

УДК 669.094.22:669.26:66.097

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2019.01>

Гришин О.М., Надточій А.А., Великонська Н.М.

Аналіз можливостей інтенсифікації твердофазного відновлення Cr_2O_3 вуглецем

Gryshyn O., Nadtochij A., Velykonska N.

Analysis of the possibilities of intensification of solid-phase reduction of chromium oxide by carbon

Існує обмежений об'єм даних про кінетичні закономірності відновлення хрому із оксидних фаз вуглецем в умовах хіміко-каталітичної дії та неоднозначність поглядів на механізм інтенсифікуючого впливу цих дій. Одним із найбільш ефективних шляхів впливу на розвиток адсорбційно-хімічних процесів можуть служити хіміко-каталітичні дії на реагуючу систему. Найбільш часто реалізується це шляхом введення в шихту малих добавок солей лужних металів. Швидкісні закономірності відновлення хрому вивчалися на термогравіметричній установці. Добавки NaCl і K_2CO_3 вводили в шихтову суміш або в окремі її компоненти. Активування графіту каталітичними добавками суттєво прискорюють процес. Ефект інтенсифікації мав місце і у випадку активування Cr_2O_3 . В цілому введення каталізатора в оксид хрому прискорює процес дещо менше, ніж при введенні його до вуглецевого відновника. Вплив K_2CO_3 позначався сильніше. Значно сильніше прискорює процес підвищення температури, але знижує ефективність дії каталітичних добавок. Прискорююча дія солей лужних металів при вуглецевотермічному відновленні Cr_2O_3 і хромової руди обумовлює, головним чином, сприятливим впливом на розвиток адсорбційно-хімічних процесів, що визначають перебіг окремих ланок відновлення. Цей вплив реалізується шляхом зміни структурної та електронної дефектності кристалічних фаз. Помітну роль може також відігравати прискорення твердофазної дифузії іонів. Результати досліджень підтвердили доцільність використання хіміко-каталітичних дій з метою інтенсифікації вуглецевотермічного відновлення хрому не тільки із вільних оксидів, а і з природних матеріалів. Ефективними виявилися навіть малі кількості добавок – 1% по масі від шихтової суміші.

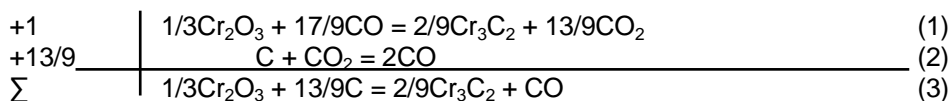
КЛЮЧЕВІ СЛОВА: ТВЕРДОФАЗНЕ ВІДНОВЛЕННЯ, ОКСИД ХРОМУ, СОЛІ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ, АДСОРБЦІЙНО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

There is a limited amount of data on the kinetic regularity of the reduction of chromium from oxide phases by carbon under the conditions of chemical-catalytic effects and ambiguous views on the intensifying mechanism of these actions. One of the most effective ways of influencing the development of adsorption-chemical processes can be chemical-catalytic effects on the system. This is most often realized by introducing small additives of alkali metal salts into the charge. The kinetic laws of chromium reduction were studied on a thermogravimetric setup. Additives NaCl and K_2CO_3 were introduced into the loading mixture or its individual components. Activation of graphite by catalytic additives significantly accelerated the process. The intensification effect also occurred in the case of activation of Cr_2O_3 . As a rule, the introduction of a catalyst into chromium oxide somewhat accelerates the process than with the introduction of chromium into a carbon reducing agent. The influence of K_2CO_3 was stronger. Significantly speeds up the process of increasing temperature, but reduces the effectiveness of the action of catalytic additives. The enhancing effect of alkali metal salts in the carbon-thermal reduction of Cr_2O_3 and chromium ore is mainly due to the favorable effect on the development of adsorption-chemical processes that determine the course of individual stages of reduction. This effect is realized by changes in the structural and electronic defects of crystalline phases. The acceleration of solid-phase diffusion of ions can also play a significant role. The research results confirmed the feasibility of using chemical-catalytic effects in order to intensify the carbon-thermal reduction of chromium not only from free oxides, but also from natural materials. Effective were even small amounts of additives - 1% by weight of the charge mixture.

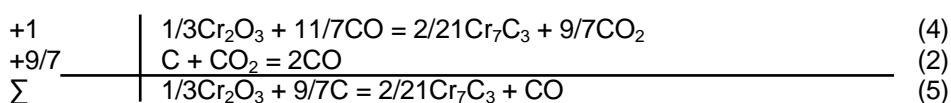
KEY WORDS: SOLID PHASE REDUCTION, CHROMIDE OXIDE, ALKALI METAL SALTS, ADSORPTION-CHEMICAL PROCESSES

Вступ. В роботах [1,2] показано, що визначальну роль в механізмі вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 при помірних температурах, що включають розплавлення шихти, відіграє газова фаза CO-CO_2 . Процес із достатнім ступенем точ-

ності описується дволанковою схемою А.А.Байкова і стосовно до перетворення $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ може бути представлений сукупністю реакцій:



Реакція (1) термодинамічно переважна до 1573К. При більш високих температурах стабільним виявляється проміжний карбід хрому і у випадку його утворення схема процесу приймає вигляд:



Гришин Олександр Михайлович – к.т.н., доц. НМетАУ
Надточій Анжела Анатоліївна, - к.т.н., доц. НМетАУ
Великонська Наталія Михайлівна, - НМетАУ.

Gryshyn O. – Ph.D, Assoc. NMetAU
Nadtochij A. - Ph.D., Assoc. NMetAU
Velykonska N. - NMetAU.

Реакції (1), (2) і (4) гетерогенні. Їм притаманні особливості, що відповідні для взаємодії "тверде тіло-газ", які визначаються закономірностями дифузійного газообміну та адсорбційно-хімічних процесів.

При використанні дисперсних шихтових матеріалів (як це мало місце в представленій роботі) газообмін протікає надзвичайно швидко. Це можна продемонструвати розрахунковим шляхом. Так, швидкість міжзеренної дифузії U можна описати рівнянням

$$U = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot K_r \cdot \Delta C, \quad (6)$$

де r – радіус сферичної частинки; K_r – коефіцієнт масопередачі; ΔC – різниця концентрацій газу у поверхні рудної і вуглецевої частинок.

Розрахунок виконано стосовно до умов: $r = 17,5$ мкм, шихтова суміш містить 1,25 г Cr_2O_3 і 0,3 г графіту, температура 1573К. Коефіцієнт масопередачі можна визначити із співвідношення

$$\Delta C_{\max} = \frac{(P_{CO_2})_1 - (P_{CO_2})_2}{R \cdot T} = \frac{(\%CO_2)_1 - (\%CO_2)_2}{100} \cdot P_{\Sigma} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^5}{R \cdot T}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \quad (10)$$

При 1573К і $P_{\Sigma} = 1$ $\Delta C_{\max} = 1,168 \cdot 10^{-2}$ моль/м³ = $1,168 \cdot 10^{-8}$ моль/см³.

Припустимо, що фактична різниця концентрацій на порядок нижча максимальної $\Delta C = 1,168 \cdot 10^{-9}$ моль/см³, тоді у поверхні частинок графіту $\%CO_2 = 0,16422$.

З урахуванням цього на базі рівняння (6) отримаємо

$$U_{\text{диф.}} = 1,02 \cdot 10^{-10} \text{ моль/с.}$$

Об'єм CO_2 , що доставляється до поверхні однієї частинки графіту за

1 хв, складає $V_{CO_2} = 1,02 \cdot 10^{-10} \cdot 22400 \cdot 60 = 1,37 \cdot 10^{-4}$ см³/хв. Кількість частинок $C_{\text{ТВ}}$ у шихті можна знайти із рівняння

$$n = \frac{G_c}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho}, \quad (11)$$

$$D_e = D \cdot \frac{\varepsilon}{q} = 3,9725 \cdot \frac{0,05}{2,6} = 7,639 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с.} \quad (12)$$

Ендотермічна реакція (2) протікає, можливо, в перехідному режимі. Припустимо, що рівноважний склад газу встановиться на половині радіусу сферичної частинки. Тоді площа поверхні, через яку проходить дифузійний потік, складає $S = 1,92 \cdot 10^{-5}$ см².

Кількість CO_2 , що проникає углиб однієї частинки графіту, визначається за рівнянням

$$v_{\text{диф.}} = D_e \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{X} = D_e \cdot S \cdot \frac{\Delta P_{CO_2}}{R \cdot T}, \quad (13)$$

де $\Delta P = (P_{CO_2})_{\text{пов}} - (P_{CO_2})_{\text{равн}}$, тобто різниця між парціальними тисками вуглекислого газу у зовнішній поверхні частинок $C_{\text{ТВ}}$ і рівноважним тиском CO_2 .

$$K_r = D \cdot Sh/d, \quad (7)$$

де $d = 2 \cdot r$; коефіцієнт взаємної дифузії D в бінарній суміші $CO-CO_2$ визначаємо за даними [3]

$$D = 0,11635 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{2,016} \cdot \frac{1}{P_{\Sigma}} \quad (8)$$

При 1573К і $P_{\Sigma} = 1$ величина $D = 3,9725$ см²/с. Для сферичної частинки критерій Шервуда визначаємо

$$Sh = 2,0 + Re^{1,2} \cdot Sc^{1,3}. \quad (9)$$

У відсутності потоку газів лінійна швидкість їх дорівнює нулю, тому $Re = 0$ і $Sh = 2$.

Рівноважні концентрації CO_2 в реакціях (1) і (2) згідно термодинамічним даним [4] дорівнюють 0,1793 і 0,0285%, відповідно. Дослідження [1,2] показали, що реакція (1) протікає відносно швидко. Тому у поверхні частинок Cr_2O_3 $\%CO_2 \approx 0,1793$. Максимальна різниця концентрацій газів має місце у випадку рівноваги біля поверхні зерен $C_{\text{ТВ}}$ і визначається співвідношенням

де G_c – маса графіту; ρ – його щільність. При масі графіту 0,3г число частинок складає 6363537 шт. При цьому загальний об'єм CO_2 , що доставляється до поверхні графіту, 872 см³/хв.

За рахунок цієї кількості CO_2 може бути газифіковано графіту (приймаємо рівноважну концентрацію $CO \sim 100\%$) $V_r = 872 \cdot 12/22,4 = 467$ мг/хв. У той же час максимальна швидкість газифікації графіту в ході відновлення Cr_2O_3 при 1573К не перевищує 20 мг/хв. Це дозволяє стверджувати, що міжзерений газообмін не лімітує швидкість процесу.

Для оцінки швидкісних можливостей внутризеренної дифузії приймаємо, що питомий об'єм пор частинок графіту $\varepsilon = 0,05$, а коефіцієнт їх звивистості

$q = 2,6$, тоді величина ефективного коефіцієнта дифузії визначається за рівнянням

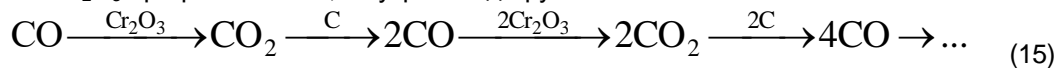
Таким чином

$$v_{\text{диф.}} = D_e \cdot \frac{S}{r - 0,5 \cdot r} \cdot \frac{(\%CO_2)_{\text{пов.}} - (\%CO_2)_{\text{рівн.}}}{100} \cdot P_{\Sigma} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^5}{R \cdot T \cdot 10^6}, \text{ моль/с. (14)}$$

При 1573K і $P_{\Sigma} = 1$ отримаємо з $v_{\text{диф.}} = 1,767 \cdot 10^{-11}$ моль/с.

Кількість CO_2 , що поступає всередину частинки $C_{\text{тв}}$ за 1 хв, складає $2,374 \cdot 10^{-5}$ см³/хв. Загальний об'єм вуглекислого газу з врахуванням кількості частинок графіту у шихті 151,087 см³/хв. Таким чином, можна газифікувати графіту 80,94 мг/хв.

Ця величина в декілька разів більша фактично спостерігаємої швидкості реакції (2) в ході відновлення Cr_2O_3 графітом. Отже, внутрішньодифузій-



Гетерогенний характер обох ланок вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 зумовлює суттєву роль адсорбційно-десорбційних процесів в їх розвитку. При цьому особливо важлива хімічна адсорбція, що супроводжується різноманітними електронними взаємодіями твердої речовини з молекулами газу. В результаті відбувається перша фаза хімічної взаємодії – встановлення хімічного зв'язку. Адсорбційними центрами служать вільні електрони і електронні дірки або електричні заряди, локалізовані на поверхні кристалу [5]. Концен-

$$\Theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{\infty}} = \frac{a_i \cdot P_i}{1 + a_i \cdot P_i}, \quad (16)$$

де Θ_i – ступінь заповнення поверхні газом; $\Gamma_i, \Gamma_{\infty}$ – адсорбція (моношар); a_i – коефіцієнт адсорбції; P_i – парціальний тиск газу.

При цьому адсорбційні центри можуть бути не лише загальними, а можлива також наявність особливих центрів для кожного із газів. Ступінь впливу P_i на величину Γ_i залежить від величини коефіцієнта адсорбції a_i , який зв'язаний з температурою рівнянням

$$a_i = a_i^0 \cdot \exp\left\{\frac{E_d - E_a}{RT}\right\}, \quad (18)$$

де a_i^0 – константа, характерна для кожної системи "тверде тіло-газ"; E_a і E_d – енергії активації адсорбції і десорбції відповідно.

Різниця E_a і E_d є теплота адсорбції.

Постановка проблеми. Одним із найбільш ефективних шляхів впливу на розвиток адсорбційно-хімічних процесів можуть служити хіміко-каталітичні дії на реагуючу систему. Найбільш часто реалізується це шляхом введення в шихту малих добавок солей лужних металів. Стосовно відновлення Cr_2O_3 і Cr_2FeO_4 відповідні дослідження було проведено в роботах [6-8]. Авторами встановлено, що невеликі кількості сполук лужних мета-

ний газообмін також не може визначати кінетичні закономірності процесу. Така роль належить кристалохімічним перетворенням Cr_2O_3 в ході реакцій (1), (4) і адсорбційно-хімічній взаємодії в реакції (2). Необхідно підкреслити, що вказані реакції тісно взаємно зв'язані завдяки єдиній газовій фазі і циклом перетворень по схемою:

трація цих центрів визначає адсорбційну ємкість поверхні кристалу по відношенню до різних газів, полегшуючи або ускладнюючи адсорбційно-десорбційні процеси.

Кінетичний аналіз гетерогенних реакцій типу "тверде тіло-газ" здійснюється зазвичай в припущенні, що адсорбція і десорбція протікають надзвичайно швидко, при цьому є рівноважними процесами. Тому кількість адсорбованих молекул можна визначити за рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра (16) і для суміші газів (17):

$$\Theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{\infty}} = \frac{a_i \cdot P_i}{1 + \sum a_i \cdot P_i}, \quad (17)$$

лів (до 3% по масі) значно прискорюють процес. Позитивний ефект мав місце як при відновленні воднем, так і у випадку вуглецевотермічного відновлення хрому із оксидних систем.

Механізм прискорюючого впливу каталітичних добавок переважно був пов'язаний із сприятливою дією на ланку кристалохімічних перетворень і реакцію газифікації $C_{\text{тв}}$ вуглекислим газом. Однак висловлювались і інші погляди – про участь лужних металів у видаленні кисню, зв'язаного з хромом та регенерації відновлювальних газів; зазначалась можливість появи рідких фаз і перебіг процесу електрохімічним шляхом [8].

Таким чином, існує обмежений об'єм даних про кінетичні закономірності відновлення хрому із оксидних фаз вуглецем в умовах хіміко-каталітичної дії та неоднозначність поглядів на механізм інтенсифікуючого впливу цих дій. Тому в роботі представлені подальші теоретичні і експериментальні дослідження особливостей розвитку процесу при вводі у шихту малих кількостей каталітичних добавок.

Результати досліджень. Швидкісні закономірності відновлення хрому вивчалися на термогравіметричній установці. Матеріали, що досліджувалися: Cr_2O_3 (ЧДА) і хромова руда, що містить 51% оксиду хрому (III) і ~11% FeO; вуглецеві відновники – спектральний графіт та деревинне вугілля. Крупність шихтових матеріалів не перевищувала 70 мкм. Відновлення проводили в потоці аргону

при його витраті 150 см³/хв. Добавки NaCl і K₂CO₃ кваліфікації ЧДА у кількості до 3% по масі. Добавки вводили в шихтову суміш або в окремі її компоненти. Для стабілізації маси шихти (випарювання при введенні шихти у високотемпературну зону) її витримували при 1173-1273К в потоці аргону (нижче температури початку процесу).

Основну кількість експериментів проводили при атомному співвідношенні С/О = 1, тобто Cr₂O₃ + 3С. Розрахунком можна показати, що повне використання вільного вуглецю при Cr₂O₃→Cr₃C₂ завершується при досягненні ступеню відновлення ω = 69%. Подальший розвиток процесу за рахунок Cr₃C₂ з утворенням Cr₇C₃ забезпечує підвищення ω до ~77,8%. Тому ступінь відновлення Cr₂O₃ у

дослідах, результати яких представлені на рис. 1, не досягала 100%.

Активування графіту каталітичними добавками суттєво прискорювало процес. Так час досягнення ω = 60% при 1573К в присутності 1% солей лужних металів скорочувалось в 1,3 рази і більше. Частково переваги забезпечувала калієвісна добавка.

Ефект інтенсифікації мав місце і у випадку активування Cr₂O₃. Як видно з результатів досліджень (рис. 2), добавки 1% каталізатору скорочували тривалість відновлення при 1573К на ~20% і більше. Вплив K₂CO₃ позначався сильніше. Однак, в цілому введення каталізатора в оксид хрому прискорював процес дещо менше, ніж при введенні його до вуглецевого відновника.

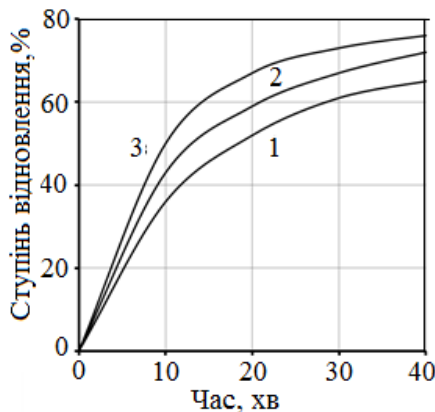


Рис. 1 – Кінетика відновлення Cr₂O₃ активованим графітом при 1573К, (С/О=1); 1 – без добавки, 2 – 1% NaCl, 3 – 1% K₂CO₃

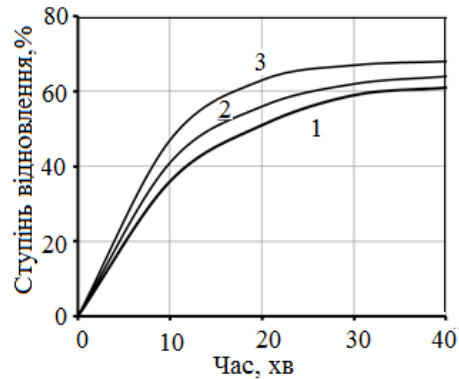


Рис. 2 – Кінетика відновлення активованого оксиду хрому при 1573К, (С/О=1): 1 – без добавки, 2 – 1% NaCl, 3 – 1% K₂CO₃

Найбільш ефективними каталітичними добавками виявились у випадку введення їх у шихтову суміш (рис. 3). В присутності 1% добавки час, за який

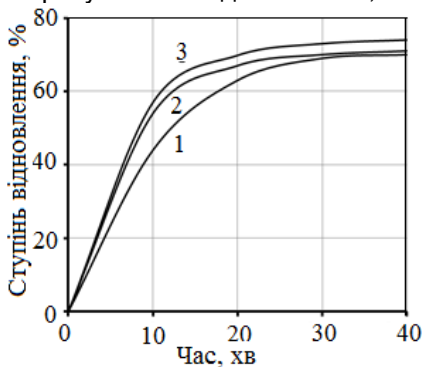


Рис. 3 – Кінетика відновлення Cr₂O₃ графітом в умовах активування шихти при 1573К, (С/О=1): 1 – без добавки, 2 – 1% NaCl, 3 – 1% K₂CO₃

відбувалось відновлення Cr₂O₃ графітом до 60% при 1573К зменшувався майже у два рази. Як і раніше K₂CO₃ має деякі переваги. Підвищення вмісту вуглецю у шихті форсувало відновлення оксиду хрому. Введення каталізатора у цьому випадку значно прискорює процес (рис. 4).

Подібна картина має місце при заміні графіту високореакційним деревинним вугіллям (рис. 5), однак ефективність дії каталізатора знижується.

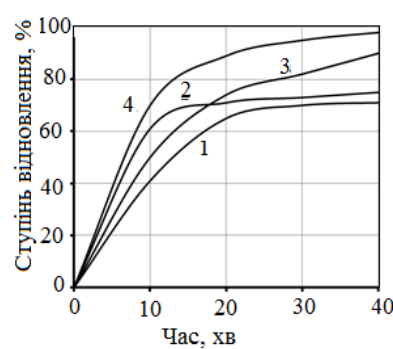


Рис. 4 – Вплив добавки 1% K₂CO₃ на кінетику відновлення Cr₂O₃ графітом при 1573К і вмістах вуглецю в шихті: 1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K₂CO₃; 1,2 – С/О=1; 3,4 – С/О=1,44

Значно сильніше прискорює процес підвищення температури. Так, перехід від 1573 до 1673К скоротив тривалість дослідження ω = 60% втричі (рис. 6). Позитивна роль хіміко-каталітичної дії зберігалась:

в присутності 1% NaCl час досягнення того ж ступеню відновлення при 1673К знизився на 1/3. Перевірка показала, що збільшення вмісту каталітичної добавки

від 1 до 3% слабо впливає на кінетику процесу при 1573-1673К.

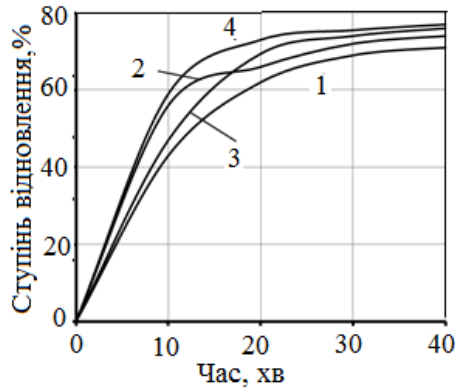


Рис. 5 – Вплив додавання 1% NaCl на кінетику відновлення Cr_2O_3 різними видами вуглецю при 1573К (C/O=1): 1,2 – графіт; 3,4 – деревинне вугілля; 1,3 – без добавки; 2,4 – 1% NaCl

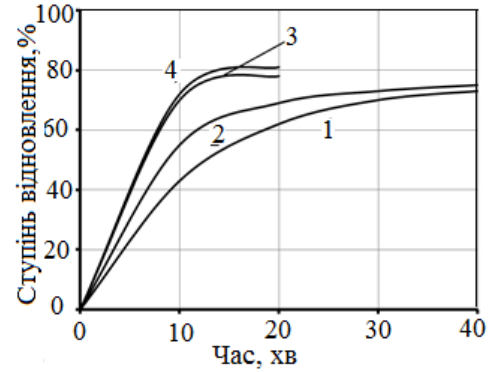


Рис. 6 – Вплив додавання 1% NaCl на кінетику відновлення Cr_2O_3 графітом при різних температурах (C/O=1): 1,2 – 1573К; 3,4 – 1673К; 1,3 – без добавки; 2,4 – 1%NaCl

Подальші дослідження були пов'язані з вуглецевотермічним відновленням хромової руди. Руда відрізняється високою щільністю, що створює значні внутрішнодифузні ускладнення і гальмує процес. У тому ж напрямку діє наявність Cr_2MgO_4 , який більш складно відновлюється, ніж хроміт Cr_2FeO_4 .

Співвідношення C/O у шихті дорівнює одиниці з урахуванням витрат вуглецю на відновлення заліза і хрому. У випадку утворення за рахунок останнього, проміжного карбіду Cr_7C_3 максимальна ступінь відновлення зразків може скласти близько 77%.

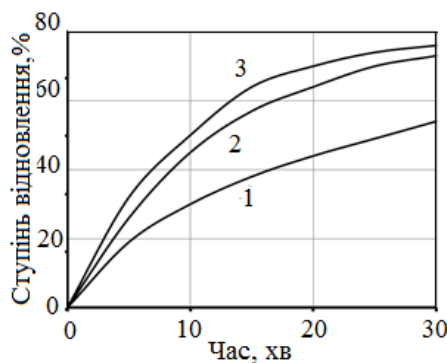


Рис. 7 – Кінетика відновлення хромової руди графітом в умовах активування шихтової суміші (1573К, C/O=1): 1 – без добавки; 2 – 1%NaCl; 3 – 1% K_2CO_3

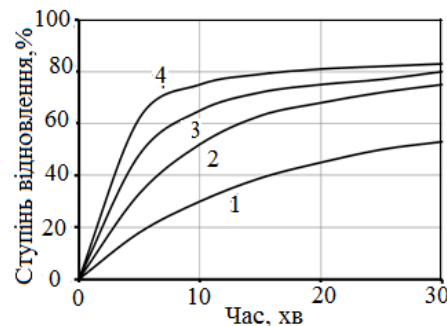


Рис. 8 – Вплив добавки 1% на кінетику відновлення хромової руди графітом при різних T (C/O=1): 1,2 – 1573К; 3,4 – 1673К; 1,3 – без добавки; 2,4 – 1% K_2CO_3

Результати досліджень представлені на рисунках 7 і 8. Вони свідчать про помітний розвиток процесу, що узгоджується з раніше отриманими даними [1]. При 1673К ступінь відновлення зразків перевищувала 80% (рис. 8). Це повинно бути пов'язано із залученням у процес змішаного карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, що утворився раніше, який приймає участь у видаленні зв'язаного із хромом кисню. Ця обставина вже відмічалась нами раніше. Обидві каталітичні добавки форсують процес. Підвищення температури від 1273 до 1673К знижує ефективність їх дії, але ця дія залишається достатньо високою (рис 8).

Обговорення результатів. Оксид хрому, як і оксиди багатьох металів, володіє напівпровідниковими властивостями. Його відносять до типу p-напівпровідників. У літературі [9] вказується, що

тип провідності Cr_2O_3 пов'язаний з неупорядкованістю кристалічної решітки по Френкелю. А саме, частина атомів хрому покидає катіонні вузли, зміщуючись у міжвузлія і набуває форму Cr^{+2} ; одночасно утворюються електронні дірки. Це можна описати рівнянням



де V_{Cr} – металева вакансія; Cr^{+2} – міжвузельний катіон хрому;

e^+ – електронна дірка.

Позитивний електричний заряд може бути локалізований або належить кристалу в цілому, утворюючи вільну дірку. Вона, як вже підкреслювалось, служить центром хемосорбції газових молекул.

Молекули відновників (CO , H_2) на дірочних електронних напівпровідниках адсорбуються як доно-

ри електронів [10,11]. Тому зростання концентрації електронних дірок повинно сприяти збільшенню адсорбції CO і що сприяє при цьому десорбції CO₂. Зміщення, що при цьому відбуваються, в свою чергу, форсують реакції (1) і (4).

Введення в оксидно-вуглецеву шихту солей лужних металів сприятливо позначається на кінетиці вуглецевотермічного відновлення Cr₂O₃ внаслідок зміни структурної і електронної дефектності кристалічних фаз. Радіус катіонів трьох- і двохвалентного хрому складає 0,064 і 0,083 нм відповідно [11]. Іонні радіуси натрію та калію значно більші: r_{Na+} = 0,098 нм, для калію він складає 0,133 нм. Впровадження їх в міжвузлія кристалічної решітки оксиду хрому (III) мало імовірно [9]. Розчинення може відбуватися шляхом заміщення катіонів хрому іонами Na⁺ і K⁺. Найбільш сприятливі умови для цього існують на межі з вакансіями V_{Cr} в кристалічній решітці Cr₂O₃. Можливо також заміщення катіонів хрому іонами лужних металів з одночасним утворенням нових катіонних вакансій. Такий шлях розчинення дозволяє скомпенсувати розмірні невідповідності іонів.

У відповідності із принципом електронейтральності заміщення катіонів хрому (як і виникнення нових вакансій V_{Cr}) іонами меншої валентності (Na⁺ і K⁺) повинно викликати зростання концентрації електронних дірок. Це сприяє перебігу реакцій (1) і (4). У тому ж напрямку діє ослаблення хромкисневих хімічних зв'язків, що викликано появою ненасичених валентностей і додаткових вакансій V_{Cr}. Однак при відновленні хімічно чистого Cr₂O₃ низькорекційним графітом відносно повільною ланкою є газифікація C_{тв} вуглекислим газом [2]. Тому інтенсифікуюча дія каталітичних добавок повинна переважно проявлятися через реакцію (2).

Дослідження у цьому напрямку проводились [12]. Встановлено, що добавки солей натрію значно прискорюють взаємодію C_{тв} з CO₂. Адсорбція останнього в присутності каталізатора зростає. Механізм каталітичної дії добавок в реакції (2) було зв'язано із зміною структурної та електронної дефектності поверхневих шарів вуглецю. Суть його стосовно до цієї роботи можна представити наступним чином. Атоми одновалентного натрію і калію, заміщуючи у кристалічній решітці графіту чотирьохвалентний вуглець, приводить до обриву частини хімічних зв'язків C-C. При цьому зростає концентрація атомів C, що мають неспарені електрони; адсорбційна ємкість поверхні вуглецевого відновника зростає. Одночасно обрив частини хімічних зв'язків C-C полегшує руйнування поверхневих кето-комплексів C_n(O)_{адс} з видаленням CO у газову фазу.

Частина атомів каталітичних добавок може впроваджуватися в міжбазисний простір кристалічної решітки графіту. В результаті базисні площини розсуваються і згинаються, атоми C зміщуються із рівноважних положень, що послаблює міжвуглецеві зв'язки. Відбувається колективізація π-електронів, що пов'язують одну з одною базисні

площини, до яких можуть приєднатись валентні електрони впроваджених атомів натрію і калію. Такі зсуви сприяють акцепторній адсорбції CO₂ і руйнують кето-комплекси, що утворились.

Слід відзначити, що в міжбазисні простори можуть проникати і утримуватись в них не тільки окремі складові добавок, а і їхні молекули в цілому. Під впливом всієї сукупності вказаних вище причин, реакційна здатність графіту зростає. Прискорюється найбільш повільна ланка процесу – реакція (2), інтенсифікується вуглецевотермічне відновлення Cr₂O₃ в цілому (рис. 1). Природно, що дещо менший ефект дає активування оксиду хрому

(рис. 2), оскільки реакції (1) і (4) протікають порівняно швидко. При цьому слід враховувати, що введення добавок в оксидну фазу не виключає їх дію на C_{тв}. Така дія може бути реалізована як контактним шляхом, так і через парову фазу. Найбільш ефективним є введення каталізатора в шихтову суміш, оскільки це прискорює всі ланки вуглецевотермічного відновлення Cr₂O₃ (рис. 3). Слід зазначити, що сумісне розтирання компонентів шихти сприяє їх диспергуванню, збільшує поверхню і забезпечує саму високу швидкість процесу.

Як було зазначено раніше, заміна графіту деревинним вугіллем форсує процес відновлення Cr₂O₃ (рис. 5). Це обумовлено прискоренням повільної реакції (2). Початкова дефектність кристалічної решітки частинок деревинного вугілля обмежила додаткову інтенсифікацію процесу за рахунок введення каталітичних добавок. Подібне зміщення мало місце і при підвищенні температури від 1573 до 1673K (рис. 6). Це зміщення, передусім, слід зв'язати із зміщенням процесу в область змішаного контролю обох ланок відновлення. Переважне прискорення реакції (2) при підвищенні температури обумовлено значною величиною енергії активації [13].

Попередні дослідження показали, що відновлення хромової руди проходить з випереджуючою появою Fe_{мет}. Однак в подальшому відновлення хрому накладається на подальше відновлення заліза. Механізм інтенсифікуючої дії добавки зберігається. Стосовно відновлення оксидів заліза механізм розглянуто в роботі [14].

Висновки. Таким чином, прискорююча дія солей лужних металів при вуглецевотермічному відновленні Cr₂O₃ і хромової руди обумовлює, головним чином, сприятливим впливом на розвиток адсорбційно-хімічних процесів, що визначають перебіг окремих ланок відновлення. Цей вплив реалізується шляхом зміни структурної та електронної дефектності кристалічних фаз. Помітну роль може також відігравати прискорення твердофазної дифузії іонів [14]. Результати досліджень підтвердили доцільність використання хіміко-каталітичних дій з метою інтенсифікації вуглецевотермічного відновлення хрому не тільки із вільних оксидів, а і з природних матеріалів. Ефективними виявилися

навіть малі кількості добавок – 1% по масі від ших- тової суміші.

Бібліографічний опис

1. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 1. Russian metallurgy (Metally) Theory of metallurgical Processes. 2013. № 6. С. 425-429. <https://doi.org/10.1134/S0036029513060153>
2. Симонов В.К., Золотарева В.В., Власенко В.Н. О механизме твердофазного восстановления Cr₂O₃ углеродом. Теория и практика металлургии. 1998. №2. С. 17-20.
3. Богданди Л.Ф., Энгель Г.Ю. Восстановление железных руд/ Пер. с нем. М.: Металлургия, 1971. 519 с.
4. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 288 с.
5. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432с.
6. Гельд П.В., Есин О.А., Серебрянников Н.Н. Роль поверхностных явлений в процессах восстановления оксидов. Сб. науч. тр. УПИ. Свердловск. М.: Металлургиздат, 1954. №49. С. 61-75.
7. Есин О.Ю., Гельд П.В. Восстановление окиси хрома углеродом. Сб. научн. тр. УПИ. Свердловск. М.: Металлургиздат. 1957. №72. С. 179-191.
8. Топорисhev Г.А., Волков В.С., Гетманчук В.М. Влияние примесей на кинетику восстановления окиси хрома углеродом. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука, 1977. С.129-132.
9. Кофстад П. Отклонения от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. 396с.
10. Симонов В.К., Карпов В.Ю. Исследование адсорбционных процессов применительно к газовому восстановлению оксидных фаз. Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. М.: Наука, 1981. С.38-41.
11. Симонов В.К., Островский В.М. Исследования адсорбционно-химических процессов и возможностей интенсификации восстановления оксидов железа газами. Теория и практика металлургии. 1998. №2. С. 25-27.
12. Интенсификация процессов газификации углеродистых материалов / В.К. Симонов, А.М. Гришин, В.М. Островский и др. Известия вузов. Черная металлургия. 1995. №1. С.8-10.
13. Теорія металургійних процесів / В.Б. Охотський, О.Л. Костюлов, В.К. Симонов та ін. К.: ІЗМН, 1997. 512с.
14. Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Процессы взаимодействия в системе Fe-O-C-H в условиях вещественных воздействий. Структура фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах. М.: Наука, 1978. С.117-128.

Reference

1. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 1. Russian metallurgy (Metally) Theory of metallurgical Processes. 2013. № 6. С. 425-429. <https://doi.org/10.1134/S0036029513060153>
2. Simonov V.K., Zolotareva V.V., Vlasenko V.N. O mehanizme tverdogfaznogo vosstanovleniya Cr₂O₃ ugleterodom. Teoriya i praktika metallurgii. 1998. №2. S. 17-20.
3. Bogdandi L.F., Engel G.Yu. Vosstanovlenie zheleznyh rud/ Per. s nem. M.: Metallurgiya, 1971. 519 s.
4. Kazachkov E.A. Raschetny po teorii metallurgicheskikh processov. M.: Metallurgiya, 1988. 288 s.
5. Volkenshtejn F.F. Elektronnye processy na poverhnosti poluprovodnikov pri hemosorb-cii. M.: Nauka, 1987. 432s.
6. Geld P.V., Esin O.A., Serebrennikov N.N. Rol poverhnostnyh yavlenij v processah vossta-novleniya oksidov. Sb. nauch. tr. UPI. Sverdlovsk. M.: Metallurgizdat, 1954. №49. S. 61-75.
7. Esin O.Yu., Geld P.V. Vosstanovlenie okisi hroma ugleterodom. Sb. nauchn. tr. UPI. Sverdlo-vsk. M.: Metal-?urgizdat. 1957. №72. S. 179-191.
8. Toporishev G.A., Volkov V.S., Getmanchuk V.M. Vliyanie primesej na kinetiku vosstanovleniya okisi hroma ugleterodom. Vosstanovitelnye processy v proizvodstve ferrosplavov. M.: Nauka, 1977. S.129-132.
9. Kofstad P. Otkloneniya ot stehiometrii, diffuziya i elektroprovodnost v prostyh oksidah metallov. M.: Mir, 1975. 396s.
10. Simonov V.K., Karpov V.Yu. Issledovanie adsorbcionnyh processov primenitelno k gazovo-mu vosstanovleniyu oksidnyh faz. Diffuziya, sorbciya i fazovye prevrasheniya v processah vosstanovleniya metallov. M.: Nauka, 1981. S.38-41.
11. Simonov V.K., Ostrovskij V.M. Issledovaniya adsorbcionno-himicheskikh processov i vozmozh-nostej intensivkacii vosstanovleniya oksidov zheleza gazami. Teoriya i praktika metallur-gii. 1998. №2. S. 25-27.
12. Intensifikaciya processov gazifikacii ugleterodistyh materialov / V.K. Simonov, A.M. Gri-shin, V.M. Ostrovskij i dr. Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya. 1995. №1. S.8-10.
13. Teoriya metalurgijnih procesiv / V.B. Ohotskij, O.L. Kostolov, V.K. Simonov ta in. K.: IZMN, 1997. 512s.
14. Simonov V.K., Rostovcev S.T. Processy vzaimodejstviya v sisteme Fe-O-C-H v usloviyah veshe-stvennyh vozdejstvij. Struktura faz i processy vosstanovleniya elementov v tverdyh i zhidkikh sistemah. M.: Nauka, 1978. S.117-128.

Стаття поступила: 01.11.2019