

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

ГРИШИН ОЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

УДК:669.181.4:669.15'26-194:621.762

«Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромистих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів»

Спеціальність 05.16.02 – Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Українському державному університеті науки і технологій
Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор
Камкіна Людмила Володимирівна,
декан факультету металургійних
процесів та хімічних технологій
Український державний університет
науки і технологій, м. Дніпро

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Грищенко Сергій Георгійович,
Генеральний директор Центру управління
проектами в галузі видобутку та переробки
металургійної сировини – ЦУП «Трансрудмет»,
м. Київ

доктор технічних наук, професор
Муравйова Ірина Геннадіївна,
Провідний науковий співробітник відділу
металургії чавуну, Інституту чорної металургії
ім. З.І. Некрасова НАН України,
м. Дніпро

доктор технічних наук, професор
Овчарук Анатолій Миколайович,
професор кафедри електрометалургії,
Український державний університет науки і
технологій, ,
м. Дніпро

Захист відбудеться « 19 » червня 2024 р. об 11.00 год. на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 08.084.03 при Українському державному університеті науки і
технологій за адресою: 49600, м. Дніпро, вул. Лазаряна, 2

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Українського державного
університету науки і технологій за адресою: 49600, м. Дніпро, вул. Лазаряна, 2

Автореферат розісланий « 13 » травня 2024 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.084.03
доктор технічних наук, професор
lydmila_kamkina@ukr.net

Людмила КАМКІНА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 із 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%. Також 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 отриманого концентрату до 50% по оксиду хрому, що прийнято для діючих при нераціональному використанні рудних матеріалів. Запаси багатих хромових руд у світі неухильно скорочуються, що потребує зростання витрат на збагачення руди і доведення 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 багатьох металургійних підприємствах України, що працюють з імпортною 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, використовується лише як добавка при виробництві залізородного агломерату.

У зв'язку із зазначеними обставинами, особливого значення набувають процеси твердофазного відновлення попередньо брикетованої оксидної сировини, що дозволяє залучати до переробки некондиційні матеріали, проте такі технології досі не набули належного розвитку. Процес твердофазного відновлення, як і раніше, залишається недостатньо вивченим, а його механізм 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 та якісні показники цільового продукту мають низку значних переваг у порівнянні з традиційною феросплавною технологією:

- зниження матеріальних та енергетичних витрат;
- вищий ступінь вилучення легуючого компонента з рудного матеріалу 93-96%;
- можливість отримувати губчастий матеріал із заданими фізико-хімічними властивостями, зокрема пористості, що прискорює процес засвоєння лігатури у металевій ванні та знижує чад;
- ступінь засвоєння легуючого елемента металевій ванні становить до 95-98%.

Отримані 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 межах температур 1273 – 1373К дозволяє знизити вміст вуглецю до рівня менше 0,5%. Губчасті легуючі матеріали знаходять широке застосування у процесах легування сталі та 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 «Раціональне 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 рр., 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 необхідно 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 $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ 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 термодинамічний та кінетичний аналіз вуглецевотермічного відновлення хрому, обґрунтувати та підтвердити експериментально дволанковий механізм процесу;
- виконати фізико-хімічний аналіз інтенсифікуючого впливу добавок солей лужних металів та $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ 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 фаз, виконати аналіз впливу відношення 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 Cr – Fe – O – C – 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 самостійно або в потоці водню, визначити умови, що забезпечують мінімізування вмісту вуглецю в цільовому продукті;
- теоретично обґрунтувати та перевірити експериментально можливість окислювального зневуглецювання губчастої лігатури газовою фазою із заданим окислювальним потенціалом, експериментально підтвердити можливість зневуглецювання 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 процесів і розробка технологій у металургії».

Об'єкт дослідження. Металургійна технологія твердофазного відновлення з 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 вуглецевотермічного та комплексного відновлення хрому та заліза у простих та складних системах виконано за допомогою програмного комплексу HSC Chemistry 5.1; кінетичний аналіз виконаний із 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 із системою YED – 2300, для проведення енергодисперсійного мікроаналізу

(PCMA) фірми JEOL, Японія; аналіз фазового складу продуктів твердофазного відновлення виконано із 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; аналіз теплових ефектів процесів відновлення та карбідоутворення виконаний із використанням методу диференціального термічного аналізу; всі експериментальні дослідження виконані з повіреного та сертифікованого, відповідно до чинної нормативно-правової бази, обладнання та апаратури.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Дістало подальшого розвитку 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 надавались, 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 окислювачами, та приводить до утворення оксиду хрому Cr_2O_3 в процесі твердофазного відновлення хрому і заліза та виключає появу металевого хрому через проміжне з'єднання – оксикарбід $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1}$.

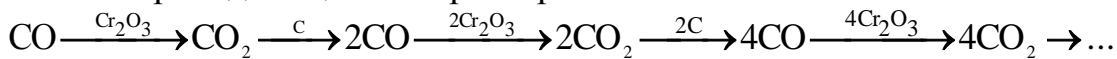
3. Розвинені теоретичні уявлення щодо механізму газифікації різних видів вуглецевих відновників та встановлено феномен прискорювальної дії $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на швидкісні показники за рахунок утворення залізо-кисневих комплексів з різною концентрацією на поверхні $\text{C}_{\text{тв}}$ і FeO , 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 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 конвертуючої 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 $\text{Cr} - \text{O} - \text{C}$, 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 $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{C}$. 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, утворення 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 встановлена температурна залежність рівноважного складу газової фази, в умовах змінного відношення суми цих газів ($n = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}}$), що відповідає реальному перебігу процесу і визначає умови

переважного використання C і H_2 в процесі відновлення хрому. Показано, що при комплексному відновленню Cr_2O_3 і $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ спільно з метаном та вуглецем у різних відношеннях визначено температуру початку відновлення, розраховано рівноважний склад газової фази та значення параметра $n = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}}$ 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 ($I_{\text{вих}}$ та $I_{\text{вх}}$), які формують зони вуглецевотермічного та комплексного відновлення всередині окатиша, а змінення їх положення залежить від швидкості газифікації вуглецю, розміру окатиша, глибини проникнення водню та температури, що дозволило розрахунковим шляхом встановити параметри, які визначають межу переходу комплексного у вуглецевотермічне відновлення 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 окатиша.

11. Дістало подальший розвиток уявлення щодо механізму хіміко-каталітичного впливу на різні ланки процесу комплексного відновлення хрому та показано, що заміщення іонів Cr^{3+} катіонами меншої валентності – Na^+ та K^+ супроводжується збагаченням поверхні Cr_2O_3 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 полегшують відновлення.

12. Вперше теоретично обґрунтовано 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 механізми 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 С і Cr_2O_3 . В умовах дефіциту вуглецю карбіду Cr_3C_2 , одночасно із 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 різного складу.

13. Вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено метод окислювального зневуглецювання 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 1273-1373К протягом 25 – 40 хвилин здійснюється руйнування складного карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ та забезпечується отримання лігатури із 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 вуглецю та конверсії метану комплексним окислювачем; процесів зневуглецювання 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 ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{O}_2$) в умовах хіміко-каталітичного впливу добавками $\text{Fe}_{\text{мет.}}$, 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 ($CO+CO_2$) 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 зневуглецювання губчастого матеріалу, який отримують при спільному відновленні магнетитового та хромітового концентратів, за допомогою окислювальної обробки його сумішами $H_2 - H_2O$;

- 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, зневуглецювання 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 роботах, 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 оприлюднено та обговорено на наукових конференціях, у тому числі: Міжнародній науково-практичній конференції: «Литво: Металургія», Запоріжжя, 2013, 2015, 2018, 2020, 2022; 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.; The fourteenth international ferroalloys congress INFACONXIV, 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: Фізико-хімічне моделювання комплексного відновлення Cr_2FeO_4 з участю метану. Матеріали науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні. ІТММ 2019». 26-28 березня 2019г., Дніпро. С.50. 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; “MINING METALTECH 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; 17th International Symposium of Croatian Metallurgical Society Materials and Metallurgy, SHMD ‘2024, ZAGREB, CROATIA, April 18 – 19, 2024. P.313.

Публікації. На тему дисертаційної роботи опубліковано 44 наукових робіт, у тому числі: 1 монографія; 10 публікацій, що входять до міжнародних науково-метричних баз; 4 статті 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 5 додатків, 161 ілюстрацію та 98 таблиць.

ОСНОВИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, надано загальну характеристику, сформульовано мету роботи та завдання дослідження. Розкрито наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Наведено дані щодо апробації результатів роботи, публікації, що відображають зміст роботи. Зазначено внесок здобувача у розробку проблеми.

У першому розділі розглянуто фізико-хімічні властивості матеріалів, що містять хром: руд, концентратів, різних марок ферохрому, губчастих лігатур.

Таблиця 1. Запаси хромових руд (млрд. т).

Країна	Ресурси	Запаси	Частка у світі, %
Європа	200,5	71,7	2,76
Азія	1923,9	488,0	20,19
Африка	12558,5	18,39,2	76,11
Америка	655,3	24,3	1,01
Австралія	232,6	2,0	0,08
Разом	15790,8	2416,6	100,0

Якість хромових руд оцінюється за багатьма показниками, найважливішими з яких є: вміст легуючого елемента, співвідношення $Cr/Fe \geq 3$, наявність шкідливих домішок S, P, Cu, умови залягання, мінералогічний склад породи, що вміщує, фракційний склад руди та ін. Зниження вмісту Cr_2O_3 у хромовій руді на 1% при виплавці високовуглецевого Fe-Cr

знижує продуктивність печі приблизно на 3%. Основний мінерал хромової руди хромшпінелід, $(Mg, Fe)(Cr, Fe, Al)_2O_4$, відноситься до групи мінералів, із загальною формулою $(Mg, Fe)^{2+}(Cr, Al, Fe)_2^{3+}O_4$. Склад породи, що вміщує непостійний і представлений лимонітом – $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, серпентином $3(Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, магнезитом – $MgCO_3$, опалом – $SiO_2 \cdot nH_2O$ та іншими мінералами. За вмістом хромшпінелідів хромові руди діляться на суцільні (90%), густовкраплені (70-90%), середньовкраплені (50-70%), рідковкраплені (30-50%) і убоговкраплені (<30%). Виконано аналіз запасів та якісних показників хромової руди Побужжя. Встановлено, що за хімічним та мінералогічним складом і текстурою застосування даного рудного матеріалу вимагатиме суттєвого перегляду діючих норм. Аналіз виробництва ферохрому у світі, його використання свідчить, що близько 94% хромової руди, яка видобувається у світі, використовується у феросплавній технології для виплавки ферохрому. Значне збільшення виробництва у світі нержавіючих марок сталі спонукає до зростання обсягів і підвищення якісних показників Fe – Cr. 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. Середня світова витрата ферохрому, в 2001р. – 5,5, 2012р. – 5,8 кг/т. сталі. Останнім часом спостерігається скорочення запасів якісних руд, зростання кількості техногенних відходів, а також підвищуються вимоги до легуючих матеріалів. Введення в сировинну базу таких матеріалів як: хвости збагачення, некондиційні руди, шлами, пил та ін. є перспективним напрямом але потребує фізико-хімічного аналізу та певних змін технологічного циклу. Технологія твердофазного відновлення в порівнянні з технологією в рудовідновлювальних печах має певні переваги: значне зниження енерговитрат, високе вилучення легуючого елемента, а також підвищені технологічні властивості губчастих лігатур. Номенклатура лігатур постійно розширюється, що обумовлено зростанням сортаменту складнолегованих марок сталі.

Таблиця 2. 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

Дедалі ширше застосування у виробництві якісних марок сталі знаходить хром у вигляді губчастого ферохрома. Серед технологій отримання губчастих матеріалів, найважливішими

є: твердофазне відновлення, гідридно-кальцієве відновлення, технологія відновлення хлоридів металів та дифузійне насичення. Показано значні переваги твердофазного відновлення порівняно із традиційними рідкофазними технологіями: 1. Ступінь відновлення 96.9-98.3%; 2. Висока продуктивність; 3. Час засвоєння в рідкому металі ~ 5-20 хв. залежно від змісту елемента; 4. Засвоєння легуючого компонента у межах 92.1-94.9%; 5. Скорочуються механічні втрати на 0.5%; 6. Можливо у 4-6 разів знизити S і P; 7. Зниження витрати електроенергії в 1.9-2.2 рази. Сортамент губчастих лігатур, технологія яких була випробувана та реалізована в дослідно-промислових та промислових умовах, наведено у таблиці 3.

Таблиця 3. Склад хромовмісних губчастих лігатур

Вміст елемента, % за масою:	Губчасті лігатури	
	хромиста	хромоні-келева
хром	13-18	1-20
нікель	-	80
молібден	-	-
вольфрам	-	-
вуглець	0,04-0,5	0,04-0,2
кисень	0,08-0,8	0,05-0,6
сірка	<0,025	<0,025
фосфор	<0,030	<0,0030
марганець	<0,25	<0,40
кремній	<0,30	<0,30
мідь	<0,2	<0,30
кольор. метали	-	-
оксиди (CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃)	-	<14

Лігатури широко використовується при виробництві металевих порошків. Такі матеріали у порошковій металургії сприяють суттєвому підвищенню якості кінцевих виробів.

Розробка родовищ хромових та залізних руд, їх збагачення, транспортування та переробка супроводжується утворенням і накопиченням великої кількості техногенних відходів. Так на Аксуському заводі феросплавів утворюються відходи:

1. Хромовий пил газоочищення (Cr₂O₃ до 42%, С – 6-7%). ~ 15000 т/рік.

2. Хромовий аспіраційний пил дозування та трактів подачі шихтових матеріалів (Cr₂O₃ до 40%), ~5500 т/рік.

3. Аспіраційний пил від дроблення ферохрому (Cr до 67%) ~1000 т/рік.

Неоднорідність фазового, хімічного та мінералогічного складу таких матеріалів вносить додаткові труднощі, пов'язані з їхньою підготовкою до переробки. Фізико-хімічний аналіз некондиційних та бідних руд, шламових хвостів, феропилів показав, що ці матеріали після доопрацювання можуть успішно використовуватись у технології твердофазного відновлення.

Таблиця 4. Склад хвостів збагачення хромових руд

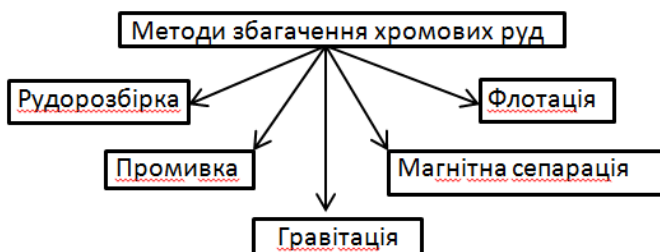
Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O _{св.}	CaO	MgO	MnO ₂	SO ₃	ZnO	NiO	P ₂ O ₅
25,47	9,1	21,53	1,5	7,8	0,75	29,4	0,053	0,5	1,53	0,355	0,18

Таблиця 5. Фракційний склад дрібниці хромових руд

Фрак., 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, %	11,53	11,42	12,97	10,38	35,43	11,79	4,81	1,67

Значна частка таких матеріалів потребує попереднього збагачення.

Рис. 1. Основні методи збагачення



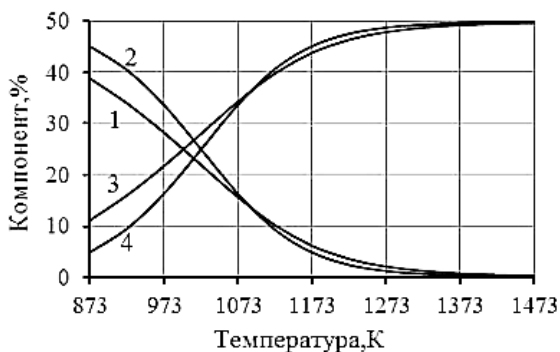
Переробка техногенних матеріалів дозволяє отримати економічний, та екологічний ефект. Отриманий після збагачення концентрат піддається окомкуванню. Є кілька способів окомкування: агломерація (спікання), виробництво окатишів, брикетування, гіперпресування та ін. Агломерація, є основним способом за обсягами виробництва. Агломерація утруднена високою температурою плавлення зерен хромшпінеліду (>2000 K) і цементуючих порід (>1673

К); їх спікання відбувається лише при досягненні 1673-1723 К і навіть 2083 К, що створює труднощі у роботі агломераційних установок. Застосування різних матеріалів, що флюсують, в агломерації дозволяє знизити температуру спікання. Інтенсивно проводяться лабораторні та промислові випробування з отримання та використання хромових окатишів для виплавки феросплавів. Їх використання збільшує продуктивність печі на 8,46%, скорочує витрати електроенергії на 5,42%, а ступінь вилучення хрому зростає до 94,3%. Проте використання окатишів має низку істотних недоліків: 1) високі капіталовкладення; 2) високий ступінь організації виробництва та наявності кваліфікованого персоналу; 3) високі витрати на подрібнення та випал; 4) обмеження за складом сировини (вміст SiO_2 в руді).

Брикетування є найбільш прийнятною технологією окускування для твердофазного відновлення. Можливо, виготовлення монобрикету або брикет із шихтової суміші. Вибір параметрів брикетування шихти дозволяє регулювати технологічні властивості брикетів, які впливають на процес легування сталі.

Удругому розділі наведено результати фізико-хімічних досліджень газифікації вуглецевих матеріалів та окисної конверсії метану. Показано, що найважливішою ланкою металургійних процесів є одержання газової фази з високим відновлювальним потенціалом. Газифікація може бути технологічно відокремлена від стадії відновлення або об'єднана. Останній варіант найбільш складний, проте саме він реалізується при твердофазному відновленні оксидів. Виконаний термодинамічний аналіз системи С–Н–О, показує, що критерієм, який визначає поділ системи на однофазну та двофазну, є активність вуглецю ($a_c < 1$ та $a_c > 1$). Положення розмежовує поверхні ізоактивності вуглецю ($a_c \sim 1$) визначається співвідношення С/О, 2Н/С та температурою. У виробничих умовах газифікація $S_{\text{ТВ}}$ відбувається за участю комплексного окислювача $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$. Виконано розрахунок рівноважного складу газової фази з використанням програмного комплексу WolframAlpha. Виконано термодинамічний аналіз для приватних систем: $(\text{C} + \text{O})_{\text{шихти}} + \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$; $(\text{C} + \text{O})_{\text{шихти}} + \text{CO}, \text{CO}_2$; $(\text{C} + \text{O})_{\text{шихти}} + (\text{H}_2: \text{H}_2\text{O} + \text{CO}: \text{CO}_2)$. Для процесу вуглецевотермічного відновлення, ланку газифікації вуглецю можна розглядати як систему С- $\%$ СО- $\%$ СО₂; для комплексного відновлення: С- $\%$ Н₂- $\%$ Н₂О- $\%$ СО- $\%$ СО₂. Результати моделювання процесу газифікації вуглецю комплексним окислювачем дозволили виділити етапи, що реалізуються при підвищенні температури: 1. Газифікація за участю O_2 ; 2. Утворення метану; 3. Конверсія метану; 4. Завершення газифікації вуглецю за рахунок H_2O та CO_2 ; 5. Формування рівноважного складу газової фази за участю реакції водяного газу. Показано, що карбідиза певних умов, виступають як відновник до $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ та інших оксидів через стадію газифікації, за реакціями: $7/5\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3/5\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$ і $7/5\text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3/5\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Рис. 2. Рівноважний склад газової фази при $\alpha = \beta = 0,5$, где 1 – H_2O , 2 – CO_2 , 3 – H_2 і 4 – CO



$$\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} \quad \beta = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Вперше виконано термодинамічне моделювання процесу газифікації карбиду комплексним окислювачем, результати якого у поєднанні з температурними залежностями ΔG^0 реакцій газифікації карбідів дозволяють побудувати термодинамічну модель, визначити послідовність та глибину протікання окремих реакцій. Як і для $S_{\text{ТВ}}$, першими протікають реакції з участю кисню, які йдуть остаточно й у системі залишаються С – CO_2 – H_2O . Далі запускається реакція утворення метану та реакція водяного газу. Утворення метану термодинамічно

можливо до температури ~ 908 К, вище домінує реакція парової конверсії метану. Термодинамічні переваги при ~ 1083 К переходять до реакції вуглекислотної конверсії. Після завершення конверсії в системі залишається вуглець, який газифікується за рахунок CO_2 та H_2O . Одночасно реакція водяного газу перерозподіляє компоненти газової фази. Термодинамічне моделювання газифікації Cr_3C_2 показало можливе утворення Cr_2O_3 , що пов'язано з формуванням оксикарбїду, та його руйнуванням за схемою: $3\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + 3\text{CO}$.

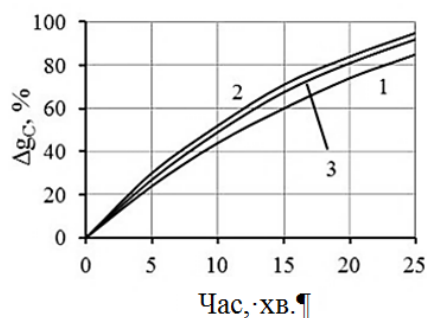
Виконано дослідження впливу температури, хіміко-каталітичних добавок, складу окислювача на кінетики газифікації вуглецевих матеріалів. Встановлено факт невідповідності термодинамічних передумов кінетичним закономірностям газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ за участю H_2O та CO_2 . Показано швидкісні переваги парової газифікації перед вуглекислотою при $T > 1073\text{K}$, тоді як термодинаміка свідчить про протилежне: $D_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ у кілька разів перевищує $D_{\text{CO}/\text{CO}_2}$, а сумарна адсорбція H_2O на $\text{C}_{\text{ТВ}}$ вища CO_2 .

Таблиця 6. Результати розрахунку швидкості газифікації вуглецю.

Процес	T, K	(% CO_2) _{РІВН.} ^{ВІДНОВ.}	(% CO_2) _{РІВН.} ^{ГАЗИФ.}	$v_{\text{ГАЗИФ.}}$, 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	-

Також встановлено, що швидкість газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ сумішами CO_2 - H_2O перевищують суму швидкостей окремих реакцій. Причина неаддитивності є наслідком додаткового залучення окисного потенціалу CO_2 у процес газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ за допомогою утворення водню. Наведені в таблиці 6 результати свідчать, що швидкість процесу газифікації дрібнодисперсних вуглецевих матеріалів в межах помірних температур регламентується швидкістю хімічної реакції вуглецю та окислювача. У ході

реакції важливе місце посідає перша її стадія: $\text{C}_n + \text{CO}_2 = \text{C}_n(\text{O})_{\text{адс}}(\text{CO})_{\text{адс}}$. Процес газифікації може відбуватися у дифузійному, кінетичному чи перехідному режимах. Виходячи з цього визначаються способи інтенсифікації процесу за допомогою впливу на дифузійну або хімічну ланку. Введення водню в потік CO_2 інтенсифікував процес – у дослідах із графітом, швидкість його зростала вдвічі, що підтверджено результатами вимірювання адсорбції CO_2 та H_2O . Експериментально встановлено, що істотний вплив на газифікацію вугілля має $\text{Fe}_{\text{мет.}}$. Механізм прискорюючої дії може бути пов'язаний із руйнуванням кето-комплексів і виділенням CO . Це відбувається шляхом введення атомів $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ у грати $\text{C}_{\text{ТВ}}$, що призводить до ослаблення міжвуглецевих зв'язків. Можливий інший механізм, пов'язаний з утворенням FeO та формуванням на поверхні $\text{C}_{\text{ТВ}}$ залізо-кисневих комплексів, концентрація яких неоднакова на поверхні FeO і у зерен $\text{C}_{\text{ТВ}}$. Градієнт концентрацій формує перехід кисню з поверхні заліза на



вуглець, що деформує кристалічну решітку $\text{C}_{\text{ТВ}}$ та збільшує адсорбційну ємність вуглецю. На користь другої схеми свідчить дуже затяжне зростання швидкості відновлення графітом на етапі $\text{FeO}_{\text{мінO}} \rightarrow \text{Fe}$. Показано, що дієвим способом інтенсифікації процесу газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ є хіміко-каталітичний вплив.

Рис. 3. Вуглекислота газифікація піролігніну при 1273К де: 1 – без добавки; 2 – 1% Na_2CO_3 ; 3 – 1% KCl .

Розвинуто уявлення про механізм дії добавки через

підвищення адсорбційної ємності вуглецю по відношенню до CO_2 та H_2O .

У металургійній технології використовується природний газ (ПГ), основним компонентом якого є метан CH_4 . У вигляді технологічного газу ПГ більшою мірою застосовується у різних процесах прямого одержання заліза, та як добавка до доменного дуття. Для отримання газової фази з високим відновним потенціалом метан піддається окислювальній конверсії із використанням CO_2 , H_2O і O_2 як окремо, так і комплексно. Для процесів відновлення оксидів найімовірніше термокаталітичне окисне перетворення CH_4 . Каталітичною поверхню може виступати металева фаза або інші шихтові матеріали. Наведено фізико-хімічний аналіз різних варіантів організації конверсії метану: парова, вуглекислотна та парціальне окислення метану. Показано, що для твердофазного відновлення перспективним є автотермічний риформінг метану (ART), в основі якого лежать парова конверсія і парціальне окислення. Це дозволяє керувати складом газової фази та забезпечувати тепловий режим. Використання комплексного окислювача ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) розширює можливості управління конверсією і процесом відновлення оксидів, глибина конверсії CH_4 залежить від відношення CH_4 : ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$).

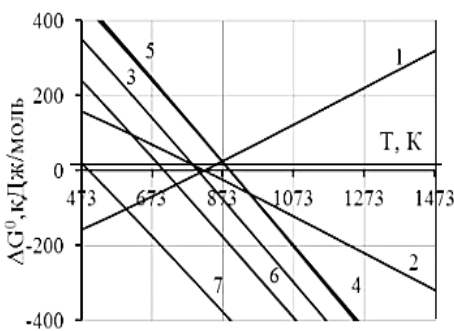


Рис. 4. Температурна залежність ΔG^0 для реакцій конверсії метану, де:

- 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— $9/2\text{CH}_4 + 5/2\text{H}_2\text{O} + 4/4\text{O}_2$.

Конверсія метану пов'язаним киснем і пряме відновлення оксиду метаном дуже близькі процеси. Виходячи з мети, конверсія менш термодинамічно краща, ніж відновлення. Відновлення оксиду метаном також краще, ніж відновлення його продуктами розпаду ($\text{C} + \text{H}_2$). Конверсія метану пов'язаним киснем протікає за послідовним механізмом і залежить від хімічної міцності оксиду, стану поверхні та ін. Вперше виконано теоретичне та експериментальне дослідження конверсії (ПГ) на поверхні відновленого заліза. Виконано розрахунки складу конвертованого газу залежно від складу вихідної суміші, температури та загального тиску. Підвищення температури супроводжується зменшенням вмісту CH_4 у продуктах конверсії. Експериментальне дослідження конверсії ПГ на відновленому $\text{Fe}_{\text{мет}}$ у діапазоні 923-1173К виконано із використанням газової фази: 70% H_2 + 15%ПГ + 15% CO_2 ; 70% H_2 + 12%ПГ + 18% CO_2 ; 70% H_2 + 15%ПГ + 15% H_2O ; 70% H_2 + 12%ПГ + 18% H_2O ; 70% H_2 + 15%ПГ + 12% CO_2 + 3% H_2O . Ступінь металізації заліза 98,5%.

Таблиця 7. Результати вуглекислотної конверсії ПГ при $V_{\text{ПГ}}^{\text{исх}} : V_{\text{CO}_2}^{\text{исх}} = 1:1,5$,

$T_{\text{кон.}}$, К	$V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}}$, мл/хв	$(V_{\text{ПГ}}^{\text{конв.}})_{\text{уд.}}$, мл/хв	α , %
923	3,0	0,035	21,4
1033	13,9	0,161	69,5
1173	19,6	0,226	98

Аналогічні результати отримані для варіантів парової та паровуглекислотної конверсії. Дані свідчать про практичну рівну здатності CO_2 і H_2O як окислювачів природного газу, а також характер впливу температури на величину α і відновлювальний потенціал конвертованого газу.

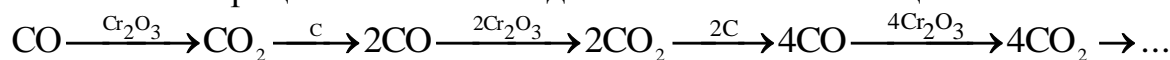
Забезпечення належного температурного режиму конвертованої газової фази здійснюється енергетикою хімічних реакцій, що протікають. Конверсія за рахунок O_2 ; CO_2 та H_2O має різні теплові ефекти. При використанні кисню його зміст у вихідній суміші варіювався 0 – 3%, ПГ-12-18%, (H_2O , CO_2) ~8%. Результати свідчать, що співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ мало впливає на ступінь конверсії ПГ. Кисень суттєво

форсує процес. Значний вплив має час контакту газів з $Fe_{мет.}$, який може бути визначений за формулою: $\tau = \frac{3600 \cdot 273 \cdot V_p \cdot n \cdot P}{T \cdot Q_k \cdot P_0}$ де: V_p – обсяг реакційної зони; n – частка

вільного обсягу між гранулами каталізатора; P і P_0 – тиск конверсії та нормальний тиск; T – температура конверсії; Q_k – кількість газів у реакторі протягом 1 години.

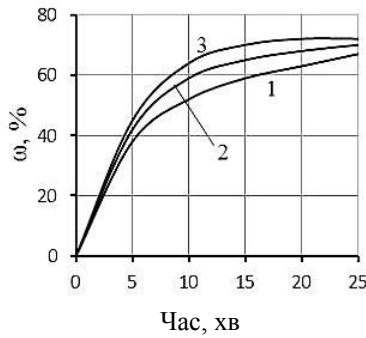
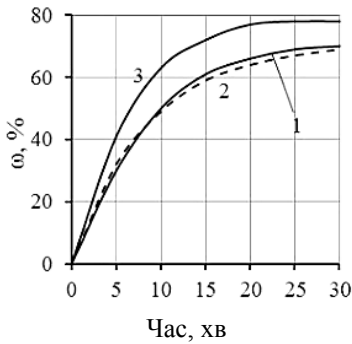
Результат досліджень показав, що збільшення маси $Fe_{мет.}$ та зниження швидкості потоку суміші позитивно впливають на конверсію ПГ, підвищуючи α та η . Підвищення $T_{мет.}$ знижує, а зростання $T_{кон.}$ збільшує показники процесу конверсії – α , η , проте, роль $T_{кон.}$ вища. Кисень в потоці підвищує значення α та η , що пов'язано із прискоренням адсорбційно-хімічних взаємодій за участю O_2 . У каталітичній дії Fe велика роль належить незаповненим електронами 3d-оболонки, які зумовлюють одночасну наявність донорних та акцепторних рівнів.

У третьому розділі наведено результати аналізу вуглецевотермічного відновлення хрому у простих та складних системах. За результатами термодинамічного аналізу побудовано діаграму рівноваги системи Cr – O – C, визначено температурні межі різних фаз, отримано температурні залежності ΔG^0 реакцій відновлення хрому вуглецем при стехіометричному відношенні C/O та у разі дефіциту вуглецю. В останньому варіанті показано залучення карбідної фази у процес відновлення. Показано утворення метастабільних карбідів, що підтверджено рентгеноструктурним аналізом. Вперше експериментально підтверджено дволанкову схему механізму процесу. Пряма взаємодія твердих реагентів, а також можливість реалізації процесу через попередню дисоціацію Cr_2O_3 експериментально не підтверджені через дуже низьку пружність дисоціації оксиду. Введення в систему розпушувальної добавки Al_2O_3 практично не позначалося на швидкості процесу, так само, як і пресування шихти, що свідчить про дуже малу роль прямої взаємодії оксиду з вуглецем. Введення в шихту $Fe_{мет.}$ гальмує процес, що можна пов'язати з витрачанням частини на отримання $[C]_{Fe}$ та появи розплаву, який блокує частину поверхні твердих реагентів від газової фази та уповільнює процес. При $\omega \sim 50\%$ процес прискорюється через перетворення $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3$, що у свою чергу збільшує розчинність $Fe_{мет.}$ у тригональному карбіді до 60% з утворенням $(Cr, Fe)_7C_3$ та розчину /Fe-Cr/_{нас.С}. Утворення змішаного карбиду прискорює процес та збільшує глибину його протікання. Встановлено важливу роль у механізмі вуглецевотермічного відновлення хрому парів Cr_2O_3 , проте низька швидкість процесу не дозволяє відвести їм значну роль у механізмі. Більш істотну роль відіграють пари хрому та карбідів хрому, проте експериментальні дані суперечать провідній ролі парів карбиду хрому. Виконані розрахунки швидкості газифікації вуглецю, як провідної ланки процесу, показали, що найближче отримані значення відповідають дволанковій моделі. Показано, що пари хрому каталітично діють на ланку газифікації шляхом зміни структури та електронного стану поверхні $C_{ТВ}$. Експериментально встановлені факти свідчать на користь дволанкової моделі механізму відновлення хрому. Насамперед це формування в процесі відновлення циклів перетворень:



Зростання тривалості перебування молекул реакційноздатних газів в межах шихти має сприяти відновленню Cr_2O_3 . Збільшення маси твердих реагентів інтенсифікує процес, а посилення вентиляція навпаки – гальмує.

Рис. 5. Кінетика відновлення Cr_2O_3 при 1573K та C/O=1:



а) – маси зразка: 1 – 1,25г; 2 – 1,25г + Al₂O₃; 3 – 2,5г;
 б) – швидкості потоку Ar: 1–250; 2 – 150; 3 – 50. (см³/хв.)

На основі дволанкової схеми механізму процесу отримано математичну модель відновлення оксидів металів різної хімічної міцності у дисперсних системах вуглецем:

$$\tau = \frac{G_{\text{окс}} \cdot Y}{P \cdot M_{\text{окс}}} \cdot \frac{r \cdot \rho_c \left\{ 1 - [1 - \omega Z(1 + g)]^{1/3} \right\}}{K \cdot G_c \cdot Z(1 + g) \cdot (X_{\text{CO}}^{7/16} - X_{\text{CO}}^{7/15})} \cdot \omega'$$

де: G_{окс.} та M_{окс.} – маса оксиду хрому що, міститься у шихті, і його молекулярна маса відповідно (г); Y – кількість атомів кисню у молекулі Cr₂O₃; P – тиск вуглецевмісних газів (у частках одиниці); ρ_c

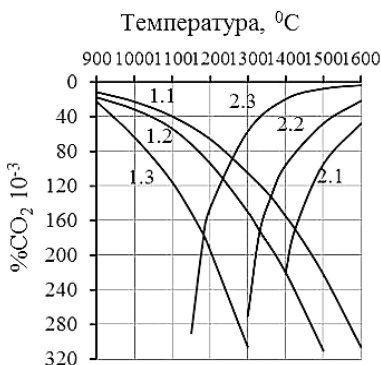
та G_c – щільність (г/см³) та маса (г) вуглецю в шихті, відповідно; r – радіус сферичних частинок вуглецю (см); Z – атомне співвідношення C/O в шихті; ω' – ступінь відновлення оксиду; X_{CO}^{4.16} і X_{CO}^{4.15} – рівноважні концентрації CO; K – константа швидкості реакції, (моль CO₂/см² с); g – лабіринтний фактор.

Дволанковий механізм продовжує діяти і після включення карбиду в процес. Виконано термодинамічний аналіз процесу відновлення Cr₂O₃ вуглецем, розраховано рівноважний склад газової фази. Залежно від парціального тиску реакційноздатних газів (α=P_{CO}+P_{CO2}) розраховані значення температури початку відновлення (T_п),

Таблиця 8. Теоретична температура початку відновлення

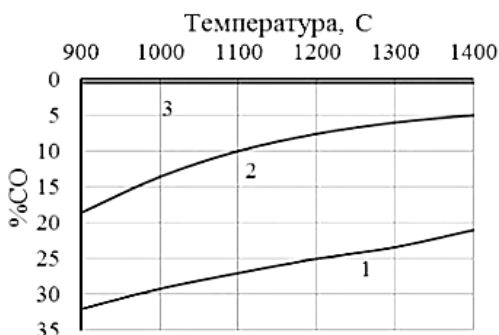
	Температура початку відновлення при α, К					Рівняння
	0.15	0.35	0.55	0.75	1.0	
Cr ₂ O ₃ → Cr ₃ C ₂	1275,6	1324,8	1352,7	1372,6	1391,5	T _{п.} = 61,121ln(P) + 1390
Cr ₂ O ₃ → Cr ₇ C ₃	1444,9	1502,8	1535,7	1559,1	1581,4	T _{п.} = 71,91ln(P) + 1579,6
Cr ₂ O ₃ → Cr ₂₃ C ₆	1783,5	1859,6	1903,4	1934,3	1964,0	T _{п.} = 95,23ln(P) + 1961,5

Рис. 6. Рівноважний склад газової фази відновлення Cr₂O₃ карбідом, де:



1 – 1/3Cr₂O₃+CO=2/3Cr+CO₂ і
 2 – 1/2Cr₃C₂+CO₂=2/3Cr+2CO; 1.1 і 2.1 – a_{Cr}=0.3;
 1.2 і 2.2 – a_{Cr}=0.5; 1.3 і 2.3 – a_{Cr}=1.0

T_п зменшується при розчиненні хрому, наприклад, у Fe. Експериментально підтверджено, що процес відновлення основного мінералу хромової руди – хроміту заліза Fe(CrO₂)₂ вуглецем, проходить послідовно заліза і хрому, за дволанковим механізмом. Відновлення хрому з хроміту термодинамічно близьке до відновлення Cr₂O₃. Так рівноважна концентрація CO₂ у діапазоні 1173-1573К змінювалася від 0,2 до ~0,17%. Суттєво не змінюється рівноважний склад газової фази



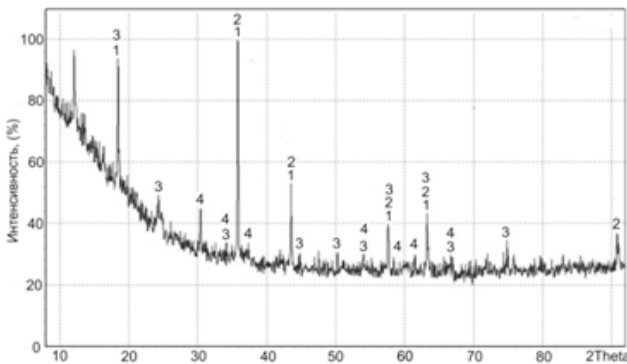
при розчиненні хрому в залізі: 1/3 Cr₂O₃ + CO = 2/3[Fe]_{Cr} + CO₂. У разі малих концентрацій хрому – 9,35 %, що відповідає a_{Cr} = 0,1, рівноважний %CO₂ залишається <1 %. При відновленні заліза, %CO₂ становить 32,6-22,6 для 1173-1623К.

Рис.7. Склад газової фази відновлення заліза та хрому, де:

1 – FeO+CO=Fe+CO₂;
 2 – FeO+5/3CO=1/3Fe₃C+4/3CO₂;
 3 – 1/3Cr₂O₃+17/9CO=2/9Cr₃C₂+13/9CO₂.

Виконано розрахунок рівноважного складу газової фази системи Cr-Fe-O-C, в діапазоні 1173-1673К, визначено межі термодинамічної стійкості стабільних і метостабільних фаз. Для приватних систем виконано розрахунок температури початку відновлення вуглецем та карбідом. Відновлення хрому супроводжується формуванням простих та складних карбідів. Атоми хрому розчиняються за механізмом ізоморфного заміщення атомів заліза в карбіді Fe_3C , формуючи розчин $[Fe,Cr]$, утворюючи легований цементит. Атоми хрому можуть утворювати власні карбіди. Вуглець йде на карбідоутворення та відновлення. Дефіцит вуглецю в системі призводить перехід функції відновника від вуглецю до карбиду, газифікація якого супроводжується виділенням C і Fe і перетворенням $(Cr,Fe)_3C_2 \rightarrow (Cr_{1-x}, Fe_x)_7C_3$. Вуглецевотермічне відновлення $Fe(CrO_2)_2$ може здійснюватися за різними схемами залежно від відношення C/O. За сталості відношення Cr/Fe фазовий склад продуктів визначається ставленням C/O. Мінеральний склад хромової руди досліджували рентгенофазовим методом на приборі ДРОН-2 у монохроматичному Си-випромінюванні.

Рис. 8. Рентгенограма вихідної хромової руди, де:

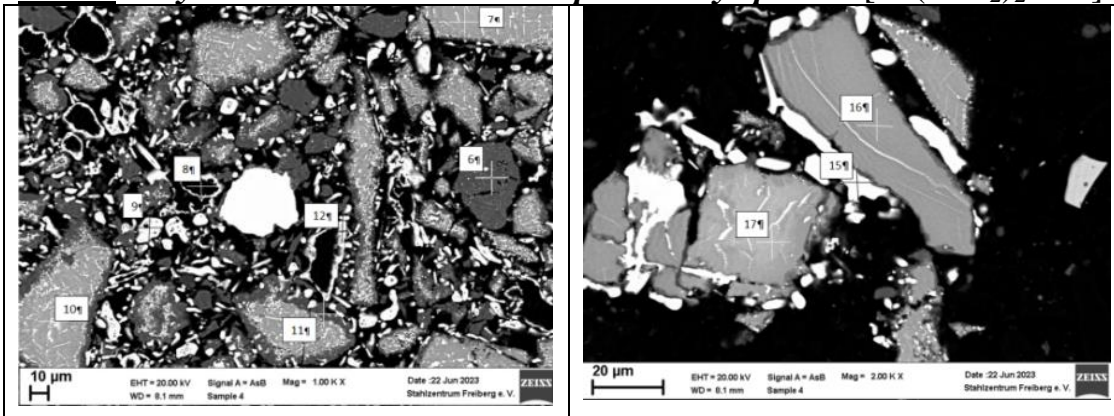


1 - $(Fe,Mg)(Cr,Fe)_2O_4$; 2 - $(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$;
3 - $(Mg,Fe)_2SiO_4$; 4 - $(Mg_{1,02}Fe_{0,08}Ni_{0,90})SiO_4$.

Виконано рентгеноструктурний аналіз продуктів відновлення руди Саранівського родовища вуглецем, фракції 0.25-0.5мм, при 1573К, в потоці Ar, протягом 40 та 80 хв. Аналіз виконано на растровому електронному мікроскопі – Ultra55, Zeiss NTS GmbH та енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі OXFORD INCA Energy 200,

призначеному для якісного і комплексного кількісного спектрального аналізу.

Рис. 9 Результати точкового мікроаналізу зразків $[Fe(CrO_2)_2+3C]$



Вихідний склад шихти:

$Fe(CrO_2)_2+4C$,
 $Fe(CrO_2)_2+3C$ та
 $Fe(CrO_2)_2+4C+1$
% K_2CO_3 ,

T = 1573K,

Час – 80хв.,

Зразок 4, знімки
1, 2.

Таблиця 9. Результати спектральних вимірювань

Спектр	Зміст, %						
	C	O	Cr/Cr ₂ O ₃	Fe/FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
6	-	31,96	-	-	27,81	-	40,23
8	5,73		66,37/-	27,90/-			
9	5,73		66,37/-	27,90/-			
10	1,89	10,99	28,19/-	47,94/-	-	3,66	7,32
11	-	29,49	-1,98	-	19,36	15,71	27,79
12	20,10		57,88/-	21,39/-			
15	5,61	49,02/-	45,33/-				
16	1,71	24,48	-/48,46	-/2,89	-	8,41	14,08
17	1,63	20,79	-/44,28	-/24,66	-	2,40	6,24

утворюється карбід $(Cr, Fe)_7C_3$. Наступна витримка супроводжується відновленням

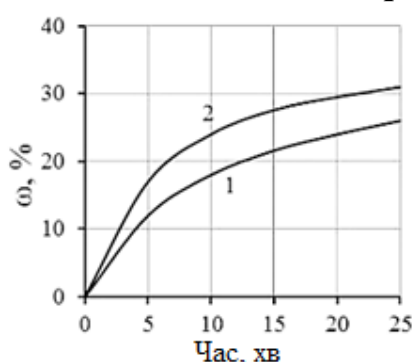
Початок відновлення хрому супроводжується його розчиненням у залізі та підвищенням вуглецю у твердому розчині (спектри 6,7,11 рис. 9). Слід зазначити, що вуглець карбиду складає 7.5%, тобто, в умовах дефіциту вуглецю в системі,

залишкового заліза та хрому (рис.9). У карбідній фазі знижується вміст вуглецю, що свідчить про участь вуглецю карбіду в процесі відновлення (спектри 8,9,10).

Кристалохімічні перетворення в зерні ферохромпікотиту, та у порожній породі, що цементує, досліджені для шихтових сумішей: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{C} + 1\% \text{K}_2\text{CO}_3$; Хромова руда + 3C ; Хромова руда + $4\text{C} + 1\% \text{K}_2\text{CO}_3$ на базі прибору **DSC 404F1 Peqasus** в температурних межах $200\text{--}1400^\circ\text{C}$. Методика диференціальної скануючої калориметри дозволяє кількісно визначати параметри теплових ефектів, що виявляється в появі ендотермічних і екзотермічних ефектів.

Виконано експериментальне дослідження кінетики відновлення хрому у простих та складних системах при варіюванні температури, виду вуглецю та співвідношення компонентів шихти. Піролігнін забезпечує більш високу швидкість відновлення, ніж графіт, що пов'язано з високою реакційною здатністю його при взаємодії з CO_2 та H_2O . При частці вуглецю 4C та $\omega = 97\%$ швидкість процесу \sim до нуля. Підвищення до 5C форсує процес $\omega = 100\%$ вже на 17-18 хв.

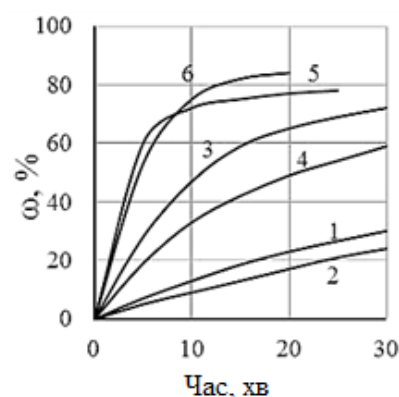
Рис. 10. Відновлення хромової руди графітом при 1573K в потоці: Ar (1) і H_2 (2).



Показано, що повна витрата вуглецю з утворенням Cr_3C_2 відповідає ступеню відновлення $\omega = 92.3\%$, а при 3C повне витрачання забезпечує $\omega = 69.2\%$. Подальша участь карбіду забезпечує досягнення $\omega = 77.8\%$. Виконано дослідження кінетики відновлення хромової руди, що містить $51\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ та $\sim 11\% \text{FeO}$. Із урахуванням відновлення Fe та Cr співвідношення O/C становило 1. При відновленні до Cr_7C_3 рівень відновлення хроміту $\sim 77\%$. Розрахунковий рівень відновлення до карбідів Fe_3C та Cr_3C_2 становить близько 70% , проте, за 25 хв. було досягнуто $\omega = 77.8\%$. На

швидкість впливає температура та співвідношення Cr/Fe. Встановлено, що введення у шихту добавок $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ прискорює процес, сприяє його поглибленню та вносить зміни до механізму. Утворювалися змішані карбіди, вуглець яких включався у відновлення.

Рис. 11. Вплив добавок $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ на кінетику відновлення Cr_2O_3 .



де: (1,3,5) без добавок; (2,4,6) добавка $\text{Fe}_{\text{мет.}}$; при атомному співвідношенні: Fe/Cr=1 та C/O = 1; 1,2 - 1473K ; 3,4 - 1573K ; 5,6 - 1673K .

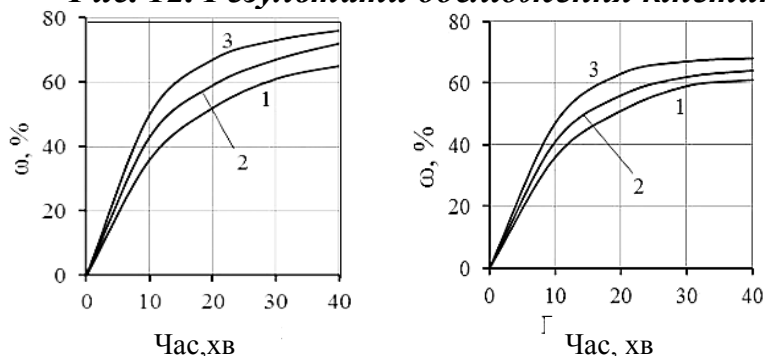
При 1573K ступінь відновлення Cr_2O_3 досягала 65% і далі за 0,5 години піднімалася до 70% . Призупинення процесу при $\omega = 80\%$ відповідало максимально можливій величині і на кінцевому етапі характер кривої свідчить про участь Cr_3C_2 , при 1673K . Присутність заліза уповільнює процес відновлення оксиду хрому. Ефект гальмування не пов'язаний з погіршенням контакту оксиду та $\text{C}_{\text{тв}}$.

Встановлено, що $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ позитивно впливає на газифікацію вуглецю. Має місце витрачання CO на науглецювання $\text{Fe}_{\text{мет}}$ та утворення карбіду, що знижує відновлювальний потенціал та призводить до появи розплаву, який блокує поверхню частинок. Негативні фактори домінують на початку процесу, а при глибокому розвитку процесу включиться карбід та видалення оксиду активізується.

Виконано дослідження хіміко-каталітичної інтенсифікації процесу відновлення хрому добавками солей лужних металів. Гетерогенний характер обох ланок вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому визначає суттєву роль адсорбційно-десорбційних процесів у їх розвитку. Показано, що добавки позитивно впливають на обидві ланки вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому. Для уточнення цього, а також для подальшої розробки механізму інтенсифікуючого впливу та підтвердження його експериментально, кінетичні дослідження проводилися при введенні добавки в

оксид, вуглецевий відновник, або в шихтову суміш. Активування графіту каталітичними добавками суттєво форсувало процес. Час досягнення $\omega = 60\%$ при 1573 K та 1 % солей лужних металів скорочувалося в 1,3 рази і більше. Ефект інтенсифікації мав місце також у разі активування Cr_2O_3 .

Рис. 12. Результати дослідження кінетики відновлення Cr_2O_3



(а) - активованим графітом, та
(б) - активованого оксиду хрому графітом при 1573K (C/O=1):
1 – без добавки; 2 – 1% NaCl;
3 – 1% K_2CO_3 .

Отримані результати досить близькі, незалежно від того, у яку фазу вводиться добавка. Оксид хрому відносять до типу *p*-напівпровідників. Частина атомів

хрому зміщуються у міжвузолі у формі Cr^{+2} , утворюючи при цьому електронні дірки, які є центрами хемосорбції газових молекул, наприклад, для CO і H_2 – донорів електронів. Введення в шихту добавок супроводжується змінами структури та електронної дефектності кристалічних фаз. Заміщення атомів хрому великими за розміром атомами Na^{+1} та K^{+1} призводить до зростання концентрації електронних дірок, що сприяє відновленню оксиду хрому. У цьому напрямку діє ослаблення хром-кисневих хімічних зв'язків, яке викликане появою ненасичених валентностей та додаткових вакансій V_{Cr} . При відновленні Cr_2O_3 графітом добавка інтенсифікує повільну ланку – газифікацію низькорекційного вуглецю. Показано, що дія добавки прискорює взаємодію $\text{C}_{\text{ТВ}}$ та CO_2 , за рахунок збільшення адсорбції CO_2 на вуглеці. Механізм каталітичної дії добавок при газифікації був пов'язаний із зміною структурної та електронної дефектності поверхневих шарів вуглецю. Заміщення атомами Na^{+1} атомів $\text{C}_{\text{ТВ}}$ супроводжується обривом частини зв'язків C-C, що призводить до зростання кількості атомів із неспареними електронами, збільшення адсорбційної ємності поверхні вуглецю. Полегшується руйнування кето-комплексів $\text{C}_n(\text{O})_{\text{адс}}$ з виділенням у газову фазу. Атоми Na^{+1} та K^{+1} діють на колективізацію π -електронів, що також призводить до збільшення адсорбції CO_2 та руйнування кето-комплексів. Це призводить до зростання реакційної спроможності $\text{C}_{\text{ТВ}}$.

Виконано дослідження інтенсифікації процесу твердофазного відновлення оксидів шляхом електромагнітного впливу (ЕМП) на систему, що реагує. Така дія впливає на обидві ланки процесу і діє на кристалічну решітку та хемосорбовані молекули. ЕМП різної частоти викликає появу надрівноважних вільних електронів та електронних дірок, а також додаткових вакансій та міжвузольних іонів. Виникаючі структурні дефекти змінюють концентрацію електронних дефектів напівпровідника та його хемосорбційну ємність. Досліджено швидкості вуглецевотермічного відновлення оксидів заліза в умовах ЕМП різної частоти. Показано, що при впливі низькочастотного поля на аналізовану систему, шихта не розігрівається та інтенсифікуючий ефект пов'язаний із сильним збільшенням коефіцієнта міжчасткової дифузії (D_e), а також із змінами розмірів та форми кристалів – магнітострикцією. Так, у дослідженнях за участю Fe_3O_4 при накладенні поля напруженістю 56 кА/м та $f=50$ Гц, величина D_e збільшилася з $7,6 \times 10^{-2}$ до $8,4 \times 10^{-2}$ $\text{см}^2/\text{с}$, тобто, на 10%. Магнітострикція носить лінійний характер на відносному рівні 10^{-3} – 10^{-6} і неоднакова з різних кристалографічних напрямків. Об'ємна магнітострикція стає значимою лише за високої напруженості поля ($H > 80$ кА/м). Магнітострикційним явищам належить важлива роль в ефекті інтенсифікації відновлення оксидів заліза за умов ЕМП. Спостерігається повний збіг напруженості поля та ступеню відновлення оксиду. Металографічні дослідження показали, що вплив поля ($H=24$ кА/м, $f=50$ Гц) не

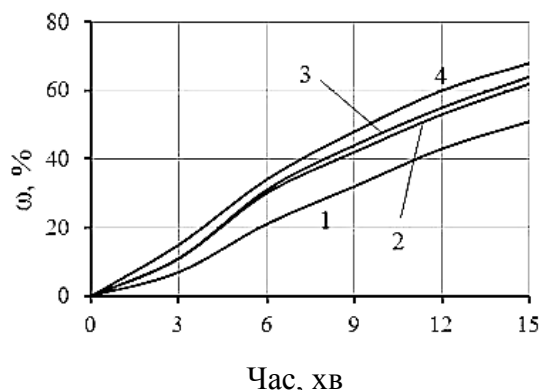
впливав на тонкі пори $Fe_{мет.}$, але значно зростали розміри пор в оксидних зразках. Ці зміни слід пов'язати із рухливістю іонів кристалічних фаз під впливом ЕМП.

Таблиця 10. Металізація шихти в умовах псевдозрідження та ЕМП,

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

при $H=32\text{кА/м}$ та різних f . Накладання ЕМП високої частоти інтенсифікує процес і також призводить до розігріву шихти. Дія високочастотного ЕМП при відновленні гематиту воднем найбільш ефективна за низьких температур. Так ступінь відновлення оксиду при 673К зростала від 24 до 38%, при 873К від 52 до 65%. Заміна H_2 на CO знижувало ефект, що пов'язано з розвитком реакції розпаду, а також пов'язано з гальмуванням зовнішньодифузійного газообміну. Позитивний вплив поля зберігається і при використанні промислових матеріалів.

Рис. 13. Вплив ЕМП ($f=25\text{кГц}$, $W=30$) на кінетику відновлення магнетитового концентрату воднем: 1,2 – 773К; 3,4 – 973К; 1,3 – поза полем; 2,4 – с ЕМП.



Ефективність високочастотного ЕМП залежить від частоти та потужності, що підводиться до індуктора. Експериментально встановлено, що високочастотне поле ($f=40\text{кГц}$, $W=30$) прискорює дифузійний потік CO_2 з 2 до 4.2мкМоль/с . Ефект посилюється у разі підвищення W і f . Дифузія іонів Fe^{+3} також прискорюється. Встановлено, що високочастотне поле, крім магнітострикції, впливає на рухливість

іонів кристала як наслідок на розвиток реакції $Fe_3O_4+Fe=4FeO$. Резонансне сприйняття енергії ЕМП частиною іонів заліза та кисню послаблює міжчасткові хімічні зв'язки, що сприяє розвитку окремих стадій кристалохімічних перетворень. Напівпровідникові властивості оксидів деяких металів сприяють позитивному ЕМП на відновлення, що можна пов'язати з утворенням $p-n$ переходу на межах $Fe_2O_3/Fe_3O_4/FeO$. Формується подвійний електричний шар, який забезпечує перехід тільки в одному напрямку, що викликає рух електронів і дірок, викликає їх рекомбінацію і зрештою полегшує відновлення. Час повної металізації гематиту вугіллям у потоці CO і суміші $75\%H_2+25\%CO$ при 1173 К в умовах ЕМП ($f=40\text{кГц}$, $W=50$) скоротилося на 20%. Вплив ЕМП на ланку газифікації відбувається безпосередньо і опосередковано. Вплив ЕМП на газифікацію можна розглядати як вплив на систему заряджених частинок.

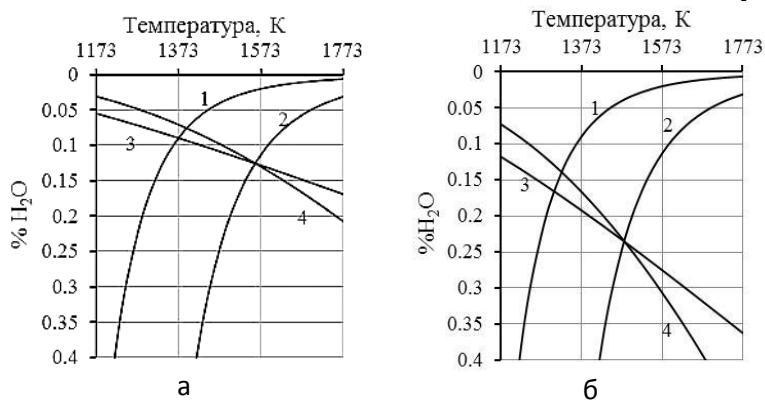
У четвертому розділі представлені результати дослідження комплексного відновлення хрому. Процес реалізується за дволанковим механізмом. Виконано розрахунок термодинамічно дозволених температури початку відновлення Cr_2O_3 на першому та другому етапах відновлення, коли в процес включається Cr_3C_2 .

Таблиця 11. Температура початку відновлення Cr_2O_3 $\alpha = P_{CO_2} + P_{CO}$

$$\beta = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

Спосіб віднов.	α	β	Температура $T_{п}$ етапів відновлення, К	
			$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$	$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$
Комплексне 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

Рис. 14. 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 $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$;
4 - відновлення $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$

Відновлення $Fe(CrO_2)_2$, залежно від співвідношення C/H та O/(C+H) відбувається за різними схемами, з утворенням різних за хімічним складом та мінералогією продукту. Однак

при цьому простежується залежність між відносинами O/(C+H) і C/H при постійному фазовому складі продуктів відновлення. Вперше виконано розрахунок рівноважного складу газової фази відновлення $Fe(CrO_2)_2$ при змінному співвідношенні водень- і вуглецевмісних газів (параметр n)

Рис. 15. Рівноважний склад газової фази другого етапу комплексного відновлення $Fe(CrO_2)_2$ при: $P_{\Sigma}=1$ а) і $P_{\Sigma}=2$ атм б): 1 – H_2 ; 2– CO ; 3– H_2O ; 4– CO_2

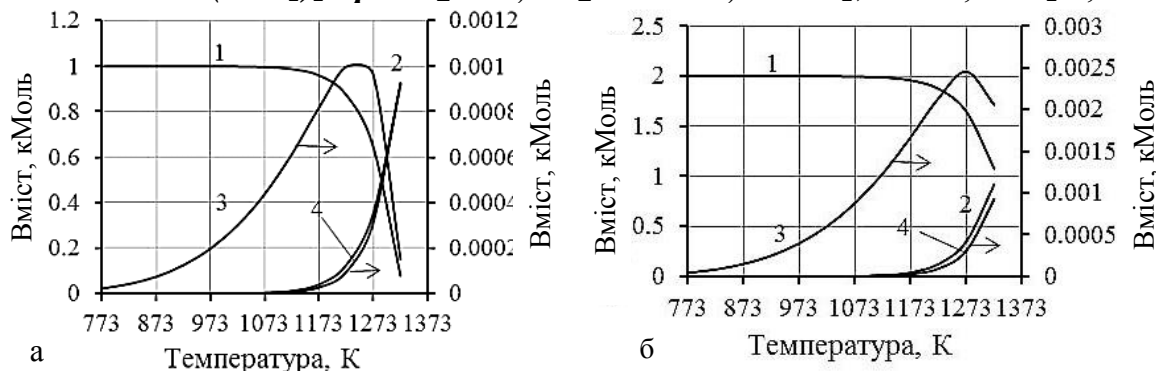
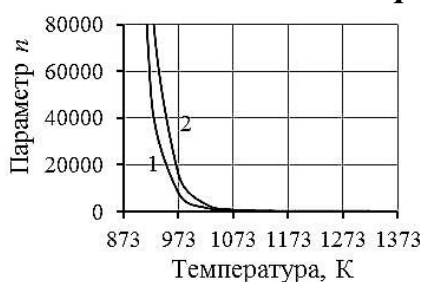


Рис. 16. Значення параметра n другого етапу відновлення при хроміту заліза:



1,2– $P_{\Sigma}=1$ і 2 атм, відповідно.

Температурна залежність параметра n свідчить про термодинамічні переваги вуглецю перед воднем у процесі комплексного відновлення хроміту заліза. Виконано термодинамічний аналіз процесу відновлення Cr_2O_3 метаном. Розпад CH_4 в межах низьких температур термодинамічно кращий, ніж конверсія.

Розрахунок рівноважного складу газової фази побудований на рівновазі реакцій: $CH_4 = C + 2H_2$ і $1/3Cr_2O_3 + H_2 + 4/9C = 2/9Cr_3C_2 + H_2O$. Відновлення оксиду хрому метаном, залежно від відношення O/C може протікати в один або два етапи. При стехіометричному співвідношенні O/C $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$. При дефіциті вуглецю: на першому етапі $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$, на другому етапі $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$. Третій етап не розглядався, тому що необхідні високі температури, що призводить до появи рідких фаз.

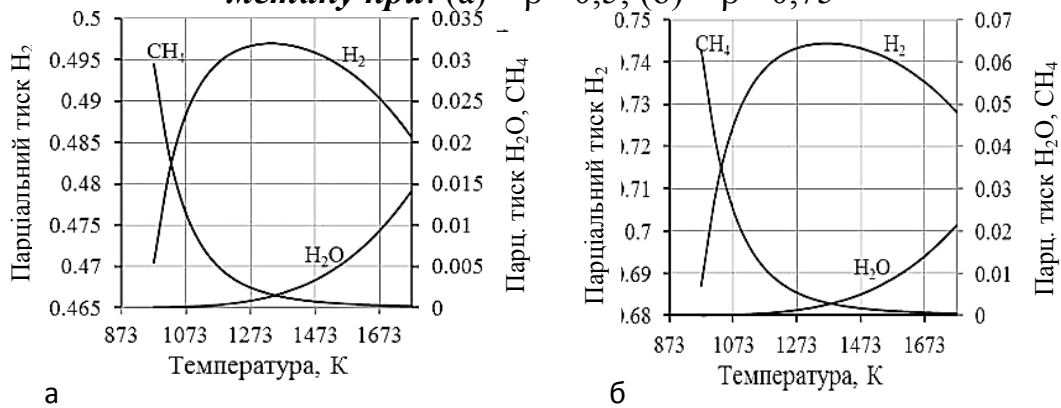
Таблиця 12. Результати розрахунку температури початку відновлення

α	0,25	0,45	0,65	0,85	1,0
T, K (1)	1305,4	1340,8	1363,9	1381,3	1392,0
T, K (2)	1479,4	1521,0	1548,2	1568,7	1581,4

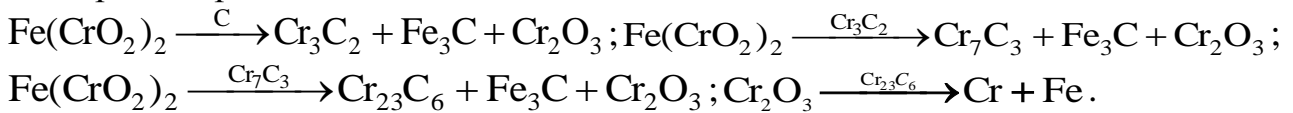
де: 1 - $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$;

2 - $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$.

Рис. 17. Рівноважний склад газової фази процесу відновлення Cr_2O_3 за участю метану при: (а) – $\beta = 0,5$; (б) – $\beta = 0,75$



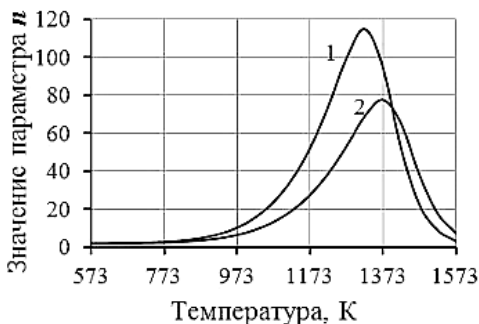
Результати свідчать про наявність термодинамічних передумов комплексного відновлення Cr_2O_3 за участю неконвертованого природного газу, що забезпечує суттєве зменшення енергетичних та матеріальних витрат. Відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ метаном розглянуто також з урахуванням можливого попереднього розпаду CH_4 . Пряме відновлення хроміту метаном термодинамічно можливе при $T > 823\text{K}$. При $T > 895\text{K}$ можлива парова та вуглекислотна конверсія CH_4 . При дефіциті вуглецю у системі процес проходить поетапно:



Відхилення від стехіометрії призводить до різного ступеню завершення процесу (% ω). У першому етапі $\omega = 76,92\%$; довідновлення по кисню, на другому етапі $\omega = 6,41\%$ і тоді $\omega_{\Sigma} = 83,33\%$. При зниженні відношення $(\text{C} + \text{H}_2)/\text{O}$ до $1/2$ змінюється ступінь завершеності. Поетапне відновлення хроміту одразу до Cr_7C_3 : відновлення заліза - $\omega = 41,94\%$; відновлення Cr_2O_3 з допомогою утвореного Cr_3C_2 до Cr_7C_3 – $\omega = 3,70\%$, разом $\omega = 45,64\%$. Для аналізованої системи $\text{Cr} - \text{Fe} - \text{C} - \text{O} - \text{H}$ запропонована методика розрахунку складу газової фази, яка враховує зміну співвідношення водень- і вуглецевмісних газів (β/α) у ході процесу і залежить від T , P_{Σ} , стадії процесу та інших факторів. Це співвідношення визначає параметр

$$n = \frac{\text{H}_2}{\text{C}} = \frac{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4}}.$$

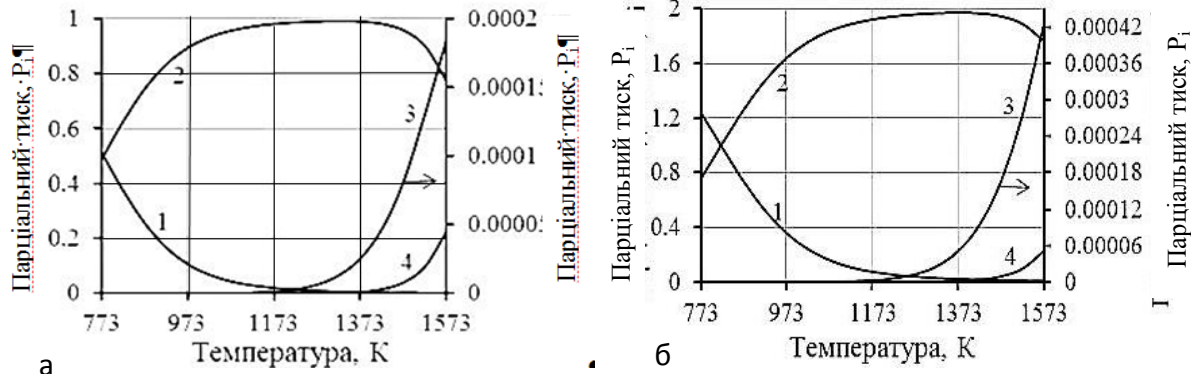
Рис. 18. Температурна залежність параметра n для першого етапу відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ метаном де: $1 - P_{\Sigma} = 1$; $2 - P_{\Sigma} = 2$.



На параметр n впливає два процеси: газифікація вуглецю зменшує його значення, а розпад CH_4 підвищує. У процесі відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ метаном значення параметра n перебуває у межах $\infty > n > 0$ залежно від умов.

Збільшення водневмісних газів у зоні низьких температур забезпечує розпад метану, при температурі понад $\sim 1320\text{K}$ домінує процес газифікації вуглецю.

Рис. 19. Рівноважний склад газової фази відновлення хроміту заліза метаном на етапі $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Fe}_3\text{C}$ а), при: $T = \text{const}$, $P_\Sigma = 1$ и б) $T = \text{const}$, $P_\Sigma = 2$; 1 – CH_4 , 2 – H_2 , 3 – H_2O , 4 – CO

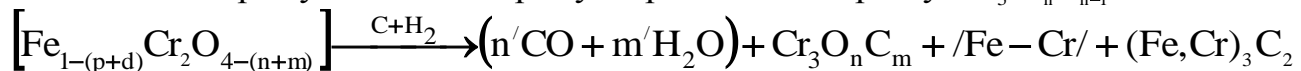


Проаналізовано варіант організації відновлення хрому сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ і $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, що дозволяє, по-перше, газифікувати вуглець, що утворився при розпаді CH_4 , а по-друге, забезпечує більш сприятливі умови для конверсії метану. Відновлення хрому сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ та $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ термодинамічно більш переважно, ніж відновлення метаном. Рівноважна газова фаза відновлення Cr_2O_3 сумішами $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ містить високу концентрацію CO та H_2 . Вибір оптимального співвідношення CH_4 : H_2O (CO_2) забезпечує деяке зневуглецювання. Виконаний термодинамічний аналіз відновлення хроміту заліза сумішами $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при частковій заміні CH_4 вуглецем $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 17/2\text{CH}_4 + 9/2\text{H}_2\text{O} + 18/2\text{C} = 4/2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 27/2\text{CO} + 43/2\text{H}_2$ у різних співвідношеннях. Збільшення C/H_2 позитивно впливає на відновлення на першому етапі, без утворення карбідів. При появі карбиду збільшення C не впливає на термодинамічні переваги. Заміна метану на вуглець для суміші $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ має більший ефект, ніж $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$.

За результатами термодинамічного моделювання процесу відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ за участю метану, отримано модель, яка описує послідовність перетворень у системі. Молекула $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ в процесі комплексного відновлення проходить кілька етапів хімічної та кристалографічної трансформації. Так на першій стадії відбувається утворення наступних фаз Fe , Fe_3C та збідненого залізом хроміту:

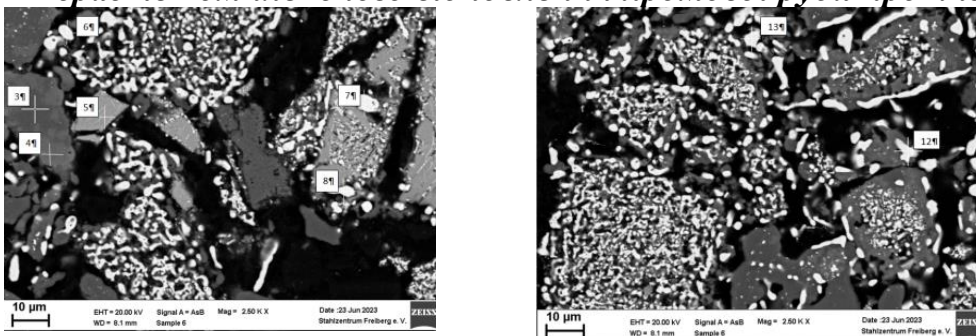
$$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \xrightarrow{\text{C} + \text{H}_2} (n\text{CO} + m\text{H}_2\text{O}) + (p\text{Fe} + d\text{Fe}_3\text{C}) + [\text{Fe}_{1-(p+d)}\text{Cr}_2\text{O}_{4-(n+m)}]$$

Відновлення хрому можливо через утворення оксикарбиду. $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1}$



Формування карбідної та металевої фаз відбувається протягом всього процесу

Рис. 20. РСМА зразків комплексного відновлення хромової руди протягом 80 хв

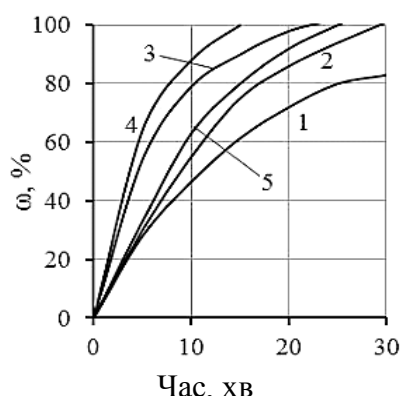


Склад окремих твердих фаз, продуктів комплексного відновлення хромової руди ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C}$), в точках проведення РСМА при: $T = 1573\text{K}$ в атмосфері водню, протягом 80 хв., наведено у таблиці 13.

Таблиці 13. Результати спектральних вимірювань

Спектр	Зміст, %						
	C	O	Cr/Cr ₂ O ₃	Fe/FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MqO
Зразок 6, знімок 1							
3	-	31,68	-	-	26,13	-	38,15
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
13	7,67	-	68,98/-	23,35/-			

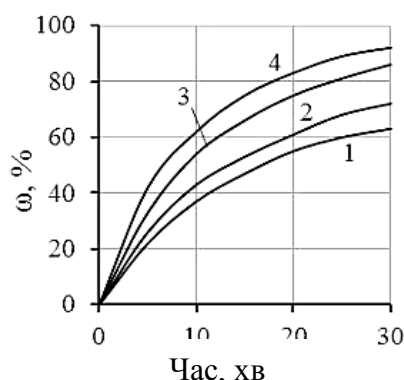
Збільшення часу ізотермічної витримки до 80 хв. призводить практично до завершення відновлення шихти з утворенням карбідної фази (спектри 6,7,8 та 13 на рис.20). Однак вміст вуглецю в карбідній фазі менший за граничний вміст $(Cr,Fe)_3C_2$ і знаходиться на рівні тригонального карбиду. Ймовірно вуглець бере участь у процесі відновлення у двох формах: $C_{ТВ}$ і карбід $(Cr,Fe)_3C_2$, що утворився у системі.

Рис. 21. Кінетика комплексного відновлення Cr_2O_3 графітом,

де: 1,2 – потік Ar; 3,4 – H_2 ; 1,3 – 1573K; 2,4 – 1673K; 5 – 1573K та (75% H_2 +25%CO); (C/O=1.44)

Кінетика комплексного відновлення хрому залежить від хімічного та мінералогічного складу оксидної фази, виду та кількості вуглецевого відновника, складу газової фази, наявності каталітичних добавок та ін. Показано, що введення в систему Cr-Fe-O-C водню сильно інтенсифікувало процес. Зростання температури збільшувало швидкість більш ніж у 1,5 рази. Показано, що введення H_2 суттєво впливало на швидкість при $\omega > 15-20\%$. Інтенсивне виділення газів заважало проникненню H_2 углиб

навішування.

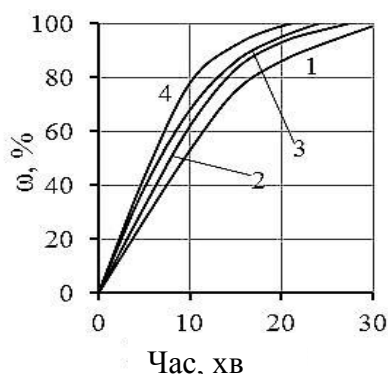
Рис. 22. Кінетика відновлення Cr_2O_3 за участю активованого вуглецю, при:

1573K; (C/O=1); 1 – без добавки; 2 – 1% NaCl;

3 – 1% Na_2CO_3 ; 4 – 1% K_2CO_3

Процес суттєво інтенсифікується при збільшенні частки графіту, а також при введенні в шихту $Fe_{мет.}$. Введення в графіт 1% за масою K_2CO_3 скорочував тривалість повного відновлення оксиду хрому при 1573 K від 30 до 22 хв, тобто, більш ніж на 25 %. При введенні добавки в оксидну частину шихти картина процесу якісно залишалася подібною, але спостерігається менший ефект. Максимальний ефект мав місце при введенні добавки до шихтової суміші. Каталітична добавка більшою мірою інтенсифікувала процес за участю менш активного графіту, ніж деревного вугілля.

Рис. 23. Кінетика комплексного відновлення хромової руди при введенні добавки у шихтову суміш:



1,2 – 1573K; 3,4 – 1673K; 1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3 .

При відновленні в умовах дефіциту вуглецю вплив добавки був більш сильний. При комплексному відновленні Cr_2O_3 дія добавки була ефективною, при 1% K_2CO_3 час досягнення $\omega = 85\%$ скорочувався більше, ніж удвічі. На показники швидкості відновлення хромової руди була значно нижчою, що пов'язано із внутрішньодифузійними труднощами. Ефект інтенсифікації слабо залежить від температури та супроводжується приростом середньої

швидкості комплексного відновлення на 15-20%. Процес інтенсифікується зі збільшенням частки вуглецю в шихті. Швидкість комплексного відновлення хрому перевищує суму швидкостей відновлення $C_{\text{ТВ}}$ та H_2 , що пояснюється неодноразовою участю CO та H_2 у процесі за рахунок регенерації CO_2 та H_2O через газифікацію вуглецю. Оксид хрому відноситься до p -напівпровідників і має невпорядковану кристалічну решітку. Електронні дірки є центрами донорної адсорбції H_2 та CO . Збагачення поверхні Cr_2O_3 електронними дірками відбувається шляхом заміщення катіонів $Cr^{3+} - Na^+$ та K^+ : $mV_{Cr} + Cr_i^{2+} + m \cdot e^+ \xrightarrow{-2[+]} mV_{Cr} + m \cdot Cr_i^{2+} + (m+2) \cdot e^+$

Розмірні невідповідності між іонами Cr^{+3} і K^{+1} спричиняють зростання напруження до ґрат, що може бути ослаблене утворенням додаткових вакансій: $mV_{Cr} + Cr_i^{2+} + me^+ \xrightarrow{-3[+]} (m+1) \cdot V_{Cr} + (m+1)Cr_i^{2+} + (m+3)e^+$. що полегшує виділення кисню.

Вперше запропоновано методику розрахунку вхідного та вихідного газових потоків при комплексному відновленні рудовугільного брикету (окатиша). Поток, що виходить, формується за рахунок газифікації вуглецю, а вхідний за рахунок потоку водню в середину брикету. Залежно від температури, інтенсивності газифікації $C_{\text{ТВ}}$, глибини проникнення H_2 , розмірів брикету та ін. параметрів, весь обсяг брикету умовно ділиться на дві частини. Внутрішня сфера, де протікає вуглецевотермічне відновлення, і поверхневий шар, у якому реалізується комплексне відновлення. Інтенсифікація комплексного відновлення може досягатися за рахунок мінімізації внутрішньої сфери, шляхом вибору параметрів процесу.

Виконано термодинамічне моделювання системи $Cr - Fe - C - O - H$, зокрема комплексного відновлення сумішшю $Fe(CrO_2)_2 + Cr_2O_3$ та $Fe(CrO_2)_2 + Fe_3O_4$. За результатами можна відзначити близькість фазового складу твердого продукту та водночас значну відмінність рівноважного складу газової фази для обох варіантів. Істотні відмінності ці два варіанти мають у початковому етапі процесу.

Виконано лабораторні дослідження легування стали залізо-хромистою лігатурою (70% хрому).

Таблиця 14. Фізико-хімічні властивості отриманої лігатури

Склад шихти, %			Фракційний склад, мм		Лігатура			
Хр. концентрат	Вугілля				Щільн., г/см ³	Склад, %		
Cr_2O_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

Метал масою 50 кг розплавляли в індукційній печі, розкислювали ($Fe-Mn$ і Al) і відбирали пробу для аналізу. Лігатуру вводили в об'єм металевої ванни і реєстрували час її повного засвоєння. Після невеликої витримки, яка потрібна для повного засвоєння лігатури, відбирали пробу для аналізу. Для порівняння було виконано аналогічну плавку з використанням низьковуглецевого $Fe-Cr$ марки ФХ650. Склад вихідного та кінцевого металу наведено в таблиці 15

Таблиця 15. Засвоєння хрому при використанні різного виду легуючих добавок

Засвоєння, %		Хімічний склад металу, %						
Cr	Fe	Cr	Fe	Ni	C	S	P	Si
Експериментальна лігатура ($Cr-Fe-Ni \rightarrow 70.6-23-4\%$)								
98.3	98.5	11.75	80.66	4.2	1.2	0.03	0.03	0.13
Ферохром ФХ650								
96.2	97.0	10.29	84.39	-	3.08	0.029	0.03	0.18

Уп'ятому розділі представлено результати фізико-хімічного аналізу процесів утворення карбідів, їх властивості та використання. Карбіди, отримані різними способами, мають унікальні властивості та широко застосовуються у техніці та технології. Твердофазне відновлення хрому, заліза, марганцю та ін. реалізується при

використанні вуглецевих відновників, що призводить до утворення простих та складних карбідів, які за певних умов: температури та відношення C/O, беруть участь у відновленні оксидів через стадію газифікації. Термодинамічне моделювання газифікації Cr_3C_2 комплексним окислювачем показало утворення Cr_2O_3 через стадію перетворення: карбіду \rightarrow оксикарбид \rightarrow розпадом його на Cr_2O_3 і Cr_7C_3 .

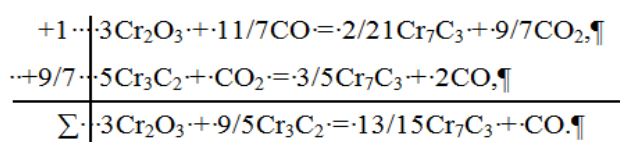
Відновлення хромової руди з утворенням карбідної фази є термодинамічно кращим процесом, ніж з утворенням металевої фази. Карбіди можуть утворюватися як кінцевий продукт або на проміжному етапі відновлення, що дозволяє їм на наступних етапах брати участь у фізико-хімічних перетвореннях. Показано, що утворення карбідної фази у процесі відновлення оксидів хрому та заліза може розвиватися за двома напрямками: взаємодія металу з вуглецем шихти та шляхом ізоморфного заміщення атомів кисню в оксиді на атоми вуглецю. На формування карбідної фази в умовах твердофазного відновлення впливають процеси дифузії катіонів металів, аніонів та вакансій. Встановлено, що кількість вуглецю впливає на кількість карбідів, що утворюються, а тип і морфологія їх залежить від вмісту і властивостей карбідоутворюючих елементів. При газифікації карбідів термодинамічно значущими параметрами є температура початку та рівноважний склад газової фази. Вперше запропоновано алгоритм розрахунку T_p газифікації карбідів

Таблиця 16. Теоретична температура початку газифікації карбідів

α T, K	0,25	0,45	0,65	0,85	1,0
$\text{Fe}_3\text{C}(1)$	949,3	958,43	964,21	968,45	971,05
$\text{Fe}_3\text{C}(2)$	900,1	927,31	945,15	958,59	966,93
Cr_3C_2	1357,3	1393,9	1417,8	1435,8	1447,0
Cr_7C_3	1424,3	1463,1	1488,5	1507,5	1519,3

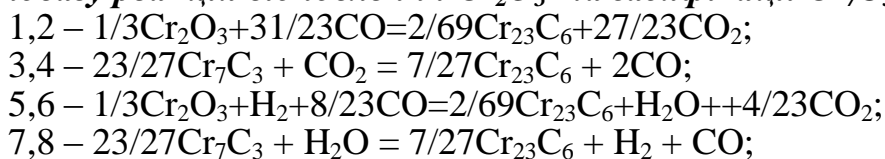
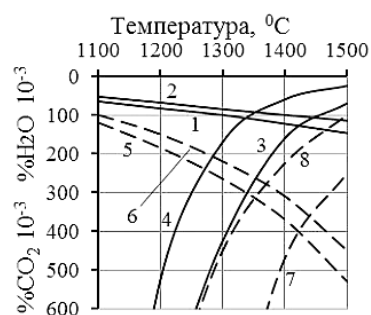
де: (1) - CO_2 ; (2) - H_2O
Отримані значення добре узгоджуються з температурами початку газифікації при однакових значеннях (α). Фізико-хімічну модель процесу відновлення за

участю карбіду можна уявити сукупністю реакцій:



Термодинамічний аналіз процесу відновлення оксиду хрому його найвищим карбідом, заснований на реакціях газифікації карбіду та газового відновлення оксиду.

Рис. 24. Вплив тиску вуглець- та водневмісних газів на рівновагу реакцій відновлення Cr_2O_3 та газифікації Cr_7C_3 при:

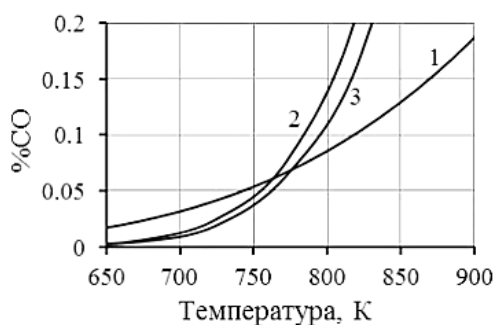


$$1,3,5,7 - P_{(\text{CO}+\text{CO}_2)} = 0,05 \text{ атм}; P_{(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O})} = 0,95 \text{ атм};$$

$$2,4,6,8 - P_{(\text{CO}+\text{CO}_2)} = 0,02 \text{ атм}; P_{(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O})} = 0,98 \text{ атм}$$

Результати аналізу показали можливість відновлення Cr_2O_3 + Cr_3C_2 на першому етапі до Cr_7C_3 , до утворення рідких фаз.

Рис.25. Рівноважний склад газової фази відновлення NiO карбідами

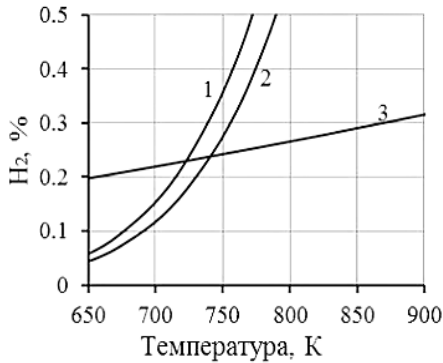


при: $\alpha = 0,75$: 1 - $(\text{NiO}+\text{CO})$; 2- $\text{Cr}_7\text{C}_3+\text{CO}_2$; 3 - $\text{Cr}_{23}\text{C}_6+\text{CO}_2$.

Встановлено, що при температурі, що виключає появу рідких фаз, можливе відновлення деяких оксидів та суміші оксидів, карбідами хрому самостійно, або в потоці водню. Показано, що атоми хрому можуть брати участь у відновленні NiO як відновник або розчинятися в нікелі.

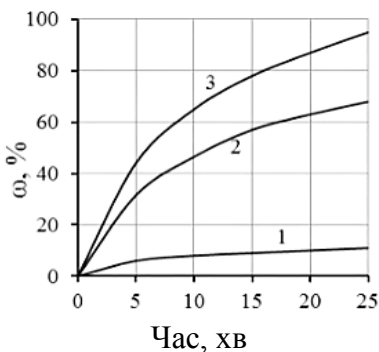
Складніші фізико-хімічні перетворення мають місце при введенні в систему H_2

Рис. 26. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення NiO карбідами хрому при: $\alpha = 0,75$, $\beta = 0,25$: 1- $NiO+H_2$; 2 - $Cr_7C_3+H_2O$; 3- $Cr_{23}C_6+H_2O$.



Виконано термодинамічно аналіз спільного відновлення кількох оксидів за участю карбідів хрому в потоці H_2 . Отримані результати свідчать про термодинамічні можливості проведення відновлення комплексної шихти при температурах, що не призводять до появи рідких фаз. Показано можливість твердофазного відновлення феритів карбідами хрому, а також відновлення оксидів сумішшю карбідів.

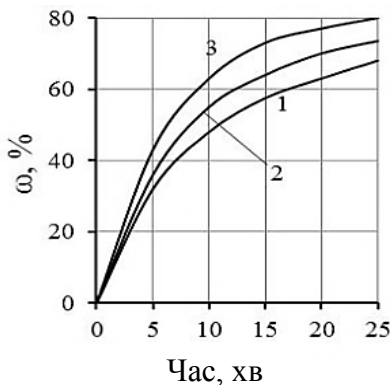
Рис. 27. Кінетика відновлення оксиду хрому його карбідом



де: 1 – 1573К; 2 – 1623К; 3 – 1673К

При 1673 К ступінь відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 за 25 хв становила 93,6%, тоді як у дослідах з графітом перетворення $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$ завершується за ~15 хв. Обмеження частки вуглецю помітно знижувало рівень відновлення. Введення водню в реакційну зону створює сприятливі передумови відновлення оксиду хрому його вищим карбідом. При 1673К в умовах дефіциту вуглецю ступінь відновлення перевищила 80%.

Рис. 28. Хіміко-каталітична інтенсифікація відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2



при 1623К, де: 1 – без добавки; 2 – 1% K_2CO_3 ; 3 – 1% $NaCl$

При введенні систему K_2CO_3 , ступінь відновлення Cr_2O_3 протягом 25 хв. зростає від 68 до 79,5%. Перехід до комплексного відновлення значно інтенсифікує процес. Швидкість його при 1623 та 1673 К зростала в 1,35 та 1,22 рази, відповідно.

У шостому розділі представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень, технологічних аспектів отримання залізо-хромистих лігатур із низьким змістом вуглецю. Показано, що введення у процес відновлення карбідів створює можливість зниження вуглецю. При обмеженому вмісті вуглецю в шихті, він розподіляється між процесами відновлення і карбідоутворення. Термодинамічні переваги належать утворенню карбіду $\Delta G_{КАРБ.}^0 < \Delta G_{ВОСТ.}^0$. Термодинамічно обумовлені межі стійкості окремих фаз не суперечать утворенню метастабільних фаз. Підставою цього може бути висока концентрація CO та незмінна швидкість реакції карбідоутворення. Нижче 1570К найбільш ймовірна поява, поруч із Cr_3C_2 , проміжного карбіду Cr_7C_3 за умови уповільненої реакції $3/15Cr_7C_3 + 2CO = 7/5Cr_3C_2 + CO_2$.

Результати низки авторів свідчать, що у присутності $Fe_{мет.}$ карбід Cr_3C_2 нестійкий. У присутності заліза процес значно прискорюється, перехід від 1473 до 1573К збільшує швидкість у 1,3 рази, досягаючи за 30 хв. $\omega=70\%$ під час підйому до 1673К – за 20хв $\omega=80\%$. Такий глибокий розвиток процесу при 1573 і 1673 К свідчать про появу твердого продукту на базі нижчого карбіду хрому $Cr_{23}C_6$, що може

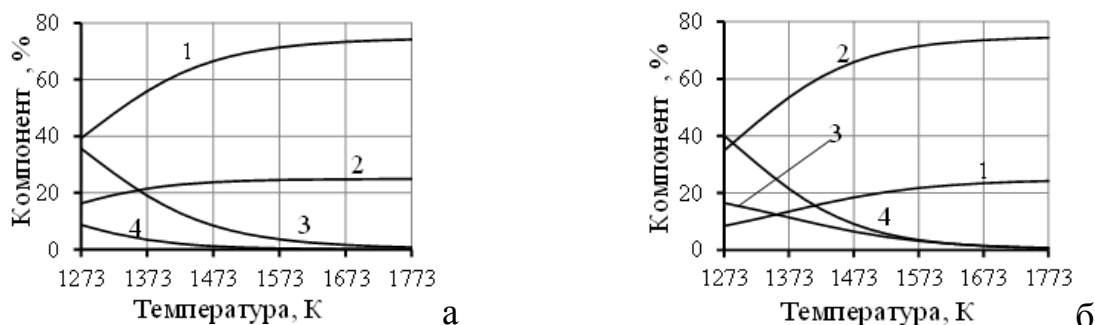
супроводжуватися утворенням $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Взаємодія Cr_3C_2 та $Fe_{мет.}$ супроводжується односторонньою дифузією Cr і C в металеву фазу, що призводить до перетворення $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3$ і далі $(Cr, Fe)_7C_3$. Міграція атомів Cr і C та їх розчинення в залізі призводить до утворення карбідів на основі $Fe_{мет.}$ та за деякими оцінками сприяє утворенню $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Таким чином показано, що ізоморфне заміщення атомів хрому атомами заліза в структурі карбїду Cr_3C_2 обмежено, дифузійний перехід у $Fe_{мет.}$ утруднений через науглецювання останнього $2CO = CO_2 + [C]_{Fe}$. Міграція атомів Cr без вуглецю з карбїду в залізо неможливе і утворення твердого розчину $Fe-Cr-C$ та спільних карбїдів $(Fe, Cr)_3C$ сильно утруднено. Вступ Cr_3C_2 у відновлення Cr_2O_3 кординально змінюють цю ситуацію. При газифікації карбїду на поверхні виникає дефіцит вуглецю і відбувається $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3$, що призводить до зустрічної дифузії атомів Cr та Fe з утворенням залізо-хромистого карбїду $(Cr, Fe)_7C_3$ та розчинів $Fe-Cr-C$. Показано, що ймовірність появи $(Fe, Cr)_3C$ менша через більш високу міцність Cr_3C_2 проти Fe_3C . У ході подальшого розвитку процесу відбувається поява змішаного карбїду $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Утворення твердих розчинів та змішаних карбїдів знижує активність Cr та підвищує концентрацію CO_2 , що активізує реакцію $1/3Cr_2O_3 + CO = 2/3Cr + CO_2$. Однак, визначальна роль належить реакції $C + CO_2 = 2CO$, про що свідчить прискорення реакції відновлення при подрібненні вуглецю, або заміні його на більш активний відновник. Вступ у процес карбїду змінює характер взаємодії внаслідок утворення змішаного карбїду $(Cr, Fe)_7C_3$, поява якого позитивно впливає на реакцію відновлення оксиду Cr_2O_3 і газифікацію карбїду Cr_3C_2 та знижує активність карбїдної фази. Встановлено, що варіювання співвідношеннями O/C та Cr/Fe дозволяє знизити концентрацію вуглецю в продукті до $\sim 2.0\%$. Заміна $Fe_{мет.}$ на оксид заліза не знижувала швидкісні характеристики процесу.

Отримання $Fe-Cr$ лігатури із змістом вуглецю $< 1\%$ при вуглецевотермічному та комплексному відновленні практично неможливе. Використання методу планування експерименту дозволило отримати рівняння регресії. Були обрані параметри, що впливають на вміст вуглецю в лігатурі: час відновлення; T; O/C, Cr/Fe та Fe/Ni а також C/H. Для кожного параметру визначено верхню та нижню межі та інтервал варіювання. Побудовано матрицю планування експерименту як напіврепліки, що становить 32 експерименти. Статистична обробка дозволила отримати рівняння:

$$\%C = 4.701 + 1.430X_1 + 1.54X_2 - 1.479X_3 - 0.547X_4 - 0.582X_5 - 0.008X_6$$

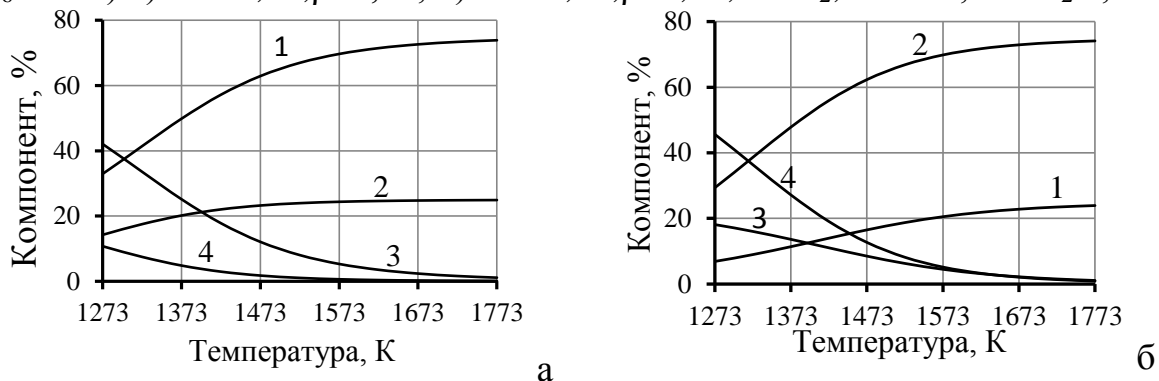
Гіпотеза про адекватність лінійної моделі було підтверджено критерієм Фішера. За деякими експериментами карбїдний вуглець становив 2.5% . Найбільше на вміст вуглецю впливала температура, час відновлення та відношення O/C. Зниження вуглецю сприяло зменшенню відношення Cr/Fe, збільшенню Fe/Ni та O/C. Твердофазне відновлення матеріалів, щомістять хром, обмежено за температурою, до утворення Cr_7C_3 (9% C). Подальше зниження вуглецю можливе шляхом обробки лігатури газовою фазою $H_2 + H_2O$, $Ar + H_2O$ чи $Ar + CO_2$.

Рис. 29. Рівноважний склад газу першого етапу окисного знеуглецювання ($Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$): 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



На другому етапі окислювальної обробки ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}_{\text{нас.С}}$) окислення можливе до рівня, що незначно перевищує рівноважного вмісту вуглецю, розчиненого в хромі. Отримати чистий за вуглецем хром неможливо, тому що окисний потенціал газової фази призводить до окислення хрому.

Рис. 30. Рівноважний склад газу другого етапу окисного зневуглецювання ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}$): 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



Дослідження кінетики окислювального зневуглецювання показало, що процес протікає з досить високою швидкістю вже за $T \sim 1573\text{K}$.

Вперше запропоновано спосіб отримання Fe – Cr лігатур з низьким вмістом вуглецю, заснований на використанні на другому етапі процесу вуглецевого потенціалу первинної лігатури для відновлення оксидної шихти. 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 цільовому продукті. Запропоновано технологічну схему отримання багатокомпонентної лігатури із заданим вмістом вуглецю. Виконано розрахунки рівноважного складу газової фази відновлення оксидів карбідом хрому самостійно або у потоці водоводу. Кінетичні параметри процесу карбідотермічного відновлення показані раніше.

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 із використанням у вихідній шихті некондиційних руд та техногенних відходів, вилучення легуючого компонента та підвищення його засвоєння у металевому розплаві.

1. Виконано фізико-хімічний аналіз дифузійно-хімічної моделі твердофазного відновлення оксидів. З позиції напівпровідникової природи оксидів хрому тазаліза, 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, окомкування 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 $Fe_{мет.}$ 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 карбідотермічному 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 $C_{ТВ}$ близький до рівноваги реакцій за їх участю, не лімітує кінетику відновлення окатиша магнетиту та оксиду хрому.

6. Виконано фізико-хімічний аналіз вуглецевотермічного відновлення хрому, отримано значення термодинамічних температур початку процесу залежно від сумарного парціального тиску реакційноздатних газів. Розраховано рівноважний склад газової фази процесу при різних значеннях температури та загального тиску в системі. Встановлено, що поява $Fe_{мет.}$ та утворення карбідів полегшує відновлення хрому.

7. Обґрунтовано теоретично та підтверджено експериментально інтенсифікуючі дії на окремі ланки реагуючої системи $Cr - O - C$ шляхом використання каталітичних добавок (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Fe_{мет.}$ 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. Електромагнітний вплив прискорює обидві ланки вуглеродотермічного та комплексного відновлення оксидів заліза та хрому. Встановлено, що серед можливих шляхів інтенсифікуючої дії ЕМП слід особливо виділити магніострикцію – 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 магніострикцію та ступінь прискорення відновлення. За результатами дослідження запропоновано модель механізму інтенсифікації процесу відновлення впливом електромагнітного поля.

9. За результатами рентгеноспектрального мікроаналізу досліджено вплив тривалості відновлювальної обробки та складу вихідної шихти на склад і структуру продукту вуглецевотермічного відновлення хромової руди. Встановлено, що на початковій 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: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{C}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 1\% \text{K}_2\text{CO}_3$; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C}$; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 3\text{C}$; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} + 1\% \text{K}_2\text{CO}_3$. 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 природного газу на свіжовідновленому залізі. 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 ($\text{H}_2 + \text{CO}$) до 97%; у разі введення O_2 понад стехіометрію ступінь конверсії зростає ще сильніше – в 1,4 рази, і перевищує 94%, в η – 17. Експериментально перевірено застосування отриманої газової фази в процесі твердофазного відновлення заліза і хрому.

13. Виконано термодинамічно аналіз системи Cr – Fe – O – C – H, побудовано температурну залежність рівноважного складу газової фази, визначено межі 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 карбіду Fe_3C , утворення $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ та подальше перетворення на спільний карбід $(\text{Cr}, \text{Fe})_n\text{C}_m$.

14. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено участь карбідів у процесі відновлення хрому на етапі, коли весь вільний вуглець витрачений. Виконано фізико-хімічний аналіз відновлення оксиду хрому його вищим карбідом (Cr_3C_2). У дослідах з обмеженою кількістю Cr_3C_2 у шихті ступінь відновлення Cr_2O_3 при 1673 K 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. Результати дослідження кінетики процесу карбідотермічного відновлення свідчать, що в основі механізму лежить дволанкова модель А.А. Байкова. Аналіз процесу показує також

значну роль пари карбідів у процесі відновлення оксидів карбідами. Розроблено алгоритм та виконано розрахунок температури початку газифікації карбідів заліза та хрому.

15. Отримано результати дослідження кінетики комплексного відновлення деяких оксидів та феритів за участю карбідів хрому. Виконано розрахунок рівноважного складу газової фази комплексного карбідотермічного відновлення оксидів NiO, FeO, Mn₃O₄. Наведені результати аналізу свідчать про можливість, за відповідних умов організації процесу, зменшення вмісту вуглецю до 2.8-3.0%. Використовуючи метод планування експерименту отримано рівняння залежності вмісту вуглецю в лігатурі від: години відновлення, температури, частки водню та співвідношень O/C, Cr/Fe, Fe/Ni. Визначені умови організації твердофазного відновлення складної шихти, які забезпечують вміст вуглецю 2,0-2,5%.

16. Вперше теоретично обґрунтовано та встановлено експериментально можливість зниження вуглецю в губчастому матеріалі шляхом його обробки газовими сумішами H₂ – H₂O (Ar – H₂O) при температурі 1273-1373K та концентрації водяної пари на рівні 1-2%, протягом 25-40 хв. Окисне руйнування складного карбіду (Cr,Fe)₇C₃ забезпечувало отримання лігатури із вмістом менше 1% вуглецю.

17. Результати досліджень фізико-хімічних закономірностей твердофазного відновлення хрому, процесів газифікації та конверсії вуглецевмісних матеріалів, окисного зневуглецювання впровадити у навчальний процес, щодо спеціальних дисциплін програми «Дослідження та розробка технологій у металургії» під час підготовки магістрів.

ПЕРЕЛИК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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 Cr₂O₃ / **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 І.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 CH₄+H₂O та CH₄+CO₂. *Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті*. 2020. №23. С.20-27. Видання включено до НМБ Index Copernicus Internationfl. <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. С. 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](#)

Статті у наукових фахових виданнях України

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. ([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 доступу: [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 доступу: [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 доступу: [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.**, Надточій А.А., Петренко В.А. Физико -химический анализ комплексного восстановления $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ с участием метана. *Металлы и литье Украины*. 2019. №1-2. С. 11-19. Режим доступу: [Фізико-хімічний аналіз комплексного відновлення \$\text{Fe}\(\text{CrO}_2\)_2\$ за участю метану | Метал та лиття України \(metalsandcasting.com\)](http://Фізико-хімічний_аналіз_комплексного_відновлення_Fe(CrO2)2_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 доступу: [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://UDK(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://Швидкість_газових_потоків_при_комплексному_відновленні_рудних_матеріалів_(ust.edu.ua))

Статті у закордонних виданнях

31. **Гришин А.М.**, Симонов В.К. Физико-химические особенности углетермического 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 университеті \(tttu.edu.kz\)](http://Международная_научно-практическая_конференция_«Химия_и_металлургия_комплексной_переработки_минерального_сырья»_–_Карағанды_индустриялық_университеті_(tttu.edu.kz))

32. Связь природы оксида с механизмом восстановления и интенсификации процесса извлечения металла / Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Мяновская 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://t2-2018-sbornik-bolgariya-korr_foto_s.9.pdf(nmetau.edu.ua))

33. **Гришин А.М.**, Петренко В.О. Термодинамічний аналіз відновлення оксиду хрому його вищим карбидом. 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 jides 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: 1448470410Volume2.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-углеродтермического 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 – ІТММ'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 \(kpi.kharkov.ua\)](#)

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 \(kpi.kharkov.ua\)](#)

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 \(kpi.kharkov.ua\)](#)

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 \(nmetau.edu.ua\)](#)

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 \(kpi.kharkov.ua\)](#)

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. ІТММ 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. ІТММ 2019». 26-28 березня 2019г., Дніпро. С.50. Режим доступу: [nmetau.edu.ua/file/2019_ITMM.pdf](#)

54 Відновлення оксиду хрому з використанням сумішей CH_4-CO_2 і CH_4-H_2O / **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 \(isi.gov.ua\)](#)

55 **Гришин А.М.**, Надточий А.А., Великонская Н.М. Моделирование взаимодействий компонентов при восстановлении хрома смесями CH_4+H_2O 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 доступу: [METALLURGIYA.2019 \(kpi.kharkov.ua\)](http://METALLURGIYA.2019(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. [METALLURGIYA.2019 \(kpi.kharkov.ua\)](http://METALLURGIYA.2019(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))

АНОТАЦІЯ

Гришин О.М. Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромистих 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 технології Міністерство освіти і науки України, м. Дніпро, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми яка полягає у фізико-хімічному обґрунтуванні, розробці технологічних аспектів, щодо впровадження у металургійне виробництво губчастих Fe – Cr лігатур, які отримані за технологією твердофазного відновлення брикетованої шихтової суміші з використанням хромової руди та хромовмісних техногенних матеріалів з метою підвищення вилучення провідних компонентів, зменшення енергетичних та матеріальних витрат та підвищення ступеня засвоєння хрому металевим розплавом.

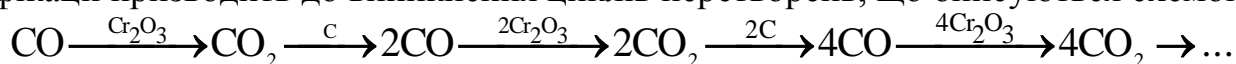
На основі аналізу фізико-хімічних властивостей, хімічного та мінералогічного складу некондиційної хромової руди та техногенних матеріалів визначена технологічна доцільність використання таких матеріалів в процесі твердофазного відновлення з метою отримання губчастих лігатур.

Проведено термодинамічний та кінетичний аналіз окислювальної газифікації вуглецю, в залежності від температури та складу окислювальної фази. Виконано фізико-хімічне обґрунтування можливих заходів, щодо інтенсифікації процесів газифікації вуглецевих матеріалів та окислювальної конверсії метану. Вперше теоретично обґрунтовано механізм інтенсифікації процесу газифікації вуглецю шляхом введення в шихту $Fe_{мет.}$. Виконано дослідження впливу добавок солей лужних металів (K_2CO_3 , Na_2CO_3) на кінетику газифікації вуглецевих матеріалів в різних умовах. Виконано теоретичне обґрунтування та експериментально підтверджена окислювальна конверсія природного газу на поверхні відновленого заліза із залученням складної газової фази (CO_2 , H_2O , O_2).

Виконано фізико-хімічне дослідження вуглецевотермічного відновлення хрому в простих і складних системах. Визначено температуру початку відновлення (T_p) хрому вуглецем за умови зміни загального парціального тиску газів ($CO+CO_2$). За результатами розрахунку рівноважного складу газової фази побудована діаграма системи Cr – O – C, та визначені умови існування стабільних та метастабільних фаз. Відновлення Cr_2O_3 до Cr значно полегшується при розчиненні останнього в залізі. Показано, що утворення карбіду хрому суттєво зменшує температуру початку процесу. Запропоновано фізико-хімічну модель відновлення хрому із $Fe(CrO_2)_2$ та формування складного карбіду $(Cr,Fe)_mC_n$. Побудована діаграма температурної залежності рівноважного складу газової фази, яка підтверджує послідовне відновлення заліза та хрому. Вперше виконано термодинамічний аналіз відновлення хроміту заліза в умовах дефіциту вуглецю. Термодинамічно підтверджено можливість відновлення хроміту заліза карбідом заліза Fe_3C . Вперше експериментально підтверджена двостадійна модель механізму твердофазного відновлення хрому вуглецем. Досліджено складний характер впливу $Fe_{мет.}$ на кінетику вуглецевотермічного відновлення хрому та збільшення глибини відновлення. Більш складний характер впливу заліза мало при відновленні оксиду хрому його карбідом. Вперше, спираючись на результати теоретичних та експериментальних досліджень, розкрито механізм інтенсифікуючої дії заліза та магнетитового концентрату глибокого збагачення на відновлення хрому.

Визначено швидкісні можливості реакції газифікації вуглецю за різних умов. Середня величина v_r за перші 5 хв. досліджу, досягає ~ 18 мгС/хв), що свідчить на користь доцільності схеми відновлення А.А. Байкова.

Теоретично обґрунтовано механізм інтенсифікуючої дії атомів хрому через парогазову фазу на ланку газифікації $C_{тв.}$, який здійснюється шляхом зміни структури та електронного стану поверхні $C_{тв.}$. Одночасний перебіг реакцій відновлення та газифікації призводить до виникнення циклів перетворень, що описуються схемою:



Виконано дослідження впливу температури, виду та частки вуглецю на кінетику відновлення хрому. Відновлення Cr_2O_3 може протікати за рахунок вільного вуглецю, та за участю карбідної фази, внаслідок чого одночасно відбувається зневуглецювання твердого продукту металізації. Показано, що повна витрата вільного вуглецю при $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ завершується при досягненні $\omega = 69\%$. Подальший розвиток процесу за рахунок Cr_3C_2 з утворенням Cr_7C_3 забезпечує підйом ω до $\sim 77,8\%$. Експериментально встановлено, що добавки суттєво форсували процес. Час досягнення $\omega = 60\%$ при 1573 К у присутності 1% солей лужних металів скорочувався в 1,3 рази та більше. Вперше, спираючись на уявлення про напівпровідникові властивості Cr_2O_3 , встановлений механізм впливу каталітичної добавки на відновлення хрому.

Вперше теоретично обґрунтовано та підтверджено експериментально вплив електромагнітного поля (ЕМП) на кінетику твердофазного відновлення хрому та заліза. 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. Досліджено вплив високочастотного магнітного поля на процес твердофазного відновлення рудних матеріалів. Ефективність високочастотного ЕМП обумовлена тим, що кристалічні фази відіграють роль магнітострикційних вібраторів невеликої потужності. Вперше було проаналізовано механізм впливу електромагнітного поля на процес газифікації вуглецю.

Виконано термодинамічне дослідження комплексного відновлення хрому. Розраховано температури початку відновлення за умови різного співвідношення $(P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}) : (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}})$ та в умовах дефіциту вуглецю. Розраховано склад рівноважної газової фази в залежності від температури і співвідношення O/C та побудовані діаграми рівноваги систем Cr – Fe – C – O та Cr – Fe – H – O. Встановлено, що варіювання співвідношення C/H, в межах $\text{C} + \text{H} = \text{const}$, впливає на фазовий склад продуктів, що пов'язано з часткою вуглецю. Для оцінки складу газової фази використовували параметр n , що є співвідношенням водень-і вуглецевмісних газів. Параметр n свідчить про термодинамічну перевагу вуглецю перед воднем у процесі комплексного відновлення хрому заліза. Вуглець бере участь у двох процесах – відновлення та карбідоутворення, водень лише у процесі відновлення.

Вперше виконано 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. Встановлено, що при відновленні $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ метаном, сажистий вуглець може з'являтися до початку відновлення хрому і активність його висока, що позитивно вплине на процес. Вперше теоретично встановлено, що при відхиленні від стехіометрії $((\text{C} + \text{H}_2)/\text{O} = 1$ і $\text{H}_2/\text{C} = 2)$ спостерігається різний ступінь завершеності процесу ($\% \omega$).

Виконано експериментальне дослідження кінетики комплексного відновлення хрому в залежності від температури, виду та кількості вуглецю (співвідношення O/C), дії каталітичних добавок. Виконано теоретичне обґрунтування результатів та удосконалено уявлення про механізм дії каталітичних добавок. Вперше аналіз механізму виконано окремо для стадії газифікації та газового відновлення на підставі отриманих даних щодо адсорбції реакційноздатних газів на поверхні оксиду та вуглецю. Вперше виконано розрахунок вхідних та вихідних потоків газів при комплексному відновленні рудовуглецевого окатиша, та визначено вплив: швидкості газифікації вуглецю, розмірів окатиша та глибини проникнення H_2 на температуру переходу комплексного відновлення в вуглецевотермічне. Наведені фактори визначають положення поверхні поділу меж комплексного та вуглецевотермічного відновлення.

Вперше теоретично обґрунтовано застосування для твердофазного відновлення складної шихти, в якості відновника газової суміші $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ спільно з карбідом Cr_3C_2 . Утворення карбідів в процесі твердофазного відновлення хрому може відбуватися як через пряму взаємодію атомів хрому та вуглецю, так і через проміжні хімічні сполуки–оксікарбіди. Визначені умови інтенсифікації карбідотермічного відновлення складної шихти. Вперше отримані температура початку газифікації карбідів та температура початку відновлення деяких оксидів карбідами хрому і заліза. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість твердофазного відновлення оксиду хрому карбідом Cr_3C_2 . Теоретично обґрунтовано уявлення щодо механізму вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому його вищим карбідом та дії каталітичних добавок. Вперше виконано комплексне фізико-хімічне дослідження можливостей зневуглецювання продукту твердофазного спільного відновлення хрому та заліза. Зменшення вуглецю можливо за умови залучення в процес відновлення карбідів, які утворюються, а також введення у вихідну шихту оксидів заліза. Розвинуте уявлення щодо механізму участі карбіду, яке призводить до зменшення вуглецю. Встановлено важливу роль реакції газифікації вуглецю та вплив на її розвиток різних факторів (напр. $\text{Fe}_{\text{мет.}}$). Результати аналізу свідчать про можливість, за відповідних умов, організації процесу зменшення вмісту вуглецю до 2.5-3.0%. Використовуючи метод планування експерименту отримано рівняння залежності вмісту вуглецю в лігатурі від: часу відновлення, температури, частки водню та співвідношень O/C, Cr/Fe, Fe/Ni. Встановлено, що подальше зневуглецювання можливе шляхом додаткової термохімічної обробки продукту відновлення. Вперше науково обґрунтовано та експериментально підтверджено зменшення вуглецю шляхом обробки губчастої лігатури газовою 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 рівні 1-2%, протягом 25-40 хв. Окисне руйнування складного карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ забезпечувало отримання лігатури з вмістом < 1% вуглецю.

Ключові слова: хромова руда, графіт, техногенні відходи, брикетування, твердофазне відновлення, губчаста лігатура, газифікація, конверсія, вуглецевотермічне відновлення, магніострикція, 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 and development of technological aspects for the use in metallurgical production of sponge Fe-Cr ligatures obtained by the technology of solid-phase reduction of briquetted charge mixture using chrome ore and chrome-containing technogenic materials in order to increase the recovery of leading components, reduce energy and material costs and increase the degree of chromium absorption by the metal melt.

Based on the analysis of the physical and chemical properties, chemical and mineralogical composition of substandard chrome ore and technogenic materials, the technological feasibility of using such materials in the solid-phase reduction process to produce sponge ligatures was determined.

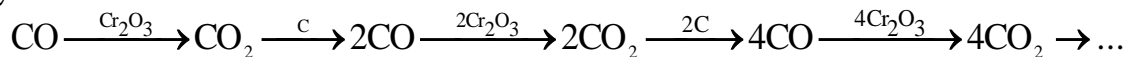
The thermodynamic and kinetic analysis of oxidative gasification of carbon depending on the temperature and composition of the oxidation phase was carried out. A physicochemical substantiation of possible measures to intensify the processes of gasification of carbonaceous materials and oxidative conversion of methane 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 additions of alkali metal salts (K_2CO_3 , Na_2CO_3) on the kinetics of carbonaceous materials gasification under different conditions was studied. The oxidative conversion of natural gas on the surface of reduced iron with the involvement of a complex gas phase (CO_2 , H_2O , O_2) was theoretically substantiated and experimentally confirmed.

A physicochemical study of the carbon-thermal reduction of chromium in simple and complex systems has been carried out. The temperature of the beginning of chromium reduction (T_s) by carbon was determined under the condition of changing the total partial pressure of gases ($\text{CO} + \text{CO}_2$). Based on the results of calculating the equilibrium composition of the gas phase, a diagram of the Cr - O - C system was developed, and the conditions for the existence of stable and metastable phases were determined. The reduction of Cr_2O_3 to Cr is greatly facilitated by the dissolution of the latter in iron. It is shown that the formation of chromium carbide significantly reduces the temperature of the process. A physicochemical model of the reduction of chromium from $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ and the formation of complex carbide $(\text{Cr,Fe})_m\text{C}_n$ is proposed. A diagram of the temperature dependence of the equilibrium composition of the gas phase was constructed, which confirms the sequential extraction of iron and chromium. For the first time, a thermodynamic analysis of the reduction of ferric chromite under carbon deficiency conditions was performed. The possibility of reducing ferric chromite with Fe_3C iron carbide was confirmed thermodynamically. For the first time, a two-stage model of the mechanism of solid-phase reduction of chromium by carbon was experimentally confirmed. The complex nature of Fe_{met} influence on the kinetics of carbon-thermal reduction of chromium and the increase in the depth of reduction was investigated. The influence of iron was more complex in the reduction of chromium oxide by its carbide. For the first time, based on the results of theoretical and experimental studies, the mechanism of the intensifying effect of iron and deep-enriched magnetite concentrate on the reduction of chromium was revealed.

Determination of the rate capabilities of the carbon gasification reaction under different conditions. The average value of v_r for the first 5 min of the experiment reaches $\sim 18 \text{ mgC/min}$), which is in favour of the two-stage reduction scheme of A.A. Baikov.

The mechanism of the intensifying effect of chromium atoms through the vapour-gas phase on the gasification link of the C_{TB} is theoretically substantiated, which is carried out by changing the structure and electronic state of the C_{TB} surface. The simultaneous course of reduction and gasification reactions leads to the emergence of transformation cycles described by the scheme:



The influence of temperature, type, and proportion of carbon on the kinetics of chromium reduction was studied. The reduction of Cr_2O_3 can proceed at the expense of free carbon and with the participation of the carbide phase, resulting in simultaneous decarburisation of the solid metallisation product. It is shown that the complete consumption of free carbon in the $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ process is completed when $\omega = 69 \%$ is reached. Further development of the process by Cr_3C_2 with the formation of Cr_7C_3 provides an increase in ω to $\sim 77.8 \%$. It was experimentally established that the additives significantly accelerated the process. 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. For the first time, based on the semiconductor properties of Cr_2O_3 , the mechanism of the catalytic additive's influence on chromium reduction was established.

For the first time, the influence of an electromagnetic field (EMF) on the kinetics of solid-phase reduction of chromium and iron 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 influence on the processes of gas and solid-phase diffusion. The influence of a high-frequency magnetic field on the process of solid-phase reduction of ore materials has been studied. The effectiveness of high-frequency EMF is due to the fact that crystalline phases play the role of low-power magnetostrictive vibrators. The mechanism of electromagnetic field influence on the process of carbon gasification was analysed for the first time.

A thermodynamic study of the complex reduction of chromium was performed. The temperatures of the beginning of the reduction were $(P_{CO} + P_{CO_2}) : (P_{H_2} + P_{H_2O})$ calculated at different ratios and under conditions of carbon deficiency. The composition of the equilibrium gas phase was calculated as a function of temperature and O/C ratio, and equilibrium diagrams of the Cr-Fe-C-O and Cr-Fe-H-O systems were developed. It was found that varying the C/H ratio within the range of $C+H=const$ affects the phase composition of the products, which is related to the carbon fraction. The parameter n , which is the ratio of hydrogen to carbon-containing gases, was used to estimate the composition of the gas phase. The parameter n indicates the thermodynamic advantage of carbon over hydrogen in the process of complex reduction of iron chromite. Carbon is involved in two processes - reduction and carbide formation, while hydrogen is involved only in the reduction process.

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 start, 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. It was found that during the reduction of $Fe(CrO_2)_2$ with methane, black carbon can appear before the start of chromium reduction and its activity is high, which has a positive effect on the process. For the first time, it has been theoretically established that when deviating from the stoichiometry $((C+H_2)/O=1$ and $H_2/C=2)$, a different degree of process completion (% ω) is observed.

An experimental study of the kinetics of complex chromium reduction depending on temperature, type, and amount of carbon (O/C ratio), and the effect of catalytic additives was performed. The results were theoretically substantiated and the understanding of the mechanism of action of catalytic additives was improved. For the first time, the analysis of the mechanism was performed separately for the gasification and gas reduction stages based on the data obtained on the adsorption of reactive gases on the surface of oxide and carbon. For the first time, the input and output gas fluxes during the complex reduction of ore-carbon pellets were calculated, and the influence of the following factors on the transition temperature of the complex reduction to the carbon-thermal reduction was determined: carbon gasification rate, pellet pitching and H_2 penetration depth. The above factors determine the position of the interface between the complex and the and carbon-thermal reduction regions in the pellet volume.

For the first time, the use of CH_4+H_2O gas mixture together with Cr_3C_2 carbide as a reducing agent for solid-phase reduction of a complex charge was theoretically substantiated. The formation of carbides in the process of solid-phase reduction of chromium can occur both through the direct interaction of chromium and carbon atoms and through intermediate chemical compounds - oxycarbides. The conditions for intensification of carbide-thermal reduction of a complex charge are determined. The temperature of the beginning of carbide gasification and the temperature of the beginning of reduction of some oxides by chromium and iron carbides were obtained for the first time. The possibility of solid-phase reduction of chromium oxide by Cr_3C_2 carbide is theoretically substantiated and experimentally confirmed. The concept of the mechanism of carbon-thermal reduction of chromium oxide by its higher carbide and the effect of catalytic additives is theoretically substantiated. For the first time, a comprehensive physical and chemical study of the

possibilities of decarburisation of the product of solid-phase joint reduction of chromium and iron has been performed. Carbon reduction is possible if the formed carbides are involved in the reduction process and iron oxides are added to the initial charge. An understanding of the mechanism of carbide involvement, which leads to carbon reduction, has been developed. The important role of the carbon gasification reaction and the influence of various factors (e.g., Fe_{met}) on its development have been established. The results of the analysis indicate that it is possible to reduce the carbon content to 2.5-3.0% under appropriate process conditions. Using the method of experiment planning, the equation of dependence of the carbon content in the ligature on: reduction time, temperature, hydrogen fraction, and O/C, Cr/Fe, Fe/Ni ratios was obtained. It was found that further decarburisation is possible by additional thermochemical treatment of the reduction product. For the first time, the reduction of carbon by treating the sponge ligature with a gas mixture of $H_2 - H_2O$ (Ar - H_2O) at a temperature of 1273-1373 K and a H_2O concentration of 1-2% for 25-40 min was scientifically substantiated and experimentally confirmed. The oxidative destruction of the complex carbide $(Cr,Fe)_7C_3$ provided the ligature with a content of < 1% carbon.

Keywords: chromium ore, graphite, technogenic waste, briquetting, solid-phase reduction, sponge ligature, gasification, methane conversion, carbon-thermal reduction, magnetostriction, complex reduction, chromium carbide, decarburisation.