6

x) $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$; xx) – відновлення шпинелі вуглецем до ($\text{Fe} + \text{Cr}_3\text{C}_2$); карбідом заліза до ($\text{Fe} + \text{Cr}_3\text{C}_2$) та карбідом хрому до ($\text{Fe} + \text{Cr}_7\text{C}_3$) (тригонального карбиду).

Виконаємо деякі перетворення:

$$K_{5.5} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}; \quad K_{5.6} = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}}; \quad K_{5.7} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}, \quad \text{звідки}$$

$$P_{\text{CO}_2} = K_{5.5} \cdot P_{\text{CO}}; \quad K_{5.6} = P_{\text{CO}}^2 \cdot K_{5.5} \quad \text{и} \quad P_{\text{CO}}^2 = \frac{K_{5.6}}{K_{5.5}}.$$

Таким чином, $K_{5.2} = \frac{K_{5.6}}{K_{5.5}} \cdot P_{\text{CO}_2}$; звідки $P_{\text{CO}_2} = \frac{K_{5.7} \cdot K_{5.5}}{K_{5.6}}$. З іншого боку:

$$K_{5.7} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}}{K_{5.5}} = \frac{(\alpha - P_{\text{CO}_2})}{K_1} \longrightarrow P_{\text{CO}_2} = \alpha - K_{5.5} \cdot K_{5.7}.$$

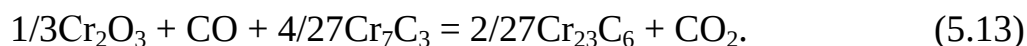
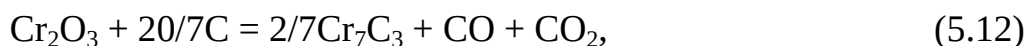
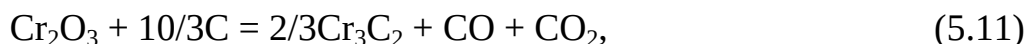
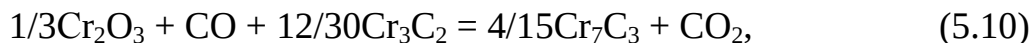
Прирівнявши два вирази P_{CO_2} , отримаємо рівняння для розрахунку $T_{\text{п.}}$:

$$\alpha = \frac{K_{5.6} + K_{5.5}^2 \cdot K_{5.7}^2}{(K_{5.5} \cdot K_{5.7})}. \quad (5.8)$$

Значення констант рівноваги знаходимо за температурними залежностями ΔG^0 відповідних реакцій. Якщо знехтувати рівноважним парціальним тиском CO_2 реакції (5.6), то остаточне вираз матиме вигляд:

$$\alpha = K_{5.6}^2 \cdot \left(\frac{K_{5.7}}{K_{5.5}} + K_{5.7} \right). \quad (5.9)$$

Температура початку газифікації карбідів хрому Cr_3C_2 та Cr_7C_3 визначалася аналогічно, що і для Fe_3C . В основу розрахунку покладено реакції (5.7) та:



Для розрахунку $T_{\text{п}}$ газифікації Cr_3C_2 використовуємо реакції (5.10), (5.11) та (5.7); для Cr_7C_3 – (5.12), (5.13) та (5.7). Кінцеві рівняння мають той самий вигляд, що й для карбиду заліза. Отримані значення $T_{\text{п}}$ представлені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Температура початку газифікації Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3

α T, K	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,0
Fe_3C (1)	941,57	949,34	954,53	958,43	961,58	964,21	966,47	968,45	970,22	971,05
Fe_3C (2)	877,86	900,16	915,45	927,31	936,96	945,15	952,26	958,59	964,26	966,93
Cr_3C_2	1327,0	1357,3	1378,0	1393,9	1406,9	1417,8	1427,4	1435,8	1443,5	1447,0
Cr_7C_3	1391,9	1424,3	1446,3	1463,1	1476,9	1488,5	1498,6	1507,5	1515,6	1519,3

(1)- CO_2 ; (2)- H_2O .

Отримані результати розрахунку (табл.6.3) можна порівняти з формальною температурою початку газифікації, значення якої отримано з умови $\Delta G^0 = 0$ для реакцій газифікації. Результати представлені у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4. Температура початку газифікації карбідів

Елемент	Карбід	T, K при $\Delta G^0 = 0$	
		CO_2	H_2O
Fe	Fe_3C	958,885	926,53
Cr	Cr_3C_2	1093,57	1093,17
	Cr_7C_3	1352,24	1413,26
	Cr_{23}C_6	1384,68	1454,67
Ni	Ni_3C	634,17	521,616

Продовження таблиці 5.4			
Mn	Mn ₇ C ₃	1587,96	1682,09
	Mn ₃ C	87,81	43,95
	Mn ₁₅ C ₄	-	27,38
	Mn ₂₃ C ₆	1228,42	1252,19
Mo	MoC	1042,12	1030,4
	Mo ₃ C ₂	805,53	727,22
	Mo ₂ C	1329,61	1378,23
W	WC	1227,16	1248,23
	W ₂ C	1119,34	1125,3
V	VC	1418,73	1485,22
	V ₂ C	1513,45	1595,17

Фізико-хімічна модель процесу відновлення за участю карбіду можна уявити сукупністю реакцій:

$$+1 \left| \begin{array}{l} 1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + (1+2q)\text{CO} = \frac{2}{3p}\text{Cr}_p\text{C}_f + (1+q)\text{CO}_2, \end{array} \right. \quad (5.14)$$

$$+1 \left| \begin{array}{l} (1+q)\text{CO}_2 + (1+q)\text{C} = 2(1+q)\text{CO}, \end{array} \right. \quad (5.15)$$

$$\Sigma \left| \begin{array}{l} 1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + (1+q)\text{C} = \frac{2}{3p}\text{Cr}_p\text{C}_f + \text{CO}, \end{array} \right. \quad (5.16)$$

$$q = 2f/3p. \quad (5.17)$$

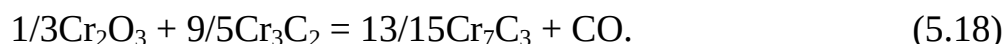
Відповідно до правила фаз Гіббса система Fe-Cr-C в умовах $P = \text{const}$ має $s = 4$ - ф ступенів свободи, для безваріантного стану в рівновазі знаходяться три тверді фази і газова. Ланки (5.14) і (5.15) тісно пов'язані між собою та взаємозалежні.

Серед можливих вуглецевих відновників, до яких належать і карбіди, що формуються по ходу процесу твердофазного відновлення оксидів заліза та хрому, найбільш термодинамічно активним є вуглець. Підтвердженням цього може бути температура початку відновлення оксидів, а також температура початку газифікації. За цими даними, а також передбачувану послідовність відновлення оксидів у складних системах, можна розташувати карбіди по їх участю в процесі наступним чином: C-Fe₃C-Cr₃C₂ або (Fe, Cr)₃C₂-(Cr,Fe)₃C₂-Cr₇C₃, або (Cr,Fe)₇C₃.

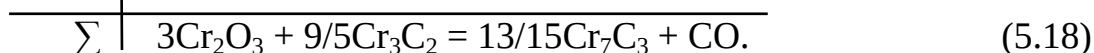
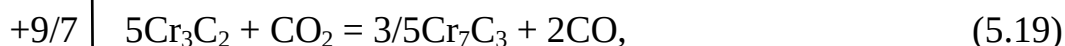
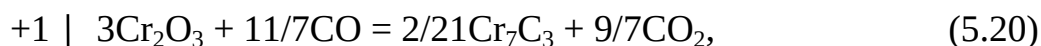
Термодинамічно склад карбідної фази, що утворюється, при температурі, що не перевищує 1623 К, лежить в цій області. Крім карбіду в кінцевому продукті може бути вуглець та металева фаза, що містить вуглець. Будь-яка за співвідношенням С/О і Cr/Fe початкова шихта після термічної обробки матиме кінцевий продукт, що включає металеву і карбідну фази, склад яких, імовірно, лежить у зазначеній вище області.

5.2.1 Термодинамічний аналіз процесу відновлення оксиду хрому його вищим карбідом

Відновлення оксиду хрому вищим карбідом останнього може бути описано реакцією:



Незалежно від дійсного механізму, її термодинамічний аналіз є доцільним на основі двох реакцій:



Температурна залежність константи рівноваги реакції (6.19) була отримана за допомогою термохімічних даних [43]:

$$\ln K_{5.19} = \frac{22270}{T} + 20,283. \quad (5.21)$$

Для розрахунку рівноважного складу газової фази використовувалися рівняння:

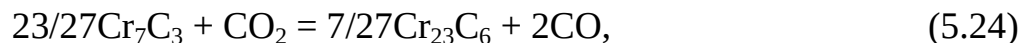
$$\%CO = 50 \cdot \frac{K_{5.19}}{P} \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{4P}{K_{5.19}}} - 1 \right], \quad \%CO_2 = 100 - \%CO \quad (5.22)$$

$$\ln K_{5.20} = -\frac{3232,9}{T} - 5,7857. \quad (5.23)$$

Позначивши $P_{\text{CO}_2} = X$, отримаємо рівняння для розрахунку складу газу:

$$X^{9/11} + K_{5.20}^{7/11} \cdot X - K_{5.20}^{7/11} \cdot P = 0. \quad (5.20a)$$

Виконано аналіз також для реакції:



для якої
$$\ln K_{5.24} = -\frac{26113,6}{T} + 19,167. \quad (5.25)$$

Рівноважний склад газової фази розраховували за рівнянням (5.22).

Розрахункові дані (тиск вуглецевмісних газів дорівнює 1атм.) для всіх трьох реакцій графічно ілюструється рисунком 5.5. Аналіз їх свідчить, що відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 стає термодинамічно можливим при ~ 1573 К. Це дуже близько до розрахункової величини температури початку відновлення $T_{\text{п.}} = 1560$ К; Використання термохімічних відомостей інших авторів призводить до значень $T_{\text{п.}}$ від 1543 до 1560 К [44,45]. Відновлення Cr_2O_3 за рахунок проміжного карбіду Cr_7C_3 у температурному діапазоні, що розглядається, і $P = 1$ неможливе (рис. 5.5).

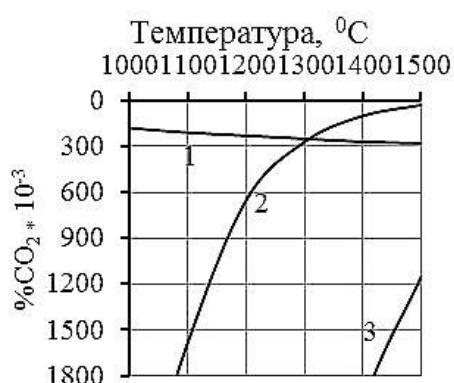
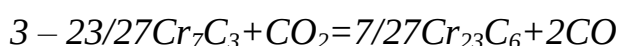
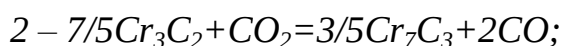
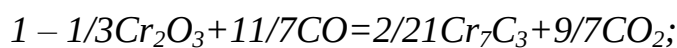


Рисунок 5.5. Рівноважний склад газової фази у реакціях відновлення Cr_2O_3 та газифікації карбідів хрому:



При подачі в реактор водню число можливих реакцій значно зростає. Необхідно, зокрема, враховувати взаємодію карбіду Cr_3C_2 з водяною парою



Константа рівноваги цієї реакції має вигляд:

$$K_{5.26} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\% \text{H}_2) \cdot (\% \text{CO})}{(\% \text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{P}{100}; \quad (5.27)$$

$$\ln K_{5.26} = -\frac{18243,23}{T} + 16,8254.$$

Позначивши $\% \text{H}_2\text{O} = X$, $\% \text{H}_2 = \% \text{CO} = (100 - X)/2$, можна записати

$$P \cdot X^2 - 2 \cdot 10^2 (2K_{5,26} + P) \cdot X + 10^4 P = 0; X = 100 \cdot \frac{(2K_{16,26} + P) - 2K_{5,26} \sqrt{1 + P/K_{5,26}}}{P}.$$

За допомогою останнього рівняння для тиску 1 і 0,5 атм визначено рівноважний склад газової фази. Результати представлені на рисунку 5.6.

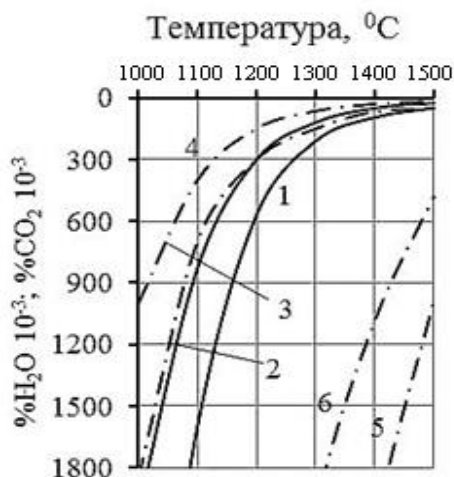
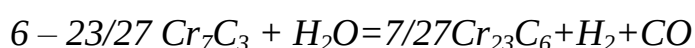
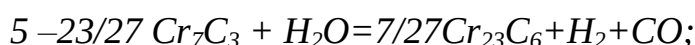
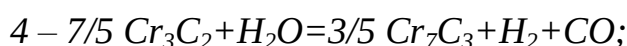
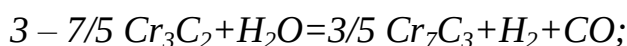
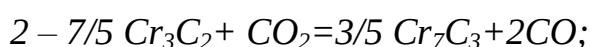
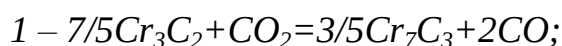
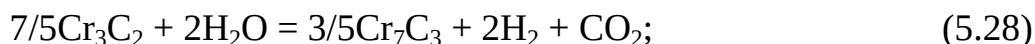


Рисунок 5.6. Рівноважний склад газової фази у реакціях газифікації карбідів хрому при тиску 1 атм (1,3,5) і 0,5 атм (2,4,6):



Показане, що взаємодія Cr_3C_2 з водяною парою має суттєві термодинамічні переваги перед реакцією з вуглекислим газом. Перевірено також умови, необхідні для розвитку реакції:



$$K_{5,28} = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{CO_2}}{P_{H_2O}^2} = \frac{(\%H_2)^2 \cdot (\%CO_2)}{(\%H_2O)^2} \cdot \frac{P}{100}; \ln K_{5,28} = -\frac{14217,4}{T} + 13,2169. \quad (5.29)$$

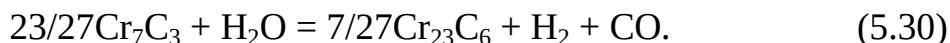
Позначивши $\%CO_2 = X$; $\%H_2 = 2X$ и $\%H_2O = 100 - 3X$, отримуємо рівняння для розрахунку рівноважного складу газової фази:

$$K_{5,28} = \frac{(2X)^2 \cdot X}{(100 - 3X)^2} \cdot \frac{P}{100};$$

$$y = 4P \cdot X^3 - 9 \cdot 10^2 \cdot K_{5,28} \cdot X^2 + 6 \cdot 10^4 \cdot K_{5,28} \cdot X - 10^6 \cdot K_{5,28}.$$

Розрахунок показав, що рівноважна концентрація водяної пари значно вища, ніж у реакції (5.19). При 1573-1673 К ця відмінність перевищує 2 порядки. Отже, реакція (5.28) не отримує у процесі відновлення Cr_2O_3 свого розвитку.

Можливість взаємодії H_2O з проміжним карбідом хрому Cr_7C_3 перевірено шляхом термодинамічного аналізу реакції:

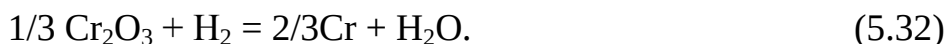


Розрахунок рівноважного складу газової фази здійснено за аналогією з реакцією (6.26). Величину константи рівноваги визначали за рівнянням:

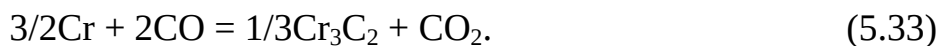
$$\ln K_{5.30} = -\frac{22087,5}{T} + 15,634. \quad (5.31)$$

Результати розрахунку, що представлені на рисунку 5.6, свідчать, що в ході відновлення Cr_2O_3 при розглянутих температурах перетворення $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ за рахунок часткового окиснення вуглецю карбіду водною парою за реакцією (5.30) в умовах $P = 1$ і $0,5$ неможливо.

Комплексне відновлення оксиду хрому за участю водню має супроводжуватись реакцією:



Однак існування металевого хрому в умовах значних величин P_{CO} при температурах до 1773 К стає неможливим. Про це свідчить термодинамічний аналіз реакції карбідоутворення. Поява вищого карбіду хрому за рахунок монооксиду вуглецю описується реакцією:



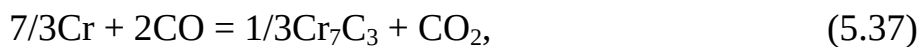
Рівноважний склад газової фази реакції (5.33) визначимо за вже використаним вище алгоритмом:

$$K_{5.33} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{(\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO})^2} \cdot \frac{100}{P}; \quad \ln K_{5.33} = \frac{24791}{T} - 19,5068;$$

$$\% \text{CO}_2 = X, \quad K_{5.33} = \frac{X}{(100 - X)^2} \cdot \frac{100}{P}; \quad \text{Звідси,}$$

$$\% \text{CO}_2 = \frac{50}{K_{5.33} \cdot P} \left[(2 \cdot K_{5.33} \cdot P + 1) - \sqrt{1 + 4 \cdot K_{5.33} \cdot P} \right]. \quad (5.34 - 5.36)$$

Результати рівноважного складу газової фази для двох значень тиску представлені на рисунку 5.7. Аналогічно було виконано розрахунок рівноваги для реакції:



$$\ln K_{6.37} = \frac{26192}{T} - 19,0756. \quad (5.38)$$

Результати розрахунку представлені рисунку 5.7. Тут же показаний рівноважний склад газу реакції (5.20). Остання реакція протікає відносно швидко (докази цього будуть розглянуті пізніше) та контролює склад газової фази у реакційному просторі.

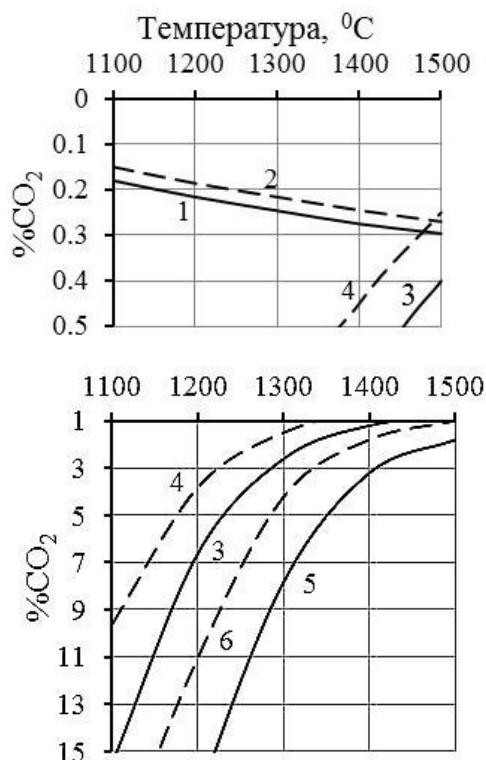
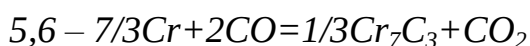
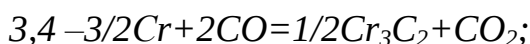
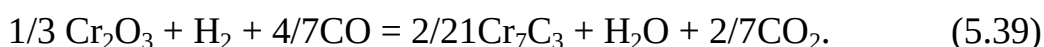


Рисунок 5.7. Рівноважний склад газової фази у реакціях відновлення Cr_2O_3 та утворення карбідів при тисках 1 атм (1,3,5) и 0,5 атм (2,4,6):



Зіставлення даних рисунка 5.7 дозволяє зробити висновок, що металевий хром, що з'являється відповідно до реакції (5.32), фактично утворює карбід хрому, тобто. перебіг реакцій (5.19) і (5.26) обумовлює нестійкість Cr_3C_2 , слід замість (5.32) записати:



Таким чином, до основних реакцій комплексного відновлення оксиду хрому слід віднести (5.19), (5.20), (5.26) і (5.39), а також реакцію



для якої можна записати

$$K_{5.40} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}} = \frac{(\% \text{H}_2) \cdot (\% \text{CO}_2)}{(\% \text{H}_2\text{O}) \cdot (\% \text{CO})}; \quad \ln K_{5.40} = \frac{4026,2}{T} - 3,533. \quad (5.41)$$

Із зазначених п'яти реакцій лише три є незалежними. Справді, реакцію (5.26) можна представити сумою (5.19) та (5.40), а реакцію (5.39) – різницею

(5.20) і (5.40). Як було встановлено, при відновленні Cr_2O_3 графітом найбільш повільною ланкою є газифікація $\text{C}_{\text{тв}}$ діоксидом вуглецю (5.7). Газифікація вуглецю, пов'язаного в карбід, зустрічає ще більші труднощі. Тому лімітуючими ланками в наших дослідженнях вважатимуться реакції (5.19) і (5.26). Інші реакції протікають відносно швидко, визначаючи склад газової фази в реакційному просторі. Спираючись на викладені міркування, було проведено термодинамічний аналіз комплексного відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 у потоці H_2 . Прийнято: $P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$; при цьому $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 0,5$. Вираз константи рівноваги реакції (5.40) перетворено на форму:

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{5.40} \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{0,5 - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$$\text{звідки отримуємо } P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,5}{1 + K_{5.40} \cdot P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}}. \quad (5.42)$$

Величини P_{CO} і P_{CO_2} відповідають рівновазі реакції (5.20) при тиску вуглецевих газів 0,5 атм (0,05 мПа). Результати розрахунків представлені на рисунку 5.8.

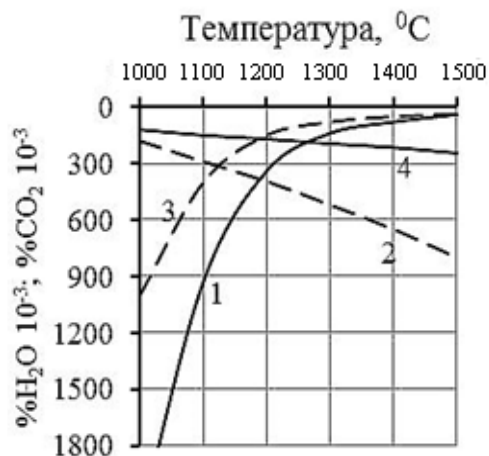
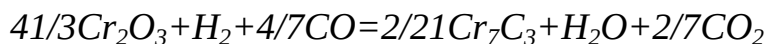
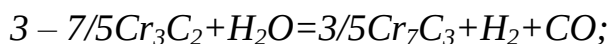
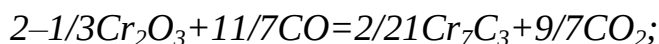
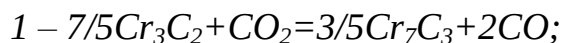


Рисунок 5.8. Рівновага реакцій відновлення Cr_2O_3 та газифікації Cr_3C_2 за умов

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 0,5;$$



Результати розрахунків свідчат, що реакція (5.18) стає принципово можливою при ~ 1523 К. Зниження температурного рівня початку відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 цілком природно через розведення вуглецевих газів сумішшю H_2 - H_2O . Водень приймає участь у комплексному відновленні Cr_2O_3 ще раніше – за нормальної температури ~ 1403 К (рис. 5.3). Таким чином, є

термодинамічні передумови для інтенсифікації вилучення хрому з оксидних фаз за рахунок карбіду Cr_3C_2 за участю H_2 .

5.2.2 *Механізм відновлення Cr_2O_3 вищим карбідом хрому та вплив каталітичних добавок*

Результати проведених досліджень дозволили зробити висновок, що твердофазне відновлення оксиду хрому (III) карбідом Cr_3C_2 , та іншими карбідами [45] розвивається переважно через газову фазу [46]. У цій роботі було отримано підтвердження цих поглядів на механізм реалізації процесу. Зокрема встановлено, що введення добавки Al_2O_3 , що розпушує, в шихтову суміш практично не відбивається на швидкості процесу (рисунок 5.9).

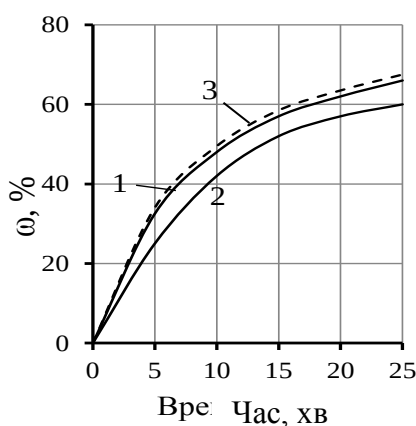


Рисунок 5.9. Кінетика відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 при 1623K:

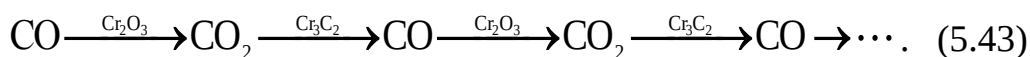
1,2 – без добавки;

3 – у присутності Al_2O_3 ;

1,3 – маса зразка 740 мг;

2 – маса зразка 370 мг

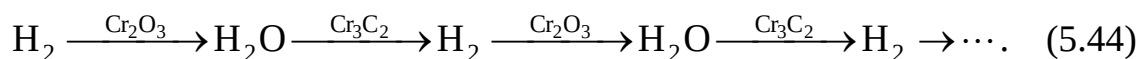
Отже, безпосередня контактна взаємодія карбідної та оксидної фаз не відіграє визначальної ролі. У той же час збільшення маси (і обсягу) шихтової суміші суттєво прискорює процес. Це має бути пов'язане з розвитком сукупності реакцій (6.19) та (6.20). Тісний взаємозв'язок їх призводить до циклів перетворень:



Завдяки ланцюжку зазначених перетворень молекули газів за час перебування в об'ємі шихти можуть багаторазово брати участь у реакціях (5.19) та (5.20). Тривалість циклів зростає із збільшенням обсягу шихтової суміші. Це, своєю чергою, має призводити до прискорення відновлення Cr_2O_3 , що встановлено експериментально.

Показано [47], що при відновленні Cr_2O_3 вуглецем у діапазоні зазначених температур пари карбіду хрому не можуть відігравати визначальну роль. Однак без вільного вуглецю знехтувати участю парів Cr_3C_2 у розвитку процесу не можна. Кількісні дані для оцінки їхньої ролі в даний час відсутні.

В умовах комплексного відновлення в парогазовій фазі з'являються H_2 та H_2O . У системі протікають реакції (5.26), (5.39) та (5.40). Поряд із циклами (5.43) розвивається ланцюжок перетворень:



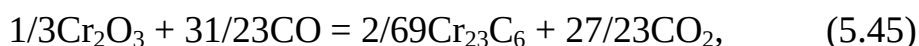
Перебіг реакцій (5.20) і (5.39) є найбільш ймовірним через попереднє утворення оксикарбідних флуктуацій, з яких поступово видаляється кисень за допомогою CO та H_2 . В результаті виникає самостійна фаза Cr_7C_3 . Слід зазначити, що автори [48] вказали можливість виникнення оксикарбидов хрому під час відновлення Cr_2O_3 вуглецем.

Значну інтенсифікацію процесу внаслідок початку комплексного відновлення треба пов'язати з низкою причин. Насамперед, при заміні аргону воднем зростає концентрація відновлювальних газів у реакційній зоні. Неодноразова регенерація їх можлива за реакціями (5.19) та (5.26). При цьому остання має швидкісні переваги проти (5.19). На користь такого припущення свідчать результати дослідження газифікації вуглецю його діоксидом та водяною парою [49]. Термодинамічна перевага реакції (6.26) була показана на рисунку 5.6.

За аналогією з процесами відновлення оксидів заліза [50] можна припустити, що водень має адсорбційно-хімічні переваги перед CO у взаємодії з Cr_2O_3 . З цього випливає вища швидкість реакції (5.39) проти (5.20). Дифузійні переваги H_2 - H_2O перед CO - CO_2 виявляються за будь-якого механізму газоперенесення.

Раніше було зазначено, що у дослідах з обмеженою кількістю Cr_3C_2 у шихті ступінь відновлення Cr_2O_3 при 1673 К становить $\sim 70\%$. Ця величина перевищує ту, що відповідає утворенню проміжного карбіду Cr_7C_3 ($\omega \approx 50\%$), і свідчить про

появу Cr_{23}C_6 . Термодинамічні розрахунки підтвердили можливість такого характеру розвитку процесу. Це пов'язане із специфічними умовами проведення дослідів. Маса, а отже, й висота сипучої шихти були невеликими. Внаслідок невисоких швидкостей відновлення газовиділення виявилось слабким і не створювало значних перешкод проникнення аргону всередину зразка. Тому тиск вуглецевих газів сильно знижувалося, створюючи умови для відновлення оксиду хрому за рахунок Cr_7C_3 з утворенням нижчого карбіду Cr_{23}C_6 . Такий зсув підтверджується розрахунком рівноважного складу газової фази при підвищених значеннях $P_{(\text{CO}+\text{CO}_2)}$ для реакцій (5.24) та:



константа рівноваги якої визначалася за рівнянням

$$\ln K_{5,45} = -\frac{6152,5}{t} - 3,643. \quad (5.46)$$

Розрахунок рівноважного складу газу аналогічний розглянутому раніше:

$$K_{5,45} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{27/23}}{P_{\text{CO}}^{31/23}} = \frac{X^{27/23}}{(P-X)^{31/23}}, \text{ где } X = P_{\text{CO}_2}.$$

Після перетворень отримаємо $y = X^{27/31} + K_{5,45}^{23/31} \cdot X - K_{5,45}^{23/31} \cdot P$.

Значення P_{CO_2} для різних тисків вуглецевмісних газів ($P = 0,05$ та $0,02$ атм) представлені на рисунку 5.10.

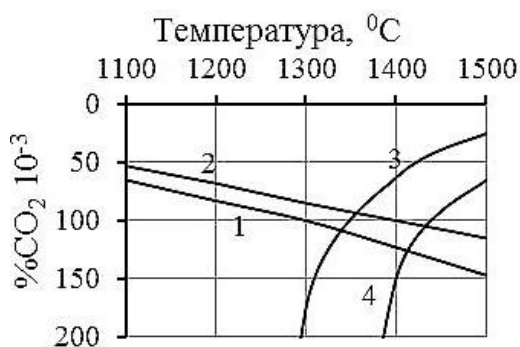
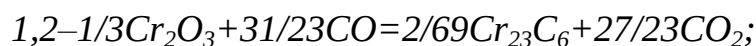


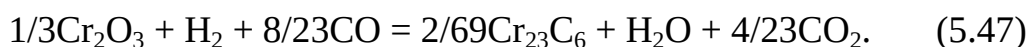
Рисунок 5.10. Вплив тиску вуглецевих газів на рівноваги реакцій відновлення Cr_2O_3 і газифікації карбіду Cr_3C_2 :



1,4- $P=0,05$ атм; 2,3- $P=0,02$ атм

Вони свідчать, що за умов досить малих тисків, утворення Cr_{23}C_6 стає можливим вже нижче 1673 К. Подібне явище було відзначено і в процесі комплексного відновлення Cr_2O_3 . Вже при 1623 К досягаєма за 25 хв ω суттєво перевищувала

50%, піднімаючись до рівня 69%. При 1673 К ступінь відновлення оксиду хрому становила більше 85%. Термодинамічна можливість такого розвитку процесу була перевірена на базі спільної рівноваги реакцій (5.24), (5.45), (5.30), а також:



Алгоритм рішення представленої системи не відрізнявся від розглянутого раніше. При цьому рівняння (6.42) трансформувалося у форму

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}}}{1 + K_{5.24} \cdot P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}}, \quad (5.48)$$

де $P_{\text{H}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ варіювали, а $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ відповідало рівновазі реакції (5.45).

Результати виконаних розрахунків для $P_{\text{H}} = 0,95$ та $0,98$ атм представлені на рисунку 5.11. Вони свідчать про можливість відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_7C_3 вже за 1623 К для $P_{\text{H}} = 0,98$ атм. Настільки глибокої вентиляції шихти воднем може сприяти його дуже висока дифузійна рухливість. Розрахункові дані показують також термодинамічні переваги H_2 - H_2O у реакціях (5.30), (5.47) порівняно з CO - CO_2 у реакціях (5.24), (5.45).

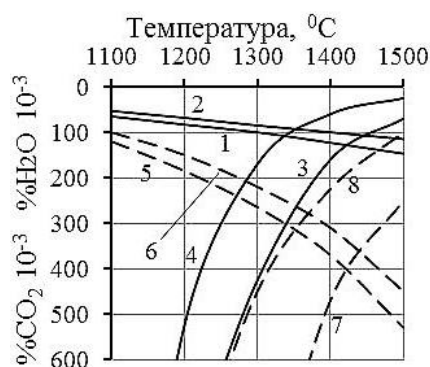
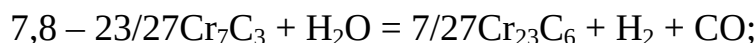
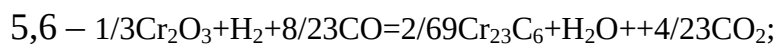
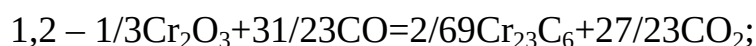


Рисунок 5.11. Вплив тиску вуглець- та воденвмісних газів на рівновагу реакцій відновлення Cr_2O_3 та газифікації Cr_7C_3 :



$$1,3,5,7 - P_{(\text{CO}+\text{CO}_2)} = 0,05 \text{ атм}; P_{(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O})} = 0,95 \text{ атм};$$

$$2,4,6,8 - P_{(\text{CO}+\text{CO}_2)} = 0,02 \text{ атм}; P_{(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O})} = 0,98 \text{ атм}$$

Механізм інтенсифікації ланки газового відновлення Cr_2O_3 (монооксидом вуглецю та воднем) каталітичними добавками солей лужних металів був детально розглянутий у роботі [51]. Він пов'язаний із заміщенням катіонів Cr^{3+} одновалентними іонами калію та натрію, що призводить до збагачення поверхні

оксиду електронними дірками. Це, у свою чергу, сприяє хемосорбції молекул відновлювальних газів та десорбції газоподібних продуктів – CO_2 та H_2O . Одночасно зазначені процеси заміщення супроводжуються появою нових вакансій у кристалічній решітці оксиду. Зростає концентрація ненасичених валентностей. Ослаблення хімічних зв'язків Cr-O полегшує видалення кисню.

Взаємозалежність окремих ланок відновлення та розвиток циклів перетворень (5.43), (5.44) призводить до того, що інтенсифікація однієї ланки сприяє розвитку іншої. Тому прискорення каталітичними добавками реакцій газового відновлення Cr_2O_3 має певною мірою форсувати газифікацію карбіду хрому діоксидом вуглецю та водяною парою. Безпосереднє вплив каталізатора на процес газифікації потребує спеціальних досліджень. Можна лише приблизно висловити такі міркування. Для карбіду хрому характерна змішана електронно-діркова провідність [18]. Частка дірочної зростає у послідовності Cr_3C_2 - Cr_7C_3 - Cr_{23}C_6 . Окислювальна газифікація карбідів хрому має супроводжуватися акцепторною хемосорбцією молекул CO_2 та H_2O . Розвитку її сприятиме збагачення поверхні кристалів карбіду електронами. У роботі [51] показано, що у температурних умовах проведених експериментів випробувані добавки дисоціюють з переходом лужних металів у газову фазу. Адсорбуючись на поверхні карбідів, атоми калію та натрію можуть віддавати свої валентні електрони твердому відновнику. Хемосорбція молекул CO_2 і H_2O посилюватиметься, прискорюючи ланки газифікації карбідів та відновлення Cr_2O_3 .

Враховуючи можливість реалізації наведеного механізму, слід зазначити, що каталітичний ефект добавок солей лужних металів проявлявся сильніше при використанні у шихти вільного вуглецю [38,51].

5.3 Експериментальні дослідження процесу твердофазного відновлення оксидів за участю карбідів хрому

Отримання багатокомпонентних губчастих лігатур має велике практичне значення для сталеплавильного виробництва та порошкової металургії.

Комплексне твердофазне відновлення багатоконпонентної шихти дозволяє отримувати лігатуру заданого складу та з низький вмістом вуглецю, що має велике практичне значення. Натомість отримання таких лігатур потребує глибокого фізико-хімічного аналізу, а також розробку технологічних аспектів. Температурні межі твердофазного відновлення, що виключають появу рідких фаз, значно ускладнюють саму організацію такого процесу. Так, наприклад, отримання лігатури, що містить сильні карбідоутворюючі елементи (хром, марганець та ін.), в якій також регламентовано вміст вуглецю, вимагає глибшого фізико-хімічного аналізу. В рамках одностадійного процесу відновлення практично неможливо отримати лігатуру з низьким вуглецем. Автори [38,52] провели детальний аналіз впливу різних умов на активність вуглецю у деяких системах. У літературі представлені також номограми щодо визначення рівноважного вмісту С в системах Fe-C-O, Fe-C-H, Cr-C-O та ін.

Нами запропоновано спосіб отримання хромовмісних лігатур з низьким вмістом вуглецю [53], заснований на використанні, отриманого за окремою технологією, карбіду хрому як відновник. Таким чином, має місце двостадійна технологічна схема, яка може бути реалізована в рамках існуючих технологій твердофазного відновлення оксидів. Отримання багатоконпонентної лігатури, що не містить сильні карбідоутворюючі елементи, може бути реалізовано шляхом комплексного відновлення.

5.3.1 Розрахунок рівноважного складу газової фази твердофазного відновлення оксидів (FeO, Mn₂O₃ и NiO) за участю карбідів хрому

Розрахунок термодинаміки твердофазного відновлення багатоконпонентної шихти дає можливість встановити:

- 1) Температурні межі відновлення окремих оксидів.
- 2) Рівноважний склад газової фази, що забезпечує відновлення оксидів.
- 3) Рівноважний, залишковий вміст вуглецю та кисню в кінцевому продукті.

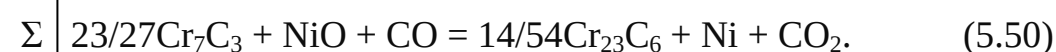
Процес твердофазного відновлення природних матеріалів чи суміші оксидів має термодинамічні особливості в порівнянні з відновленням окремих оксидів. В

ізотермічному режимі відновлення проходить послідовно від менш міцного оксиду до міцнішого. Однак чіткий поділ фаз відновлення залежить від низки фізико-хімічних факторів: температури, близькості оксидів по хімічній міцності, швидкості підйому T та ін. Крім того, можливе утворення складних проміжних сполук, відновлення яких змінює фізико-хімічну картину процесу.

Фізико-хімічні складності отримання хромовмісних губчастих лігатур пов'язані з одного боку з високою спорідненістю хрому до вуглецю, з іншого з регламентованим вмістом вуглецю в кінцевому продукті. Як показують термодинамічні розрахунки, при твердофазному відновленні хрому з оксидів потрібна участь вуглецю, що призводить до утворення карбідів. Нами було запропоновано спосіб отримання лігатур з низьким вмістом вуглецю шляхом відновлення оксидів за участю карбідів. Таким чином, отримання складної за складом лігатури, що містить хром, реалізується за допомогою комплексного відновлення шихти за участю попередньо отриманих карбідів хрому. У розділі 4 виконано термодинамічний аналіз відновлення оксиду хрому його вищим карбідом Cr_3C_2 , що свідчить про можливість використовувати карбідну фазу як відновник для оксидів металів, що володіють високою спорідненістю до вуглецю.

На першому етапі дослідження був обраний маломіцний оксид NiO , який відновлювали карбідами хрому Cr_7C_3 та Cr_{23}C_6 самотійно або в потоці водню (продуктів конверсії метану). Вуглецевотермічне відновлення оксиду нікелю тригональним карбідом Cr_7C_3 реалізується в залежності від співвідношення C/O в два етапи до $(\text{Ni}+\text{Cr}_{23}\text{C}_6)$ і далі відновлення оксиду нікелю, що залишився до $(\text{Ni}+\text{Cr})$. При зменшенні відношення C/O відновлення відбувається до $(\text{Ni}+\text{Cr}_{23}\text{C}_6)$.

Перший етап відновлення оксиду нікелю можна описати реакціями:



Рівноважний склад газової фази розраховувався за алгоритмом, що використовується раніше, і результати представлені на рисунку 5.12.

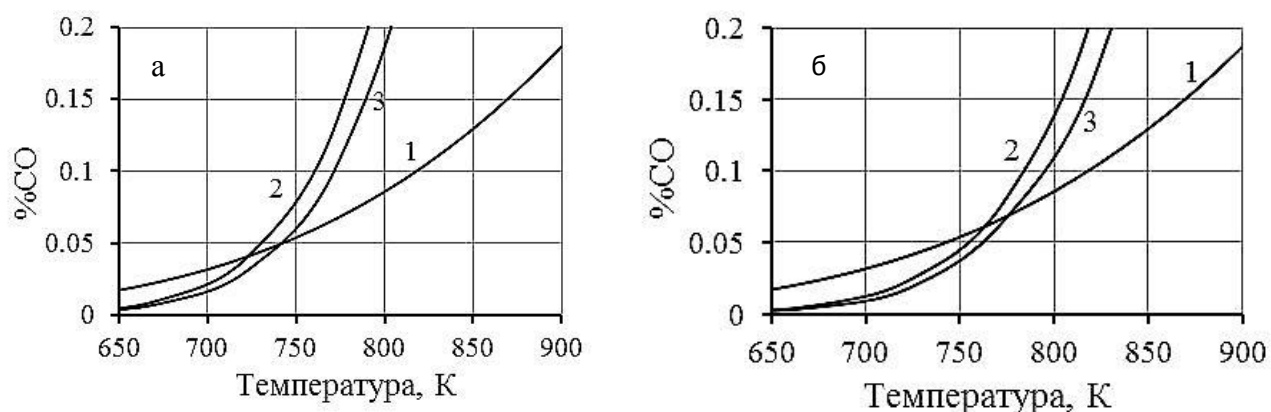
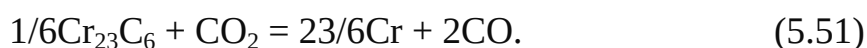


Рисунок 5.12. Рівноважний склад газової фази вуглецевотермічного відновлення NiO карбідами Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 при різних тисках реакційноздатних газів: а) $\alpha = 0,25$; б) $\alpha = 0,75$; 1- $\text{NiO} + \text{CO} \rightarrow$; 2- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow$; 3- $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow$.

Необхідно відзначити, що до $T_{\text{п}}$ склад газової фази розраховуємо за реакцією (5.50), а при $T > T_{\text{п}}$, коли карбід Cr_7C_3 термодинамічно нестабільний, в основі розрахунку покладено рівняння реакції (5.49)

$$K_{5.49} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{(\alpha - P_{\text{CO}})}{P_{\text{CO}}}; \text{ після перетворень отримуємо } P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{(1 + K_{5.49})}.$$

На другому етапі відновлення оксиду нікелю замість реакції (5.24) використовуємо рівняння реакції газифікації карбиду Cr_{23}C_6



Проте, слід враховувати деякі особливості процесу відновлення:

1. Атоми хрому, що утворюються при газифікації карбідів, можуть брати участь у відновленні оксиду нікелю за реакцією:



$$\text{для якої } \ln K_{5.52} = \frac{49993}{T} + 1,1972;$$

2. Можливе розчинення атомів хрому в нікелі, що знизить їх активність і зменшить ймовірність розвитку реакції (5.52);

3. З іншого боку, газифікація карбиду Cr_7C_3 до Cr_{23}C_6 може забезпечити відновлення NiO, але залишається значний відновний потенціал, який можна реалізувати ввівши спочатку в систему, поряд з NiO, термодинамічно більш міцний оксид, наприклад FeO;

4. Нарешті, імовірний варіант відновлення NiO в умовах ступінчастого підвищення температури:

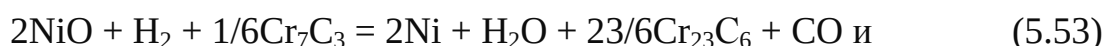
– на першому етапі $\text{NiO} + \text{Cr}_7\text{C}_3 = \text{Ni} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{O}_3$,

– другий етап за більш високої температури $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 = \text{Cr} + \text{CO}$.

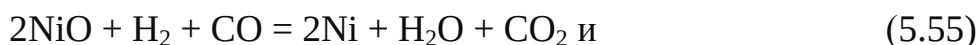
Труднощі у реалізації останньої схеми відновлення – високі температури процесу, що призведе до появи рідких фаз. Таким чином, отримати хромо-нікелеву лігатуру з низьким вмістом вуглецю можливо, наприклад, шляхом введення у вихідну шихту порошку нікелю (або іншого металу, здатного розчиняти хром).

Складніші фізико-хімічні перетворення мають місце при введенні в систему ($\text{NiO} + \text{Cr}_7\text{C}_3$ (Cr_{23}C_6)) водню. Комплексне відновлення оксиду нікелю за участю карбідів термодинамічно дозволено за температури парової газифікації Cr_7C_3 (або Cr_{23}C_6). Особливість цієї ланки, як зазначалось полягає у утворенні крім водню, суміші $\text{CO}-\text{CO}_2$. Співвідношення рівноважних тисків цих газових компонентів залежить від температури, загального тиску в системі, а також величин α і β , для яких $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 - \beta$.

Адекватно описати процес комплексного за участю карбіду відновлення оксиду нікелю на першому етапі дозволяє система рівнянь (5.7), (5.40) спільно з рівняннями реакцій:



При температурі, що перевищує $T_{\text{п.}}$, карбід Cr_7C_3 термодинамічно нестабільний і безпосередньо не бере участі у реакції відновлення оксиду нікелю. Реакції відновлення NiO набувають вигляду:



Рівноважний склад газової фази представлений рисунку 5.13.

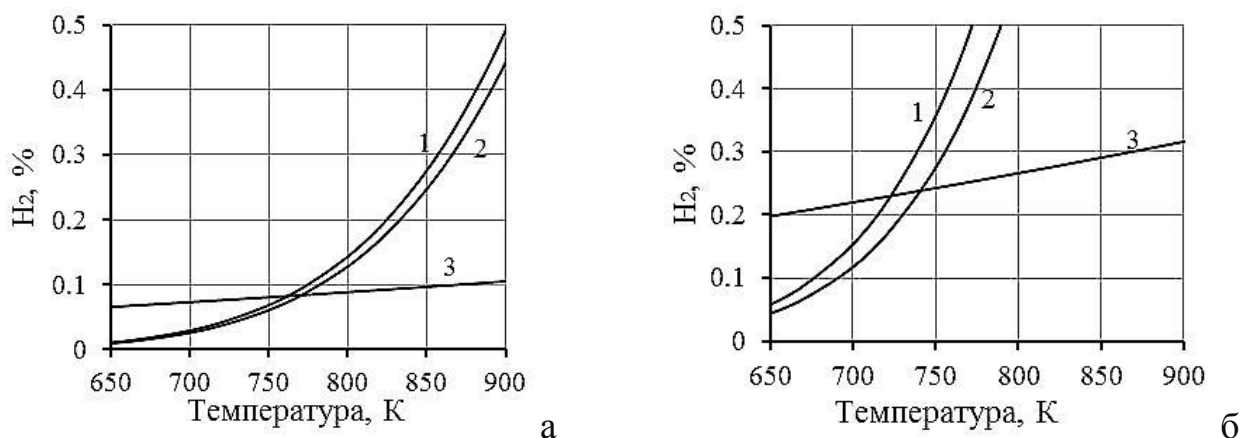


Рисунок 5.13. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення NiO карбідами хрому при: а) $\alpha = 0,25$, $\beta = 0,75$; б) $\alpha = 0,75$, $\beta = 0,25$

1- $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; 2- $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; 3- $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow$.

Як і при вуглецевотермічному відновленні, процес може реалізовуватися у два етапу: $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$; $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}$ та розрахунок виконується за аналогічним алгоритмом.

Для отримання багатокомпонентних хромовмісних губчастих лігатур з низьким вмістом вуглецю можливе відновлення декількох оксидів вуглецем карбіду хрому. Як компоненти шихти можна використовувати природні матеріали та техногенні відходи. При цьому необхідно оцінити термодинамічну можливість відновлення оксидів карбідами хрому в області температур, що виключають появу рідких фаз. Відновлення може супроводжуватися утворенням простих або складних карбідів на основі відновлених металів, однак це малоймовірно. Критеріями такої оцінки можуть бути температура початку відновлення, а також зміна вільної енергії Гіббса реакцій вуглекислотної та парової газифікації карбідів в умовах процесу. Однак такі оксиди, як MnO та VO у зазначеному температурному діапазоні, не можуть бути відновлені карбідами хрому. У такому разі вносити такі метали в шихту слід у вигляді їх карбідів, які при цьому ще виступають як відновники. Карбіди марганцю та ванадію – MnC_2 , VC (або інші) утворюються в процесі вуглецевотермічного відновлення рудних матеріалів, або присутні як компоненти у техногенних відходах. Результати розрахунку

рівноважного складу газової фази відновлення деяких оксидів представлені на рисунках 5.14, 5.15 та 5.16.

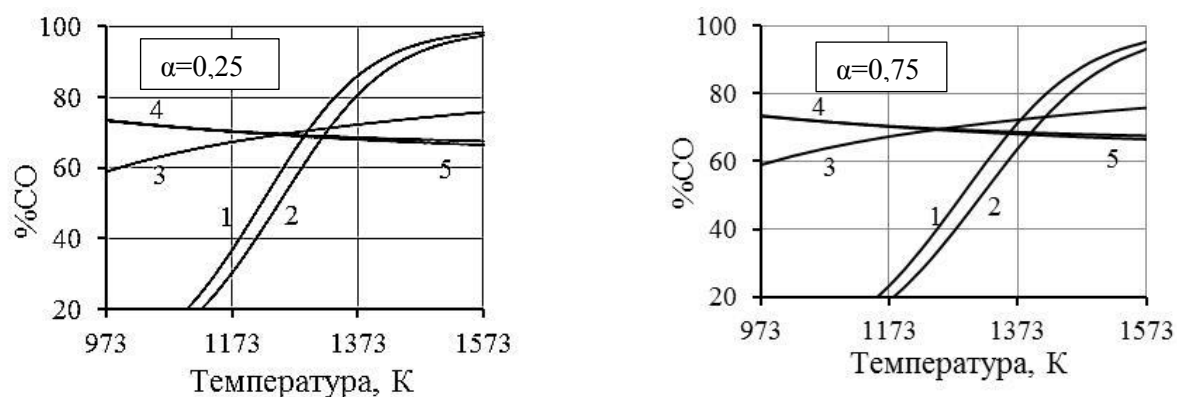


Рисунок 5.14. Рівноважний склад газової фази карбідотермічного відновлення оксидів: 1,2 газифікація Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 , відповідно, 3,4,5 – відновлення FeO , WO_2 і MoO_2

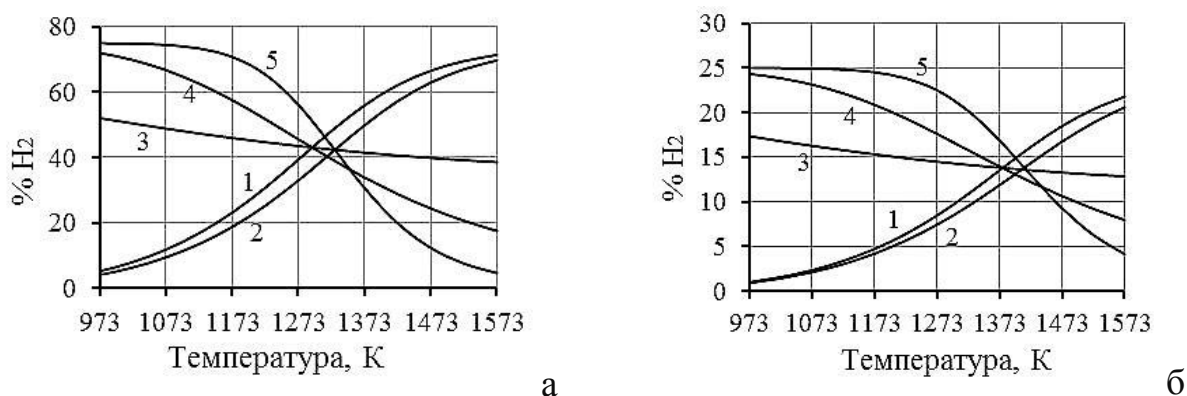
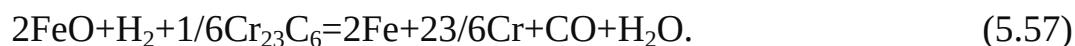
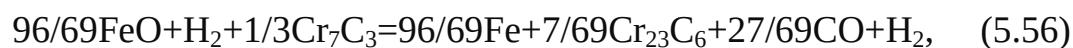


Рисунок 5.15. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення FeO за участю карбідів Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 при: а) $\alpha = 0,25$, $\beta = 0,75$; б) $\alpha = 0,75$, $\beta = 0,25$; 1,2 – газифікація карбідів; 3 – реакція $\text{FeO} + \text{H}_2 =$; 4,5 – реакції (5.56), (5.57)



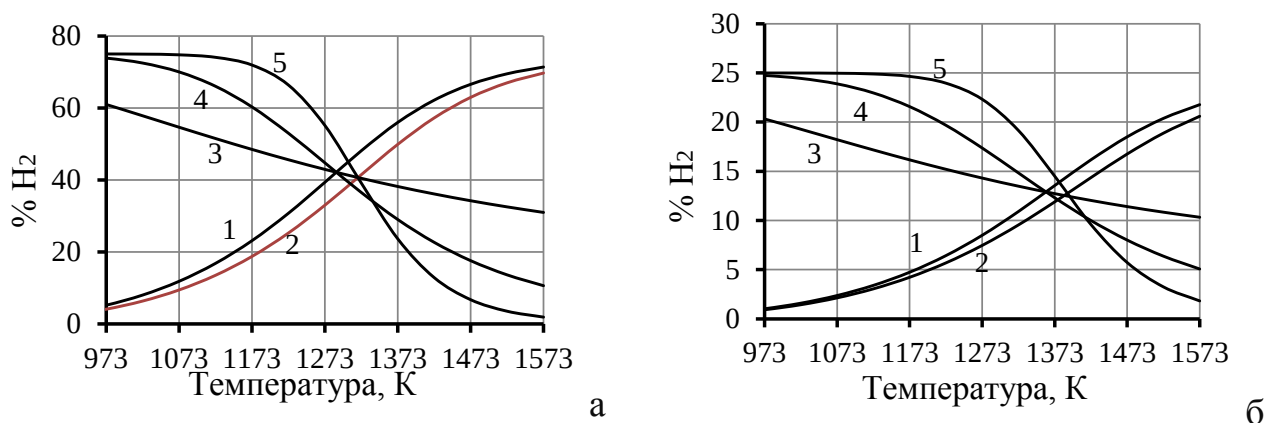


Рисунок 5.16. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення

MoO_2 за участю карбідів Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 при:

а) $\alpha = 0,25$, $\beta = 0,75$; б) $\alpha = 0,75$, $\beta = 0,25$;

1,2– газифікація карбідів; 3–реакція $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$;

4 – $96/138\text{MoO}_2 + \text{H}_2 + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 = 96/138\text{Mo} + 27/69\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 7/69\text{Cr}_{23}\text{C}_6$

5 – $\text{MoO}_2 + \text{H}_2 + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 = \text{Mo} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 23/6\text{Cr}$

Отримані результати свідчать про термодинамічні можливості проведення твердофазного відновлення комплексної шихти в області температур, що не призводять до появи рідких фаз.

5.3.2 Розрахунок рівноважного складу газової фази твердофазного відновлення феритів за участю карбідів хрому

Спільне відновлення хромового концентрату та різних оксидів може супроводжуватися появою феритів, що мають єдину хімічну формулу MeFe_2O_4 , наприклад, NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 та CoFe_2O_4 . Така система має три ступеня свободи та рівноважний склад газової фази є функцією T , P та співвідношення C/O . Проаналізувати поведінку феритів у заданих умовах можливо, використовуючи термодинамічні параметри $T_{\text{п}}$ (при $\Delta G^0 = 0$) та рівноважний склад газової фази в системі ферит-карбід. На рисунку 5.17 показано температурну залежність енергії Гіббса для реакцій вуглецевотермічного та комплексного відновлення феритів за участю карбідів хрому. У таблиці 5.5 наведено температури початку вуглецевотермічного відновлення деяких феритів за участю карбідів.

Таблиця 5.5. Температура початку карбідотермічного відновлення феритів

Карбід	T _{п.} (при $\Delta G^0 = 0$) для феритів		
	MnFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄
Cr ₇ C ₃	1544,31	1090,68	1381,2
Cr ₂₃ C ₆	1581,41	1111,18	1414,18

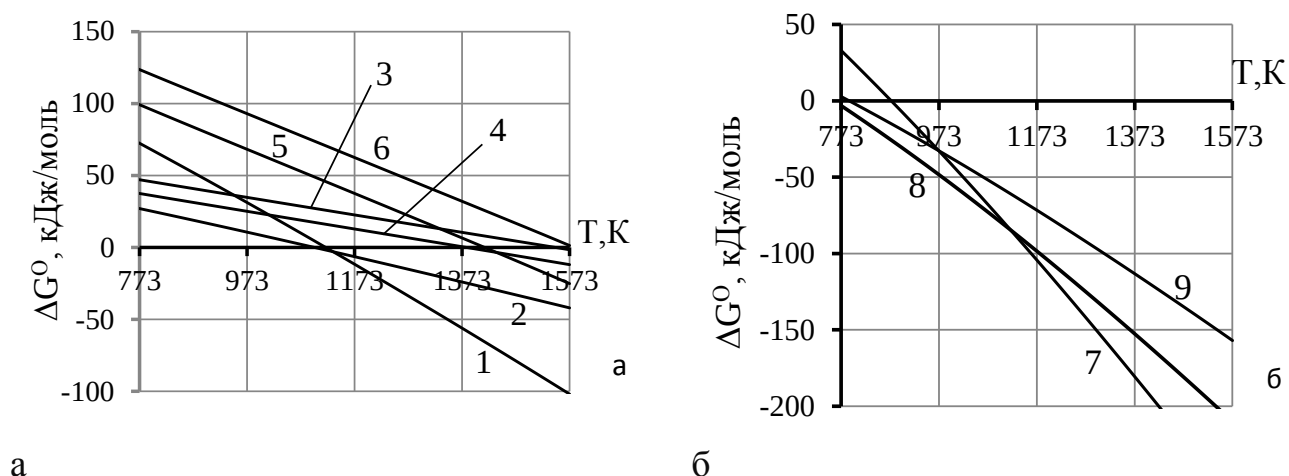


Рисунок 5.17. Температурна залежність ΔG^0 для реакцій карбідотермічного 1-6 (а) і комплексного 7-9 (б) відновлення феритів за участю карбідів хрому:

1,3,5,7,9 – Cr₇C₃; 2,4,7,8 – Cr₂₃C₆

1. $27/276\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 = 27/276\text{Ni} + 54/276\text{Fe} + 7/69\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 27/69\text{CO};$

2. $1/4\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 1/4\text{Ni} + 1/2\text{Fe} + 23/6\text{Cr} + \text{CO};$

3. $27/276\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 = 7/69\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 54/276\text{Fe} + 27/276\text{Mn} + 27/69\text{CO};$

4. $1/4\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 23/6\text{Cr} + 1/4\text{Mn} + 1/2\text{Fe} + \text{CO};$

5. $7/276\text{CoFe}_2\text{O}_4 + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 = 7/69\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 27/276\text{Co} + 54/276\text{Fe} + 27/69\text{CO};$

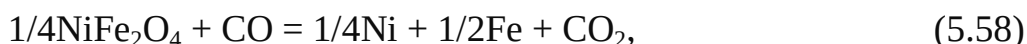
6. $1/4\text{CoFe}_2\text{O}_4 + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 23/6\text{Cr} + 1/4\text{Co} + 1/2\text{Fe} + \text{CO};$

7. $5/8\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 1/2\text{CO} + \text{H}_2 + 1/12\text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 5/8\text{Ni} + 10/8\text{Fe} + 23/12\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2;$

8. $3/4\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 3/4\text{Ni} + 6/4\text{Fe} + 23/6\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2;$

9. $123/276\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 = 123/276\text{Ni} + 246/276\text{Fe} + 7/69\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{H}_2\text{O} + 27/69\text{CO}_2$

Розрахунок рівноважного складу газової фази при $T > T_{п.}$, коли карбід термодинамічно нестійкий, виконується відповідно до реакції:



$$K_{5.58} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{(\alpha - P_{\text{CO}})}{P_{\text{CO}}}; \text{ після перетворення отримуємо } P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{(1 + K_{5.58})}.$$

Результати розрахунку, представлені на рисунку 5.18, свідчать про термодинамічні можливості відновлення фериту нікелю карбідами хрому в області заданих температур.

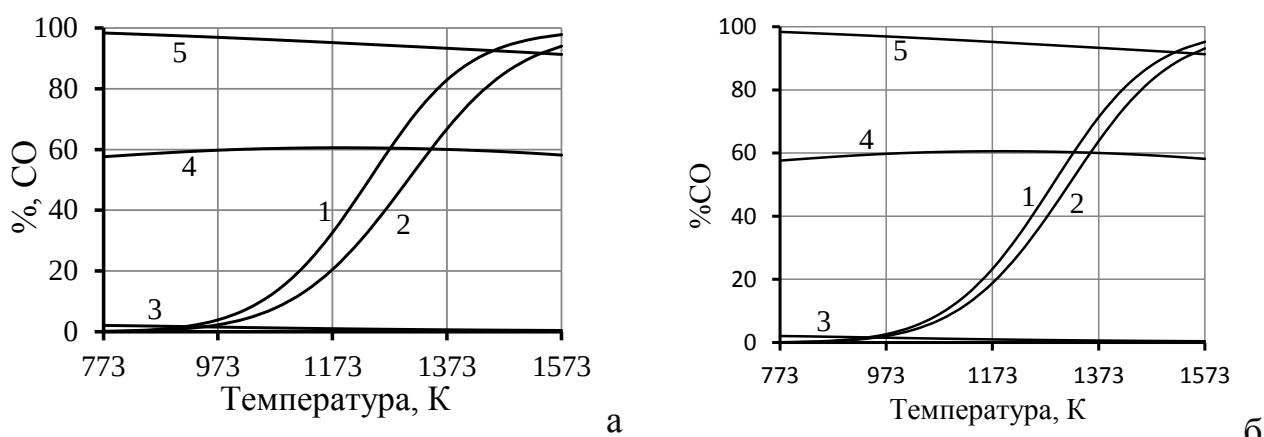
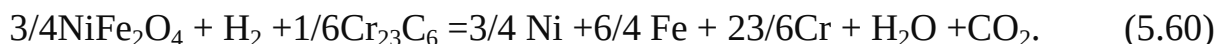
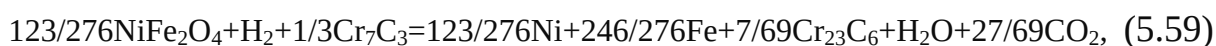


Рисунок 5.18. Карбідотермічне відновлення феритів:

1,2 – газифікація Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 при $\alpha = 0,25$ і $0,75$, відповідно а) і б);

3,4,5 – відновлення NiFe_2O_4 ; CoFe_2O_4 і MnFe_2O_4

Введення в систему водню дає системі додатковий ступінь свободи і рівновага задається чотирма параметрами T , P , C/O та C/H . За сталості співвідношень C/O та C/H у шихті, температура початку відновлення залежить від тиску реакційноздатних газів ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$). Введення водню знижує температуру початку відновлення, порівняно з вуглецевотермічним. Це знаходить підтвердження у порівнянні результатів розрахунку рівноважної газової фази, рисунки 5.18 і 5.19. Для маломіцного фериту NiFe_2O_4 комплексне відновлення за участю карбиду реалізується за реакціями:



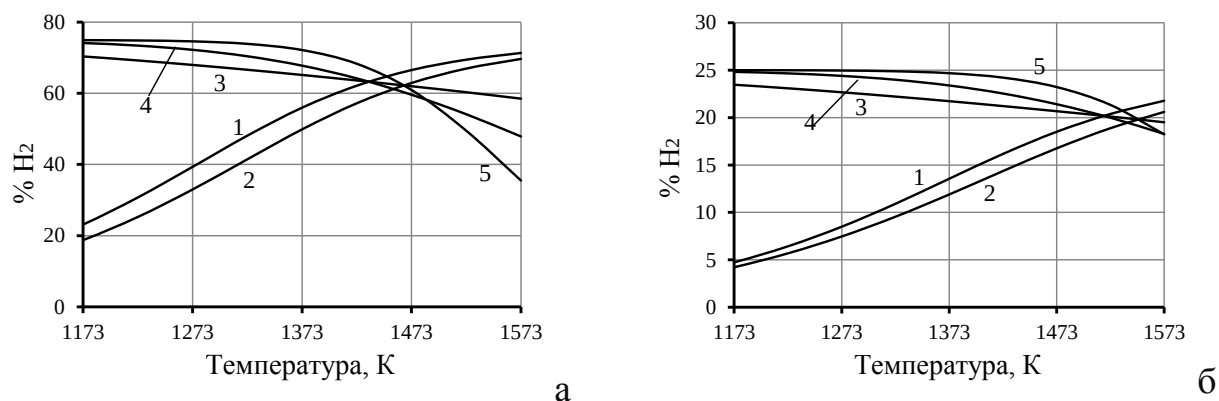


Рисунок 5.19. Комплексне відновлення $MnFe_2O_4$ при:

а) $\alpha = 0,25, \beta = 0,75$; б) $\alpha = 0,75, \beta = 0,25$;

1,2 – газифікація карбідів; 3 – $MnFe_2O_4 + CO + 3H_2 = 2Fe + Mn + CO_2 + 3H_2O$;

4 – $24/69MnFe_2O_4 + 1/3Cr_7C_3 + H_2 = 24/69Mn + 48/69Fe + 27/69CO + H_2O + 7/69Cr_{23}C_6$;

5 – $1/2MnFe_2O_4 + 1/6Cr_{23}C_6 + H_2 = 1/2Mn + Fe + CO + H_2O + 23/6Cr$

Для зазначених реакцій T_p становить 787,76 та 865,26 К, відповідно.

Результати розрахунку складу газової фази комплексного відновлення $NiFe_2O_4$, представлені на рисунку 5.20.

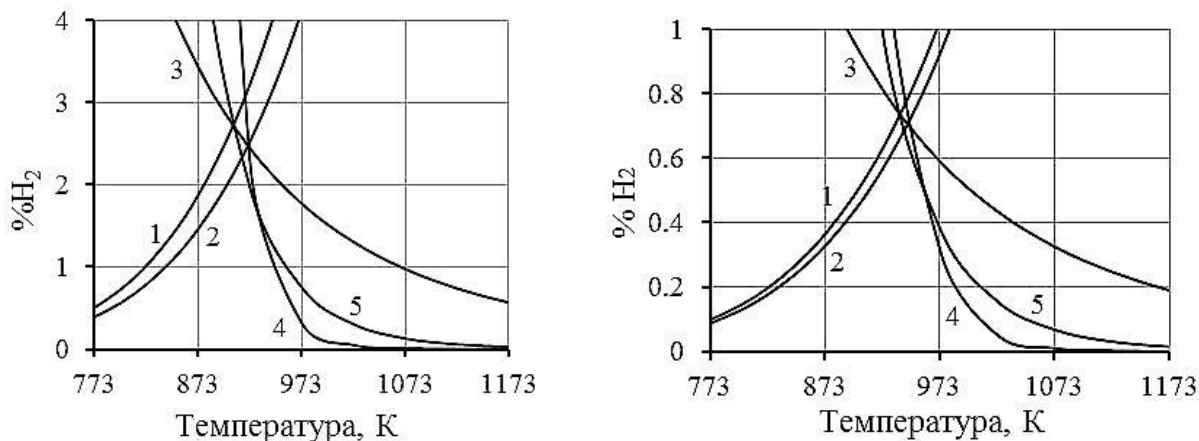


Рисунок 5.20. Комплексне відновлення $NiFe_2O_4$ при:

а) $\alpha = 0,25, \beta = 0,75$; б) $\alpha = 0,75, \beta = 0,25$;

1,2 – газифікація карбідів; 3 – $1/4NiFe_2O_4 + H_2 = 1/4Ni + 1/2Fe + H_2O$;

4 – $1/2NiFe_2O_4 + 1/6Cr_{23}C_6 + H_2 = 1/2Ni + Fe + CO + H_2O + 23/6Cr$;

5 – $24/69NiFe_2O_4 + 1/3Cr_7C_3 + H_2 = 24/69Ni + 48/69Fe + 27/69CO + H_2O + 7/69Cr_{23}C_6$

Таким чином, термодинамічно можливе відновлення феритів за участю карбідів хрому при температурах, що виключають появу рідких фаз. Слід мати на увазі, що не всі ферити можна відновити в зазначених умовах, наприклад, MnFe_2O_4 , як показано на рисунку 5.19, відновлюється при температурах можливого утворення рідких фаз.

5.3.3 Розрахунок рівноважного складу газової фази твердофазного відновлення оксидів кількома карбідами

Відновлення рудних матеріалів з участю вуглецю, як зазначалося вище, супроводжується утворенням складних карбідів типу M_7C_3 , де M – Cr , Fe , Ni та інших. Використання у подальшому процесі таких карбідів, безумовно, змінить термодинамічні характеристики процесу загалом. Однак, як уже зазначалося, включити такі карбіди в термодинамічні розрахунки неможливо, тому що немає для них термохімічних даних. Орієнтовно проаналізувати роль таких карбідів можна, змодельовавши їхній склад за рахунок простих карбідів, наприклад хрому та заліза. У системі Cr-Fe-C існують складні карбіди, що мають грати карбідів хрому, в яких хром частково заміщений залізом - $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Fe}_x)_7\text{C}_3$ та $(\text{Cr}_{1-y}, \text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$, де $x = 0 \div 0,5$ та $y = 0 \div 0,35$. Вищий карбід хрому Cr_3C_2 трохи розчиняє в собі залізо. У системі залізо-хром-вуглець існує і карбід заліза Fe_3C , який також незначно розчиняє хром $(\text{Fe}_{1-z}, \text{Cr}_z)_3\text{C}$, де $z = 0 \div 0,18$. За діаграмою Fe-Cr-C можна визначити температурні межі існування карбідів. Таким чином, визначившись із певним співвідношенням Cr_3C_2 та Fe_3C або Cr_7C_3 та Fe_3C , можна змодельувати складні карбіди. Безперечно, це досить грубе порівняння, але для загального бачення процесу воно може бути корисним.

На рисунку 5.21 представлені температурні залежності енергії Гіббса для деяких варіантів використання різних простих карбідів у процесі відновлення оксидів.

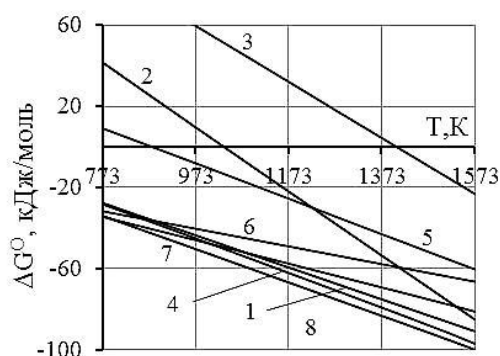
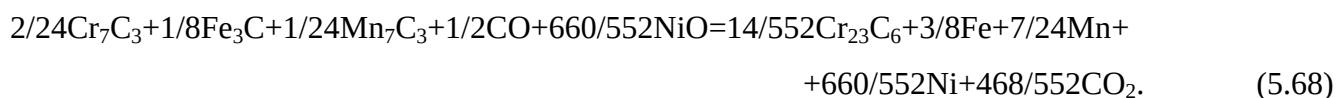
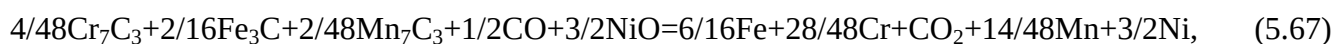
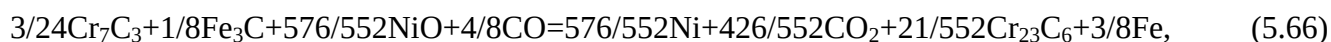
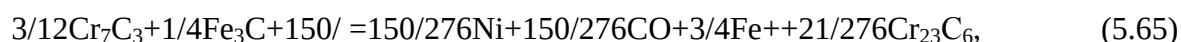
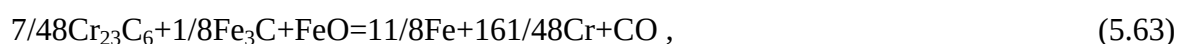
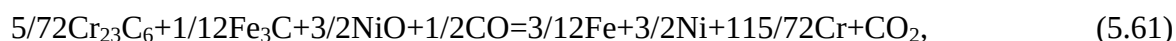


Рисунок 5.21. Температурна залежність енергії Гіббсу карбідотермічного відновлення NiO за реакціями:
1-8 – 5.61-5.68, відповідно

У таблиці 5.6 наведено значення температури початку відновлення оксидів карбідами за реакціями (5.61)-(5.68):



Таблиця 5.6. Значення T_n для вказаних реакцій

Реакція	6.61	6.62	6.63	6.64	6.65	6.66	6.67	6.68
$T_n, \text{ K}$	422,08	1034,81	1446,44	445,10	879,18	441,2	360,88	183,82

Отримані результати термодинамічного аналізу свідчать про можливість відновлення різних оксидів декількома карбідами самостійно та в потоці водню. Твердий відновник представляє механічну суміш різних карбідів і участь кожного з них реалізується при досягненні певної температури, деякі їх значення показані в таблиці 5.6. Слід мати на увазі, що відновлення в ізотермічному режимі при високих температурах може супроводжуватися утворенням проміжних сполук, таких як складні карбіди, оксикарбіди та ін, які будуть вносити певні зміни у процес відновлення.

5.4 Експериментальні дослідження кінетики відновлення хрому його вищим карбідом Cr_3C_2

Відновлення хрому вуглецем із оксидних фаз, що відбувається в умовах поступового прогріву шихти, супроводжується початковим утворенням карбіду Cr_3C_2 . При подальшому підйомі температури останній може включатися в відновлення Cr_2O_3 , перетворюючись на проміжний карбід Cr_7C_3 . Одночасно знижується вміст вуглецю у твердому продукті. Кінетичні закономірності цього процесу було вивчено експериментально. У літературі відомості про кінетику відновлення оксидів карбідами обмежені.

Карбід Cr_3C_2 отримували шляхом відновлення Cr_2O_3 спектрально чистим графітом при ~ 1553 К. В основній серії експериментів співвідношення кількості оксиду хрому і Cr_3C_2 забезпечувало можливість отримання в якості твердого продукту чистого карбіду Cr_7C_3 . Дослідження в неізотермічному режимі (нагрів зразка зі швидкістю ~ 20 град/хв) показали, що відновлення Cr_2O_3 починається близько до 1573 К. Швидкість процесу стає значною трохи вище зазначеної температури.

Результати ізотермічних експериментів представлені рисунку 5.22.

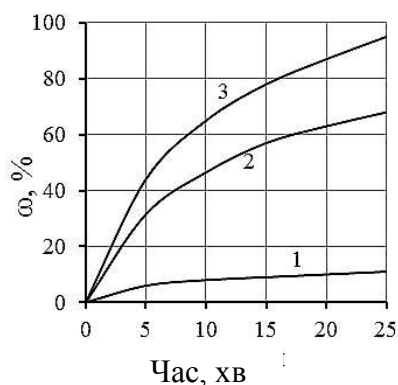


Рисунок 5.22. Вплив температури на кінетику відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 , при:

1 – 1573К; 2 – 1623К; 3 – 1673К

Вони свідчать про те, що процес розвивається значно повільніше, ніж у разі використання у шихті вільного вуглецю. Так, при 1673 К ступінь відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 за 25 хв становила 93,6%, тоді як у дослідях з графітом перетворення $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ завершується за ~ 15 хв.

Зменшення вдвічі частки Cr_3C_2 у шихті (відповідає $\omega=50$ %) ще більше уповільнило процес. При 1623 К ступінь відновлення, що досягається, практично

відповідала граничній величині, рисунок 5.23. Підйом температури до 1673 К забезпечував дещо більший рівень відновлення ~ до 70%.

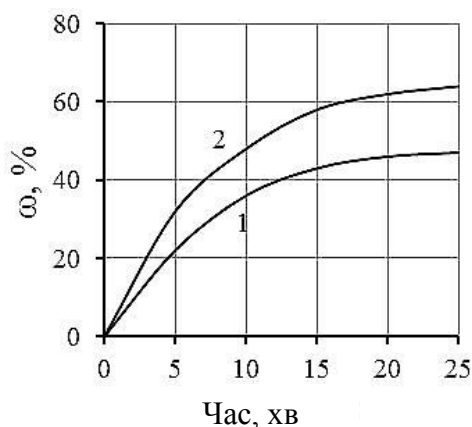


Рисунок 5.23. Кінетика відновлення Cr_2O_3 при обмеженій кількості Cr_3C_2 у шихті ($\omega \sim 50\%$):
1 – 1623K; 2 – 1673K

Присутність водню в реакційній зоні створює сприятливі передумови відновлення оксиду хрому його вищим карбідом. Тому було вивчено кінетичні закономірності комплексного відновлення Cr_2O_3 – карбідом Cr_3C_2 у потоці водню. Витрата H_2 становила $150 \text{ см}^3/\text{хв}$; вміст карбіду в шихті забезпечувало 50% рівень відновлення Cr_2O_3 у разі утворення Cr_7C_3 . Результати виконаних досліджень представлені на рисунку 5.24.

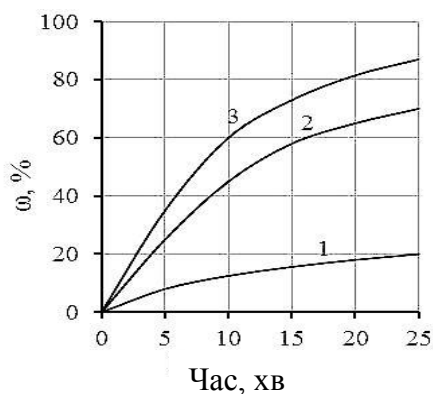


Рисунок 5.24. Вплив температури на кінетику комплексного відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 у потоці H_2 (кількість карбіду в шихті менше стехіометричної):
1 – 1573K; 2 – 1623K; 3 – 1673K

На відміну від дослідів у потоці аргону комплексне відновлення Cr_2O_3 протікало зі суттєвою швидкістю вже за 1573 К. Підйом температури сильно інтенсифікував процес, глибина розвитку якого значно перевищила 50 %.

5.4.1 Кінетика відновлення оксиду хрому його вищим карбідом в умовах хіміко-каталітичного впливу

З метою подальшого збільшення швидкості відновлення Cr_2O_3 були використані малі добавки у шихту солей лужних металів – калію та натрію у кількості 1% за масою. Каталізаторами служили K_2CO_3 , KCl , Na_2CO_3 та NaCl . Результати досліджень відновлення Cr_2O_3 у потоці аргону представлені на рисунку 5.25.

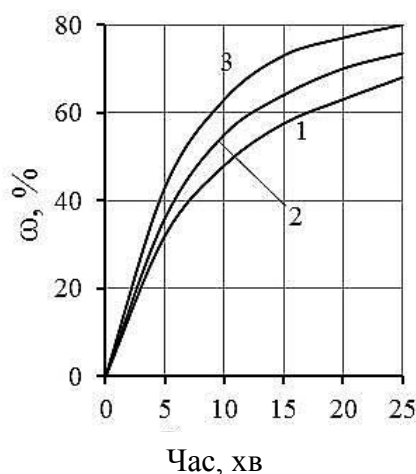


Рисунок 5.25. Кінетика відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 при 1623 K та у присутності 1% каталітичних добавок:

1 – без добавки; 2 – K_2CO_3 ; 3 – KCl

Експериментальні дані свідчать про найбільш суттєве прискорення процесу у присутності K_2CO_3 : ступінь відновлення оксиду хрому протягом 25 хв. зростала від 68 до 79,5%.

Введення в шихту карбонату натрію призводило до зростання ω до більш 77%. Дещо меншою виявилася ефективність KCl – призводило до зростання ступеня відновлення до 76,5 %. Хлорид натрію прискорював процес у мінімальному ступені: досягнута за 25 хв величина ω становила ~73 %.

Каталітична дія випробуваних добавок зберігалася і при 1673 K. Так, карбонат калію забезпечив повне відновлення Cr_2O_3 протягом 23 хв, тоді як у звичайних умовах за 25 хв забиралося 93,6% кисню.

Як було зазначено вище, перехід до комплексного відновлення значно інтенсифікує процес. Середня швидкість його при 1623 та 1673 K зростала в 1,35 та 1,22 рази, відповідно (рис. 5.23 та 5.24). Додаткове прискорення за рахунок каталітичних добавок було меншим. Як і раніше, ефективнішим виявився карбонат натрію, у його присутності ступень відновлення Cr_2O_3 при 1623 K за 25

хв збільшилася від 68,5 % до 77,2 % (рис. 5.25). Дещо слабше впливали Na_2CO_3 і KCl - за той же час видалялося 76 і ~ 75% кисню, пов'язаного з хромом. Ще менший ефект забезпечував хлорид натрію. Його введення в шихту дозволяло підняти рівень відновлення Cr_2O_3 до ~73,5 % (рис. 5.26).

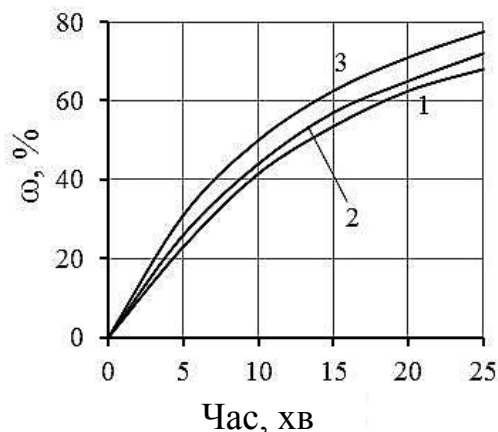


Рисунок 5.26. Кінетика комплексного відновлення Cr_2O_3 карбідом, при 1623K у присутності 1% каталітичної добавки:

1 – без добавки; 2 – Na_2CO_3 ; 3 – NaCl

Таким чином, кінетичні дослідження показали можливість успішного залучення вищого карбіду хрому у відновлення Cr_2O_3 в області помірних температур, що виключають розплавлення шихти. Розвитку процесу сприяла присутність водню в реакційній зоні, а також наявність малих кількостей каталітичних добавок.

ВИСНОВКИ

1. Вперше виконане комплексне фізико-хімічне дослідження спільного карбідотермічного відновлення хромітового та магнетитового концентратів, що дозволяє оптимізувати умови процесу твердофазного відновлення. Показано можливість введення до складу комплексної лігатури металів, що мають високу спорідненість до вуглецю, через карбідну фазу. Встановлено, що отримані карбіди надалі можуть використовуватись як відновники

2. Експериментальні дослідження карбідотермічного відновлення оксидів за різних умов, свідчать про можливість такого процесу в температурних межах, які виключають появу рідких фаз. Визначені умови хіміко-каталітичної інтенсифікації процесу твердофазного відновлення складної шихти. Науково обґрунтоване та експериментально підтверджено механізм утворення складних карбідів та залучення їх до твердофазного відновлення різних оксидів.

3. Встановлено, що утворення карбідів в процесі твердофазного відновлення хрому може відбуватися як через пряму взаємодію атомів хрому та вуглецю, так і через проміжні хімічні сполуки – оксікарбіди. При формуванні карбідної фази в умовах твердофазного відновлення визначальним фактором, крім термодинамічних умов, є процеси дифузії катіонів металів (наприклад, Fe і Cr), аніонів кисню та вакансій в обсязі кристалічних ґрат карбіду, що формується.

4. Вперше отримані температури початку газифікації карбідів та температури початку відновлення деяких оксидів карбідами хрому і заліза. Вперше теоретично обґрунтоване і експериментально підтверджено можливість комплексного твердофазного відновлення хрому а участю карбіду Cr_3C_2 . Визначено температура початку відновлення та склад газової фази.

5. Теоретично обґрунтоване уявлення щодо механізму відновлення хрому його вищим карбідом в умовах хіміко-каталітичного впливу на систему. Термодинамічне обґрунтоване можливість відновлення різних оксидів та феритів за участю карбіду хрому. Вперше експериментально досліджено кінетичні закономірності карбідотермічного відновлення хрому.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Editors Oyama S. T. Springer: Dordrecht, 2012. 536p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1565-7>
2. Нетребко В. В. Особенности процессов образования карбидов и распределения Cr, Mn и Ni в белых чугунах. *Литье и металлургия*. 2015. № 3. С. 40-46.
3. Holleck H. Binary and ternary carbides and nitrides of the transition metals and their phase relations. Kernforschungszentrum Karlsruhe G.m.b.H. (Germany, F.R.): Inst. fuer Material- und Festkoerperforschung, 1981. 353 p.
4. Mitsuyuki C. O., Peixoto F. E. A., Trani C. J. D. *J. Alloys Compound*. 2007. Vol. 439. № 1-2. P. 189.
5. Crawford M. 9 Material Discoveries that Could Transform Manufacturing. 2020. Режим доступу: [9 матеріальних відкриттів, які можуть змінити виробництво - ASME](#)
6. Ko S.-K, Won C.-W., Shon I.-J. Synthesis of Cr₃C₂ by SHS process. *Scripta Materialia*. 1997. Vol. 31. №6. P. 889-895.
7. Чалых Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Металлургия, 1972. 432 с.
8. Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G. et al. *Carbon*. 1999. № 37. P. 1239.
9. Rodrigues N.M. A Review of Catalytically Grown Carbon Nanofibers. *Mater. Res*. 1993. V. 8. №12. P. 3233-3250.
10. Effects of superfine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of TiB₂-TiC+Al₂O₃ composite ceramic cutting tool materials / B. Zou, W. Ji, C. Huang [et al.]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 585. P. 192-202.
11. Mahajan M., Rajpoot S., Randey O.P. In-situ synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanopowders by chemical-reduction route. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 50. P. 113-119.

12. Krutskii Yu. L., Gudyma T. S., Krutskaya T. M. Carbides of transition metals: Properties, application and production. Part 2. *Chromium and zirconium carbides. Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2023. Vol. 66. №4. P.445-458. DOI:[10.17073/0368-0797-2023-4-445-458](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-445-458).
13. Пинчук Н. А., Гадзыра Н.Ф. Особенности синтеза карбида хрома из оксида хрома и различных форм углерода. Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: 9-я междунар. конф., август 2016 г. К., 2016. С. 43-44.
14. Исследование формирования карбидных фаз в системе Me-Al-C (где Me = Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo) в условиях механоактивации / Людвинская Т.А., Уварова И.В., Тимофеева И.И. и др. Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: 9-я междунар. конф., К. 2006. С.45-46
15. Method for Producing Nanomaterials in the Plasma of a Low Pressure Pulsed Arc Discharge / Karpov I.V., Ushakov A.V., Fedorov L.Yu., Lepeshev A.A. *Technical Physics*. 2014. V. 84. №4. P. 559-563.
16. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*. 2000. V. 48. Is. 1. P. 1-29.
17. Production of chromium carbide from the reduction of chromiumoxide with methane-containing gas International Journal of Engineering and Techniques - Volume 4 Issue 2, Mar – Apr 2018 ISSN: 2395-1303 <http://www.ijetjournal.org> Page 232 .
18. Kosolapova T. Ya. Carbides. Springer: New York, 2012. 298 p. DOI <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8006-1>
19. Ivanov E., Golubkova G. Mechanical alloying of Cr-C mixtures and low temperature synthesis of chromium carbides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992. №190. P.25-26.
20. Huang H., McCormic P.G. Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. № 256. P.258-262.

21. Sharafi S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 30. №1. P. 57-63. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2011.07.004.
22. Synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by the carbonization of the precursors / Zhao Zh., Zheng H., Wang Ya., Mao Sh., Niu J., Chen Ya., Shang M. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. V. 29. Is.5. P.614-617.
23. Pripisnov O.N., Shelehov Y.V., Rupasov S.I. The features of mechanical activation in Cr-C mixture. Book of Abstracts of the 4th Int. Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (FBMT-2013), Novosibirsk, June 25-28, 2013. P.240.
24. B. Khoshandam, R. V. Kumar, and E. Jamshidi, "Producing chromium carbide using reduction of chromium oxide with methane," *AIChE Journal*, vol. 52, no. 3, pp. 1094-1102, 2006
25. LOUBIERE S. et al., Powders of chromium and chromium carbides of different morphology and narrow size distribution, *Materials Research Bulletin*, 1998, v. 33, No. 6, pp. 935-944
26. Samsonov G. V., Vinitskii I.M. Handbook of refractory compounds. IFI/Plenum, New York, 1980. 555 p.
27. 6 Th international conference "materials science of refractory compounds" The Conference is dedicated to the centenary of the birth of Grigori valentinovich samsonov May 22-24, 2018 Kyiv, Ukraine.
28. Ellis J., Haw M. *Mater. World*. 1997. Vol. 5. № 11. P. 650.
29. Pat. 5580833 (US). High Performance Ceramic Composites Containing Tungsten Carbide Reinforced Chromium Carbide Matrix / C. T. Eu, A. K. Li, C. P. Lai, J. R. Duann. 1994.
30. Ogden H. R. a. o. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*. 1963. Vol. 227. P.1458-1460.

31. Григорьева В.В. и др. Технология изготовления и области применения карбидохромовых сплавов. ЦИТЭИН. 1960. № М-60-207/3. 26 с.
32. News Digest. What's Ahead in Alloy Castings. Materials and Methods. 1953. Vol. 38. №1. P. 166-170.
33. Григорьева В.В., Клименко В.М. Сплавы на основе карбида хрома. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 56 с.
34. Bacchella G. L. a. o. *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.* 1966. Vol. 89. №2. P. 226-228.
35. Krutskii Yu. L., Krutskaya T. M., Gudyma T. S. Carbothermal and boron carbide reduction of oxides of some transition metals. VII International Russian - Kazakhstan Conference "Chemical Technologies of Functional Materials". 2021. Vol. 340. DOI <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001040>
36. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. К.: Наукова думка, 1981. 191 с.
37. Кораблев С.Ф., Лысенко А.В., Филиппченко С.И. Химические и кинетические особенности окисления порошкообразного карбида хрома. *Порошковая металлургия*. 1988. № 7. С. 88-92.
38. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. К: Техніка, 1992. 128 с.
39. Нетребко В. В. Влияние марганца на структуру высокохромистых чугунов. *Вісн. ДНУЗТ ім. акад. В. Лазаряна*. Дніпропетровськ. 2012. Вип. 42. С. 167-169.
40. Belikov S., Volchok I., Netrebko V. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2013. Vol. 58. Is. 3. P. 895-897.
41. Feature of formation, phase structure and a structure TiB₂-layers on carbonaceous steels S20 and U8A at processing by electron beams in vacuum / Khaltarov Z. M., Milonov A. S., Teresov A. D., Koval N. N., Semenov A. P., Smirnyagina N. N. 10th International conference on modification of materials with

particle beams and plasma flows. Proceedings. Tomsk: Publishing House of the IOASB RAS, 2010. P. 548-551.

42. Нетребко В.В. К вопросу образования карбидов Fe_3C и Fe_7C_3 в высокохромистых чугунах. *Вісник ДНУЗТ*. 2016. № 3(63). С. 138-145.

43. Turkdogan E. T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, 1980. 447 с.

44. Разработка технологических основ энергосберегающего процесса получения хромистых лигатур в твердом состоянии с использованием техногенных отходов промышленных предприятий Украины. Отчет по НИР. Днепропетровск, ГМетАУ, 1998. 32с.

45. Arh B., Vode F., Tehovnik F., Burja J. Reduction of chromium oxides with calcium carbide during the stainless steelmaking process. *Metalurgija*. 2015. Vol. 54. №2. С. 368-378.

46. Золотарева В.В., Симонов В.К., Власенко В.Н. Кинетика и механизм восстановления хрома из оксидных фаз в отсутствии расплавов. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1999. №4. С. 43-45.

47. Симонов В.К., Золотарева В.В., Гришин А.М. Механизм углетермического восстановления хрома из его оксида (III) в отсутствии расплавов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2000. №6. С. 31-34.

48. Vodop'yanov A. G., Kozhevnikov G. N., Baranov S. V. Interaction of refractory metal oxides with carbon. *Russian Chemical Reviews*. 1988. Vol. 57. №9. DOI 10.1070/RC1988v057n09ABEH003392

49. Исследование скоростных закономерностей газификации углеродистых материалов /В.К. Симонов, Л.Н. Руденко, А.М. Гришин и др. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1994. №11. С. 6-8.

50. Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Руденко Л.Н. Кинетика газового восстановления окислов железа и некоторые возможности интенсификации процесса. *Физическая химия окислов металлов*. М.: Наука, 1981. С. 42-47.

51. Исследовать особенности кинетики и разработать механизм металло- и углетермического восстановления элементов из шлаковых систем, которые

содержат хрома и кремния, при различных условиях организации процесса с целью получения металлопродукта заданного состава. Отчет по НИР. Днепропетровск, НМетАУ, 2000. 25с.

52. Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. Губчатые и плавленные лигатуры из рудного и техногенного сырья (термодинамика, фазовые и структурные превращения, технология получения и использования, повышение степени утилизации, экономика). Запорожье: Запорожский национальный университет, 2013. 306 с.

53. Гришин А.М., Иващенко В.П., Щеглова И.С., Дзюзюра Р.С. Термодинамические закономерности получения губчатых лигатур с низким содержанием углерода. *ЭлектроМеталлургия*. №9. 2018. С.16-23.

54. Grigorova D., Paunova R. Kinetics of reduction of waste fayalite by calcium carbide. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol.54. №6. P.1256-1262.

55. Grigorova D., Stoyanov D., Paunova R. Thermodynamic investigation of briquette obtained from waste fayalite with calcium carbide. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017. Vol. 52. №2. P.362-368.

РОЗДІЛ 6

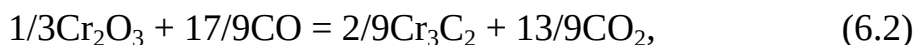
ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗОХРОМІСТИХ ЛІГАТУР З РЕГЛАМЕНТОВАНИМ ЗМІСТОМ ВУГЛЕЦЮ

6.1 Термодинамічні основи одержання губчастих лігатур із заданим вмістом вуглецю

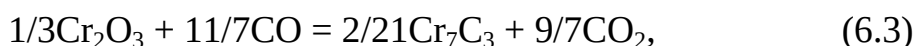
Утворення у системі Cr-C декількох карбідів зумовлює можливість відновлення Cr_2O_3 твердим вуглецем (та його монооксидом) за різними схемами. При цьому продукти відновлення можуть виявитися не тільки стабільними, але й метастабільними твердими фазами. Умови появи таких фаз можуть бути встановлені через термодинамічний аналіз системи Cr-O-C. Подібний аналіз було виконано авторами [1,2]. Однак багато варіантність реакцій, що відбуваються при відновленні Cr_2O_3 , викликає необхідність подальших досліджень у цьому напрямку. Дослідження проведені в діапазоні 1273-1773 K на основі сукупності реакцій газифікації твердого вуглецю його діоксидом та відновлення Cr_2O_3 монооксидом вуглецю:



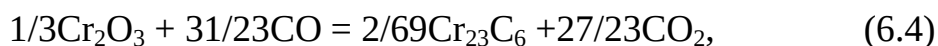
$$\ln K = -\frac{20035}{T} + 20,569; \quad (6.1a)$$



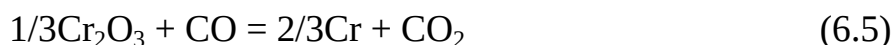
$$\ln K = -\frac{301,96}{T} - 9,005; \quad (6.2a)$$



$$\ln K = -\frac{3232,9}{T} - 5,786; \quad (6.3a)$$

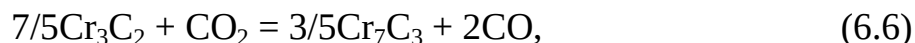


$$\ln K = -\frac{6152,5}{T} - 3,643; \quad (6.4a)$$



$$\ln K = -\frac{10716,3}{T} - 0,335. \quad (6.5a)$$

Враховувалася також можливість взаємодії CO_2 з карбідами хрому, зокрема:



$$\ln K = -\frac{22270}{T} + 20,283. \quad (6.6a)$$

Слід зазначити, що використаний підхід до термодинамічного дослідження системи Cr-O-C відображає провідний напрямок механізму твердофазного відновлення оксиду хрому вуглецем. Як показано в роботі [3], процес розвивається головним чином через парогазову фазу з визначальною роллю газової фази (CO-CO_2), що здійснюють зв'язок між твердими реагентами.

Результати термодинамічних розрахунків системи Cr-O-C, виконаних на базі HSC [4] для тиску вуглецевмісних газів $P=1$ (або 0,1 МПа), графічно відображені на рисунку 6.1.

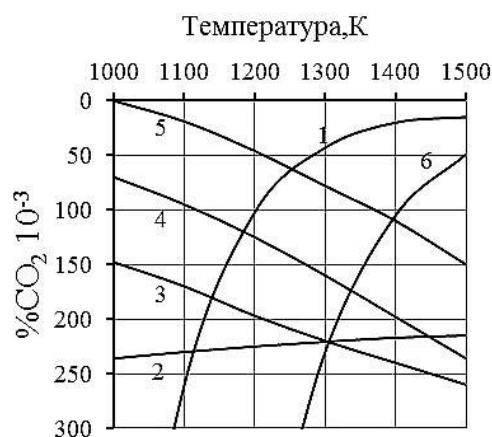
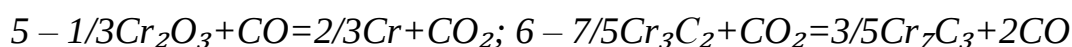
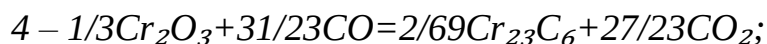
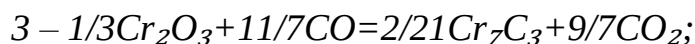
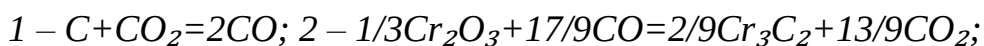
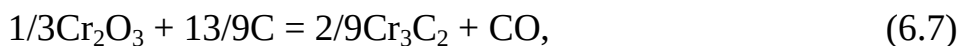


Рисунок 6.1. Діаграма рівноваг у системі Cr-O-C:

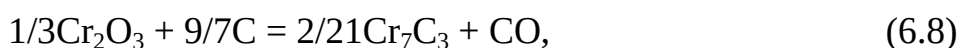


Відповідно до правила фаз Гіббса, розглянута трикомпонентна система при заданій величині P має чотири ступені свободи: $C = k + 2 - f = 5 - 1 = 4$. Безваріантна

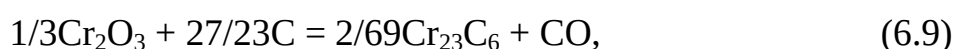
рівновага настає в присутності чотирьох фаз: вихідні реагенти (Cr_2O_3 і C), одного конденсованого продукту (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 або Cr) і газової фази, що утворюються. Оскільки відновлення Cr_2O_3 вуглецем характеризується дуже низькими рівноважними концентраціями CO_2 , сукупність взаємодій (6.1)-(6.5) можна описати балансними рівняннями:



$$\Delta G^0 = 237854 - 171,97 \cdot T; \quad (6.7a)$$



$$\Delta G^0 = 240802 - 171,59 \cdot T; \quad (6.8a)$$



$$\Delta G^0 = 246446 - 170,29 \cdot T; \quad (6.9a)$$



$$\Delta G^0 = 255412 - 168,0 \cdot T. \quad (6.10a)$$

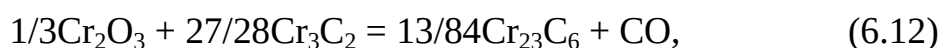
Найбільш низька температура безваріантної рівноваги відповідає реакції (6.7) (рис. 6.1) та відповідає температурі початку відновлення Cr_2O_3 $T_{\text{п.}} = 1383$ К. Згідно з іншими термохімічними відомостями ця та інші розрахункові температури дещо нижчі. Так [1,5] для переходу $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ $T_{\text{н.}} = 1374$ К. Для розвитку процесу необхідно підняти температуру вище вказаного рівня. В цьому випадку при фіксованих значеннях P і T число ступенів свободи в системі Cr-O-C знизиться до трьох і нова рівновага настане лише після зникнення однієї або обох вихідних речовин. Кожному із станів відповідають свої особливості.

За наявності у шихті надлишкового вуглецю буде витрачено весь Cr_2O_3 . Залишаться в системі стабільно співіснувати $\text{C}_{\text{тв}}$, карбід Cr_3C_2 і газова фаза, для якої співвідношення CO_2 і CO у всьому діапазоні температур, що розглядаються, повинно відповідати рівновазі реакції (6.1) (лінія 1 на рис 6.1). У разі строго стехіометричного співвідношення вихідних речовин по відношенню до реакції (6.7) у процесі відновлення витрачається і Cr_2O_3 , і $\text{C}_{\text{тв}}$. Система, яка представлена твердими продуктами відновлення Cr_2O_3 і газами, при фіксованому тиску останніх має два ступені свободи. Це дозволяє варіювати температуру та співвідношення CO_2/CO у межах області, обмеженої лініями 1,2,6 на рисунку 6.1

без порушення стабільності вищого карбїду хрому. Таким чином, аналіз системи Cr-O-C свідчить про те, що у зазначеній області температур стійкий карбїд Cr_3C_2 . Про перевагу його утворення при відновленні Cr_2O_3 в умовах достатньої кількості вільного вуглецю в шихтовій суміші свідчить також зіставлення ΔG^0 для реакцій (6.7)-(6.10) у розрахунку на 1 г-атом відбирається кисню (або $2/3$ г-атома відновленого хрому). Термодинамічна картина зазнає істотних коректив у разі дефіциту вуглецю в шихті. При фіксованих значеннях P і T рівновага системи встановлюється лише після зникнення $\text{C}_{\text{тв.}}$. Але вищий карбїд хрому Cr_3C_2 , як видно з рисунку 6.1, стабільно співіснує з надлишковим Cr_2O_3 і газами до ~ 1570 К (за даними [1,5] до 1543 К або 1283 $^{\circ}\text{C}$). Вище цієї температури термодинамічні переваги у присутності Cr_2O_3 переходять до проміжного карбїду Cr_7C_3 . Область його стійкості рисунку 6.1 обмежена лініями 3 і 6. Він може рівноважно співіснувати лише з надлишковим оксидом хрому чи карбїдів Cr_3C_2 . Істотно, що останній набуває відновлювальної здатності по відношенню до Cr_2O_3 вище 1570 К з утворенням Cr_7C_3 , а вище 1741 К – з утворенням Cr_{23}C_6 :

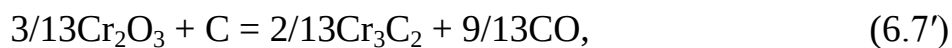


$$\Delta G^0 = 264661,6 - 168,54 \cdot T; \quad (6.11a)$$

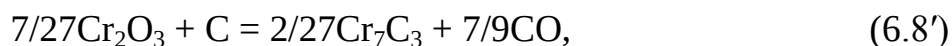


$$\Delta G^0 = 283757 - 163,008 \cdot T. \quad (6.12a)$$

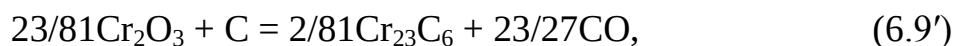
По реакції 6.12 поява метастабільного Cr_{23}C_6 принципово можлива вже за температури ~ 1603 К, але лише за умов досить високих концентрацій CO, що поставляється реакцією (6.6). Зазначені закономірності підтверджуються температурними залежностями вільної енергії Гіббса для реакцій (6.7)-(6.9), але при обмеженій кількості вуглецю в шихті. У цьому випадку $\text{C}_{\text{тв.}}$ розподіляється між процесами відновлення та карбїдоутворення в енергетично найбільш вигідному співвідношенні (ΔG^0 , Дж/г-ат.С). Це співвідношення визначається термодинамічною перевагою витрачання вуглецю на утворення різних карбїдів хрому в порівнянні з витрачанням його на відновлення Cr_2O_3 : $\Delta G_{\text{КАРБ.}}^0 < \Delta G_{\text{ВОСТ.}}^0$. При дефіциті вуглецю в системі залишається невідновлений Cr_2O_3 , а зазначені вище реакції набувають вигляду:



$$\Delta G^0 = 283757 - 163,008 \cdot T; \quad (6.76)$$

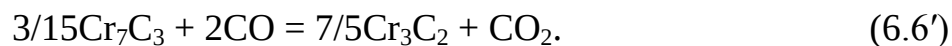


$$\Delta G^0 = 283757 - 163,008 \cdot T; \quad (6.86)$$



$$\Delta G^0 = 283757 - 163,008 \cdot T. \quad (6.96)$$

Існування певних меж термодинамічної стійкості окремих твердих продуктів вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому (Cr_3C_2 і Cr_7C_3) в області температур, що розглядаються не виключає, однак, принципової можливості утворення по ходу процесу інших продуктів, але в нестабільному стані. Причиною цього повинні бути успішний розвиток реакції (7.1) (тобто досить високі концентрації CO в обсязі шихти – рисунок 6.1) та уповільнений розвиток (гальмування) реакцій карбідоутворення. Нижче 1570 К найбільш ймовірно поява, поряд з Cr_3C_2 , проміжного карбіду Cr_7C_3 за умови уповільненого перебігу реакції



Вище 1570 К поряд з термодинамічно стійким Cr_7C_3 можливе утворення насамперед нестабільного вищого карбіду Cr_3C_2 , умовою накопичення якого є загальмованість реакції (6.6). Підйом температури викликає термодинамічні зрушення, що ускладнюють утворення Cr_3C_2 . При цьому, природно, зберігається необхідність уповільненого розвитку супутніх реакцій, згаданих раніше.

Як зазначалося, за умов підвищених температур стає можливим участь Cr_3C_2 у відновленні оксиду хрому. Реалізація цієї можливості найбільш ймовірна у разі витрачання вільного вуглецю шихти та сприяє знеуглецюванню продукту відновлення. Термодинамічні передумови розвитку процесу таким шляхом і відновлення Cr_2O_3 з допомогою вільного вуглецю істотно коригується у присутності металевого заліза.

Аналіз системи Cr-Fe-O-C був виконаний авторами [6] для випадку утворення металевих розчинів, що містять 7 та 25 % хрому. Утворення змішаних карбідів $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{C}_y$ при цьому не враховувалося. Встановлені термодинамічні

зрушення показали значне збільшення можливостей вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 під час введення у систему заліза. Подібний результат отримано нами стосовно процесів за участю $\text{C}_{\text{ТВ}}$ і Cr_3C_2 в широкому діапазоні співвідношень Cr/Fe у продукті відновлення, що утворюється [7].

Детальний термодинамічний аналіз системи Cr-Fe-O-C (не пов'язаний із процесом відновлення) здійснено авторами [8,9] з урахуванням присутності як металевих розчинів, так і карбідних фаз різного складу [10]. Загалом його результати свідчать про те, що у присутності заліза карбід Cr_3C_2 нестійкий. З металевою фазою стабільно співіснують змішані карбіди $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ та $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$. Перший утворюється при малих змістах хрому у системі; останній – за підвищених концентрацій його. Найбільш широка сфера існування карбіду $(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$. Характер фазових перетворень, що відбуваються у процесі теплової обробки суміші Cr_3C_2 із залізом, експериментально вивчений у роботах [11,12].

6.2 Термодинамічний основи процесів зневуглицювання продуктів вуглецевотермічного та комплексного відновлення хрому

Розглянуті у розділі 3 експериментальні дані свідчать, що характер впливу добавок $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на кінетику відновлення Cr_2O_3 вільним вуглецем і карбідом Cr_3C_2 прямо протилежний. Значне прискорення процесу в останньому випадку вказує на додаткові можливості твердого продукту як за рахунок розведення його залізом, так і шляхом посиленого залучення карбідної фази у відновлення оксиду хрому. Проведено дослідження кінетики відновлення Cr_2O_3 попередньо отриманим карбідом Cr_3C_2 самостійно та у присутності добавки порошку заліза. Вміст карбіду в шихті протягом реакції (6.11) забезпечувало досягнення $\omega = 50\%$.

Як зазначалося, у присутності добавок заліза при 1473 К відновлення не отримує розвитку. Підйом температури до 1573 К забезпечує перебіг процесу зі значною швидкістю та за 30 хв експерименту ступінь відновлення зразка наближався до граничного ($\omega \approx 46\%$). Перехід до 1673 К сильно інтенсифікував процес, глибина розвитку якого (близько 70 %) значно перевищувала раніше

зазначену граничну величину ($\omega = 50 \%$). Це свідчить про появу нестабільного карбіду Cr_{23}C_6 , що стає термодинамічно можливим завдяки прискореному перебігу реакції (7.6) та зростання концентрації CO в об'ємі шихти внаслідок підвищення температури до 1673 К (рис.6.1). Слід, однак, помітити, що автори [2,3], вивчаючи фазовий склад продуктів взаємодії оксиду хрому з карбідом Cr_3C_2 , виявили Cr_{23}C_6 вище за вказану температуру, що потребує свого уточнення.

Введення металевго заліза в шихту істотно змінювало кінетичну картину процесу. Привертає увагу той факт, що присутність $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ забезпечує відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 вже при температурі 1473 К. Підйом до 1573 К, природно, форсував процес, а введення заліза збільшував швидкість $\sim 1,3$ рази. Досягнута за 0,5 години ступінь відновлення зразка становила 70%. Подібні зрушення у присутності заліза мали місце і за 1673 К, а ступінь відновлення протягом 20 хв досягала 80 %. Такий глибокий розвиток процесу при 1573 і 1673 К свідчать про появу твердого продукту на базі нижчого карбіду хрому Cr_{23}C_6 . Цей висновок знаходить підтвердження у результатах досліджень [11,12], які дозволяють деталізувати сутність змін, що відбуваються.

Автори [11,12] із застосуванням різноманітних методів фізико-хімічного аналізу досліджували фазові перетворення, що відбуваються при тепловій обробці пресованої суміші Cr_3C_2 та заліза у вакуумі. Було встановлено, що взаємодія твердих реагентів починається з односторонньої дифузії атомів хрому і переважно вуглецю в металеве залізо. Карбід збіднюється вуглецем, а структура його розпушується. Відбувається перерозподіл атомів С у карбіді, орторомбічна структура Cr_3C_2 перебудовується на гексагональну Cr_7C_3 . Гексагональний карбід хрому, що утворився, здатний розчинити в собі до 60 % заліза, перетворюючись, таким чином, на спільний хромо-залізистий карбід $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$. У свою чергу, міграція С і Cr із кристалічної решітки вихідного Cr_3C_2 та розчинення (заміщення) їх у металевому залозі, може призводити до утворення складних карбідів на основі $\text{Fe}_{\text{мет.}}$. На думку авторів [11,12], при подальшому розвитку процесу можливе утворення спільних карбідів типу $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$. Присутність даного карбіду була встановлена при 1373 К. З урахуванням викладеного, ймовірнісний

механізм впливу $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ на кінетику вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 є наступним. Як відомо, вищий карбід хрому дуже обмежено замінює атоми хрому атомами заліза. Дифузійний перехід атомів С в металеве заліза утруднений, тому що останнє вже сильно науглецеване внаслідок течії реакцій:



$$\ln K = -\frac{18798,6}{T} + 19,3457. \quad (6.14a)$$

Міграція атомів Cr з карбіду в $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ без супроводу (або випереджальної дифузії) вуглецю розвиватися не може. Тому у присутності вільного вуглецю, що обмежує перебіг реакції (6.6), особливо в області не дуже високих температур, утворення твердих розчинів Fe-Cr-C та спільних карбідів $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ сильно утруднено. Вплив добавок заліза в шихту обмежується в основному тими напрямками, які були розглянуті вище.

Витрата $\text{C}_{\text{тв.}}$ та вступ Cr_3C_2 у процес відновлення Cr_2O_3 кардинально змінює ситуацію. Завдяки розвитку реакції (6.6), на поверхні карбіду виникає дефіцит вуглецю і відбувається фазове перетворення $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$. У відсутності вільного вуглецю перебіг реакцій (6.13) та (6.14) утруднюється і навіть не виключена можливість перебігу їх у зворотному напрямку. Таким чином, відкриваються шляхи для зустрічної дифузії атомів Cr та Fe з утворенням залізо-хромистого карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ та розчинів Fe-Cr-C. Менш ймовірно за умов перебігу реакції (6.6) поява карбіду $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$. На користь такого твердження свідчить значно більша міцність Cr_3C_2 проти Fe_3C – зменшення вільної енергії при утворенні останнього багаторазово поступається аналогічній величині для вищого карбіду хрому. Поява в кристалічній решітці Fe_3C до 20 % Cr [13] не може, мабуть, змінити зазначене співвідношення ΔG^0 на протилежне. У ході подальшого розвитку процесу відбувається поява змішаного карбіду $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ [11,12].

Утворення розчинів Fe-Cr-C і змішаних карбідів викликає суттєві термодинамічні зрушення в системі, що розглядається. Зокрема, зниження активності хрому, зумовлене розчиненням його у залозі, і зростання рівноважних

концентрацій CO_2 створюють сприятливі передумови у розвиток реакції (6.5) [6-8]. Однак не ця ланка визначає швидкість процесу, що спостерігається. Виконані у цій роботі дослідження дозволяють стверджувати, що визначальна роль належить переважно реакції (6.1). Про це свідчить зростання швидкості відновлення Cr_2O_3 при подрібненні вуглецю, збільшенні його вмісту в шихті та у разі заміни графіту високореакційним деревним вугіллям або піролігніном.

Вступ Cr_3C_2 у відновлення Cr_2O_3 змінює характер взаємодії з допомогою утворення змішаного карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$. Останній можна розглядати як практично ідеальний розчин хрому і заліза у підрешітці заміщення спільного карбіду [14,15]. Утворення такого розчину сприяє розвитку реакцій (6.3) і (6.6) внаслідок зменшення активності карбідної фази. Тому прискорюється реакція (6.11), що описує відновлення Cr_2O_3 загалом, але із заміною, природно, Cr_7C_3 на $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$.

Особливості впливу $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ на кінетику відновлення Cr_2O_3 вуглецем та зміни механізму цього впливу наочно проілюстровані у розділі 3. В умовах великого дефіциту $\text{C}_{\text{тв.}}$ чітко проявляється перехід від ефекту гальмування до інтенсифікації процесу. Більш того, як зазначалося раніше, глибина розвитку процесу перевищує рівень, відповідний переходу $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ і свідчить про появу залізо-хромистої карбідної фази на основі Cr_{23}C_6 . Дифузійне перенесення атомів металу не носить, звичайно, односторонній характер. Тому за рахунок дифузії хрому в металеве залізо утворюється розчин Fe-Cr-C . У разі відновлення Cr_2O_3 попередньо отриманим карбідом Cr_3C_2 розвиваються подібні процеси.

Результати виконаних досліджень свідчать про принципову можливість досить швидко здійснювати повне відновлення Cr_2O_3 у присутності заліза, наприклад, при 1673 К. Отриманий у цих умовах металізований продукт значною мірою піддається знеуглецюванню. Розрахунки показують, що при співвідношенні Cr_2O_3 і $\text{C}_{\text{тв.}}$ у шихті, що відповідає реакції (6.8), та атомному відношенні $\text{Cr/Fe} \approx 1$ вміст вуглецю в кінцевому продукті становить $\sim 4,5\%$. Шихтова суміш, що відповідає реакції (6.9), дозволяє знизити концентрацію вуглецю до $\sim 2,8\%$.

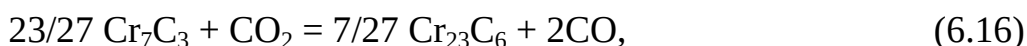
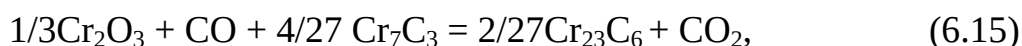
Заміна $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ оксидами заліза не знижує швидкісні характеристики процесу. Про це свідчать результати спільного відновлення заліза та хрому із суміші магнетитового та хромистого концентратів при 1673 К. Слід зазначити, однак, що заміна Cr_2O_3 на природний матеріал, за результатами досліджень, супроводжується суттєвим зниженням швидкості відновлення.

Спираючись на проаналізовані фізико-хімічні основи одержання продукту з низьким вмістом $\text{C}_{\text{ТВ.}}$, а також інші дані [15], можна запропонувати три можливі варіанти зниження вуглецю:

- окисне зневуглецювання отриманої губчастої лігатури;
- використання попередньо отриманого карбіду (наприклад, Cr_3C_2) для відновлення оксидів, наприклад, Cr_2O_3 ;
- оптимізація процесу відновлення за складом шихти та умовами його реалізації.

6.2.1 Окисне зневуглецювання губчастої лігатури за участю газової фази

У температурному діапазоні, що виключає розплавлення шихти, вуглецевотермічне та комплексне відновлення оксиду хрому (III) успішно розвивається на етапах $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ та $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ [16-18]. Подальший розвиток процесу вимагає підвищення температури до 1828К і вище. Про це свідчать розрахунки, виконані на базі сукупності реакцій (7.5) та:



Розрахункові рівняння були отримані шляхом перетворення виразів констант рівноваги наведених реакцій у відповідність з алгоритмом, реалізованим раніше та висвітленим у роботі [19]. Для першого етапу процесу ($\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$) отримано рівняння:

$$\alpha = K_{6.15} \cdot K_{6.16} \cdot (1 + K_{6.1}). \quad (6.18)$$

На другому етапі ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}$) справедливе рівняння:

$$\alpha = K_{6.5} \cdot K_{6.17} \cdot (1 + K_{6.3}), \quad (6.19)$$

де $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$ у відносних одиницях; $K_{6.15}$ і $K_{6.16}$ – константи рівноваги реакцій відновлення $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ та $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ відповідно; $K_{6.5}$ та $K_{6.17}$ константи рівноваги реакцій газифікації карбідів. Результати розрахунку таблиці 6.1.

Таблиця 6.1. Термодинамічно дозволені температури початку відновлення Cr_2O_3 до Cr_{23}C_6 та металевого хрому

α	β	Температура етапів процесу, К	
		$\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}$
0,75	0,25	1934,38	1975,36
0,5	0,5	1894,01	1933,91
0,25	0,75	1828,65	1866,87

У зв'язку з неприйнятно високим рівнем $T_{\text{п}}$ було запропоновано спосіб окисної обробки отриманої лігатури. Термодинамічний аналіз можливостей окисного зневуглицювання карбідної фази на етапі $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ виконаний на основі аналізу реакції (6.16) та реакції:



Сукупність їх забезпечує перетворення $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$. Для розрахунку рівноважних величин $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{H_2} слід попередньо визначити рівноважний тиск вуглецевмісних газів при заданому рівні α :

$$K_{6.16} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{X^2}{\alpha - X}, \quad \text{откуда} \quad X^2 + K_{6.16} \cdot X - K_{6.16} \cdot \alpha = 0.$$

Використовуючи знайдені величини $P_{\text{CO}} = X$ і $P_{\text{CO}_2} = \alpha - X$ перетворимо константу рівноваги ланки (6.20):

$$K_{6.20} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}; \quad \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{6.20} \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = A.$$

Позначивши $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ через β та враховуючи, що $\beta = 1 - \alpha$, зробимо такі

перетворення: $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\beta - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = A$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\beta}{(1 + A)}.$

Шляхи розв'язання отриманих рівнянь наведено у роботі [17].

Рівноважний склад газової фази ілюструється на рисунку 6.2.

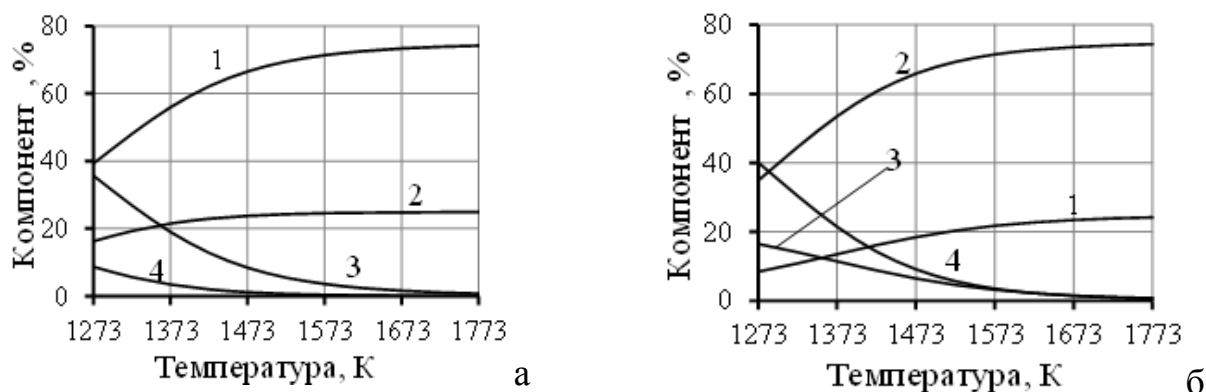


Рисунок 6.2. Рівноважний склад газу першого етапу окисного знеуглецювання ($\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$): а) – $\alpha = 0,25, \beta = 0,75$; б) – $\alpha = 0,75, \beta = 0,25$; 1 – H_2 ; 2 – CO ; 3 – H_2O ; 4 – CO_2

Термодинамічні можливості окисного знеуглецювання карбіду Cr_{23}C_6 з отриманням металевого хрому можна оцінити на основі системи реакцій (6.17) та (6.20). Шляхом перетворень, аналогічних проведеним вище, отримаємо рівняння:

$$X^2 + K_{6.17} \cdot X - K_{6.17} \cdot \alpha = 0 \quad \text{і} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\beta}{1 + A},$$

де величина A визначається з урахуванням рівня P_{CO} і P_{CO_2} , що відповідає рівновазі ланки (6.17). Розрахункові дані рівноважного складу газової фази при різних температурах та співвідношеннях α/β ілюструється на рисунку 6.3.

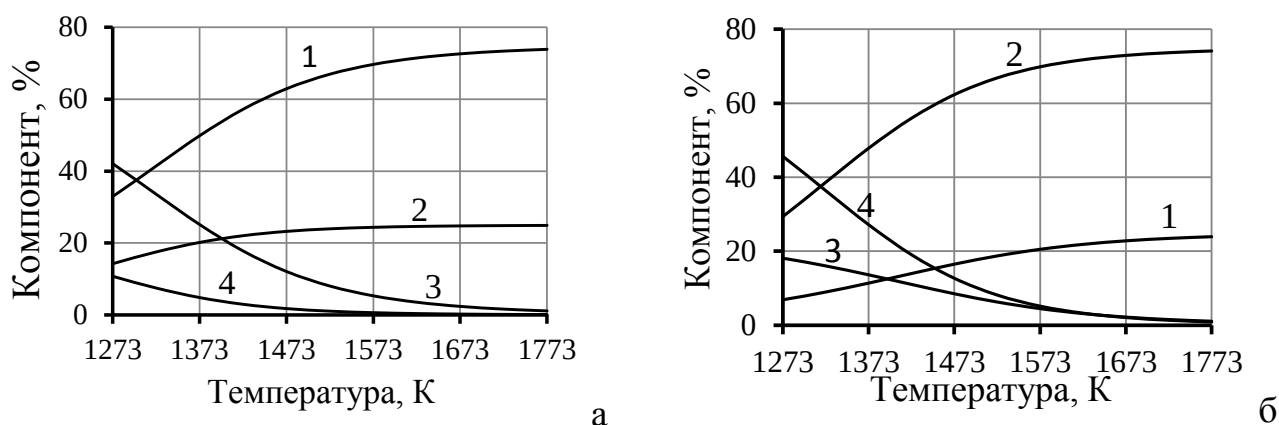


Рисунок 6.3. Рівноважний склад газової фази другого етапу окисного знеуглецювання ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}$): а) – $\alpha = 0,25, \beta = 0,75$; б) – $\alpha = 0,75, \beta = 0,25$; 1 – H_2 ; 2 – CO ; 3 – H_2O ; 4 – CO_2

Сукупність результатів проведеного аналізу свідчить про наявність термодинамічних передумов організації окисного зневуглицювання карбідів хрому в умовах помірних температур – до 1623 К. Однак, потрібне подальше дослідження зневуглицювання на останньому етапі – до Cr. Попередній розрахунок свідчить про термодинамічній ймовірності окислення металевого хрому газовою фазою до оксиду хрому. Не викликає сумніву можливість окислювального зневуглицювання на етапі $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$.

Процес окисного зневуглицювання можна реалізувати у потоці $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, де концентрація водяної пари перевищує рівноважну величину при заданій температурі. Спостерігати за розвитком його дозволяє контроль кількості CO_2 у газах, що відходять з реактора. Останні доцільно подавати в паралельно працюючий пристрій для реалізації першого етапу відновлення суміші магнетитового та хромітового концентратів. Гази, що відходять з різних реакторів, можна використовувати також в енергетичних цілях підприємства.

Заслуговує на увагу й інший варіант організації окисного зневуглицювання карбідів хрому - в потоці $\text{Ar-H}_2\text{O}$. Концентрація водяної пари при цьому має перевищувати її у суміші $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{H_2} в умовах заданого температурного рівня та певної величини β . Контроль за перебігом процесу не передбачає відмінності від описаного вище. Газоподібні продукти зневуглицювання карбідів можна очищати від домішок з отриманням чистого аргону, подібно до того, як останній витягають з повітря. Зауважимо, що за наявності в продуктах комплексного відновлення суміші магнетитового та хромітового концентратів карбиду Fe_3C останній диспропорціонує поряд з карбідами хрому. Це зумовлено тим, що хімічна стійкість Fe_3C менша за будь-який з карбідів хрому.

Ряд деталей організації процесу, такі як швидкість газового потоку, ступінь перевищення над рівноважною величиною та інші повинні бути уточнені шляхом кінетичних досліджень. Однак наявність термодинамічних передумов одержання залізохромистої лігатури та хромового порошку з практично повною відсутністю вуглецю встановлено однозначно. Такий процес можна реалізувати в умовах помірних температур, що не призводять до розплавлення шихти.

6.2.2 *Окисне зневуглецювання губчастої лігатури за участю пов'язаного кисню*

Комплексного відновлення хромовмісної сировини або більш складної оксидної шихти дозволяє отримати губчасту лігатуру, що містить встановлену кількість вуглецю та кисню. Концентрація цих компонентів, що залежить від умов процесу (співвідношення С/О в шихті, температури, вмісту компонентів з високою спорідненістю до вуглецю та ін), при подальшому доопрацюванні може бути знижено до частки відсотка.

Рафінування по вуглецю (кисню) може бути виконано за допомогою використання на другому етапі процесу вуглецевого потенціалу первинної лігатури для відновлення оксидної шихти [20]. Таким чином, отримана на першому етапі високовуглецева лігатура, далі використовується як відновник, наприклад, для NiO , Fe_3O_4 та ін. Цей спосіб ефективний ще й тим, що таким чином можна вводити до складу лігатури компоненти з високою спорідненістю до вуглецю, не побоюючись підвищення вмісту вуглецю в кінцевому продукті. Однак при цьому необхідний детальний фізико-хімічний аналіз процесів, що протікають у системі. Висока спорідненість атомів хрому до кисню може призвести до його окислення за рахунок кисню оксидів. З іншого боку, при газифікації карбіду також можливе утворення оксикарбіду, який надале перетвориться на оксид.

Технологічна схема такого процесу може бути реалізована на базі вже існуючих теплових агрегатів: шахтної печі, горизонтальної методичної печі або печі, що обертається. Крім теплового агрегату, технологічна схема повинна включати шихтову ділянку, відділення для підготовки відновлювальних газів та відділення обробки лігатури. Доцільно включити в технологічну схему два теплові агрегати (основний та допоміжний для підготовки карбідної частини шихти), що дозволить організувати безперервний процес. Деталізація всіх технологічних елементів потребує комплексного дослідження процесу: режимів роботи теплових агрегатів, відпрацювання лінії підготовки компонентів шихти, формування шихти, її попереднє обгорткування, дроблення та просіювання

карбідного продукту тощо. Необхідно загалом прорахувати тепловий та матеріальний баланс процесу. Таким чином, на цьому етапі можна говорити про функціональну схему в досить грубому масштабі. На рисунку 6.4 представлена така схема.

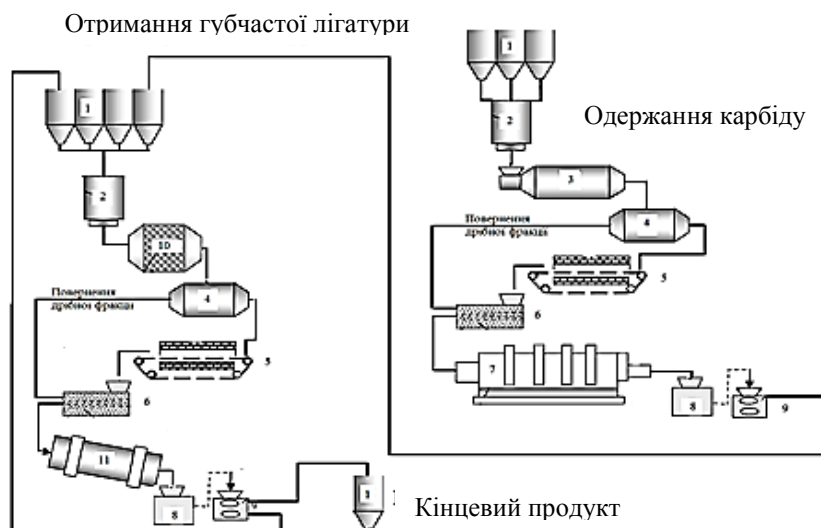


Рисунок 6.4. Технологічна схема процесу отримання багатокомпонентної губчастої лігатури з регульованим вмістом вуглецю:

- 1 – бункера з шихтовими матеріалами, 2 – дозатор, 3 – змішувач,
4 – валковий окомкователь, 5 – сушіння брикетів, 6 – гуркіт,
7 – відновлювальна піч, 8 – молотковий млин, 9 – гуркіт,
10 - змішувач з дозатором, 11 - піч, що обертається.

Використовуючи такий підхід, можна визначити основні параметри технологічного процесу таким чином, щоб забезпечити необхідний склад лігатури, у тому числі з вуглецю.

Термодинамічну можливість використання карбідів хрому (простих чи складних) для твердофазного відновлення оксидів можна оцінити за температурі початку відновлення, зміні енергії Гіббса, а також по рівноважному складу газової фази ланок вуглецевотермічного чи комплексного відновлення.

Слід також відзначити певну обмеженість даного способу, яка полягає у труднощі введення в лігатуру металу з більш високою спорідненістю до вуглецю, ніж у хрому. В даному випадку вуглець карбіду хрому переходить (у дещо

меншій кількості) у карбід металу з більшою спорідненістю до вуглецю. Використання іншого карбіду призводить до зростання температури процесу, що загрожує появою рідких фаз. Однак, для отримання низьковуглецевих Fe-Cr лігатур використовувати таку технологію доцільне. Таким чином, на попередній стадії реалізується вуглецевотермічне відновлення кількох оксидів, а отриманий карбід далі використовують як відновник в процесі. При цьому необхідний фазовий аналіз продуктів попереднього вуглецевотермічного відновлення оксидів, що дозволить розрахувати матеріальний баланс шихти.

У розділі 5 було проведено термодинамічний та кінетичний аналіз відновлення оксиду хрому у простих та складних системах за участю вищого карбіду хрому. Термодинамічний аналіз відновлення інших оксидів може бути виконаний за аналогічною схемою. Представляє інтерес аналіз комплексного відновлення складної шихти. Отримати багатокomпонентну губчасту лігатуру з низьким вмістом вуглецю можливо шляхом відновлення декількох оксидів вуглецем карбіду хрому, як це було показано раніше. Використовувати також можна природні матеріали або техногенні відходи.

Реалізація комплексного відновлення складної шихти за участю карбідів потребує детального фізико-хімічного аналізу та оцінки теплової сторони процесу. Пряме перенесення закономірностей відновлення окремих кисневмісних компонентів на процес в цілому видається некоректним, через взаємний вплив, а також утворення різних проміжних складних сполук. Зазначені особливості, безумовно, впливатимуть на фізико-хімічні та технологічні аспекти цього процесу. Разом з тим, диференційований підхід в аналізі також дає цінну інформацію, і це необхідно враховувати. Насамперед необхідно оцінити термодинамічну можливість відновлення компонентів складної шихти вуглецем карбіду в заданих температурних межах. Трансформація карбідної фази, зміна складу та морфології вимагає оцінки її відновлювальної здатності по відношенню до компонентів шихти та урахуванням умов процесу. Критеріями такої оцінки можуть бути температура початку газифікації (парової) карбіду, температура початку відновлення оксида карбідом, а також рівноважний склад газової фази

системи $\text{MeO}(1)\text{-MeO}(2)\text{-MeC}$. На рисунку 6.5 представлені розрахункові дані про склад рівноважної газової фази процесу карбідотермічного (Cr_7C_3 та Cr_{23}C_6) відновлення деяких оксидів.

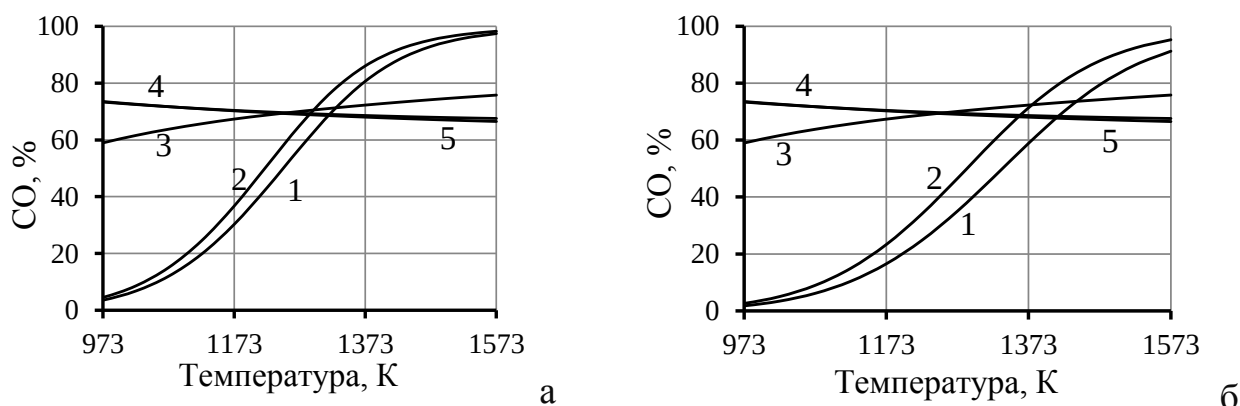


Рисунок 6.5. Рівноважний склад газової фази карбідотермічного відновлення оксидів: а) $\alpha = 0,25$, б) $\alpha = 0,75$; 1,2 – газифікація Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 , відповідно; 3 – FeO ; 4 – WO_2 ; 5 – MoO_2

Аналіз даних свідчить, що термодинамічно процес відновлення зазначених оксидів карбідами хрому можливий. Разом з тим, такі оксиди як MnO та VO не можуть бути відновлені карбідами хрому у вказаному температурному діапазоні.

У такому разі можливе введення марганцю та ванадію в лігатуру за допомогою їх карбідів MnC_2 , VC , які можуть утворюються в процесі вуглецевотермічного відновлення відповідних оксидів металів, при температурах що виключають появу рідких фаз, або іншим способом, наприклад як компонент техногенних відходів. Внесені в шихту карбіди газифікуються за рахунок CO_2 , H_2O або за рахунок пов'язаного кисню, забезпечуючи відновлювальний потенціал газової фази та сприяючи відновленню інших оксидів. Металевий марганець і ванадій, що утворюються при цьому, далі входять до складу лігатури. Термодинамічний аналіз комплексного відновлення різних кисневмісних сполук за участю карбідів виконаний за аналогічною методикою та дозволяє оцінити можливість відновлення в області помірних температур. Розрахунок рівноважного складу газової фази вуглетермічного та комплексного відновлення для деяких оксидів, стосовно різних співвідношень C/O та C/H , виконаний за аналогічною

методикою, як і для NiO. На рисунках 6.6 та 6.7 наведено результати розрахунку складу газової фази комплексного відновлення FeO, MoO та MoO₂

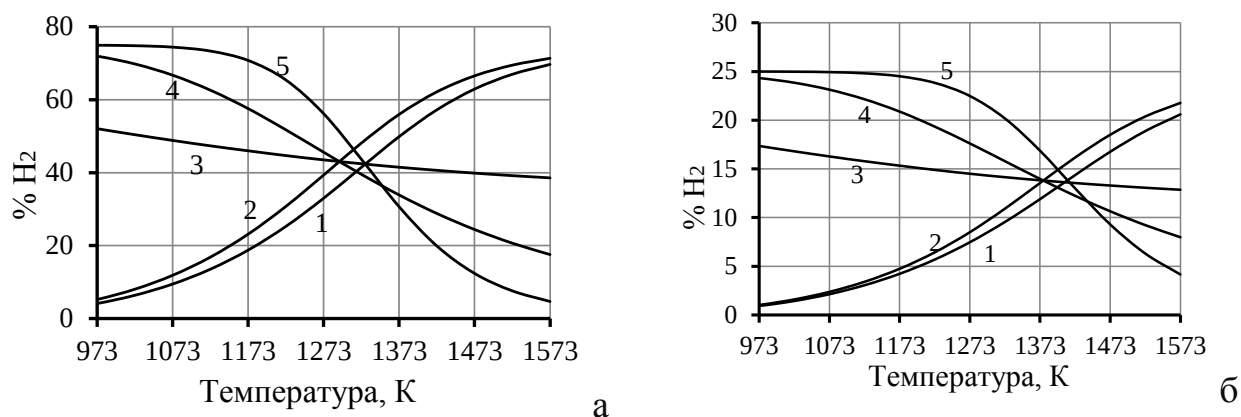
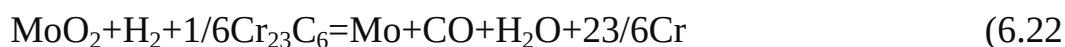
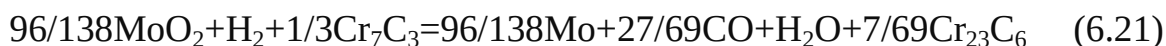


Рисунок 6.6. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення FeO карбідами при: а) $\alpha = 0,25$; $\beta = 0,75$; б) $\alpha = 0,75$; $\beta = 0,25$;

1,2 – газифікація карбідів Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 , відповідно; 3 – відновлення H_2 ;

4,5 – відновлення $(\text{H}_2 + \text{Cr}_7\text{C}_3)$ і $(\text{H}_2 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6)$

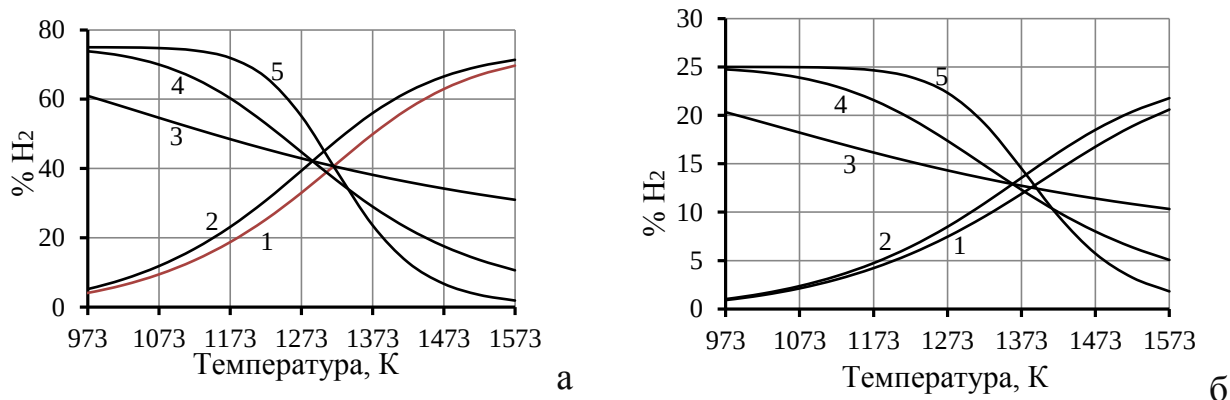


Рис.6.7. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення MoO₂ карбідами при: а) $\alpha = 0,25$; $\beta = 0,75$; б) $\alpha = 0,75$; $\beta = 0,25$;

1,2 – газифікація карбідів Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 , , відповідно;

3 – відновлення оксиду воднем;

4,5 – відновлення по реакціях (6.21) і (6.22)

Аналіз представлених на рисунках даних що до складу газової фази, у сукупності з температурними параметрами свідчать про термодинамічні можливості проведення таких процесів при температурах, що виключають появу рідких фаз. Комплексне відновлення молібдену можна представити реакціями

(6.21) та (6.22) які визначають рівновагу та рівноважний склад газової фази системи до та після $T_{\text{п.}}$.

6.2.3 Оптимізація процесу твердофазного відновлення складної оксидної шихти з метою зниження вуглецю в лігатурі

Необхідно відзначити, що при вуглецевотермічному, а також комплексному відновленні складної шихти, яка містить оксиди карбідоутворювальних металів, може бути кінцевим продуктом в залежності від відношення C/O та Cr/Fe і температури:

- а) складна карбідна фаза та твердий металевий розчин;
- б) карбідна фаза та невідновлені оксиди;
- в) твердий металевий розчин, карбіди та невідновлені оксиди.

Найімовірніший третій варіант і вміст вуглецю в кінцевому продукті визначається складом та співвідношенням зазначених фаз. З діаграми Cr-Fe-C видно, що перевищення вуглецю в продукті понад 3% призводить до появи карбідної фази. Таким чином, варіюючи умовами процесу, можна регулювати рівень вуглецю в продукті.

Комплексне відновлення дозволяє певною мірою знизити вміст вуглецю в кінцевому продукті за рахунок водню, але не вирішує питання. До цього часу немає єдиної методики для комплексної оцінки умов процесу відновлення, що забезпечують отримання складної лігатури із заданим рівнем вуглецю. Вирішити це завдання аналітично практично неможливо. Використання методу планування експерименту дозволяє отримати задовільні результати у вигляді математичного опису області оптимум. Такий розрахунок було виконано авторами [2], проте він містив низку обмежень. Це стосувалося обмеженої кількості факторів та відношення Cr/Fe, яке приймалося постійним з розрахунку на 18% Cr у лігатурі, що отримується. Ймовірно, в цьому випадку атоми хрому, що утворюються, розчинялися в $\text{Fe}_{\text{мет.}}$, що призводило до меншого карбідоутворення. Відновлення шихти, розрахованої на отримання більш високого хрому в кінцевому продукті, призводить до значного зростання вуглецю через утворення карбідів.

Пошук оптимальних умов процесу відновлення складної шихти виконаний з використанням планування експерименту. На першому етапі планування були використовувані чисті оксиди хрому, заліза та нікелю. Найбільш відповідальний етап методу полягає у виборі факторів, що впливають на параметр оптимізації, тобто. на вміст вуглецю. При вуглецевотермічному відновленні комплексна шихта містить оксид хрому, оксид заліза, вуглець та інші оксиди, необхідні для отримання лігатури заданого складу. Були обрані параметрів, що впливають на вміст вуглецю в кінцевому продукті: час відновлення; температура; відносини O/C, Cr/Fe та Fe/Ni а також C/H. Відношення Cr/Fe (і Fe/Ni) можна варіювати у прийнятих межах тільки у разі моделювання шихти оксидами Cr_2O_3 та Fe_2O_3 , не враховуючи при цьому утворення хімічних сполук, наприклад, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Ця обставина певною мірою спотворюватиме реальну картину, але дозволе моделювати співвідношення Cr/Fe у межах, близьких до виробничих умов. Значення факторів та інтервали їх варіювання представлені в таблиці 6.2. Останній фактор для проточного реактора важко моделювати і варіювання його виконувалося шляхом зміни частки водню в потоці інертного газу який обдуває тигель з досліджуваної наважкою (витрата Ar складала $150 \text{ см}^3/\text{хв}$).

Таблиця 6.2. Фактори, що впливають на вміст C в губчастій лігатурі при комплексному відновленні шихти

Рівні факторів	Фактори						Параметр
	$\tau, \text{хв}$	T, K	Cr/Fe	Fe/Ni	O/C	H_2	C, %
Нульовий ($x_i=0$)	35	1523	2,5	3	1,0	0,1	
Інтервал варіювання	5	25	0,5	1,0	0,2	0,1	
Нижній ($x_i= - 1$)	30	1498	2,0	2,0	0,8	0	
Верхній ($x_i= + 1$)	40	1548	3,0	4,0	1,2	0,2	

Як цільову функцію було обрано відсоткове вміст вуглецю в губчастій лігатурі. Про ступінь завершеності процесу побічно судили по втрати маси навішування до і після експерименту. Загальний вуглець визначали спаленням навішування зразка в порцеляновому човнику в потоці кисню при температурі

1553 К. CO₂, що утворився при цьому, поглинався аскаритом і вміст вуглецю розраховували за зважуванням з урахуванням маси навішування. Вільний вуглець визначали шляхом спалення навішування в потоці кисню при 873 К. Карбідний вуглець визначали як різницю між загальним та вільним. При плануванні на першій стадії використовували полуреpliky від повного факторного експерименту $2^{6-1} = 2^5$, тобто. 32 вимірювання. Матриця планування експериментів для лінійної моделі представлена таблиці 6.3.

Таблиця 6.3. Матриця планування експериментів

№ опи ту	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	Парамет р оптиміза ції, %C	№ опи ту	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	Парамет р оптиміза ції, %C
1	+	+	+	+	+	+	+		17	+	+	+	+	+	-	-	
2	+	-	+	+	+	+	-		18	+	-	+	+	+	-	+	
3	+	+	-	+	+	+	-		19	+	+	-	+	+	-	+	
4	+	-	-	+	+	+	+		20	+	-	-	+	+	-	-	
5	+	+	+	-	+	+	-		21	+	+	+	-	+	-	+	
6	+	-	+	-	+	+	+		22	+	-	+	-	+	-	-	
7	+	+	-	-	+	+	+		23	+	+	-	-	+	-	-	
8	+	-	-	-	+	+	-		24	+	-	-	-	+	-	+	
9	+	+	+	+	-	+	-		25	+	+	+	+	-	-	+	
10	+	-	+	+	-	+	+		26	+	-	+	+	-	-	-	
11	+	+	-	+	-	+	+		27	+	+	-	+	-	-	-	
12	+	-	-	+	-	+	-		28	+	-	-	+	-	-	+	
13	+	+	+	-	-	+	+		29	+	+	+	-	-	-	-	
14	+	-	+	-	-	+	-		30	+	-	+	-	-	-	+	
15	+	+	-	-	-	+	-		31	+	+	-	-	-	-	+	
16	+	-	-	-	-	+	+		32	+	-	-	-	-	-	-	

Після проведення рандомізації, виконання експериментів та їх обробки, отримані результати вмісту вуглецю в лігатурі представлені в таблиці 6.4. Статистична обробка результатів дозволила отримати лінійне рівняння регресії

для карбідного вуглецю, яке було перевірено на адекватність з використанням критерію Фішера.

Таблиця 6.4. Результати виконаних експериментів

№ п/п	Шихта			Втрата маси, %	Вміст вуглецюв продукті			%C відн.
	№	%C	%O		%C _{об.}	%C _{св.}	%C _{кар.}	
1	7	37,214	29,781	30,22	16,19	3,46	12,73	21,02
2	3	37,776	30,231	31,53	20,74	14,75	5,99	17,04
3	8	37,956	30,380	29,20	14,44	1,92	12,52	23,52
4	4	38,383	30,717	31,39	13,15	4,34	8,81	25,23
5	6	24,824	29,781	27,40	9,55	3,68	5,87	15,27
6	2	25,192	30,231	27,49	11,28	7,84	3,44	13,91
7	5	25,321	30,380	37,34	10,11	1,78	8,41	15,21
8	1	25,589	30,717	25,29	10,26	3,15	7,11	15,33
9	3	37,776	30,231	23,93	22,74	18,65	4,09	12,74
10	8	37,956	30,380	23,69	21,34	18,10	3,24	16,62
11	6	24,824	29,781	22,52	13,54	3,76	9,78	11,28
12	1	25,589	30,717	18,74	15,09	12,91	2,18	10,50
13	7	37,214	29,781	27,27	21,43	16,91	4,52	15,78
14	4	38,383	30,717	23,40	19,43	16,58	2,85	18,95
15	2	25,192	30,231	23,71	15,09	12,73	2,36	10,10
16	5	25,321	30,380	25,72	10,04	4,07	5,97	15,28
17	7	37,214	29,781	32,28	17,68	5,56	12,12	19,53
18	4	38,383	30,717	20,52	19,24	17,59	1,65	19,14
19	2	25,192	30,231	21,27	15,87	13,06	2,81	9,33
20	5	25,321	30,380	24,41	11,84	8,77	3,07	13,48
21	3	37,776	30,231	19,73	21,29	19,11	2,18	13,49
22	8	37,956	30,380	18,33	20,85	19,48	1,37	17,11
23	6	24,824	29,781	16,93	15,4	5,94	9,46	9,42
24	1	25,589	30,717	19,77	12,13	11,58	0,58	13,46
25	7	37,214	29,781	18,60	21,11	17,53	3,58	16,10
26	4	38,383	30,717	18,96	18,82	17,17	1,65	19,56

Продовження таблиці 6.4								
27	2	25,192	30,231	18,32	16,12	14,49	1,63	9,07
28	5	25,321	30,380	20,72	13,41	11,18	2,23	11,91
29	3	37,776	30,231	20,48	16,45	14,91	1,54	21,33
30	8	37,956	30,380	25,74	20,80	18,65	2,15	17,16
31	6	24,824	29,781	23,53	12,03	10,15	1,88	12,79
32	1	25,589	30,717	19,23	15,34	12,65	2,69	10,25

Аналіз результатів, наведених у таблиці 6.4, свідчить про можливість оптимізувати умови відновлення, які забезпечать отримання губчастого продукту з низьким вмістом вуглецю (експеримент 18, 23, 27 та 29). Разом з тим слід зазначити, що в цих опитах залишається значна кількість вільного вуглецю, який не брав участі в реакціях. Вирішити це питання можна, наприклад, введенням у шихту додаткової кількості оксидів.

Статистична обробка результатів дозволила отримати рівняння

$$\%C = 4,701 + 1,430 \cdot X_1 + 1,54 \cdot X_2 - 1,479 \cdot X_3 - 0,547 \cdot X_4 - 0,582 \cdot X_5 - 0,008 \cdot X_6 \quad (6.23)$$

Гіпотеза про адекватність лінійної моделі було підтверджено критерієм Фішера, тобто. немає необхідності використовувати складнішу модель. Аналіз отриманого рівняння дозволяє зробити деякі висновки:

1. З допомогою вибору умов відновлення складної шихти, можливо отримати багатокомпонентну лігатуру з низьким вмістом вуглецю.
2. Найбільш сильно на підвищення вуглецю впливають зростання температури процесу і часу відновлення, а також відношення O/C.
3. Зниження вмісту вуглецю в лігатурі досягається за рахунок зменшення відношення Cr/Fe та збільшення Fe/Ni та O/C.
4. Введення в систему водню при O/C = const також впливає на вміст вуглецю в лігатурі, але в меншій мірі

Представляє також інтерес результати за вмістом загального вуглецю у відпрацьованій шихті, що визначається як вільний і карбідний вуглець. Вільний

вуглець представляється як частина вуглецю, що не прореагував, вихідної шихти і вуглець неміцних карбідів нікелю і заліза, які при 873 К в атмосфері кисню згорають. Рівняння регресії для загального вуглецю має вигляд

$$\%C = 16,025 - 0,165 \cdot X_1 - 2,645 \cdot X_2 - 0,945 \cdot X_3 + 1,037 \cdot X_4 + 0,735 \cdot X_5 + 0,228 \cdot X_6$$

(6.24)

Перевірка його адекватності за критерієм Фішера дала позитивний результат. Порівняльний аналіз отриманих рівнянь 6.23 та 6.24 показує, що практично всі обрані фактори якісно та кількісно по-різному впливають на вільний та карбідний вуглець у лігатурі. Так, підвищення температури призводить до зниження загального вуглецю і у своїй зростає карбідний вуглець. Зростання відношення О/С у шихті призводить до збільшення загального вуглецю та зниження карбідного. Через вибір оптимальних умов відновлення, частка вільного вуглецю може бути зведена практично до нуля. Значним залишається карбідний вуглець лігатури і далі аналіз стосується цієї частини вуглецю.

У таблиці 6.4 представлені дані про втрату маси досліджуваних шихт за їх відновлення у заданих умовах, а також результати розрахунку частки вуглецю вихідної шихти, витраченої на відновлення оксидів. Це дозволяє приблизно визначити ступінь завершеності процесу відновлення оксидів шихти, однак рентгенофазний аналіз продуктів показав би більш ймовірну картину. У рамках цієї роботи було зроблено акцент на вміст вуглецю у продукті відновлення шихти.

Разом з тим слід зазначити, що отримані рівняння регресії для більшої достовірності необхідно доповнити рентгенофазним аналізом отриманих проб металізованого продукту та карбідної фази.

Зниження вмісту вуглецю

ВИСНОВКИ

1. Вперше вивчено комплексне фізико-хімічне обґрунтування можливостей зниження вмісту вуглецю в продуктах твердофазного спільного відновлення хрому та заліза. Наведені результати аналізу свідчать про можливість за відповідних умов організації процесу зменшити вміст вуглецю до 2.0-2.5%. Використовуючи метод планування експерименту отримане рівняння залежності вмісту вуглецю в лігатурі від: часу відновлення, температури, долі водню та співвідношень O/C, Cr/Fe, Fe/Ni. Визначені умов організації твердофазного відновлення складної шихти, які забезпечують вміст вуглецю 2,0-2,5%.

2. Теоретично показано, що подальше знеуглецювання можливо шляхом додаткової термохімічної обробки продукту відновлення. Вперше науково обґрунтовано та експериментально підтверджено зменшення вуглецю шляхом обробки губчастої лігатури газової сумішшю $H_2 - H_2O$ ($Ar - H_2O$) при температурі 1273 -1373K і концентрації H_2O на рівні 1-2%, протягом 25-40 хв. Окисне руйнування складного карбїду $(Cr,Fe)_7C_3$ забезпечувало отримання лігатури з вмістом менше 1% вуглецю.

3. Встановлено, що руйнування карбїдів можливо також за участю зв'язаного кисню. Знеуглецювання відбувається шляхом залучення карбїдів, які отримані на першому етапі комплексного відновлення оксидної шихти, для подальшого спільного відновлення хромової руди та магнетитового концентрату, або інших оксидів.

4. Запропоноване механізм процесу введення в склад лігатури металів, оксиди яких термодинамічне неможливо твердо фазне відновить. Такі компоненти у карбїдній формі залучаються до процесу відновлення інших оксидів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Попов А.А., Острик П.Н., Гасик М.М. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Cr-O-C. *Из.ВУЗов, Черная металлургия*. 1986. №10. С.1-3.
2. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. К.: Техніка, 1992. 128 с.
3. Симонов В.К., Золотарева В.В., Власенко В.Н. О механизме твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. *Теория и практика металлургии*. 1998. №2. С.17-20.
4. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 344с.
5. Morris A.E., Geiger G., Fine H. A. Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes. Hardcover: Wiley Wiley, 2010. 584 p. ISBN-10 0873392248
6. Попов А.А., Острик П.Н., Гасик М.М. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Fe-Cr-O-C. *Известия вузов, Черная металлургия*. 1987. №4. С.1-4.
7. Разработка технологических основ энергосберегающего процесса получения хромистых лигатур в тв. состоянии с использованием техногенных отходов пром. предприятий Украины. Отчет по НИР. Днепропетровск, ГМетАУ. 1996. 34с.
8. Bratberg J., Frisk K. An experimental and theoretical analysis of the phase equilibria in the Fe-Cr-V-C system. *Met. and Mat. Trans.* 2004. v.35A, № 12. pp. 3649-3663.
9. Andersson, J.-O. A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-C System. *Metallurg. Trans. A*. 1988. Vol. 19A. № 3. P. 627-636.
10. Pahlman J.C. Direct Method to Prepare Low Carbon Ferrochrome. Physical Chemistry of Extraction Metallurgy: Proc. Conference, New York, USA, 24-28 Feb. 1985, Metal Abstract, 1985, 06-42-0071.

11. Растворение карбида Cr_3C_2 в железной матрице/ Власюк Р.З., Деймович В.Б., Мамонова И.А. и др. *Порош. металлургия*. 1981. №10. С. 26-30.
12. Structure formation and characteristics of chromium carbide–iron–titanium cermets / Kolnesa M., Pirsoa J., Kūbarseppa J., Viljusb M., Traksmab R. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 2016 Vol. 65. №2. P. 138-143. doi: 10.3176/proc.2016.2.09. Режим доступа: [Microsoft Word - kolnes2.doc \(kirj.ee\)](#)
13. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 784с.
14. Tapasa K., Barashev A.V., Bacon D.J. Computer simulation of the interaction of carbon atoms with self-interstitial clusters in α -iron. *Journal of Nuclear Material*. 2007. Vol. 361. №1. P. 52-61. DOI:[10.1016/j.jnucmat.2006.10.022](#)
15. Gasik M., Dashevskii V., Bizhanov A. *Ferroalloys: Topics in Mining*. Springer Cham, 2020. 531 s. https://doi.org/10.1007/978-3-030-57502-1_527
16. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. Исследование кинетики и механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 с применением интенсифицирующих воздействий. *Теория и практика металлургии*. 2011. №3-4. С. 114-118.
17. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon. *Russian metallurgy (Metally). Theory of metallurgical Processes*. 2013. № 6. С. 425-434.
18. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H_2O и CO_2 . *Известия вузов. Черная металлургия*. 2014. №7. С.64-67.
19. Теорія металургійних процесів/В.Б. Охотський, О.Л.Костьолов, В.К. Симонов та ін. К.:ІЗМН, 1997. 512с.
20. Гришин О.М., Надточій А.А., Петренко В.О., Киричок В.С. Фізико-хімічні передумови зневуглицювання продуктів вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 . *Сучасні проблеми металургії*. 2022. №25. С.3-14. DOI: 10.34185/1991-7848.2022.01.01

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Представлена дисертація є закінченою науково-кваліфікаційною роботою, в якій виконано теоретичне та експериментальне обґрунтування та запропоновано нові рішення науково-практичної проблеми отримання, методом твердофазного відновлення, губчастих залізо-хромистих лігатур з використанням у вихідній шихті некондиційних руд та техногенної сировини. підвищення вилучення легуючого компонентів та збільшення його засвоєння в металевому розплаві.

1. Виконано фізико-хімічний аналіз дифузійно-хімічної моделі твердофазного відновлення оксидів. З позиції напівпровідникової природи оксидів хрому та заліза, на основі теоретичного аналізу та експериментальних досліджень, подальший розвиток набули механізм твердофазного відновлення оксидів та адсорбційно-хімічна ланка процесу.

2. Процес підготовки хромової руди до плавки та її збагачення супроводжується утворенням значної кількості дрібниці з високим вмістом хрому, різних техногенних відходів (шлами, хвости), продуктів газоочищення та ін. Встановлено, що використання таких матеріалів доцільно здійснювати за технологічною схемою, яка включає етапи збагачення, обкомкування і переробки отриманого матеріалу в шахтних, методичних печах, що обертаються в режимі твердофазного відновлення. Це забезпечує отримання губчастої лігатури із заданими технологічними властивостями.

3. Виконано комплексний фізико-хімічний аналіз процесів газифікації вуглецевих матеріалів та окисної конверсії метану, що дозволило встановити оптимальні умови процесу, що забезпечують формування газової фази із заданими параметрами: окиснювально-відновлювальний та вуглецевий потенціали. Вперше виконано аналіз складу газової фази процесу газифікації вуглецю комплексним окислювачем. Отримав подальший розвиток механізм каталітичного впливу добавок $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ і солей лужних металів на кінетику процесу газифікації. Отримав теоретичне обґрунтування експериментально встановлений

факт невідповідності термодинамічних передумов кінетичним закономірностям газифікації вуглецю за рахунок H_2O та CO_2 .

4. Виконано комплексний аналіз та отримано експериментальні підтвердження механізму твердофазного відновлення хрому у простих та складних системах. Показано, що процес розвивається за дволанковою схемою Байкова при газовому, вуглецевотермічному, та карбидотермічному відновленні хрому. Фізико-хімічний аналіз підтвердив незначну роль інших механізмів на різних стадіях відновлення, зокрема дисоціативний механізм на початковому етапі процесу.

5. Результат розрахунку швидкісних можливостей вуглецевотермічного відновлення оксидів за дисоціативним механізмом підтверджує зроблений раніше висновок про неможливість участі дисоціативного механізму відновлення магнетиту та окиду хрому при 1473 K (1200°C). Встановлено також, що швидкості міжчасткового газообміну в процесі вуглецевотермічного відновлення в змішаному режимі, коли швидкості обох ланок близькі, а склад газу біля поверхні частинок оксиду і $C_{\text{тв}}$ близький до рівноваги реакцій за їх участю, не лімітує кінетику відновлення окатишу магнетиту та оксиду хрому.

6. Виконано глибокий фізико-хімічний аналіз вуглецевотермічного відновлення хрому, отримано значення термодинамічних температур початку процесу залежно від сумарного парціального тиску реакційноздатних газів. Розрахований рівноважний склад газової фази процесу при різних значеннях температури та загального тиску в системі. Встановлено, що поява $\text{Fe}_{\text{мет}}$ та утворення карбидів полегшує відновлення хрому.

7. Обґрунтовано теоретично та підтверджено експериментально інтенсифікуючи дії на окремі ланки реагуючої системи $\text{Cr} - \text{O} - \text{C}$ шляхом використання каталітичних добавок (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Fe}_{\text{мет}}$ та ін.). Найбільше прискорення спостерігається при введенні каталітичної добавки у шихтову суміш. Спираючись на результати теоретичних та експериментальних досліджень, отримали подальший розвиток та суттєве уточнення механізми інтенсифікації.

8. Вперше теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений факт інтенсифікуючого впливу на процес твердофазного відновлення електромагнітного поля різної частоти та потужності. Електромагнітна підлога прискорює обидві ланки вуглеродотермічного та комплексного відновлення оксидів заліза та хрому. Встановлено, що серед можливих шляхів інтенсифікуючої дії ЕМП слід особливо виділити магнітострикцію - зміну розмірів та форми кристалів при їх намагнічуванні, що суттєво впливає на кристалохімічні перетворення при відновленні оксидів. Спостерігається практично повний збіг впливу напруженості поля на магнітострикцію та ступінь прискорення відновлення. За результатами дослідження запропоновано модель механізму інтенсифікації процесу відновлення впливом електромагнітного поля.

9. За результатами ренгеноспектрального мікроаналізу досліджено вплив тривалості відновлювальної обробки та складу вихідної шихти на склад і структуру продукту вуглецевотермічного відновлення хромової руди. Встановлено, що на початкової стадії процесу відновлення хромової руди відбувалось утворення $Fe_{мет.}$ на відкритій поверхні оксиду. Подальше відновлення супроводжувалося науглецюванням заліза, перетворенням його на карбід Fe_3C . Атоми хрому розчиняючись у карбіді утворювали легований цементит. На заключній фазі процесу формувалися дві фази залізо-хромистий карбід $(Cr,Fe)_nC_m$ та твердий розчин $/Cr-Fe/$.

10. Диференціальний термічний аналіз системи $Cr - O - C$, виконаний безпосередньо у процесі відновлення різних варіантів вихідної шихти, дозволив оцінити теплові ефекти, пов'язані з фазовими та структурними перетвореннями. Досліджено теплофізичні перетворення при нагріванні в атмосфері аргону різних шихт: $Cr_2O_3 + 3C$; $Cr_2O_3 + 2C$; $Cr_2O_3 + 3C + 1\% K_2CO_3$; $Fe(CrO_2)_2 + 4C$; $Fe(CrO_2)_2 + 3C$; $Fe(CrO_2)_2 + 4C + 1\% K_2CO_3$. Встановлені ендо- та екзотермічні піки пов'язані з теплофізичними перетвореннями як у компонентах шихти, так і з фізико-хімічними перетвореннями в системі.

11. Виконано термодинамічний аналіз комплексного відновлення Cr_2O_3 та $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, отримано температурні залежності рівноважного складу газової фази, що дозволило визначити межі термодинамічної стійкості окремих фаз. Встановлено фізико-хімічні умови утворення метастабільних фаз, зокрема карбіду Cr_7C_3 , при температурах, що термодинамічно забороняють його утворення. При вмісті вуглецю в системі нижче стехеометричного, процес відновлення проходить у два етапи. На першому етапі вуглець виступає як відновник, на другому, коли витрачено весь вуглець, роль твердого відновника переходить до карбіду Cr_3C_2 .

12. Досліджені кінетичні закономірності комплексного відновлення заліза та хрому в умовах варіювання температури, співвідношення O/C та складу газової фази. Розроблений механізм інтенсифікуючого впливу каталітичних добавок на реагуючу систему. Виконано фізико-хімічний аналіз процесу конверсії ПГ на свіжовідновленому залозі. Встановлено параметри процесу, що впливають на повноту конверсії та величину відновлювального потенціалу газової фази. Показано, що введення до складу окислювачів кисню при температурах всього 1000 K не впливає на повноту перетворення метану, сприяючи в той же час розвитку екзотермічних реакцій окиснення CH_4 і тим самим викликаючи сприятливі зміни в тепловому режимі процесу. Розроблено механізм такого процесу, проаналізовано вплив температури, складу окислювача маси каталізатора на глибину конверсії метану та склад газової фази. Заміна половини $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ еквівалентною кількістю кисню дозволяє збільшити α при 1033 K в 1,25 рази і підняти в газоподібних продуктах концентрацію (H_2+CO) до 97%; у разі введення O_2 понад стехіометрію ступінь конверсії зростає ще сильніше - в 1,4 рази, і перевищує 94%, в η - 17.

13. Виконано термодинамічно аналіз системи $\text{Cr} - \text{Fe} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$, побудовано температурну залежність рівноважного складу газової фази, визначено області стабільного існування конденсованих фаз. Отримано аналітичний вираз для розрахунку температури початку комплексного відновлення хрому. Експериментально встановлено, що на початковому етапі відновлення хромової руди утворюється $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Хром починає відновлюватися на

завершальній стадії відновлення заліза ($\omega \sim 85\%$). За результатами рентгеноспектрального аналізу встановлено, що продовження процесу відновлення розвивається за двома напрямками:

- формування твердого розчину /Fe - Cr/, насиченого вуглецем;
- легування атомами хрому карбїду Fe_3C , освіта $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ та подальше перетворення на спільний карбїд $(\text{Cr,Fe})_n\text{C}_m$.

14. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено участь карбїдів у процесі відновлення хрому на етапі, коли весь вільний вуглець витрачений. Виконано фізико-хімічний аналіз відновлення оксиду хрому його вищим карбїдом (Cr_3C_2). У дослідах з обмеженою кількістю Cr_3C_2 у шихті ступінь відновлення Cr_2O_3 при 1673 К становить $\sim 70\%$. Ця величина перевищує ту, що відповідає утворенню проміжного карбїду Cr_7C_3 ($\omega \approx 50\%$), і свідчить про появу Cr_{23}C_6 . Результати дослідження кінетики процесу карбїдотермічного відновлення свідчать, що в основі механізму лежить дволанкова модль А.А. Байкова. Аналіз процесу показує також значну роль пари карбїдів у процесі відновлення оксидів карбїдами. Розроблено алгоритм та виконано розрахунок температури початку газифікації карбїдів заліза та хрому.

15. Отримано результати дослідження кінетики комплексного відновлення деяких оксидів та феритів за участю карбїдів хрому. Виконано розрахунок рівноважного складу газової фази комплексного карбїдотермічного відновлення оксидів NiO , FeO , Mn_3O_4 . Наведені результати аналізу свідчать про можливість за відповідних умов організації процесу зменшити вміст вуглецю до 2.8-3.0%. Використовуючи метод планування експерименту отримане рівняння залежності вмісту вуглецю в лігатурі від: години відновлення, температури, частки водороду та співвідношень O/C, Cr/Fe, Fe/Ni. Визначені умови організації твердофазного відновлення складної шихти, які забезпечують вміст C $\sim 2,0$ -2,5%.

16. Вперше теоретично обґрунтовано та встановлено експериментально можливість зниження вуглецю в губчастому матеріалі шляхом його обробки газовими сумішами $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$) при температурі 1273-1373К та концентрації водяної пари на рівні 1-2%, протягом 25-40 хв. Окисне руйнування

складного карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ забезпечувало отримання лігатури з вмістом менше 1% вуглецю.

17. Результати досліджень фізико-хімічних закономірностей твердофазного відновлення хрому, процесів газифікації та конверсії вуглецевмісних матеріалів, окисного зневуглицювання впровадити у навчальний процес, щодо спеціальних дисциплін програми «Дослідження та розробка технологій у металургії» під час підготовки магістрів.

ДОДАТОК 1

Парціальний тиск газів в однофазній системі при різних відносінах
Н/С і С/О:

Таблиця 1. Н/С = 0.37 С/О = 0.9

Т,К	$P_{CO}, \text{атм}$	$P_{CO_2}, \text{атм}$	$P_{H_2}, \text{атм}$	$P_{H_2O}, \text{атм}$	$P_{CH_4}, \text{атм}$	$P_{O_2}, \text{атм}$
873	0.594207	0.181588	0.109021	0.015439	0.099745	2.58E-26
1073	0.632613	0.109172	0.230529	0.0019	0.025786	2.89E-23
1273	0.679152	0.050792	0.239666	0.030354	3.66E-05	4.35E-17
1473	0.686279	0.043649	0.232615	0.037456	1.52E-06	4.24E-14

Таблиця 2. Н/С = 0.74 С/О = 0.45

Т,К	$P_{CO}, \text{атм}$	$P_{CO_2}, \text{атм}$	$P_{H_2}, \text{атм}$	$P_{H_2O}, \text{атм}$	$P_{CH_4}, \text{атм}$	$P_{O_2}, \text{атм}$
873	0.115905	0.459446	0.16713	0.253249	0.00427	2.96E-24
1073	0.168058	0.406656	0.129489	0.295789	7.8E-06	2.22E-18
1273	0.197273	0.37744	0.100301	0.324987	7.29E-08	2.85E-14
1473	0.215903	0.35881	0.08167	0.343617	2.25E-09	2.9E-11

Таблиця 3. Н/С = 0.9 С/О = 0.35

Т,К	$P_{CO}, \text{атм}$	$P_{CO_2}, \text{атм}$	$P_{H_2}, \text{атм}$	$P_{H_2O}, \text{атм}$	$P_{CH_4}, \text{атм}$	$P(O_2), \text{атм}$
873	0.0068225	0.519493	0.0157334	0.457951	1.16E-07	1.09E-21
1073	0.0115548	0.514761	0.0110016	0.462683	2.1E-10	7.54E-16
1273	0.01467	0.511646	0.0078864	0.465798	1.84E-12	9.47E-12
1473	0.0165564	0.509759	0.006	0.467684	5.03E-14	9.94E-09

Таблиця 4. Н/С = 0.9 С/О = 0.35

Т,К	$P_{CO}, \text{атм}$	$P_{CO_2}, \text{атм}$	$P_{H_2}, \text{атм}$	$P_{H_2O}, \text{атм}$	$P_{CH_4}, \text{атм}$	$P_{O_2}, \text{атм}$
873	0.0068225	0.519493	0.0157334	0.457951	1.16E-07	1.09E-21
1073	0.0115548	0.514761	0.0110016	0.462683	2.1E-10	7.54E-16
1273	0.01467	0.511646	0.0078864	0.465798	1.84E-12	9.47E-12
1473	0.0165564	0.509759	0.006	0.467684	5.03E-14	9.94E-09

Парціальний тиск газів у двофазній системі при співвідношеннях 2Н/О:

Таблица 5. $2H/O = 0.6$

T, K	$P_{CO, атм}$	$P_{CO_2, атм}$	$P_{H_2, атм}$	$P_{H_2O, атм}$	$P_{CH_4, атм}$	$P_{O_2, атм}$
873	0.099629	0.111992	0.477525	0.205192	0.105662	2.48E-25
1073	-	-	-	-	-	-
1273	-	-	-	-	-	-
1473	-	-	-	-	-	-

Таблица 6. $2H/O = 0.8$

T, K	$P_{CO, атм}$	$P_{CO_2, атм}$	$P_{H_2, атм}$	$P_{H_2O, атм}$	$P_{CH_4, атм}$	$P_{O_2, атм}$
873	0.0673782	0.051222	0.567363	0.164877	0.149159	1.08876E-25
1073	-	-	-	-	-	-
1273	-	-	-	-	-	-
1473	-	-	-	-	-	-

Таблица 7. $2H/O = 1$

T, K	$P_{CO, атм}$	$P_{CO_2, атм}$	$P_{H_2, атм}$	$P_{H_2O, атм}$	$P_{CH_4, атм}$	$P_{O_2, атм}$
873	0.0530132	0.0317093	0.606308	0.13863	0.170339	6.74E-26
1073	0.206419	0.00597469	0.74113	0.0202508	0.0262254	3.17E-22
1273	0.371006	0.00098657	0.621424	0.00279843	0.0037849	5.54E-20
1473	0.505069	0.00021563	0.493433	0.00053332	0.0007489	1.95E-18

Таблица 8. $2H/O = 1.2$

T, K	$P_{CO, атм}$	$P_{CO_2, атм}$	$P_{H_2, атм}$	$P_{H_2O, атм}$	$P_{CH_4, атм}$	$P_{O_2, атм}$
873	0.0442071	0.02205	0.629838	0.120088	0.183817	4.69E-26
1073	0.0981976	0.001352	0.854482	0.0111071	0.034861	7.2E-23
1273	0.0412397	1.22E-05	0.949438	0.0004753	0.008835	6.8E-22
1473	0.0146559	1.82E-07	0.982345	3.081E-05	0.002968	1.61E-21

Таблиця 9. $2H/O = 1.4$

T, K	$P_{CO}, \text{атм}$	$P_{CO_2}, \text{атм}$	$P_{H_2}, \text{атм}$	$P_{H_2O}, \text{атм}$	$P_{CH_4}, \text{атм}$	$P_{O_2}, \text{атм}$
873	0.038105	0.016383	0.645984	0.106166	0.193363	3.48E-26
1073	0.064942	0.000591	0.889082	0.007643	0.037741	3.15E-23
1273	0.02206	3.49E-06	0.968484	0.000259	0.009193	1.95E-22
1473	0.007474	4.72E-08	0.989498	1.58E-05	0.003012	4.2E-22

Таблиця 10. $2H/O = 1.6$

T, K	$P_{CO}, \text{атм}$	$P_{CO_2}, \text{атм}$	$P_{H_2}, \text{атм}$	$P_{H_2O}, \text{атм}$	$P_{CH_4}, \text{атм}$	$P_{O_2}, \text{атм}$
873	0.033575	0.012719	0.657886	0.095267	0.200553	2.7E-26
1073	0.048578	0.000331	0.906067	0.005826	0.039197	1.76E-23
1273	0.015061	1.63E-06	0.975433	0.000178	0.009326	9.07E-23
1473	0.005016	2.13E-08	0.991947	1.06E-05	0.003027	1.89E-22

ДОДАТОК 2

Таблиця 1. Значення $\Delta G_{\text{ВОП}}$ для гомогенної системи за 873K

$\Delta G_{\text{ВОП}}, \text{кДж}$	H/C = 0.37	H/C = 0.74	H/C = 0.9
C/O = 0.9	- 427434.12	- 422515.35	- 420798.88
C/O = 0.45	- 377454.52	- 393032.51	- 123065.62
C/O = 0.35	- 13717.01	- 24843.49	- 350152.25

Таблиця 2. Значення $\Delta G_{\text{ВОП}}$ для гомогенної системи при 1073K

$\Delta G_{\text{ВОП}}, \text{кДж}$	H/C = 0.37	H/C = 0.74	H/C = 0.9
C/O = 0.9	-462743.76	-423358.86	-425951.50
C/O = 0.45	-340234.74	-362434.94	-367185.66
C/O = 0.35	-16859.50	-30535.02	-310487.61

Таблиця 3. Значення $\Delta G_{\text{вон}}$ для гомогенної системи при 1273K

$\Delta G_{\text{вон}}$, кДж	H/C = 0.37	H/C = 0.74	H/C = 0.9
C/O = 0.9	-398526.43	-405800.93	-408316.36
C/O = 0.45	-301543.85	-329937.80	-336256.94
C/O = 0.35	-20002.00	-36226.47	-268518.26

Таблиця 4. Значення $\Delta G_{\text{вон}}$ для гомогенної системи при 1473K

$\Delta G_{\text{вон}}$, кДж	H/C = 0.37	H/C = 0.74	H/C = 0.9
C/O = 0.9	-376898.74	-387131.10	-390514.52
C/O = 0.45	-262352.70	-256686.97	-121798.10
C/O = 0.35	-23144.34	-36224.49	-194924.67

Таблиця 5. Значення $\Delta G_{\text{вон}}$ для гетерогенної системи при 873K, 1073K, 1273K і 1473K

$\Delta G_{\text{вон}}$, кДж		2H/O					
		0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6
T, K	873	- 411318.12	- 416993.14	- 420472.17	-423107.8542	-425263.07	- 427099.537
	1073	-	-	- 441365.56	-454614.3787	-461988.24	- 467165.522
	1273	-	-	- 469122.29	-515600.9268	-528837.63	- 536911.878
	1473	-	-	- 499363.06	-586023.0606	-602509.42	- 612271.833

Таблиця 6. Значення $\Delta G_{\text{вон}}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$

T, K	$\Delta G_{\text{вон}}$, кДж
873	-601834.63
1073	-568335.06
1273	-535066.01
1473	-501947.19

Таблиця 7. Значення $\Delta G_{\text{вон}}(\text{FeO})$

T, K	$\Delta G_{\text{вон}}$, кДж
873	-414389.43
1073	-388294.45
1273	-361641.15
1473	-289786.19

ДОДАТОК 3

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Запорізький
титано-магнієвий комбінат»

Сторчак Є.А.

2024р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. Ректора Українського
державного університету науки
і технологій, д.т.н., професор

Сухий К.М.

2024р.



АКТ

випробування результатів дисертаційної роботи
«Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання
залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва
спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів»
к.т.н., доцента Українського державного університету науки і технологій
Гришина Олександра Михайловича

Промислове випробування результатів досліджень Гришина О.М. по його дисертаційній роботі «Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02. - Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів, виконано в умовах ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат» при виготовленні виливків робочого колеса із зносостійких сплавів типу ИЧХ 28Н2, з використанням дослідної залізо-хромистої лігатури.

На основі результатів виконаних досліджень отримано партію експериментальних металізованих залізо-хромістих брикетів для легування. Лігатура отримана методом комплексного твердофазного відновлення брикетованої шихти, що складається з хромового концентрату і вуглецю. В якості газоподібного відновника використано продукти парової конверсії природного газу (75%Н₂ + 25%СО). Температура відновлення становила 1200⁰С, хімічний склад лігатури представлений таблиці 1.

Таблиця 1. Хімічний склад та деякі властивості одержаної лігатури.

№ проб	Хімічний склад лігатури, %					Ф/х властивості	
	Cr	Fe	C	S	Шлак	Щільність	Cr/Fe
1	65,2	20,6	6,23	0,03	7,97	4,24	3,15
2	64,6	21,67	5,98	0,02	7,73	4,3	2,98
3	65,0	20,63	6,01	0,031	8,36	4,6	3,32
Середня	64,93	20,96	6,07	0,027	8,05	4,38	3,15

В якості основи для виплавки чавуну ІЧХ 28Н2 використана металева шихта, що складається з переробного чавуну та металевих брухту у співвідношенні, яке забезпечує розплавлення та отримання склад металу, що відповідає необхідній марці чавуну по основним компонентам, а також шкідливим домішкам S і P (таблиця 2).

Таблиця 2. Хімічний склад чавуну ІЧХ28Н2 за ТУ 26-061484-87

Стандарт	Вміст компонентів, %,							
	C	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Fe
ТУ26-061484-87	2.5-3	≤0.08	≤1.0	0.5-1	25-30	0.7-1.4	1.5-3	остал.

Розрахунок необхідної кількості лігатури проводився на основі даних аналізу металу після розплавлення. Легуючі добавки (Fe-Mn, Fe-Ni Fe-Cr) послідовно вводили поступово після повного засвоєння. Кількість добавки для всіх плавок була однаковою і складала 100кг, в перерахунку на хром. На заключній стадії відбирали пробу металу для аналізу та далі подавали під заливку в ливарний цех. Отримані виливки піддавалися термічній обробці, відповідно до технологічної інструкції, для зняття внутрішньої напруги та досягнення твердості 385-390 НВ, а також проводилася перевірка на відповідність класу розмірної точності від 11 до 14, ГОСТ 26645.

Для порівняння ефективності різних хромовмісних легуючих матеріалів використовували крім губчастої лігатури рудовугільні брикети та середньовуглецевий Fe-Cr, таблиця 3.

Таблиця 3. Хімічний склад легуючих матеріалів

Легуючий матеріал	Хімічний склад металу, %				
	Cr	Fe	C	S	Si
Губчаста Fe-Cr лігатура	64,93	20,96	6,07	0,027	-
Рудовугільні брикети	38,1	8,94	~9,5	0,03	-
Середньовуглецевий Fe-Cr	67,0	26,0	2,0	0,3	0,3

По кожній плавці проводився аналіз хімічного складу отриманого металу, результати представлені в таблиці 4.

Таблиця 4. Хімічний склад виплавленого чавуну

Стандарт	Вміст компонентів, %,							
	C	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Fe
Губчаста лігатура	2,7	0.06	0,8	0.68	28,5	0,53	1,46	решта
Рудовуглецевий брикет	3,1	0,074	0,81	0,62	25,3	0,49	1,39	решта
Fe-Cr	3,08	0,067	0,79	0,6	26,1	0,50	1,41	решта

Отримані результати показали високу ефективність використання металізованої залізо-хромистої лігатури, що забезпечує економію лігатури за рахунок зниження чаду легуючого елемента. На основі випробувань отримано такі результати:

1. Ступінь засвоєння хрому, за даними хімічного аналізу, становила 92.3% для металізованих брикетів; 87.6% для рудовугільних брикетів та 88,4% для Fe-Cr;
2. Повне засвоєння залізо-хромистої лігатури в металевому розплаві було досягнуто за ~5 хвилин; для рудовугільних брикетів за 15-20 хвилин;
3. Повне розчинення ферохрому марки _____ становило ~20 хвилин.

Від ТОВ «Запорізький титано-магнісвий комбінат»

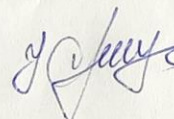
Директор ВП ТОВ «ЗТМК» СХМЗ



О.В. Осипенко

Від Українського державного університету науки і технологій

Проректор з наукової роботи



Ю.С. Проїдак

Завідувач кафедри ТОМП



Л.В. Камкіна

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректора Українського державного
університету науки і технологій,
чл.-кор. НАН України, доктор
технічних наук, професор

К.М.Сухий

2024р.

АКТ

про впровадження в навчальний процес матеріалів дисертаційної роботи доцента, к.т.н. Гришина О.М. на тему «Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів», поданої на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів»

Комісія у складі: проректор з наукової роботи, д.т.н., проф.. Пройдак Ю.С.; керівник навчального відділу Боричева С.В.; декан факультету металургійних процесів та хімічних технологій, д.т.н., проф.. Камкіна Л.В. склали даний акт про наступне.

Результати дисертаційної роботи, що містять аналіз фізико-хімічних взаємодій в складних системах, експериментальні дослідження та розробка технологічних основ нових та удосконалення існуючих процесів одержання залізо-хромістих лігатур із заданими властивостями при твердофазному відновленні складної шихти, , що включає, у тому числі, некондиційні руди та техногенні відходи із залученням в процес складної газової фази, що має високий відновлювальний потенціал впроваджена в навчальний процес Українського державного університету науки і технологій і використовуються при підготовці кваліфікаційних робіт бакалаврів (ОП – «Технологія та обладнання виробництва металів і сплавів») і магістрів (ОП - «Дослідження процесів і розробка технологій в металургії», «Металургійні процеси одержання та обробки металів та сплавів») та при викладанні дисциплін: «Фізико-хімічний аналіз технології відновлювальних та окислювальних процесів», «Фізико-хімічні основи одержання металів та сплавів», «Моделювання та оптимізація технологічних процесів в металургії», «Теорії металургійних процесів».

Проректор з наукової роботи, д.т.н., проф..



Пройдак Ю.С.

Керівник навчального відділу
Декан факультету МПтаХТ



Боричева С.В.
Камкіна Л.В.