

УДК 669:542.8:549.731

*О.М. Гришин, В.О. Петренко, Л.О. Соколова***ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ КОМПЛЕКСНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМІТУ ЗАЛІЗА****Національна металургійна академія України, м. Дніпро, Україна**

Досліджено фізико-хімічні закономірності комплексного відновлення багатоконпонентної шихти в умовах відсутності рідких фаз з метою одержання губчастих лігатур. До складу шихти включено як прості оксиди, так і складні оксидні сполуки. Відновлення відбувалось за рахунок вуглецю та газів ( $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$ ), а також за участю карбідної фази, яка утворювалась в процесі відновлення. Показано залежність фазового складу продуктів відновлення від вихідних співвідношень  $\text{O}/(\text{C}+\text{H})$  і  $\text{C}/\text{H}$ , а також можливість наявності в продуктах металічного заліза при збільшенні співвідношення  $\text{C}/\text{H}$  й утворенні на основі  $(1/60 \text{Fe}_3\text{C} + 1/3 \text{Cr}_3\text{C}_2)$  складного карбїду. Температурні межі появи металевих і карбїдних фаз було теоретично визначено на основі термодинамічного моделювання системи  $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  з використанням програми HSC Chemistry 5.1, а також за результатами рентгенофазового аналізу продуктів відновлення. Виконано розрахунок рівноважного складу газової фази процесу комплексного відновлення хромїту заліза в різних умовах. З метою оцінювання кінетичних особливостей відновлення хромїту заліза здійснено дослідження швидкості процесу комплексного відновлення  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  в умовах хіміко-каталітичної дії на нього. Як каталітичні добавки використано солі лужних металів (калію та натрію). Досліджено вплив температури, складу відновника, виду та кількості каталітичної добавки на швидкість процесу. Встановлено вид та оптимальну частку добавки та проаналізовано механїзм впливу каталітичної добавки на кінетичні характеристики процесу комплексного відновлення хромїту заліза.

**Ключові слова:** хромїт заліза, комплексне відновлення, лігатура, термодинамічне моделювання, ступїнь відновлення, каталітичні добавки.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2022-140-1-19-28

**Вступ**

Промислове виробництво багатоконпонентних губчастих лігатур з низьким вмістом вуглецю методом газОВО-вуглецевотермічного (комплексного) відновлення хрому з рудних матеріалів і техногенної сировини може бути реалізовано методом комплексного відновлення шихти у потоці газової фази заданого складу. Завданням даного дослідження є аналіз фізико-хімічних основ такого технологічного процесу.

Високу ефективність газОВО-вуглецевотермічного відновлення хрому з рудних матеріалів з метою одержання губчастих лігатур при температурах, що виключають плавлення шихти, встановлено в низці досліджень [1–6]. Реалізація промислового виробництва таких матеріалів неможлива без подальшого продовження теоре-

тичних і експериментальних досліджень. Одним з важливих напрямів таких досліджень є фізико-хімічний аналіз газОВО-вуглецевотермічного відновлення  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  як основного компонента хромОВОї руди. Нами встановлено [7], що одержання губчастої лігатури з низьким вмістом вуглецю можливе при комплексному відновленні складної шихти за участю карбїдної фази. Представляє також практичний інтерес застосування метану при твердофазному відновленні шихти [8]. Разом з тим, незважаючи на різні варіанти організації процесу, немає єдиного алгоритму фізико-хімічного аналізу комплексного відновлення оксидів при температурах, що виключають появу рідких фаз. Таким чином, метою даного дослідження є вивчення термодинамічних і кінетичних закономірностей комплексного

відновлення хроміту заліза.

#### **Методика експерименту**

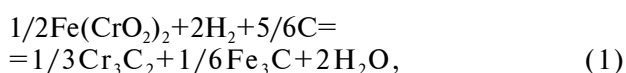
Розрахунок термодинамічних параметрів процесу твердофазного відновлення хроміту заліза та термодинамічне моделювання в межах визначених зовнішніх та внутрішніх умов виконано з застосуванням програмного комплексу HSC Chemistry 5.1 (створено у Фінляндії компанією Outokumpu Research Oy, призначений для моделювання рівноважних термодинамічних станів і процесів на персональному комп'ютері). Використано традиційні методики визначення температури початку відновлення та рівноважного складу газової фази. Застосовано методику розрахунку рівноважного складу газової фази залежно від температури для заданого загального тиску в системі і змінного співвідношення вуглець- та воденьвмісних газів у ході процесу (n). Розрахунок виконано за рівнянням:

$$n = \frac{P_{H_2}}{C} = \frac{P_{H_2} + P_{H_2O} + 2P_{CH_4}}{P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}}$$

Експериментальні дослідження кінетики процесу здійснено з використанням термогравіметричної установки, яка дозволяла фіксувати протягом експерименту зміну ваги зразка та складу газової фази. Склад металізованого продукту на різних етапах процесу визначали з допомогою рентгенівського апарата ДРОН-УМ1 в  $CuK_{\alpha 1,2}$  випромінюванні в інтервалі кутів  $2\theta$  від  $10^\circ$  до  $140^\circ$  з кроком  $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$  і часом сканування 2 с в кожній точці. Перерваний експеримент дозволив одержати зразок матеріалу на різних часових етапах процесу.

#### **Теоретичний аналіз та експериментальні дослідження**

Комплексне відновлення хроміту заліза або суміші декількох оксидів у загальному випадку можна описати сукупністю реакцій:



Остання реакція спільно з реакцією  $C + CO_2 = 2CO$  адекватно описує парову газифікацію вуглецю (або інших вуглецьвмісних матеріалів наприклад карбіду хрому). Система, що досліджується, є п'ятикомпонентною, містить п'ять фаз і має два ступені свободи. При заданому тиску реакційноздатних газів

$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} = \text{const}$  і сталій температурі система нонваріантна. У низці публікацій для різних схем процесу відновлення нами розроблено методику і виконано розрахунок термодинамічної температури початку відновлення і рівноважного складу газової фази [9,10]. Рівноважний склад газової фази розраховано для варіанта постійного співвідношення вуглець- та воденьвмісних газів на кожному етапі процесу відновлення, а також у разі зміни цього співвідношення [10].

Залежно від умов організації комплексного відновлення  $Fe(CrO_2)_2$ , зокрема від співвідношення  $O/(C+H)$ , процес може розвиватися за різними схемами і приводити до утворення продукту різного фазового складу. Разом з тим, для деяких варіантів термодинамічна ймовірність процесу визначається також співвідношенням  $C/H$ . Це може бути пов'язано з різною реакційною здатністю вуглецю і водню при відновленні хроміту заліза і їх «частковою» участю в процесі. У роботі [5] наведено деякі можливі варіанти вуглецевотермічного відновлення хроміту. Введення в систему водню ініціює додаткові реакції, тому розглянуті нами варіанти вуглецевотермічного відновлення хроміту [5] будуть також надані як окремі підсистеми при комплексному відновленні. Деякі можливі варіанти комплексного відновлення  $Fe(CrO_2)_2$  подано в табл. 1. Аналіз цих реакцій свідчить про залежність фазового складу продуктів відновлення і температури початку відновлення від вихідного співвідношення  $O/(C+H)$  і від частки водню  $C/H$ . Однак при цьому простежується залежність між співвідношеннями  $O/(C+H)$  і  $C/H$  при сталому фазовому складі продуктів відновлення. Можливо, ця залежність є наслідком того, що вуглець і водень різною мірою беруть участь у процесі відновлення, а вуглець також забезпечує науглецювання продукту і формування карбідів через різні фізико-хімічні схеми. Процеси відновлення оксидів та утворення карбідів досить тісно взаємопов'язані, і нині вони залишаються дискусійними щодо фізико-хімічної моделі формування карбідів при твердофазному відновленні.

Фазовий склад продуктів комплексного відновлення хроміту заліза, а також морфологія і склад фази карбіду в основному будуть визначатися співвідношенням  $O/(C+H)$ . Однак варіювання співвідношення  $C/H$  у межах  $C+H = \text{const}$  також впливає на фазовий склад, що пов'язано з кількістю вуглецю. Разом з цим, як зазначалося в [5], збільшення частки вуглецю підвищує

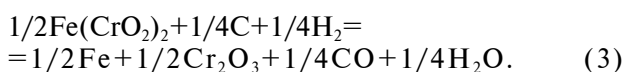
Таблиця 1

Можливі варіанти комплексного відновлення  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 

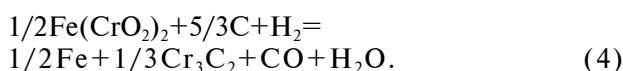
Рівняння реакції	O/(C+H)	C/H
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 1/4\text{C} + 1/4\text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/4\text{CO} + 1/4\text{H}_2\text{O}$	2,667	0,500
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 5/12\text{C} + 1/4\text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/4\text{CO} + 1/4\text{H}_2\text{O}$	2,182	0,833
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 5/3\text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,545	0,833
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 11/6\text{C} + \text{H}_2 = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,522	0,917
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 10/7\text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,583	0,714
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 69/42\text{C} + \text{H}_2 = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,549	0,821
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 29/23\text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + 1/23\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,613	0,630
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 197/138\text{C} + \text{H}_2 = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/23\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,581	0,714
$1/2\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{C} + \text{H}_2 = 1/2\text{Fe} + \text{Cr} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,667	0,500

термодинамічну перевагу реакції.

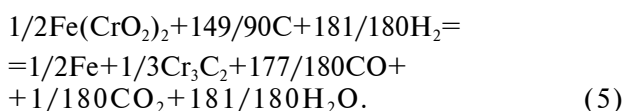
Варіювання співвідношення C/H у межах стехіометрії при незмінному складі продукту можливе лише за умови, що не утворюються карбіди наприклад, для реакції:



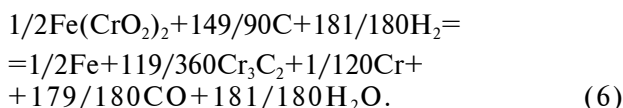
У разі утворення карбідів відбувається реакція:



Збалансувати її для варіанта зниження співвідношення C/H (0,823), тобто зменшення частки вуглецю, можливо лише при зміні складу газової фази шляхом додаткового введення у систему  $\text{CO}_2$ :



Зміну складу газової фази можна пояснити зменшенням частки вуглецю (співвідношення C/O), що бере участь у відновленні оксиду. Це могло б опосередковано свідчити про термодинамічну перевагу участі вуглецю в реакції карбідоутворення, однак склад і частка карбіду ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) зафіксовані початковими умовами. У разі, коли стадія відновлення має перевагу перед карбідоутворенням, необхідно врахувати у складі продуктів вільний хром (розчин/Fe–Cr/) або змінити склад фази карбіду:

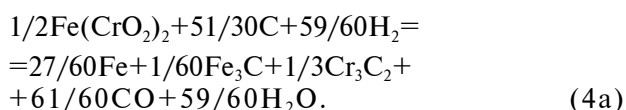


Формально реакції (5) і (6) мають близькі термодинамічні параметри, і це не дозволяє віддати перевагу відновленню або карбідоутворенню. Тому для формування фізико-хімічної моделі процесу необхідні додаткові дослідження.

При збільшенні співвідношення C/H (понад 0,833) збалансувати реакцію не вдається, у тому числі при зміні складу газової фази ( $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ ). Аналогічна ситуація має місце і для інших можливих схем процесу комплексного відновлення хроміту заліза, наведених у табл. 1. Слід також зазначити, що при збільшенні співвідношення C/H (збільшенні частки вуглецю і зниженні частки водню) в продуктах реакції за стехіометрією з'являється кисень, не сполучений з вуглецем або воднем, хоча співвідношення O/(C+H) є стехіометричним для реакції. Можна припустити, що залишається невідновлений оксид хрому, або змінюється склад фази карбіду наприклад, унаслідок формування складного карбіду ( $\text{Cr,Fe}$ ) $_3\text{C}_2$ , що складно перевірити через відсутність термохімічних даних щодо таких карбідів. Участь вуглецю у процесі комплексного відновлення хроміту вимагає більш глибокого вивчення, це пов'язано насамперед зі співвідношенням ланок відновлення, карбідоутворення і газифікації. Спочатку задане співвідношення C/H залишається постійним, проте співвідношення водень- і вуглецевмісних газів змінюється залежно від умов і фази процесу, що є непрямим свідченням термодинамічної переваги розвитку однієї з ланок. Підтвердженням цього є параметр n, величину якого у процесі комплексного відновлення хроміту заліза розраховано нижче. Наведені вище ланки, у яких бере участь вуглець, можуть реалізовуватися послідовно або паралельно, визначаючи тим самим багатоваріантність і складність термодинамічного аналізу процесу загалом.

Порівнюючи різні варіанти процесу (табл. 1),

можна відзначити, що спільна присутність  $\text{Fe}_3\text{C}$  і  $\text{Fe}$  є наслідком збільшення співвідношення  $\text{C}/\text{H}$ . За нашими розрахунками  $\text{C}$  і  $\text{Fe}_3\text{C}$  дуже близькі як відновники, а температура початку відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  за їх участю відрізняється на 277 К. Це свідчить про малу ймовірність самостійкої наявності в системі  $\text{Fe}_3\text{C}$ , особливо при значному зниженні вмісту вуглецю і залученні до процесу карбиду заліза. Разом з цим, при вуглецевокислотній газифікації  $\text{C}$  і  $\text{Fe}_3\text{C}$  при  $T=1373$  К, за нашими розрахунками, рівноважна концентрація  $\text{CO}_2$  становить 0,0765 і 0,0566 відповідно, що дає деякі термодинамічні переваги вуглецю перед  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Поява легованого цементиту може змінити перевагу участі вуглецю і карбиду заліза у процесі відновлення. У системі одночасно можуть співіснувати складний карбід, наприклад,  $(\text{Cr},\text{Fe})_3\text{C}_2$  і  $\text{Fe}$  (або твердий розчин  $\text{Fe}-\text{Cr}$ ). У такому випадку реакція 4 для варіанта збільшення співвідношення  $\text{C}/\text{H}$  (до 0,864) має вигляд:



Це дозволяє залишити в продуктах металеве залізо, але вимагає зміни складу карбідної фази, тобто утворення на основі  $(1/60\text{Fe}_3\text{C} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2)$  складного карбиду. Як зазначено вище, фізико-хімічна модель його формування вимагає детального аналізу, передусім – на базі якої фази ( $\text{Fe}_3\text{C}$  або  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) і за якою фізико-хімічною схемою відбувається формування залишкового карбиду.

Температурні залежності  $\Delta G^0$  для реакцій (4), (5) і (6) практично збігаються, тоді як для подібних реакцій за варіантом 1 (табл. 1) має місце точка перетину при  $T \approx 953$  К. Отже, незалежно від частки вуглецю, за термодинамічними

параметрами ці варіанти процесу можливі практично синхронно. Разом з тим, формування складного карбиду і його участь у процесі може внести істотні зміни.

Термодинамічне моделювання дає додаткову інформацію про розвиток процесу комплексного відновлення  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ . Нами виконано моделювання вказаної системи (реакція (5)), отримані результати відображено на рис. 1.

Отримані результати дозволяють формально вважати, що водень практично не бере участі у процесі відновлення, а його рівноважна концентрація поступово і несуттєво зростає до  $T \approx 1150$  К. Це незначне збільшення концентрації водню можна пояснити участю водяної пари в газифікації вуглецю (карбиду) або спрямованістю протікання реакції водяного газу. У температурному діапазоні 1373–1473 К зниження рівноважного вмісту вуглецю супроводжується збільшенням до максимального значення мольної частки  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  при сталій концентрації  $\text{H}_2$  і незначному зниженні частки  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , тобто переважають процеси карбидоутворення. З огляду на практично однакову роль  $\text{C}$  і  $\text{Fe}_3\text{C}$  як відновників, а також незначне зниження вмісту оксидів, можна припустити активне формування складного карбиду. Одночасно дещо збільшується частка  $\text{H}_2\text{O}$  і знижується частка водню, що ймовірно пов'язано з участю водню у відновленні оксиду.

Для оцінювання складу газової фази може використовуватися параметр  $n$ , що є співвідношенням суми рівноважних парціальних тисків воденьвмісних газів до суми рівноважних парціальних тисків вуглецьвмісних газів (див. вище).

Для його розрахунку використано методичку, описану в роботі [8]. Як зазначено раніше, рівновага між п'ятьма фазами системи  $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  визначається двома параметрами. Рівноважний склад газової фази її може бути

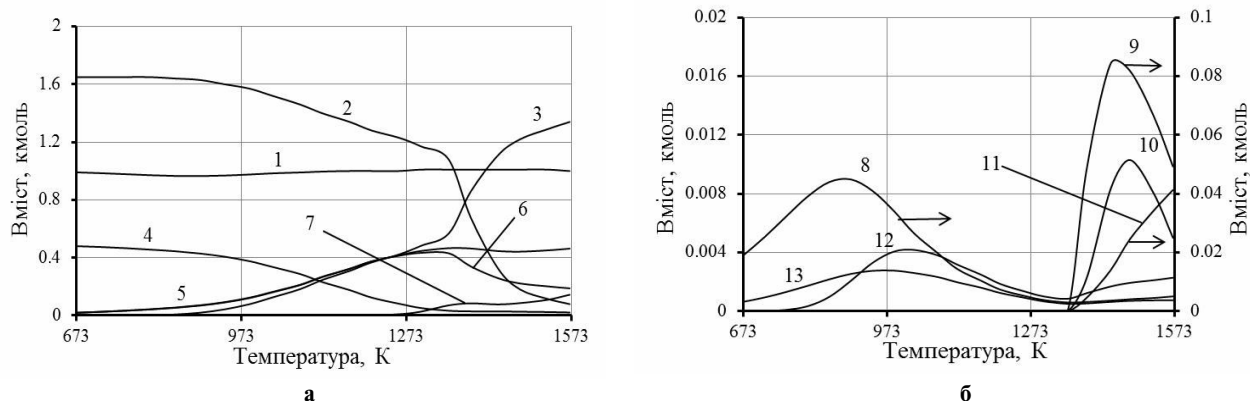
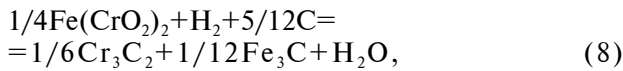
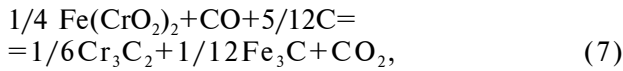


Рис. 1. Термодинамічне моделювання системи  $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  (реакція (5)), де 1 –  $\text{H}_2$ , 2 –  $\text{C}$ , 3 –  $\text{CO}$ , 4 –  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ , 5 –  $\text{Fe}$ , 6 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 7 –  $\text{Cr}$ , 8 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 9 –  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 10 –  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 11 –  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , 12 –  $\text{CO}_2$ , 13 –  $\text{FeO}$

однозначно заданий будь-якою парою параметрів:  $T$ ,  $n$  або  $P_{\Sigma}$ ,  $n$ . Для стехіометричного співвідношення  $O/(C+H)$  відновлення хроміту заліза реалізується в один етап, при дефіциті відновника – у два етапи, що зумовлено зміною вуглецевого відновника  $C \rightarrow Cr_3C_2$ . Параметр  $n$  розраховано на основі реакцій, що описують комплексне відновлення  $Fe(CrO_2)_2$  (2) та (7), (8), (9):



Розв'язання даної системи рівнянь дозволяє отримати вирази для розрахунку парціального тиску компонентів газової фази:

$$\begin{aligned} P_{CO} &= K_7 \cdot K_9; P_{CO_2} = K_7 \cdot K_8 \cdot K_9 \cdot K_{10}; P_{H_2} = \\ &= \frac{P_{\Sigma} - (K_7 \cdot K_9) - (K_7 \cdot K_8 \cdot K_9 \cdot K_{10})}{(1 + K_8)}, \end{aligned}$$

$$P_{H_2O} = P_{H_2} \cdot K_8,$$

де  $K_i$  – відповідні константи рівноваги  $i$ -тої реакції.

Отримані дані щодо складу газової фази, а також значення параметра  $n$  відображено на рис. 2 та у табл. 2.

Склад газової фази свідчить про термодинамічну перевагу вуглецю перед воднем у процесі комплексного відновлення хроміту заліза. На це ж вказує і температурна залежність параметра  $n$ . Разом з цим, вуглець бере участь у двох взаємозалежних процесах – відновленні і карбидоутворенні, тоді як водень – тільки у процесі відновлення.

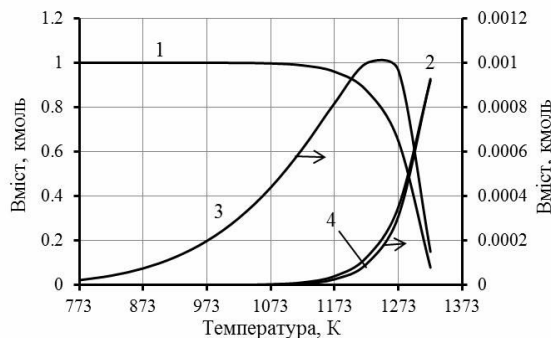
Результати розрахунку якісно близькі до аналогічних для відновлення  $Fe(CrO_2)_2$  метаном [8], проте в даному варіанті співвідношення  $C/H$  не прив'язане до метану. Зміна вихідного співвідношення  $C/H$  буде кількісно впливати на фазовий склад системи при збереженні загальних закономірностей. Потрібно також відзначити, що результати розрахунку складу газової фази, наприклад, за воднем в області підвищених температур, відрізняються від результатів моделювання, тому що розрахунок зроблено за умови зміни параметра  $n$ , тоді як моделювання зміну  $n$  не враховує (програма HSC Chemistry 5.1 не має такої технічної можливості).

Використання хромистого концентрату може сприяти залученню до процесу відновлення інших оксидів, що містяться, наприклад, у вихідній породі. Для одержання багатокомпонентних лігатур технологічно постає необхідність введення у вихідну шихту інших оксидів. Все це ускладнює фізико-хімічну картину процесу. Раніше [5] нами розглянуто такі варіанти для процесу вуглецевотермічного відновлення хроміту заліза. Додаткове введення в систему  $Cr_2O_3$  або  $Fe_2O_3$  (чи іншого оксиду) змінює термодинамі-

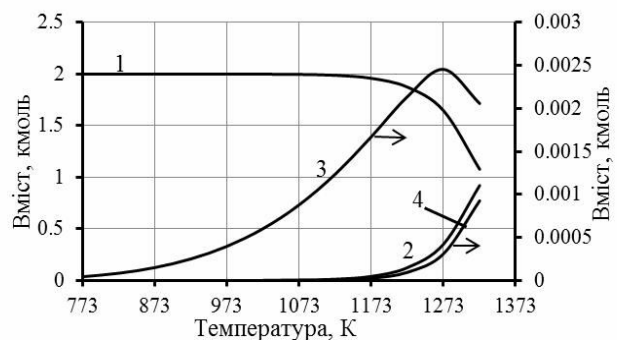
Таблиця 2

Значення параметра  $n$  при різних температурах

$T, K$	1173	1223	1273	1323	1373	1423	1473	1523	1573
$n$ при 1 атм	1392,9	464,5	168,9	66,1	27,4	11,8	5,1	2,06	0,61
$n$ при 2 атм	695,9	231,7	8,9	32,5	13,2	5,4	2,05	0,53	0,01



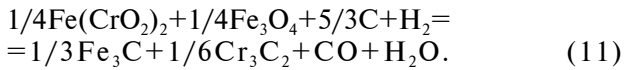
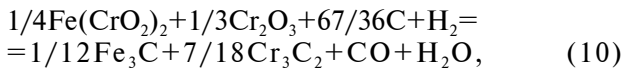
а



б

Рис. 2. Рівноважний склад газової фази комплексного відновлення  $Fe(CrO_2)_2$  для  $P_{\Sigma}=1$  (а) і  $P_{\Sigma}=2$  (б), де 1 –  $H_2$ ; 2 –  $CO$ ; 3 –  $H_2O$  і 4 –  $CO_2$

ку процесу комплексного відновлення, яку можна описати реакціями:

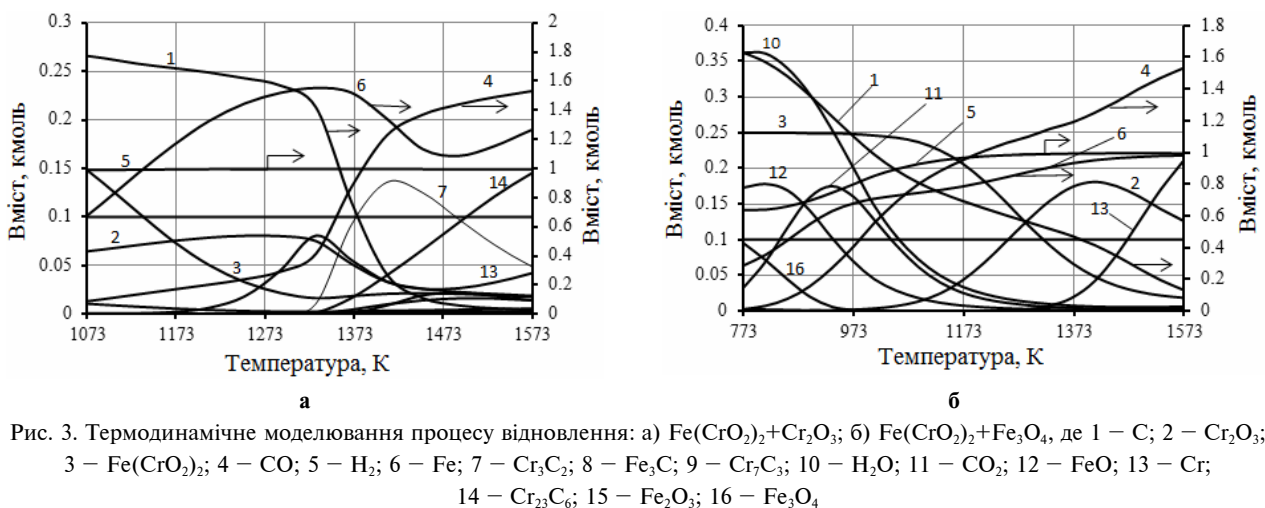


За результатами термодинамічного моделювання, наведеними на рис. 3, стосовно реакцій (10), (11) можна зробити висновок про близькість фазового складу твердого продукту, а також про значні розбіжності в рівноважному складі газової фази для обох варіантів. Введення в систему  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рівняння (11)) зміщує процес в бік більш високих температур приблизно на 300 К. Відновлення заліза і хрому для обох варіантів на завершальній стадії відбувається практично однаково. На початковому періоді картина процесу істотно відрізняється для першого і другого варіантів (реакції (10) і (11)).

Для варіанта  $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4)$  має місце чітка стадійність у відновленні заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ , а відновлення хрому починається при  $T \approx 1210$  К і відбувається паралельно з подальшим відновленням заліза. При спільному комплексному відновленні  $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$  на початковій стадії відновлюється залізо, ймовірно до  $\text{FeO}$ . Подальше підвищення температури ініціює відновлення хрому паралельно з залізом, причому концентрація хрому досягає при  $T \approx 1330$  К максимуму, а далі падає до мінімального значення при  $T \approx 1450$  К, що можна пояснити можливим розчиненням хрому в залізі, а також утворенням легованого цементиту і фази карбїду. При 1330 К досягають мінімального значення концентрації  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$  при зростанні концен-

трації  $\text{CO}$ , що пов'язано зі збільшенням частки хрому в процесі відновлення. Ймовірно, що в збідненій залізом молекулі фериту хрому відбуваються такі зміни у структурі хімічних зв'язків, що відновлення хрому термодинамічно вигідніше, ніж подальше відновлення заліза, проте це вимагає більш докладного вивчення. Наразі неможливо оцінити вплив складних карбїдів, що утворюються, та їх роль у процесі відновлення. Формальний термодинамічний аналіз свідчить про наявність у системі карбїду  $\text{Fe}_3\text{C}$  в області високих температур, з чим важко погодитися. Більш вірогідним є формування карбїду  $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$  або  $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}$ , проте перевірити це важко, оскільки відсутні термохімічні дані для складних карбїдів. На користь такої версії свідчить практично однакова зміна вмісту карбїдів  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  (рис. 4) що спостерігається в одному температурному інтервалі на підставі результатів термодинамічного моделювання. Зазначені карбїди різні за своєю реакційною здатністю, як відновники, і за термохімічною міцністю. Їх одночасне існування побічно підтверджує факт формування складних карбїдів.

Аналіз кінетики комплексного відновлення хроміту заліза в діапазоні температур, що виключають появу рідких фаз, виконано з використанням термогравіметричного і рентгенофазового методів дослідження. Таке поєднання методів дозволяє доповнити швидкісні закономірності результатами фазових змін у системі в процесі відновлення. Для здійснення дослідження використано хімічно чисті оксиди хрому і заліза, а також хромистий концентрат. У якості відновників застосовано спектрально чистий графіт і балонні газу  $\text{H}_2$  і  $\text{Ar}$ . При виконанні дослідів варійовано температуру, співвідношен-



ня С/О, інтенсифіковано процес шляхом введення до шихти каталітичної добавки. Аналіз отриманих даних виконано на основі двостадійної моделі механізму процесу. Вибір моделі механізму та його обґрунтування для процесів твердофазного відновлення аргументовано раніше [11,12].

Результати дослідження, надані на рис. 4–6, вказують на практичну можливість комплексного відновлення хрому в складних системах при температурах, що виключають появу рідких фаз. Введення в систему водню значно інтенсифікує процес, так само, як і використання продуктів конверсії природного газу. Використання в шихті металевого заліза також позитивно впливає на швидкість відновлення.

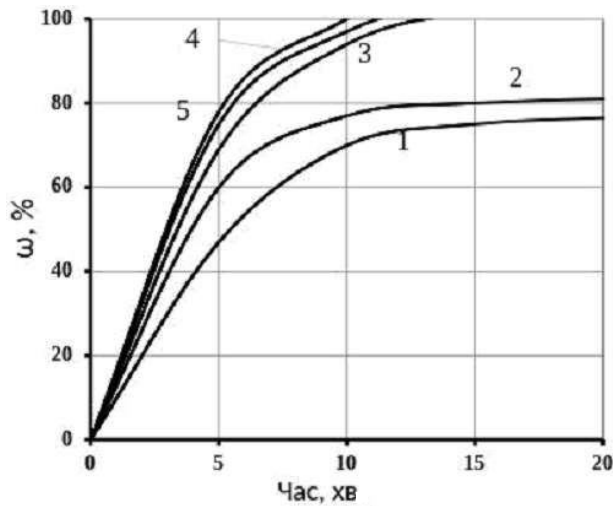


Рис. 4. Вплив вмісту графіту в шихті на кінетику відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 1573 К у потоці  $\text{Ar}$  (1, 3) і  $\text{H}_2$  (2, 4):  
1 і 2 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ , 3 і 4 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{C}$ ;  
5 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{C} + (75\% \text{H}_2 + 25\% \text{CO})$

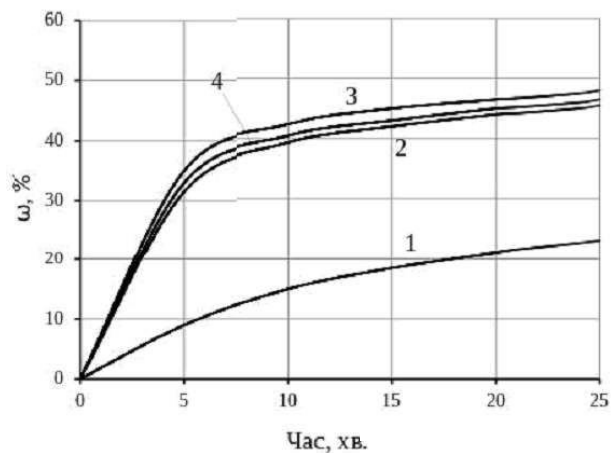


Рис. 5. Кінетика відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 1573 К у потоці  $\text{Ar}$  (1, 2) і  $\text{H}_2$  (3): 1 – без добавки, 2, 3 – у присутності  $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ ;  
4 –  $\text{Fe}_{\text{мет.}} + (75\% \text{H}_2 + 25\% \text{CO})$

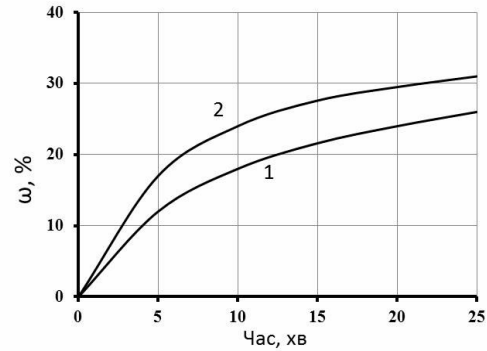


Рис. 6. Кінетика відновлення хромової руди графітом при 1573 К в потоці  $\text{Ar}$  (1) і  $\text{H}_2$  (2)

Дослідження [13–15] підтверджують позитивний вплив каталітичних добавок на кінетику комплексного відновлення оксидів. Каталізатори, якими є солі лужних металів, інтенсифікують як безпосередньо стадію газового відновлення, так і стадію газифікації вуглецевого відновника (графіт, карбід, тощо). На рис. 7–9 наведено деякі результати дослідження кінетики відновлення оксиду хрому та хромової руди, які отримані у даних дослідженнях. Як свідчать результати, за допомогою вибору найбільш впливового температурного, шихтового і газового режимів відновлення, а також використовуючи хіміко-каталітичну дію добавок на реакційну систему, можна забезпечити необхідний швидкісний режим процесу та досягати високих ступенів відновлення. Однак ступінь відновлення не дає уявлення про фазові зміни в продуктах у ході процесу.

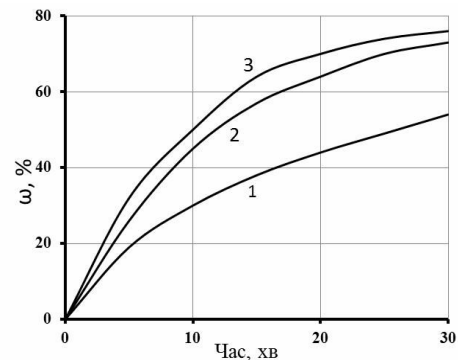


Рис. 7. Кінетика відновлення хромової руди графітом в умовах активування шихтової суміші при 1573 К, ( $\text{C/O}=1$ ):

Було здійснено дослідження за методикою перерваного експерименту при температурі 1573 К, з подальшим дослідженням продуктів з використанням метода рентгеноструктурного аналізу.

Це дозволяє в динаміці аналізувати зміну фазового складу, що на додаток до термодинамічного і кінетичного аналізу системи дає цілісну картину процесу комплексного відновлення хроміту заліза. Отримані дані щодо фазового складу продуктів відновлення надано в табл. 3.

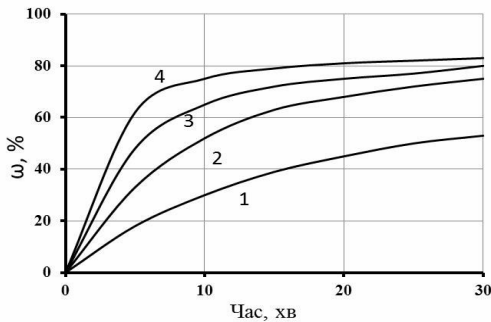


Рис. 8. Кінетика відновлення хромової руди графітом при різних температурах ( $C/O=1$ ): 1, 2 – 1573 К; 3, 4 – 1673 К; 1, 3 – без добавки; 2, 4 – 1%  $K_2CO_3$   
1 – без добавки; 2 – 1%  $Na_2CO_3$ ; 3 – 1%  $K_2CO_3$

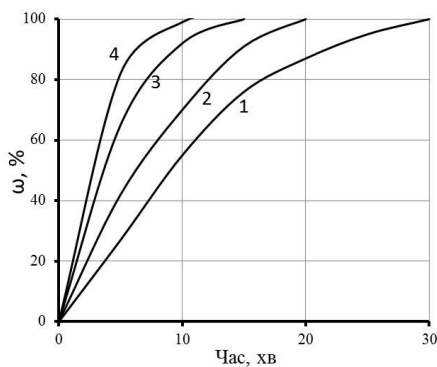


Рис. 9. Кінетика комплексного відновлення  $Cr_2O_3$  в умовах активування шихти при різних температурах ( $C/O=1,44$ ): 1, 2 – 1573 К; 3, 4 – 1673 К; 1, 3 – без добавки; 2, 4 – 1%  $K_2CO_3$

Аналізуючи дані щодо фазового складу продуктів комплексного відновлення хроміту заліза, слід відзначити їх певний збіг/збіговність з результатами термодинамічного моделювання. При високих ступенях відновлення з'являється твердий металевий розчин (Cr–Fe), що підтверджує запропоновану нами раніше гіпотезу про наявність фізико-хімічних передумов для одержання губчастої лігатури складного складу з низьким вмістом вуглецю. Подібний висновок можна зробити і за результатами термодинамічного аналізу процесу комплексного відновлення хроміту заліза в інтервалі помірних температур.

#### Висновки

1. Залежно від умов організації комплексного відновлення  $Fe(CrO_2)_2$ , зокрема від співвідношення  $O/(C+H)$ , процес може розвиватися за різними схемами і призводити до утворення продукту різного фазового складу.

2. Термодинамічні показники комплексного відновлення хроміту залізу свідчать про залежність фазового складу продуктів відновлення і температури початку відновлення від вихідного співвідношення  $O/(C+H)$  та від частки водню  $S/H$ .

3. Вперше виконано розрахунок складу газової фази комплексного відновлення хроміту залізу за умови зміни співвідношення вуглець-та воденьвмісних газів у ході процесу.

4. Здійснено термодинамічне моделювання процесу спільного відновлення хроміту та оксиду хрому (або магнетиту).

5. Вперше отримані дані про вплив каталітичних добавок на швидкість комплексного відновлення  $Fe(CrO_2)_2$ . Найбільш дієва добавка –  $K_2CO_3$  у кількості 1% від маси шихти.

6. З використання методу перерваного експерименту визначені зміни складу твердого продукту в ході процесу.

Таблиця 3

Фазовий склад продуктів комплексного відновлення  $Fe(CrO_2)_2$

Ступінь відновлення, %	Ідентифіковані фази
0	$Fe(CrO_2)_2$
20	$Fe(CrO_2)_2$ , $Cr_2O_3$ , Fe, FeO
40	$Fe(CrO_2)_2$ (мало), $Cr_2O_3$ , Fe, FeO, (мало), $(Cr, Fe)_3C_2$ , $Cr_7C_3$ (мало)
60	$Fe(CrO_2)_2$ (мало), $Cr_2O_3$ , /Cr–Fe/, $(Cr, Fe)_7C_3$
80	/Cr–Fe/, $Cr_2O_3$ (мало), $(Cr, Fe)_7C_3$ , FeO (мало)
95	/Cr–Fe/, $(Cr, Fe)_7C_3$ , $Cr_2O_3$ (дуже мало)



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д.* *Металлургия губчатых и порошковых лигатур.* – К: Техника, 1992. – 128 с.
2. *Золотарева В.В., Симонов В.К., Власенко В.Н.* Кинетика и механизм восстановления хрома из оксидных фаз в отсутствие расплавов // *Металлургическая и горнорудная промышл.* – 1999. – № 4. – С.43-45.
3. *Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В.* Термодинамический анализ применительно к технологии получения хромосодержащей лигатуры // *Наукові праці Донецького нац. техн. ун-ту. Сер. Металургія.* – 2010. – Вип. 12(177). – С.237-241.
4. *Роцин В.Е., Роцин А.В.* Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе // *Металлы.* – 2015. – № 3. – С.19-25.
5. *Гришин А.М., Надточий А.А., Щеглова И.С.* Термодинамическое моделирование углеродотермического восстановления хромита железа // *Сучасні проблеми металургії.* – 2019. – № 22. – С.40-51.
6. *Grishin A.M., Simonov V.K., Shcheglova I.S.* Physical and chemical background of solid-phase obtaining of Fe–Cr ligature by gas-carbothermic reduction // *The fourteenth international ferroalloys congress INFACON XIY, Kyiv.* – 2015. – Vol.2. – P.429-435.
7. *Thermodynamic regularities of obtaining spongy ligatures with low carbon content / Grishin A.M., Ivashchenko V.P., Nadtochy A.A., Shcheglova I.S.* // *Теория и практика металургии.* – 2018. – № 3-4. – С.10-15.
8. *Role of a silicate phase in the reduction of iron and chromium and their oxidation with carbide formation during the manufacture of carbon ferrochrome / Roshchin V.E., Roshchin A.V., Akhmetov K.T., Salikhov S.P.* // *Russ. Metall.* – 2016. – Vol.2016. – P.1092-1099.
9. *Теорія металургійних процесів / Охотський В.Б., Костьолов О.Л., Сімонов В.К., Ковальов Д.А., Тараканов А.К., Кучер А.Г., Яковлев Ю.М., Шифрин В.М., Шифрин Е.В.* – К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.
10. *Кузнецов Ю.С., Качурина О.И.* Термодинамический анализ восстановления хрома из оксида  $Cr_2O_3$  // *Известия высш. учебн. заведений. Черная металлургия.* – 2020. – Т.63. – № 11-12. – С.935-945.
11. *Рябчиков И.В., Белов Б.Ф., Мизин В.Г.* О механизме взаимодействия оксидов металлов с углеродом // *Сталь.* – 2014. – № 5. – С.35-40.
12. *Роцин В.Е., Роцин А.В., Ахметов К.Т.* Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелида // *Металлы.* – 2014. – № 2. – С.3-10.
13. *Симонов В.К., Ростовцев С.Т.* Процессы восстановления в системе Fe–O–C–H в условиях вещественных воздействий // *Структура фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах.* – М.: Наука, 1978. – С.117-128.

14. *Механизм влияния КОН и  $K_2CO_3$  на процесс твердофазного восстановления оксидов железа / Пахомов И.А., Иванов А.И., Сафьянц С.М. и др.* // *Теория и практика прямого получения железа.* – М.: Наука, 1986. – С.144-147.

15. *Условия интенсификации карботермического восстановления хромитов / Чернобровин В.П., Сенин А.В., Михайлов Г.Г., Пашиев И.Ю.* // *Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та.* – 2005. – № 3. – С.28-35.

Надійшла до редакції 08.07.2020

## PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF COMPLEX REDUCTION OF IRON CHROMITE

*A.M. Grishin, V.A. Petrenko, L.A. Sokolova\**

*National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, Ukraine*

\* e-mail: sokolovalina18@gmail.com

Physicochemical patterns of complex reduction of multicomponent charge have been studied in the absence of liquid phases in order to obtain spongy ligatures. The charge contained both simple oxides and complex oxide compounds. The reduction was conducted being realized at the expense of carbon and gases ( $CO$  and  $H_2$ ) as well as with the participation of the carbide phase, which was formed during the reduction process. The dependence of the phase composition of the reduction products on the initial ratios  $O/(C+H)$  and  $C/H$  was determined. The possibility of the presence of  $Fe_{met}$  in the products was shown at increasing the  $C/H$  ratio and the formation of complex carbide based on  $(1/60 Fe_3C+1/3 Cr_3C_2)$ . The temperature limits of the appearance of metallic and carbide phases have been theoretically determined based on both thermodynamic modeling of the system  $Cr-Fe-C-O-H$  using the software HSC Chemistry 5.1 and the results of X-ray phase analysis of the reduction products. The equilibrium composition of the gas phase for the complex reduction of iron chromite under different conditions was calculated. To evaluate the kinetic features of the reduction of iron chromite, the rate of the complex reduction of  $Fe(CrO_2)_2$  was determined under conditions of chemical-catalytic action. Salts of alkali metals (potassium and sodium) were used as catalytic additives. The influence of temperature, reducing agent composition and the nature and amount of catalytic additive on the process rate was investigated. Conclusions on the type and optimal proportion of additives have been made. The mechanism of influence of catalytic additives on the kinetic characteristics of the complex reduction of iron chromite was analyzed.

**Keywords:** iron chromite; complex reduction; ligature; thermodynamic modeling; extent of reduction; catalytic additive.

## REFERENCES

1. *Ostrik PN, Gasik MM, Pirog VD.* *Metallurgiya gubchatykh i poroshkovykh ligatur* [Metallurgy of spongy and powder ligatures]. Kyiv: Tekhnika; 1992. 128 p. (in Russian).
2. *Zolotareva VV, Simonov VK, Vlasenko VN.* Kinetika i mekhanizm vosstanovleniya khroma iz oksidnykh faz v otsutstviye rasplavov [Kinetics and mechanism of chromium reduction from oxide phases in the absence of melts]. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost'*. 1999; (4): 43-45. (in Russian).

3. Petrishev AS, Grigorev SM, Prus IV. Termodinamicheskii analiz primenitel'no k tekhnologii polucheniya khromsoderzhashchei ligatury [Thermodynamic analysis as applied to the preparation of a chromium-containing master alloy]. *Naukovi Pratsi Donetskogo Natsionalnogo Tekhnichnogo Universitetu. Seriya Metalurgiya*. 2010; 12(177): 237-241. (in Russian).
4. Roschin VE, Roschin AV. Fizika protsessov okisleniya i vosstanovleniya metallov v tvyordoi faze [Physics of the processes of oxidation and reduction of metals in the solid phase]. *Metally*. 2015; (3): 19-25. (in Russian).
5. Grishin AM, Nadtochij AA, Sheglova IS. Termodinamicheskoe modelirovanie ugleroda termicheskogo vosstanovleniya khromita zheleza [Thermodynamic modeling of carbon thermal reduction of iron chromite]. *Suchasni Problemy Metalurgii*. 2019; (22): 40-51. (in Russian). doi: 10.34185/1991-7848.2019.01.05.
6. Grishin AM, Simonov VK, Shcheglova IS. Physical and chemical background of solid-phase obtaining of Fe-Cr ligature by gas-carbothermic reduction. In: *Proceedings of the fourteenth international ferroalloys congress INFACON XIY*; Kyiv; 2015; p. 429-435.
7. Grishin AM, Ivashchenko VP, Nadtochy AA, Shcheglova IS. Thermodynamic regularities of obtaining spongy ligatures with low carbon content. *Teoriya i Praktika Metallurgii*. 2018; (3-4): 10-15.
8. Roshchin VE, Roshchin AV, Akhmetov KT, Salikhov SP. Role of a silicate phase in the reduction of iron and chromium and their oxidation with carbide formation during the manufacture of carbon ferrochrome. *Russ Metall*. 2016; 2016: 1092-1099. doi: 10.1134/S0036029516090123.
9. Ohotskij VB, Kostolov OL, Simonov VK. *Teoriya metalurgiyinykh protsesiv* [Theory of metallurgical processes]. Kyiv: IZMN; 1997. 512 p. (in Ukrainian).
10. Kuznetsov YS, Kachurina OI. Thermodynamic analysis of recovering chrome from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Steel Transl*. 2020; 50: 855-864. doi: 10.3103/S0967091220120074.
11. Ryabchikov IV, Pashnyov VA, Pimenov DY, Fekolin PV, Erdakov IN. A mechanism of interaction of metal oxides with carbon. *Metallurgist*. 2016; 60: 664-668. doi: 10.1007/s11015-016-0348-x.
12. Roshchin VE, Roshchin AV, Akhmetov KT. Mechanism and sequence of the metal reduction in the lattice of chromospinelides. *Russ Metall*. 2014; 2014: 173-178. doi: 10.1134/S0036029514030021.
13. Simonov VK, Rostovtsev ST. Protsessy vosstanovleniya v sisteme Fe-O-C-H v usloviyakh veshchestvennykh vozdeystvii [Recovery processes in the Fe-O-C-H system under material impacts]. In: *Struktura Faz i Protsessy Vosstanovleniya Elementov v Tverdykh i Zhidkikh Sistemakh*. Moscow: Nauka; 1978. p. 117-128. (in Russian).
14. Pahomov IA, Ivanov AI, Safyanc SM. Mekhanizm vliyaniya KOH i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na protsess tverdofaznogo vosstanovleniya oksidov zheleza [The mechanism of influence of KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the process of solid-phase reduction of iron oxides]. In: *Teoriya i Praktika Pryamogo Polucheniya Zheleza*. Moscow: Nauka; 1986. p. 144-147. (in Russian).
15. Chernobrovin VP, Senin AV, Mikhaylov GG, Pashiyev IYu. Usloviya intensivatsii karbotermicheskogo vosstanovleniya khromitov [Conditions for the intensification of carbothermal reduction of chromites]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2005; (3): 28-35. (in Russian).