

Гришин О.М., Надточій А.А., Петренко В.О., Корохова А.В.

Термодинамічне дослідження одержання губчастих лігатур при спільному відновленні хромітового і магнетитового концентратів

Gryshyn O., Nadtochij A., Petrenko V., Korokhova A.

Thermodynamic study of the production of spongy ligatures during joint reduction of chromite and magnetite concentrates

Використання багатоконпонентних губчастих лігатур, отриманих за технологією твердофазного відновлення, дозволяє знизити енергетичні витрати та підвищити ефективність використання легуючих добавок. Метою даної роботи є розробка фізико-хімічних основ процесів отримання багатоконпонентних лігатур на основі хрому. Дослідження спільного відновлення хромітового та магнетитового концентратів проведено з використанням термодинамічного та кінетичного аналізу. Термодинамічне моделювання виконано з використанням програмного комплексу HSC Chemistry 5.1. Отримано дані про температури початку відновлення, а також склад рівноважної газової фази системи, що аналізується. Кінетичні дослідження представлені залежностями ступеня відновлення часу для різних умов процесу.

Отримані дані проаналізовані, спираючись на діаграму Cr-Fe-O. Результати термодинамічних розрахунків свідчать про роздільне відновлення як для концентратів, що аналізуються, так і заліза та хрому в хромітовому концентраті. Разом з тим, рівноважний склад газової фази відновлення $Fe(CrO_2)_2$ показав досить близькі значення для заліза і хрому. Показано можливі фазові перетворення при сумісному твердофазному відновленні хромітового та магнетитового концентратів. Набули розвитку деякі уявлення про механізм та особливості процесу в залежності від температури, співвідношень O/C та Fe/Cr. Показано, що завершальна фаза відновлення заліза магнетиту ($FeO \rightarrow Fe$) проходить паралельно з початковою фазою відновлення заліза з хроміту. Завершальна фаза відновлення заліза хроміту накладається на початок відновлення хрому. Разом з тим показано, що на початковій стадії не відбувається формування шпінельної фази, пріоритетний розвиток набувають процеси відновлення та карбідоутворення.

Результати кінетичних досліджень свідчать про можливість організації спільного відновлення мінеральної сировини у сфері помірних температур. Фізико-хімічний аналіз дозволяє визначити деякі технологічні параметри.

Ключові слова: твердофазне відновлення, хромітовий та магнетитовий концентрати, кисневий потенціал, фазова діаграма Cr-Fe-O

The use of multicomponent spongy master alloys obtained by the technology of solid-phase reduction makes it possible to reduce energy costs and increase the efficiency of the use of alloying additives. The purpose of this work is to develop the physical and chemical foundations of the processes for obtaining multicomponent ligatures. The study of the joint reduction of chromite and magnetite concentrates was carried out using thermodynamic and kinetic analysis. Thermodynamic modeling was performed using the HSC Chemistry 5.1 software package. Data were obtained on the temperatures of the beginning of reduction, as well as on the composition of the equilibrium gas phase of the analyzed system. Kinetic studies are presented as dependences of the degree of recovery on time for various process conditions. The data obtained are analyzed based on the Cr-Fe-O diagram. The results of thermodynamic calculations testify to the separate reduction of both concentrates and iron and chromium in the chromite concentrate. At the same time, the equilibrium composition of the $Fe(CrO_2)_2$ reduction gas phase showed fairly close values for iron and chromium. Possible phase transformations during the joint solid-phase reduction of chromite and magnetite concentrates are shown. Some ideas about the mechanism and features of the process have been developed depending on the temperature, O/C and Fe/Cr ratios. It is shown that the final phase of iron reduction from magnetite ($FeO \rightarrow Fe$) runs in parallel with the initial phase of iron reduction from chromite. The final phase of the reduction of chromite iron is superimposed on the beginning of the reduction of chromium. At the same time, it was shown that at the initial stage, the formation of the spinel phase does not take place, the priority development is given to the process of reduction and carbide formation.

The results of kinetic studies indicate the possibility of organizing the joint reduction of mineral raw materials (a mixture of chromite and magnetite concentrates) in the region of moderate temperatures. Physico-chemical analysis makes it possible to determine some technological parameters.

Keywords: solid-phase reduction, chromite and magnetite concentrates, oxygen potential, Cr-Fe-O phase diagram

Вступ

Одержання багатоконпонентних губчастих лігатур шляхом твердофазного відновлення складної шихти є актуальним напрямом у металургії. Комплексне використання природних і техногенних матеріалів, зниження енергетичних витрат є, без сумніву, найважливішими напрямками розвитку металургійної технології. Це повною мірою від-

носиться і до питань підвищення якості та розширення сортаменту губчастих легуючих матеріалів, які мають певні переваги перед традиційними феросплавами [1].

Постановка проблеми. У літературних джерелах присутні обмежені відомості про фізико-хімічні особливості спільного відновлення хромітового та магнетитового концентратів. Проблеми

Гришин Олександр Михайлович – к.н.т., доц. УДУНТ, Надточій Анжела Анатолівна – к.т.н., доц. УДУНТ, Петренко Віталій Олексійович – д.т.н., проф. УДУНТ, Корохова Алла Вікторівна – с.в.к., дніпровський індустріальний фаховий коледж

Hryshin Oleksandr - c.t.s., USUST, Nadtochii Angela – c.t.s., USUST, Petrenko Vitaliy - Doctor of Technical Sciences, prof. USUST, Korokhova Alla - graduate student, Dnipro Industrial Vocational College

аналізу такої системи обумовлені взаємним впливом оксидів одне на одного. Цей вплив реалізується через утворення спільних твердих розчинів, а також фаз змінного складу, що складно врахувати в термодинамічних розрахунках.

Фізико-хімічний аналіз процесу дозволяє оптимізувати основні технологічні параметри, що забезпечує отримання лігатури із заданими властивостями. Таким чином, метою даної роботи є аналіз термодинамічних передумов та кінетичних закономірностей спільного відновлення хромітового та магнетитового концентратів.

Методика досліджень. 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, який призначений для комп'ютерного моделювання рівноважних термодинамічних станів та процесів, 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.

Експериментальні дослідження кінетики процесу проведено з використанням термогравіметричної установки, яка дозволяє фіксувати протягом експерименту зміну ваги зразка та складу газової фази.

Результати дослідження та їх обговорення.

Природні хромітові руди мають досить складну мінералогію як зерна хромшпінеліду, так і вміщуючої породи. Фізико-хімічний аналіз процесів відновлення такого матеріалу є надзвичайно складним. Враховуючи це, на даному етапі досліджень вибрано систему хроміт-магнетит.

Детальний аналіз діаграми Cr-Fe-O наведено у роботах [2,3]. В системі є одна потрійна сполука – хроміт заліза FeCr_2O_4 , який утворює з Fe_3O_4 безперервний ряд твердих розчинів, шпінельну фазу. Також необмежено розчиняються один в одному оксиди Fe_2O_3 та Cr_2O_3 , утворюючи фазу зі структурою корунду. Невеликі області фазового простору діаграми займають гомогенні розчини оксиду хрому у вюститі (вюститна фаза) та кисню у металевому сплаві Fe-Cr (металева фаза). Отже, у процесі спільного відновлення хромітового та магнетитового концентратів всі фазові зміни відбуваються у межах цих областей, а всередині областей відбувається зміна складу фаз. Це справедливо для варіанта відновлення без участі вуглецю, наприклад, воднем.

Вихідним положенням системи при відновленні ($\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$) є область зі структурою шпінелі, у межах якої магнетит (Fe_3O_4) і хроміт заліза FeCr_2O_4 необмежено розчиняються один в одному. Ступінь оберненості шпінельної структури залежить від вмісту в розчині іонів Cr^{3+} . При кімнат-

ній температурі магнетит має структуру зверненої шпінелі [2]. У дужках вказані катіони, які займають октаедричні позиції, поза дужками – катіони в тетраедричних позиціях катіонної решітки шпінельної структури. При заміщенні заліза хромом катіони заліза витісняються з октаедричних позицій і роблять структуру нормальної шпінелі. Розподіл іонів у катіонній решітці шпінельної фази в залежності від складу показано на рисунку 1 [4].

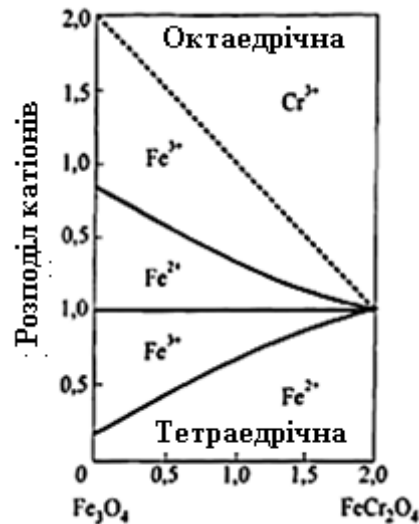


Рисунок 1 – Розподіл катіонів у решітці шпінелі системи Fe-Cr-O

Структурні дефекти, що утворюються в решітці шпінелі, істотно впливають на її властивості. Таким чином, інтенсифікуються адсорбційно-хімічні процеси при відновленні хроміту заліза.

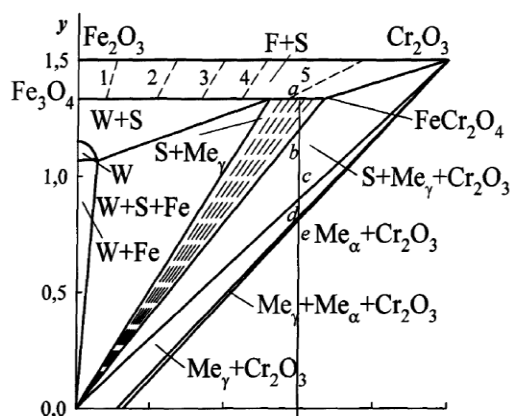
Вюститна фаза являє собою твердий розчин оксиду хрому у вюститі і розташована на фазовій діаграмі між областями гомогенності шпінельної та металеві фази [5,6]. Розчинність Cr_2O_3 у вюститі залежить від температури та нестехіометрії вюститу. Максимальний вміст оксиду хрому у вюститі знаходиться в рівновазі зі шпінельною та металеві фазами. Так, при 1273K у вюститі розчиняється максимум 2,85 мол. % Cr_2O_3 , а при 1473K – 3,06. При всіх температурах продуктами диспропорціонування вюститної фази є залізо та шпінельний розчин Fe_3O_4 та FeCr_2O_4 .

Хром і залізо необмежено розчиняються один в одному, утворюючи ділянку твердого розчину, насичену киснем – металева фаза.

Аналіз системи Cr-Fe-O дозволяють відзначити, що при спільному відновленні хромітового та магнетитового концентратів фазові зміни проходять по лінії, яка відповідає заданому співвідношенню Cr/Fe у напрямку зниження кисневого потенціалу. Разом з тим, на різних стадіях процесу пріоритетний розвиток можуть мати приватні перетворення, які визначають термодинаміку процесу.

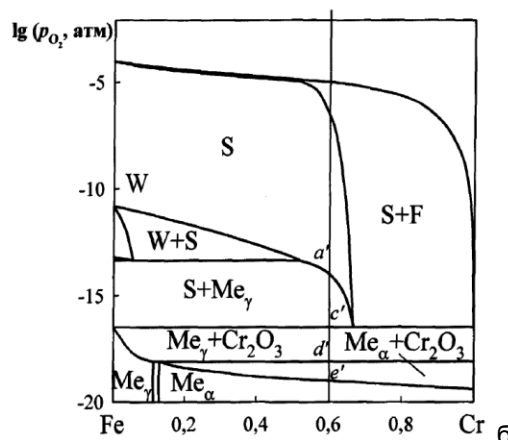
У шихтовій суміші, яка перебуває в умовах високих температур, одночасно можуть розвиватися два процеси: формування твердого розчину (шпі-

нельної фази) та вуглецевотермічне відновлення оксидів. Визначити пріоритет цих перетворень складно. На кінцевому етапі відновлення формується вюститна або металева фаза залежно від температури та відношень O/C і Cr/Fe.



а

На рисунку 2 [2] представлений ізотермічний переріз діаграми Cr-Fe-O при 1273K. Кузнєцова О.В. у роботі [7] показала послідовність перетворень при відновленні шихти (90 мол.% FeCr₂O₄ + 10% Fe₃O₄) лінія (а-е).



б

Рисунок 2 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Fe-Cr-O при 1373K [2], де лінія (а-е) – зміна фазового складу системи, що аналізується, в процесі відновлення

У процесі відновлення задане молярне відношення Cr-Fe не змінюється, отже, фазові перетворення в системі проходять по лінії (а-е) у бік зниження кисневого потенціалу. У цьому як початкова точка (а), так і кінцева визначаються заданими умовами. Наведений варіант відновлення шихти можна представити схемою: 90 мол.% FeCr₂O₄ + 10% Fe₃O₄ → Fe + шпінель, збагачена хромом, що перетворюється на FeCr₂O₄ → Fe+Cr₂O₃ (с→d) → Fe+Cr, останній розчиняється в залізі → перетворення аустеніту на ферит.

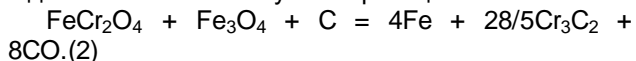
Така схема має узагальнений характер і не враховує приватні перетворення на різних етапах.

Враховуючи високі температури вуглецевотермічного відновлення, найімовірніше, на початковій стадії не буде формуватися твердий розчин шпінель, оскільки це вимагає тривалої ізотермічної витримки вихідних оксидів FeCr₂O₄ і Fe₃O₄ [7,8]. Пріоритетний розвиток набувають реакції відновлення магнетиту і далі відновлення заліза та хрому з хроміту. Відновлення (FeCr₂O₄ + Fe₃O₄) залежно від відношення O/C та температури може реалізовуватися за двома схемами.

По-першій схемі, при температурі нижче початку відновлення Cr₂O₃ процес описується реакцією FeCr₂O₄ + Fe₃O₄ + 5C = 4Fe + Cr₂O₃ + 5CO. (1)

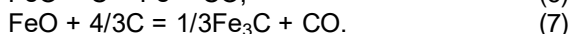
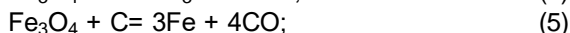
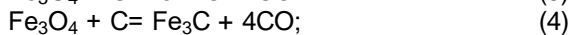
Вюстит, отриманий із магнетиту, відновлюється одночасно з початковою фазою відновлення заліза із хроміту. У цьому випадку відновлення проходить через області, показані на рисунку 2, а, які відповідають складам: (шпінель) → (шпінель + Fe-γ + Cr₂O₃) → (Fe-γ + Cr₂O₃) → (Fe-γ + Fe-α + Cr₂O₃) → (Fe-α + Cr₂O₃).

Відновлення за другою схемою можливе при температурах, що перевищують початок відновлення оксиду хрому (>1391,5K), а також нижчому відношенні O/C і описується реакцією

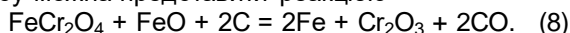


Співвіднести цю схему з рисунком 2 неможливо, тому що складно визначити умови формування карбідів, які ще й не представлені на діаграмі. Можна припустити, що утворення карбідів проходить у процесі відновлення FeCr₂O₄ через проміжну фазу – оксикарбід. Утворення такої фази можливе на кінцевій стадії відновлення хроміту, тобто при відновленні оксиду хрому. Однак такий механізм є гіпотетичним, для якого відсутні підтверджуючі кристалографічні та термохімічні дані.

Більш детально початкова фаза спільного відновлення двох оксидів реалізується за такою схемою перетворень:



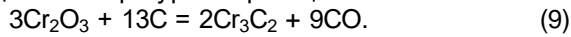
Як зазначалося, відновлення заліза з хроміту та вюститу проходять при близьких температурах. У цьому випадку замість реакції (1) цю стадію процесу можна представити реакцією



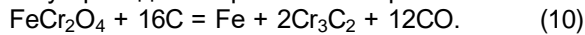
Слід зазначити, що присутність у системі Cr₂O₃ створює передумови для утворення розчину оксиду хрому у вюститі до початку відновлення Cr₂O₃. Однак, можливість утворення вюститної фази залежить від ступеня нестехіометричності вюститу, співвідношення Cr/Fe та температури. Якщо перша та третя умови можуть бути реалізовані в процесі відновлення (втрата кисню молекулою FeO), то відношення Cr/Fe забороняє. Малоімовірно також, що на момент утворення Cr₂O₃ збережеться невідновлений вюстит магнетиту. Формування вюститної фази зі збідненою залізом та киснем молекули хрому є малоімовірним, проте виключати це не слід. На рисунку 2 показано, що для утворення вюститної фази необхідно співвідношення Cr/Fe < 1,5, тоді як FeCr₂O₄ має відношення ?-

$r/Fe=2$. У процесі відновлення молекула хроміту втрачає кисень, що призводить до виділення $Fe_{мет}$. В цілому відношення Cr/Fe на макрорівні зростає, однак на молекулярному рівні, локально, можуть виникнути передумови формування структури твердого розчину $Cr_2O_3 \cdot FeO$ – вюститної фази.

Подальші перетворення в системі пов'язані з відновленням оксиду хрому при досягненні необхідної температури за реакцією

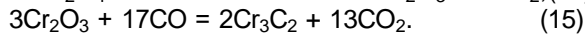
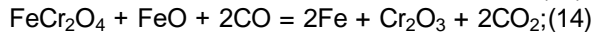


Атоми хрому, що утворюються, частково розчиняються в залізі за реакцією $Cr_2O_3 + 5/3C + CO = [Cr]_{Fe} + 1/3Cr_3C_2 + 2CO_2$, термодинамічно полегшуючи відновлення та сприяючи зниженню вуглецю в кінцевому продукті. До відновлення заліза з хроміту проходить паралельно з хромом



По мірі відновлення суміші оксидів вуглецем кисневий потенціал системи знижується. Реакції 1-9 не вписуються в алгоритм, представлений на рисунку 2, і можна припустити, що при вуглецевотермічному відновленні оксидів утворення твердих розчинів (шпінельна та вюститна фази) можливе в обмеженому інтервалі умов. Процеси відновлення та карбідоутворення матимуть більшу перевагу, ніж формування твердих розчинів.

При температурах, що перевищують термодинамічну стійкість вуглецю, всі ці реакції слід трансформувати:



На рисунку 3 представлені температурні залежності енергії Гіббса для деяких реакцій.

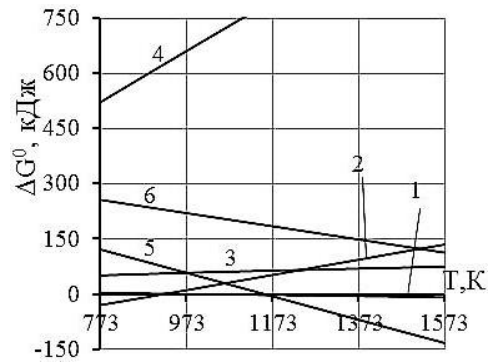
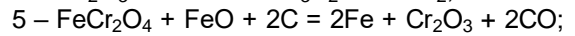
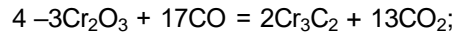
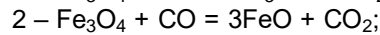
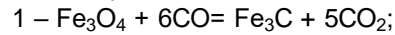


Рисунок 3 – Температурна залежність енергії Гіббса для реакцій:



Наведені дані дозволяють відзначити, що в області низьких температур (~920K) до початку відновлення оксиду хрому, термодинамічно дозволена реакція 11 (лінія 2), вище 920K дозволена реакція 12 (лінія 1). Аналізуючи залежності (3, 5) і (4, 6) рисунку 3, слід зазначити, що присутність вуглецю термодинамічно полегшує відновлення. Однак, для більш повного аналізу необхідно оцінити інші термодинамічні параметри.

Розрахунок температури початку відновлення та рівноважного складу газової фази реакцій системи спільного вуглецевотермічного відновлення хромітового та магнетитового концентратів, а також реакції газифікації вуглецю виконаний за методикою, описаною в роботах [9,10]. Результати розрахунку представлені в таблиці 1 та на рисунку 4.

Таблиця 1 - Термодинамічно дозволена температура початку відновлення

Рівняння реакції	T_p , K, при різних α			
	0,25	0,55	0,75	1,0
$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$	897,4	925,9	937,7	948,9
$FeO + CO = Fe + CO_2$	1027,9	1070,5	1088,2	1105,3
$FeO + CO + 1/3C + 1/3Fe_3C + CO_2$	907,5	944,3	989,4	974,0
$FeCr_2O_4 + CO = Fe + Cr_2O_3 + CO_2$	1217,7	1268,5	1288,3	1306,8
$FeCr_2O_4 + CO + 1/3C = 1/3Fe_3C + Cr_2O_3 + CO_2$	1213	1264,3	1275,2	1283,8
$FeCr_2O_4 + CO + 1/3C = 1/3Fe_3C + Cr_3C_2 + CO_2$	1345,2	1395,7	1413,2	1430,1

* - де $\alpha = P_{CO} + P_{CO_2}$

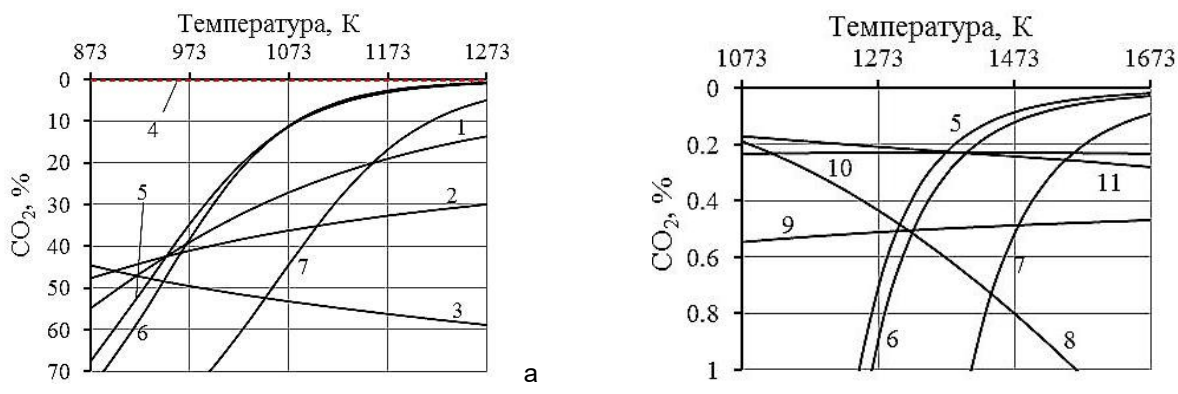


Рисунок 4 – Рівноважний склад газової фази реакцій відновлення: а) оксидів заліза та хрому, б) хроміту заліза, де: 1 – $FeO \rightarrow Fe_3C$; 2 – $FeO \rightarrow Fe$; 3 – $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$; 4 – $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$; 5,6,7 – газифікація Fe_3C , Cr_3C_2 та Cr_3C_2 , відповідно; 8 – $FeCr_2O_4 \rightarrow Fe + Cr_2O_3$; 9 – $FeCr_2O_4 \rightarrow Fe_3C + Cr_2O_3$; 10 – $FeCr_2O_4 \rightarrow Fe_3C + Cr_3C_2$; 11 – $FeCr_2O_4 \rightarrow Fe + Cr_3C_2$

Вуглецевотермічне відновлення оксиду хрому проходить за дволанковим механізмом, коректність застосування якого розглядається у роботах [9,10]. Введення у вихідну шихту магнетиту значно змінює термодинамічні параметри процесу, що зв'язано з взаємним впливом двох систем. Наведені результати зниження кисневого потенціалу системи у процесі відновлення (рис.2), свідчать про плавний змін складу твердої фази у її межах, тобто про утворення сполук змінного складу $(Fe,Cr)_xO_y$ та $(Fe,Cr)_xC_y$, для яких відсутні термодинамічні відомості. Отже, термодинамічний аналіз процесу є наближеним. Залежність зміни кисневого потенціалу системи у процесі відновлення має складний характер, що зумовлено як змінним складом твердої фази, так і взаємозалежністю

окремих стадій процесу. Перехід через межу фаз має відобразитися точкою перегину на залежності.

Результати розрахунку T_H дозволяють підтвердити припущення про роздільне відновлення $FeCr_2O_4 + Fe_3O_4$ на усіх етапах за винятком останнього, для якого можливе паралельне відновлення FeO і початок відновлення заліза із хроміту. Кінцева стадія відновлення заліза із хроміту, ймовірно, проходить одночасно з відновленням хрому.

Наведені на рисунку 4 температурні залежності рівноважного складу газової фази деяких реакцій також свідчать про роздільне відновлення. Однак відновлення $FeCr_2O_4$ за різних умов показує досить близькі значення за складом газової фази (таблиця 2).

Таблиця 2 - Рівноважний склад газової фази реакцій відновлення хроміту заліза

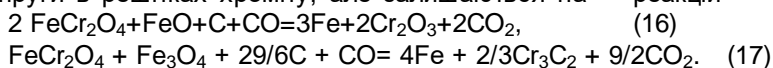
Рівняння реакцій	(% CO_2) _{р.} , при T, K	
	1173	1523
$FeCr_2O_4 + CO = Fe + Cr_2O_3 + CO_2$	0,56	1,5
$FeCr_2O_4 + 5/3CO = 1/3Fe_3C + Cr_2O_3 + 4/3CO_2$	0,88	0,6
$1/4 FeCr_2O_4 + CO = 1/4Fe + 1/2Cr + CO_2$	0,2	0,20
$1/4 FeCr_2O_4 + 5/3CO = 1/4Fe + 1/6Cr_3C_2 + 1/3CO_2$	0,27	0,32
$1/4 FeCr_2O_4 + 11/6CO = 1/12Fe_3C + 1/6Cr_3C_2 + 17/12CO_2$	0,32	0,27

Отже, враховуючи можливе формування фаз змінного складу, межі відновлення окремих фаз будуть «розмиті».

Слід зазначити, що втрата кисню молекулою $FeCr_2O_4$, безумовно, призводить до значних трансформацій його кристалічних решіток. Останнє пов'язано, крім втрати кисню, також із зростанням понад рівноважну концентрацію заліза. Відсутність літературних відомостей про такі зміни в кристалічних решітках хроміту ускладнює детальний аналіз його відновлення. На певному етапі залізо виділяється у вигляді самостійної фази, що знижує напругу в решітках хроміту, але залишаються на-

пруги пов'язані зі змінним складом $FeCr_2O_4$. Збіднена залізом молекула хроміту виявляється у стані термодинамічної нестійкості і подальша трансформація її полягає у формуванні нової фази – Cr_2O_3 . Відомості про можливе розчинення атомів заліза в решітці оксиду хрому в літературі відсутні, проте можливе розчинення молекул Cr_2O_3 у FeO . Можливо, і часткове розчинення атомів хрому у залізі з утворенням $Fe-Cr$ твердого розчину.

На рисунку 5 представлені результати термодинамічного моделювання спільного вуглецевотермічного відновлення $FeCr_2O_4$ та FeO за умовами реакцій



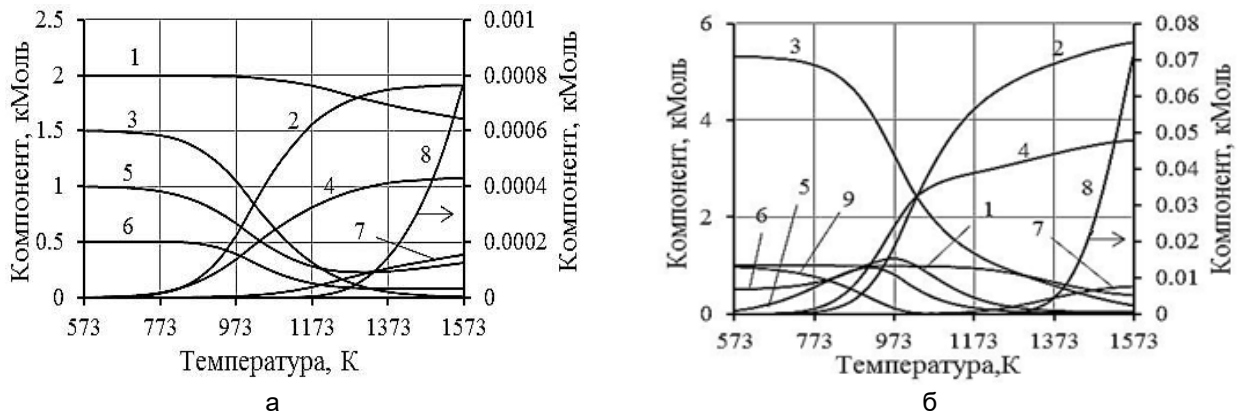
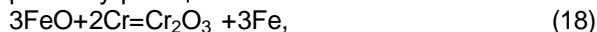


Рисунок 5 – Термодинамічне моделювання системи Cr-Fe-O-C за реакцією 16 (а) та 17 (б): 1 – $FeCr_2O_4$; 2 – CO; 3 – C; 4 – Fe; 5 – FeO; 6 – CO_2 ; 7 – Cr_2O_3 ; 8 – Cr; 9 – Fe_3O_4

За результатами моделювання можна зробити деякі висновки. Відновлення вюститу починається за нижчих температур, ніж заліза хроміту. Утворення Cr_2O_3 практично відповідає температурі початку відновлення хроміту заліза. Металеве залізо у системі на ранніх стадіях відновлення FeO та його кількість зростає швидше, ніж знижується концентрація вюститу, що є наслідком відновлення хроміту. Слід також зазначити, що частка Cr_2O_3 дещо збільшується при високих температурах. Крім того, термодинамічно можливе утворення металевго хрому, концентрація якого зі зростанням температури зростає. Утворення металевго хрому на стадії відновлення FeO може призвести до розвитку реакції



яка термодинамічно дозволена. Непрямим підтвердженням цього є деяке зростання оксиду хрому на завершальному етапі. Це можна частково пов'язати з відновленням $FeCr_2O_4$, проте вміст відновника-вуглецю близький до нуля, що CO практично не бере участі у відновленні Cr_2O_3 .

Термодинамічний аналіз спільного вуглецевотермічного відновлення $FeCr_2O_4$ і Fe_3O_4 дозволяє уявити процес у вигляді послідовно-паралельного перебігу окремих перетворень:

1. Відновлення Fe_3O_4 до Fe_3C при $T < 920K$;
2. Відновлення Fe_3O_4 до FeO при $T > 920K$;
3. $FeCr_2O_4 \rightarrow Fe + Cr_2Fe_xO_{3+x}$; та паралельно $FeO \rightarrow Fe$;
4. $Cr_2Fe_xO_{3+x} \rightarrow Fe + Cr_3C_2 + Cr_2O_3$; $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$.

Отже, в області температур, що виключають появу рідких фаз, термодинамічно можливе спільне вуглецевотермічне відновлення хромітового та магнетитового концентратів. При цьому кінцевий склад твердої фази визначатиметься початковими умовами: співвідношеннями $(FeCr_2O_4)/Fe_3O_4$, O/C та температурою.

Фізико-хімічний аналіз відновлення передбачає також і оцінку кінетичної сторони процесу. Результати виконаних досліджень кінетики спільного вуглецевотермічного відновлення хромітового (ЖК) та магнетитового (МК) концентратів представлені на рисунках 6-10.

Введення у шихту каталітичних добавок інтенсифікувало процес. Оптимальний вміст добавки становило $\sim 1-1,5\%$ за масою. Більш ефективно працювала добавка K_2CO_3 , це стосується і хромітового концентрату та хромової руди. Механізм дії каталітичної добавки детально описаний у роботах [11,12].

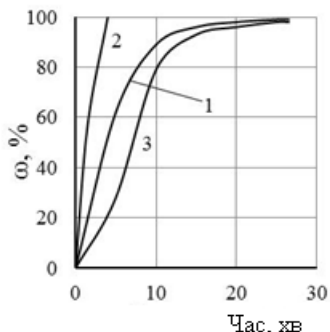


Рисунок 6 – Кінетика відновлення заліза та хрому графітом із суміші магнетитового концентрату та Cr_2O_3 при 1673K:

- 1 – сумарний ступінь відновлення;
- 2 – ступінь відновлення концентрату;
- 3 – ступінь відновлення Cr_2O_3

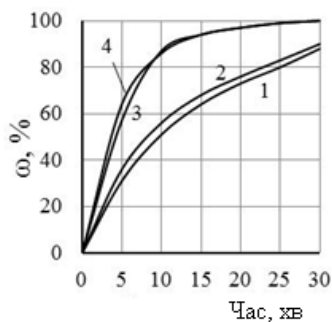


Рисунок 7 – Кінетика відновлення сипких шихт (1,3) та брикетів (2,4) на основі Cr_2O_3 , магнетитового концентрату та графіту при співвідношенні $\text{C/O}=1$ та $\text{Fe/Cr}=1$: 1,2 – 1573K; 3,4 – 1673K

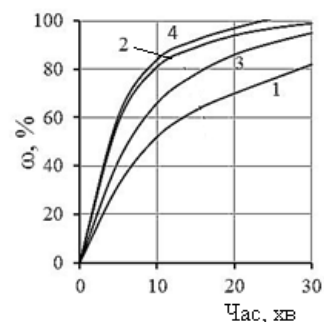


Рисунок 8 – Кінетика відновлення брикетів на основі хромової руди, магнетитового концентрату та графіту при $\text{C/O}=1$, $\text{Fe/Cr}=1$ та температурах 1573K (1,3) та 1673K (2, 4):

1,2 – у потоці аргону; 3 – у потоці H_2 ;
4 – у потоці "сирого" метану CH_4

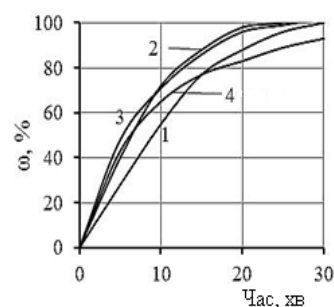


Рисунок 9 – Кінетика комплексного відновлення Cr_2O_3 (1,2) та суміші МК+ХК (3,4) при 1573K, $\text{C/O}=1$, $\text{Fe/Cr}=1$: 1,4 – без добавок; 2,3 – 1% Na_2CO_3

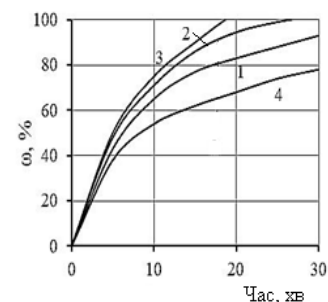


Рисунок 10 – Кінетика комплексного відновлення суміші МК+ХР при 1573K – (1,2) і 1623K – (3,4): 1 – ХР без добавок; 2,3 – 1% K_2CO_3 ;
4 – ХР + 1% K_2CO_3

Як показали проведені дослідження, на швидкісні характеристики відновлення сильний вплив мають такі фактори, як температура, співвідношення O/C і Cr/Fe , а також хіміко-каталітичний вплив.

Висновки. За результатами теоретичних та експериментальних досліджень можна відзначити:

1. Виконані розрахунки температури початку відновлення та рівноважного складу газової фази свідчать про роздільне відновлення заліза та хрому із шихти практично на всіх етапах. Однак завершальна фаза відновлення заліза із магнетиту

($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) проходить паралельно з початковою фазою відновлення заліза із хроміту.

2. Завершальна фаза відновлення заліза хроміту проходить одночасно з початком відновлення хрому.

3. Наявність вуглецю в системі не дозволяє формуванню на початковій стадії шпінельної фази, пріоритетний розвиток набувають процеси відновлення та карбідоутворення.

4. Результати кінетичних досліджень свідчать про можливість організації спільного відновлення мінеральної сировини у області помірних температур.

Бібліографічний опис

1. Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. Губчатые и плавные лигатуры из рудного и техногенного сырья. Запорожье: Запорожский национальный университет, 2013. 306 с.
2. Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. и др. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. 346 с.

3. Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия реакции образования FeCr_2O_4 . *Неорганические материалы*. 1980. Т.16. № 1. С.181-183.
4. Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Cr-Fe-O System. *Z. Metallk.* 1993. Bd. 84. № 5. S. 335-345.
5. Шахин Е.А., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Шишков В.И. Термодинамические свойства твердых растворов окиси хрома в вюстите. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1976. № 10. С. 15-19.
6. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюстита и его растворов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 230 с.
7. Кузнецова О. В. Исследование фазовых равновесий в системе Fe-Cr-O: диссертация... кандидата химических наук: 02.00.04. Москва, 2007. 147 с. <https://fizmathim.com/issledovanie-fazovyh-ravnovesiy-v-sisteme-fe-cr-o>
8. Petric A., Jacob K. Thermodynamic properties of Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 spinel solid. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65. № 2. P. 117-123.
9. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамический анализ и особенности механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Часть 1. *ЭлектроМеталлургия*. 2012. №9. С.21-26. <https://doi.org/10.1134/S0036029513060153>
10. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамический анализ и особенности механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Часть 2. *ЭлектроМеталлургия*. 2012. №10. С.13-18. <https://doi.org/10.1134/S0036029513060165>
11. Симонов В.К., Гришин А.М. Исследование адсорбционно-химических взаимодействий при восстановлении Cr_2O_3 и влияния химико-каталитических воздействий. Теория и практика металлургии. 2007. №5. С. 40-48.
12. Симонов В.К., Гришин А.М. Исследование кинетики и механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 с применением химико-каталитических воздействий. Теория и практика металлургии. 2012. №3-4. С.114-118.

References

1. Grigor'ev S.M., Petrishchev A.S., Kovalev A.M. Gubchatye i plavlenye ligatury iz rudnogo i tekhnogennogo syr'ya. Zaporozh'e: Zaporozhskij nacional'nyj universitet, 2013. 306 s.
2. Chernobrovin V.P., Pashkeev I.Yu., Mikhajlov G.G. i dr. Teoreticheskie osnovy` processov proizvodstva uglerodistogo ferrokroma iz ural'skikh rud: Monografiya. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 2004. 346 s.
3. Zabejvorota N.S., Ly`kasov A.A., Mikhajlov G.G. Svobodnaya e`nergiya reakczii obrazovaniya FeCr_2O_4 . *Neorganicheskie materialy*. 1980. Т.16. № 1. S.181-183.
4. Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Cr-Fe-O System. *Z. Metallk.* 1993. Bd. 84. № 5. S. 335-345.
5. Shakhin E.A., Mikhajlov G.G., Ly`kasov A.A., Shishkov V.I. Termodinamicheskie svojstva tverdy`kh rastvorov okisi khroma v vyustite. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1976. № 10. S. 15-19.
6. Ly`kasov A.A., Karel K., Men` A.N., Varshavskij M.T., Mikhajlov G.G. Fiziko-khimicheskie svojstva vyustita i ego rastvorov. Sverdlovsk: UNCz AN SSSR, 1987. 230 s.
7. Kuzneczova O. V. Issledovanie fazovy`kh ravnovesij v sisteme Fe-Cr-O: dissertacziya... kandidata khimicheskikh nauk: 02.00.04. Moskva, 2007. 147 s. <https://fizmathim.com/issledovanie-fazovyh-ravnovesiy-v-sisteme-fe-cr-o>
8. Petric A., Jacob K. Thermodynamic properties of Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 spinel solid. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65. № 2. P. 117-123.
9. Simonov V.K., Grishin A.M. Termodinamicheskij analiz i osobennosti mekhanizma tverdogfaznogo vosstanovleniya Cr_2O_3 uglerodom. Chast` 1. *E`lektroMetallurgiya*. 2012. №9. S.21-26. <https://doi.org/10.1134/S0036029513060153>
10. Simonov V.K., Grishin A.M. Termodinamicheskij analiz i osobennosti mekhanizma tverdogfaznogo vosstanovleniya Cr_2O_3 uglerodom. Chast` 2. *E`lektroMetallurgiya*. 2012. №10. S.13-18. <https://doi.org/10.1134/S0036029513060165>
11. Simonov V.K., Grishin A.M. Issledovanie adsorbczionno-khimicheskikh vzaimodejstvij pri vosstanovlenii Cr_2O_3 i viyaniya khimiko-kataliticheskikh vozdejstvij. *Teoriya i praktika metallurgii*. 2007. №5. S. 40-48.
12. Simonov V.K., Grishin A.M. Issledovanie kinetiki i mekhanizma tverdogfaznogo vosstanovleniya Cr_2O_3 s primeneniem khimiko-kataliticheskikh vozdejstvij. *Teoriya i praktika metallurgii*. 2012. №3-4. S.114-118.