

УСЛОВИЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТОВ

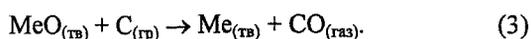
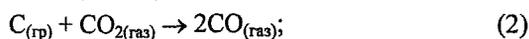
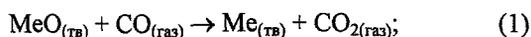
В.П. Чернобровин, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашиев

Возможности интенсификации процессов восстановления определяются как особенностями взаимодействия оксидов с восстановителем, так и химическими и фазовыми превращениями в компонентах руды и в углеродсодержащем восстановителе при изменении температуры и окислительно-восстановительных условий по ходу плавки. Термодинамический анализ в сочетании с кинетическими исследованиями позволяют установить условия и механизм протекающих взаимодействий. На их основе становится возможной разработка конкретных технологических способов интенсификации процессов восстановления. В настоящей работе рассматриваются и обсуждаются существующие представления о механизме восстановления и термодинамические возможности интенсификации карботермического восстановления твердых хромсодержащих оксидных материалов при температурах до 1500 °С.

В настоящее время широкое распространение получило мнение, что восстановление твердых оксидов твердым углеродом осуществляется через газовую фазу, а роль контактно-диффузионных взаимодействий незначительна. Более спорным является вопрос о том, какой газообразный реагент обеспечивает взаимодействие между твердыми оксидами и восстановителем и наблюдаемую на практике высокую скорость восстановления.

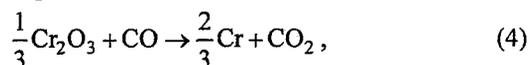
При температуре менее 750...800 °С, когда скорость реакции газификации графита двуокисью углерода очень мала, т.е. реакция практически не идет из-за кинетических затруднений, экспериментально доказано, что начальные стадии восстановления осуществляются за счет непосредственного взаимодействия твердого углерода с оксидом, и чем совершеннее контакт между частицами, тем больше скорость восстановления [1,2].

При температурах выше 800 °С, когда реакция газификации графита двуокисью углерода получает заметное развитие, считается, что восстанавливающим газообразным компонентом может быть монооксид углерода СО. В этом случае процесс карботермического восстановления описывается «двухстадийным» механизмом:



В этой схеме роль графита сводится к регенерации восстановителя СО в реакции газификации (2). В связи с рассматриваемым механизмом практиче-

ский интерес представляет вопрос о восстановительной способности СО по отношению к термодинамически прочным хромсодержащим оксидам, таким как Cr_2O_3 , MgCr_2O_4 и др. В работе Елютина В.П. с сотрудниками [2] выполнен термодинамический анализ реакции



$$\Delta G_T^0 = 23310 + 2,86 \cdot T \cdot \ln T - 12,03, \text{ ккал/моль}$$

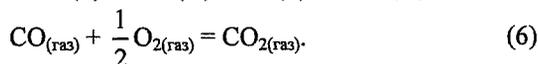
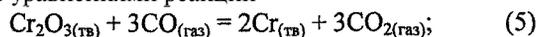
и из условия

$$\Delta G_T^0 + RT_{н.в} \ln \frac{(p_{\text{CO}_2})_{\text{факт}}}{(p_{\text{CO}})_{\text{факт}}} = 0,$$

где $T_{н.в}$ - температура начала взаимодействия; $(p_{\text{CO}_2})_{\text{факт}}$ и $(p_{\text{CO}})_{\text{факт}}$ - фактические парциальные давления газообразных участников реакции, определено значение $T_{н.в} = 1800 \text{ К}$ (1527 °С) при $p_{\text{CO}_2} = 10^{-5} \text{ атм}$. Из-за невозможности поддержания столь низких значений парциального давления CO_2 в реальных процессах делается вывод о том, что окись углерода не может быть использована для получения металлов из таких прочных оксидов, как Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и т.п. Замена хрома на карбиды хрома в качестве продуктов восстановления дает понижение $T_{н.в}$, но принципиально выводов не меняет.

Нами проанализированы термодинамические условия равновесия при восстановлении оксида хрома монооксидом углерода в присутствии графита и без него.

В отсутствие графита равновесие можно описать уравнениями реакций



Последняя реакция используется для того, чтобы оценить равновесное парциальное давление кислорода и при необходимости сопоставить его с упругостью диссоциации оксидов. Трехкомпонентная система Fe-Cr-O при равновесии трех фаз (оксид хрома, хром, газовая фаза) и постоянном общем давлении $P = 1 \text{ атм}$ имеет одну степень свободы. Это означает, что из четырех переменных параметров, описывающих состояние системы (температура; парциальные давления CO , CO_2 и O_2), независимым является один. Задавая значение одного из параметров, значения остальных можно рассчитать из трех уравнений связи между параметрами:

$$K_p(5) = \frac{p_{CO_2}^3}{p_{CO}}; \quad \lg K_p(5) = -13\,730/T - 0,80;$$

$$K_p(6) = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{0,5}}; \quad \lg K_p(6) = 14\,767/T - 4,575;$$

$$p_{CO} + p_{CO_2} + p_{O_2} = P.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Каждой температуре соответствует свой состав газовой фазы.

Чтобы происходило восстановление оксида хрома в соответствии с реакцией (5), необходимо постоянно смещать равновесие в сторону продуктов реакции. Это возможно осуществить несколькими способами. При постоянной температуре можно увеличивать содержание CO, нагнетая его в систему, или отводить из системы CO₂, тем самым понижая p_{co2} до равновесных значений и меньше. Если отсутствует возможность регулировать состав газовой фазы, то восстановление возможно

Таблица 1

Температурная зависимость равновесного состава газовой фазы

T, °C	Парциальные давления компонентов, атм		
	p _{CO}	p _{CO₂} · 10 ³	p _{O₂}
1200	0,99958	0,42	2,26 · 10 ⁻¹⁸
1235	0,99950	0,50	9,00 · 10 ⁻¹⁸
1300	0,99933	0,67	1,06 · 10 ⁻¹⁶
1400	0,99900	1,00	3,12 · 10 ⁻¹⁵
1500	0,99858	1,42	6,29 · 10 ⁻¹⁴
1600	0,99805	1,95	9,19 · 10 ⁻¹³
1700	0,99741	2,59	1,02 · 10 ⁻¹¹
1800	0,99665	3,35	9,04 · 10 ⁻¹¹
1900	0,99577	4,23	6,53 · 10 ⁻¹⁰
2000	0,99477	5,23	3,96 · 10 ⁻⁹

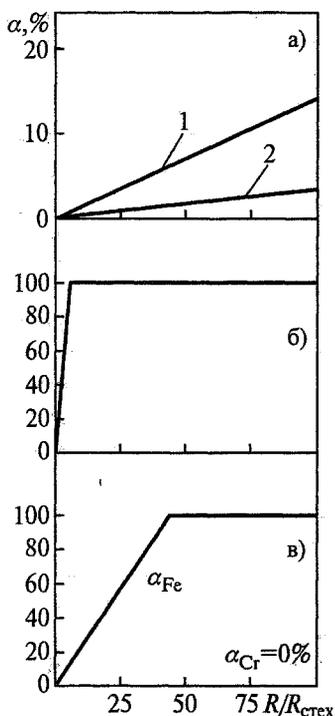
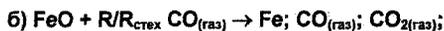
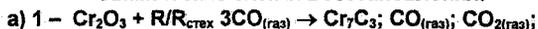


Рис. 1. Восстановление твердых оксидов газообразным CO при 1400 °C в зависимости от избытка восстановителя.

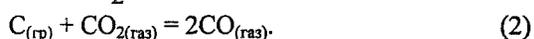
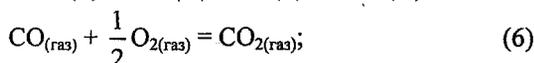
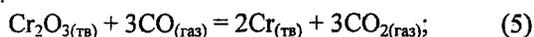
Химические схемы восстановления:



лишь в результате постоянного повышения температуры, когда каждому новому значению температуры будет соответствовать новый состав газовой фазы с повышающимся, но все-таки крайне низким, значением концентрации CO₂. На рис. 1 приведены результаты расчета степени восстановления оксидов Fe₂O₃, Cr₂O₃, FeCr₂O₄ при 1400 °C в зависимости от избытка газообразного восстановителя. Для обозначения избытка восстановителя используется множитель R/R_{стех}, который показывает, во сколько раз исходное количество восстановителя превышает стехиометрический расход R_{стех}, вычисленный на основе уравнения химической реакции восстановления. Расчеты, выполненные с использованием программного комплекса «АСТРА-4» [3], моделировали последовательность действий: стехиометрическое количество CO добавляли к одному молю оксида и рассчитывали, какие продукты и в каком количестве получатся из этих исходных веществ при 1400 °C и общем давлении 1 атм. В следующем расчете количество восстановителя увеличивали в R/R_{стех} раз, добавляли увеличенное количество восстановителя к 1 молю оксида, затем рассчитывали количества продуктов при тех же самых температуре и давлении и т.д. Из результатов расчетов следует, что газообразный CO является хорошим восстановителем по отношению к Fe₂O₃: достаточно 5-кратного избытка CO по сравнению со стехиометрически необходимым, чтобы восстановить все железо. Оксид Cr₂O₃ восстанавливается труднее: при стехиометрическом расходе степень

восстановления составляет всего 0,09% при восстановлении до хрома и 0,13 % при восстановлении до карбида Cr_7C_3 . 100-кратный избыток CO повышает степень восстановления до 8,5 и 14 % соответственно. По отношению к хромиту железа $FeCr_2O_4$ монооксид углерода оказывается еще более слабым восстановителем: для полного восстановления железа требуется 40-кратный избыток восстановителя, а хром начинает восстанавливаться лишь при 150-кратном избытке CO.

В присутствии графита равновесие описывается следующими уравнениями химических реакций:



Трехкомпонентная система Fe-Cr-O при равновесии четырех фаз (оксид хрома, графит, хром, газовая фаза) и постоянном давлении P является невариантной. Это означает, что восстановление осуществляется при фиксированной температуре и неизменном составе газовой фазы. Из решения системы уравнений связи

$$K_p(5) = \frac{p_{CO_2}^3}{p_{CO}^3};$$

$$K_p(6) = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{0,5}};$$

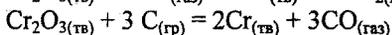
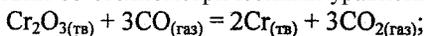
$$K_p(2) = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}; \quad \lg K_p(2) = -9000/T + 9,27;$$

$$p_{CO} + p_{CO_2} + p_{O_2} = P$$

установлены следующие параметры равновесного состояния при общем давлении $P = 1$ атм: $T = 1235$ °C: $p_{CO} = 0,99950$ атм; $p_{CO_2} = 0,50 \cdot 10^{-3}$ атм;

$p_{O_2} = 9,00 \cdot 10^{-18}$ атм. Как видно, равновесный состав газовой фазы в присутствии твердого углерода совпадает с составом газовой фазы при восстановлении только газообразным CO при этой же температуре (см. табл. 1). В данном случае равновесный состав газа не является достаточным параметром для сравнения восстановительной способности CO и твердого углерода, действующего как восстановитель через газообразный реагент CO.

Критерием восстановительной способности CO и твердого углерода может служить количество восстановителя, необходимое для восстановления одного и того же количества оксида. В соответствии со стехиометрическими уравнениями



для восстановления 1 моля Cr_2O_3 необходимо 3 моля молекул CO или 3 моля атомов углерода. Термодинамические расчеты показывают, что при температуре чуть выше 1235 °C 3 моля углерода обеспечивают полное восстановление оксида хрома, а

3 моля CO - всего лишь десятые доли процента. С этой точки зрения можно сказать, что твердый углерод, действительно, является более сильным восстановителем, чем газообразный CO.

При объяснении механизма восстановления оксидов твердым углеродом возникает противоречие. С одной стороны, экспериментально наблюдаемые параметры восстановления, такие как температура начала восстановления, расход восстановителя, степень восстановления, отвечают «твердофазному» взаимодействию графита с углеродом и подтверждаются соответствующими термодинамическими расчетами. С другой стороны, экспериментально подтвержден «газофазный» механизм восстановления и доказана роль газовой фазы, однако газообразный CO как восстановитель не способен, с термодинамической точки зрения, обеспечить наблюдаемые результаты. Решение проблемы многие исследователи видят в поиске механизмов, которые удовлетворяли бы кинетике «газофазных» реакций и не противоречили термодинамическим результатам «твердофазного» взаимодействия.

Распространенным является мнение, что в присутствии твердого углерода работает своеобразный «химический насос», который за счет реакции газификации (2) уменьшает концентрацию CO_2 и увеличивает концентрацию CO, чем и обеспечивается восстановление. Однако понизить концентрацию CO_2 до значений меньших, чем равновесные, нельзя, поэтому использовать механизм газификации для термодинамического обоснования восстановления неправомерно. Руднотермическая плавка углеродистого феррохрома осуществляется в открытой печи, поэтому удаление газов из шихты и печного пространства в атмосферу можно условно представить как увеличение объема реакционного пространства по ходу процесса при неизменном общем давлении. Поддержание постоянства общего давления при увеличении объема достигается увеличением количества молекул CO и CO_2 в газовой фазе при их неизменном равновесном соотношении. Такое увеличение обеспечивается совместным протеканием реакций восстановления оксида металла и газификации углерода. В этом смысле реакцию газификации можно считать кинетическим «инструментом», который позволяет осуществить восстановление оксида металла углеродом при создании условий для расширения газовой фазы. В рудовосстановительной печи эти условия обеспечиваются легкостью фильтрации газов через слой шихты и удаления их из печного пространства.

Затруднение газоотвода должно приводить к снижению скорости и степени восстановления как за счет кинетических причин, так и за счет термодинамических (смещение равновесия в сторону исходных веществ). Например, при дериватографическом исследовании карботермического восстановления оксида хрома и хромовой руды Песчанского месторождения (Уфалейский массив) в

виде свободно засыпанной шихты и в виде прессовки наблюдается различие в скорости и степени восстановления (рис. 2). Из-за низкой пористости прессовки и затрудненного газоотвода скорость и степень восстановления α оксидов в прессованной шихте ниже.

Важное значение газопроницаемости при восстановлении кусковых хромовых руд отмечено Кадарметовым Х.Н. [4]: крупнокристаллические руды восстанавливаются только с поверхности кусков; мелкокристаллические руды, состоящие из зерен хромита, вкрапленных в рыхлую газопроницаемую магнийсиликатную породу, восстанавливаются по всему объему куска руды. Аналогичные результаты получены Жакибековым Т.Б. и Такеновым Т.Д. [5] при изучении структуры кусков Кемпирсайской руды, извлеченных из нижних горизонтов рудовосстановительной печи. В глубине кусков, в трещинах между зёрнами хромшпинелида,

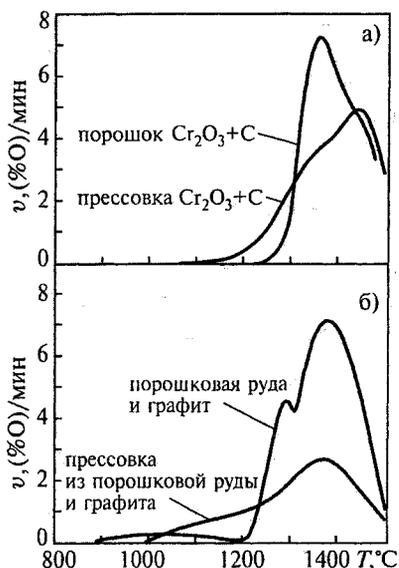


Рис. 2. Скорость карботермического восстановления оксида хрома (а), Песчанской хромовой руды (б) и степень восстановления α при 1500 °С: $\alpha = 71\%$ для смеси ($Cr_2O_3 + графит$); $\alpha = 59\%$ для прессовки из смеси ($Cr_2O_3 + графит$); $\alpha = 87\%$ для порошка руды с графитом; $\alpha = 68\%$ для прессовки из порошка руды с графитом

обнаружено значительное количество металлических корольков с пониженным содержанием углерода (до 5,43 мас.%), с полностью восстановленным железом и частично восстановленным хромом. Авторы считают, что при отсутствии непосредственного контакта с коксом восстановление протекало за счет газовой фазы. В подтверждение газофазного механизма делается ссылка на кинетические исследования восстановления в лабораторных экспериментах.

Соответствие газофазного механизма термодинамическим характеристикам, например узкий температурный интервал восстановления, можно объяснить особенностями фазового состояния сис-

темы (нонвариантное равновесие): пока есть твердый углерод, существование оксида металла выше температуры начала взаимодействия является термодинамически неустойчивым состоянием, поэтому весь процесс восстановления может завершиться в узком температурном интервале, чуть превышающем температуру начала взаимодействия. Однако остается необъясненным следующее противоречие. Стехиометрический расход твердого углерода на восстановление, например, Cr_2O_3 составляет 3 моля атомов углерода, газификация дает максимум 6 молей CO, но таким количеством молекул CO восстановить Cr_2O_3 , с термодинамической точки зрения, не представляется возможным.

Нами выполнены эксперименты по карботермическому восстановлению оксидов Cr_2O_3 и Fe_2O_3 графитом, находящимся в смеси с порошками оксидов и отдельно от них (рис. 3).

Оксиды брали в виде порошков фракции менее 20 мкм, порошок графита марки ГЛ-1. Для простран-

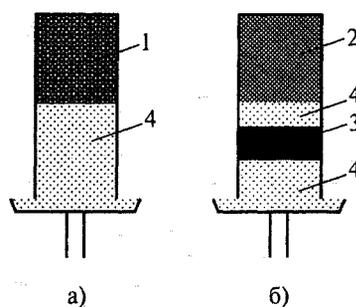


Рис. 3. Схема вариантов восстановления оксидов твердым углеродом: а) восстановление смеси оксида с графитом; б) восстановление оксида графитом через газовое пространство; 1 – смесь $Me_2O_3 + 3C_{(гр)}$, где $Me = Fe$ или Cr ; 2 – Me_2O_3 ; 3 – графит; 4 – корунд

ственного разделения порошков оксидов и графита использовали белый электрокорунд в виде зерен фракции 200...400 мкм (электрокорунд является практически инертным материалом в условиях эксперимента). Эксперименты проводили на дериватографе Q-1500D, в алундовом тигле высотой 20 мм, диаметром 8 мм, нагрев до 1500 °С в динамическом режиме со скоростью нагрева 15 °С/мин, примерно соответствующей скорости прогрева шихты в рудовосстановительной печи. Результаты приведены на рис. 4 в виде графиков зависимости степени восстановления α от температуры: Степень восстановления рассчитывали по потере массы образца. Предварительно были проведены холостые опыты (без оксидов) для определения угара графита.

При раздельном расположении реагентов степень восстановления оказалась значительно меньше. Возможно, это объясняется не только низкой восстановительной способностью CO, но и малой скоростью газификации графита. Чтобы разделить эти эффекты, провели дополнительный опыт с раздельным расположением реагентов Fe_2O_3 и графита (см. рис. 4), с нагревом до 1300 °С и после-

дующей выдержкой вплоть до полной газификации графита, взятого в избытке в количестве 5 моль. Из результатов, приведенных на рис. 4, видно, что даже избытка графита не хватило для полного восстановления оксида Fe_2O_3 . Результаты эксперимента согласуются с термодинамическими выводами о незначительной восстановительной способности газообразного CO.

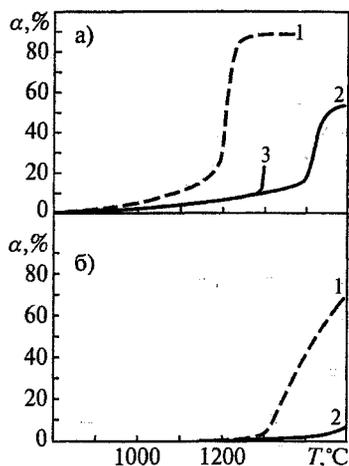
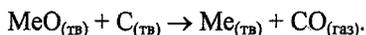
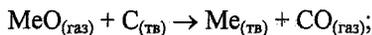
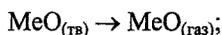


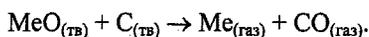
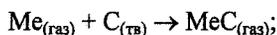
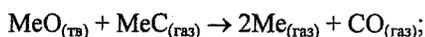
Рис. 4. Степень восстановления оксидов графитом в зависимости от температуры нагрева: а) восстановление оксида Fe_2O_3 ; б) восстановление оксида Cr_2O_3 . 1 – восстановление смеси $Me_2O_3 + 3C_{(гр)}$; 2 – восстановление оксида графитом через газовое пространство; 3 – восстановление оксида Fe_2O_3 графитом через газовое пространство, нагрев до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой 2 часа

Мнение о низкой восстановительной способности CO привело к тому, что в качестве возможного механизма высокотемпературного восстановления термодинамически прочных оксидов, таких как Cr_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , рассматривается еще несколько схем.

В оксид-сублимационной схеме (Елютин В.П. с сотрудниками) восстановление протекает через этап возгонки оксида металла с последующей конденсацией (адсорбцией) паров оксида на поверхности графита, где и происходит восстановление:



В газокарбидной схеме (Львов Б.В. с сотрудниками) предполагается, что восстановление идет за счет переноса углерода к оксиду металла газообразными карбидами восстанавливаемого металла:



Принципиальным в этой схеме является участие газообразных атомов восстанавливаемого металла, причем количество атомов в газовой фазе не зависит от условий сублимационного равновесия $Me_{(тв)} = Me_{(газ)}$, что может быть справедливым для малых расстояний от поверхности оксида, соизмеримых с длиной свободного пробега атомов.

Любимов В.Д. и Швейкин Г.П. с сотрудниками [6] полагают, что основную роль при карбо-термическом восстановлении оксидов может играть газообразный оксид углерода C_3O_2 , образование которого доказано экспериментально. Будучи неустойчивым соединением, C_3O_2 распадается на монооксид углерода и атомарный углерод. Последний выделяется на поверхности твердого оксида и является его непосредственным восстановителем. В этом варианте устраняется противоречие: восстановление удовлетворяет кинетике «газофазных» реакций и, в то же время, соответствует термодинамическим параметрам «твердофазного» взаимодействия. Однако остается открытым вопрос о механизме восполнения количества оксида углерода C_3O_2 по ходу восстановления оксида металла.

Следует отметить, что лимитирующей стадией восстановления может быть электрохимический перенос ионов кислорода в кристаллической решетке оксида из глубины частицы к ее поверхности. Установлено, что реальная, так называемая кинетическая, температура начала интенсивного восстановления оксидов практически совпадает с температурой перехода оксида в состояние собственной проводимости при нагреве (табл. 2). В данном случае интенсифицировать восстановление можно изменением состава оксида, что повлияет на подвижность ионов кислорода, а также применением активного восстановителя, значительно понижающего парциальное давление кислорода на поверхности оксида и, тем самым, увеличивающе-

Таблица 2

Соотношение между температурой перехода оксида в состояние собственной проводимости, кинетической и термодинамической температурами начала взаимодействия с графитом [2]

Оксид	Температура перехода, $^\circ\text{C}$	Кинетическая температура начала взаимодействия, $^\circ\text{C}$	Термодинамическая температура начала взаимодействия, $^\circ\text{C}$
V_2O_5	390	410	–
MoO_3	420...480	440	150
WO_3	660...700	720	357
TiO_2	830	860	730
Cr_2O_3	1160	–	–

го разность электрохимических потенциалов кислорода внутри частицы и на ее поверхности.

Подводя итог существующим представлениям о механизме карботермического восстановления оксидов, можно сказать, что единой схемы, пригодной для описания всех случаев восстановления, пока не сформировано. Взаимодействие различных оксидов с углеродом может быть описано разными схемами, причем одновременно с основным механизмом могут реализовываться и другие. Доля реализации каждого из механизмов может изменяться в процессе восстановления в зависимости от условий (от температуры, давления, скорости газовых потоков, степени смешения реагентов, степени восстановления и других факторов).

Некоторые исследователи отмечают, что возможной причиной высокой скорости восстановления является особое активированное состояние газобразной формы восстановителя. Дигонский В.В. и др. [7] и Дигонский С.В. [8] считают, что основная интенсифицирующая роль принадлежит активному водороду, выделяющемуся из углеродсодержащих материалов или образующемуся по реакции газификации углерода парами воды. Тумарев А.С. и Пушкарев В.А., ссылая на работы которых приводится в [2], связывают это состояние с ионной формой существования газовых частиц. На наш взгляд, активное состояние восстановителя объясняется существованием в газовой фазе углеводородных радикалов. Радикалы могут быть как переносчиками активного углерода, так и сами выступать в качестве восстановителей.

Методом термодинамического расчета оценена восстановительная способность метана CH_4 и газообразных радикалов CH_3 , CH_2 , CH , C , H . Установлено, что метан является более сильным восстановителем, чем углерод: расчетные температуры начала восстановления хромсодержащих оксидов метаном имеют более низкие значения, чем при восстановлении графитом (рис. 5).

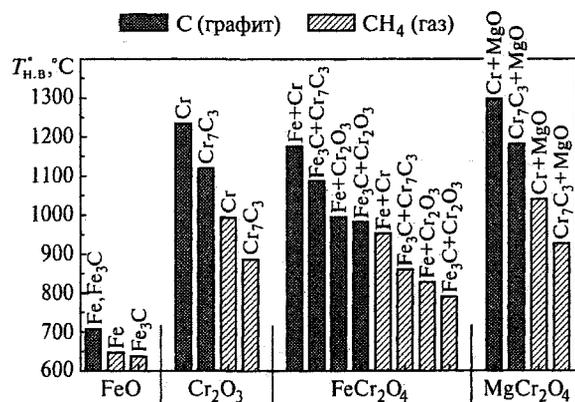
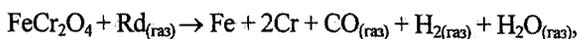


Рис. 5. Термодинамические температуры начала восстановления оксидов графитом и метаном в зависимости от восстановления до металлов или карбидов

Оценку восстановительной способности углеводородных радикалов проводили по величине

равновесного парциального давления восстановителя в соответствии с реакцией



где Rd - обобщенный символ радикала (CH_3 , CH_2 , CH , C , H). Из результатов расчетов (рис. 6) следует,

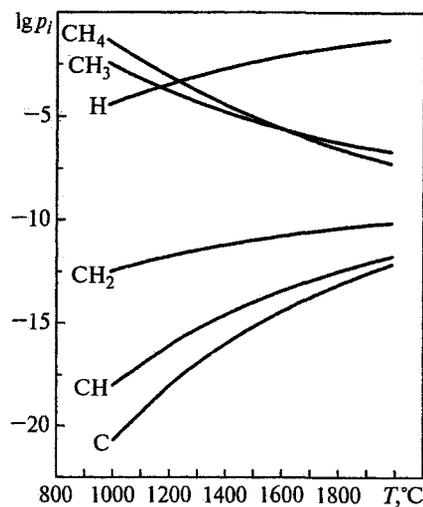


Рис. 6. Расчетные значения равновесных парциальных давлений газообразных радикалов при восстановлении хромита железа

что радикалы обладают более высокой восстановительной способностью, чем графит, CO , H_2 и метан. Достаточно исчезающе малых концентраций радикалов (парциальных давлений порядка $10^{-10} \dots 10^{-20}$ атм), для начала восстановления хромитов. Восстановительная способность радикалов увеличивается при уменьшении количества атомов водорода в молекуле: $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow C$. С ростом температуры восстановительная способность CH_4 и CH_3 усиливается, а CH_2 , CH , C и H - ослабевает. Следует отметить, что с термодинамической точки зрения атомарный водород обладает самой низкой восстановительной способностью из всех радикалов.

Образование радикалов в рудовосстановительной печи возможно в результате следующих процессов.

Углеродсодержащие восстановители (уголь, кокс) содержат до 10 мас.% летучих веществ, которые возгоняются при нагреве в интервале температур 450...900 °C. Основными продуктами газовой выделения являются водород H_2 и метан CH_4 . В результате термической диссоциации метана при нагреве, а также взаимодействия водорода с углеродом в зоне горения дуг возможно образование углеводородных радикалов. С другой стороны, в хромовых рудах в качестве вмещающей породы присутствуют силикаты и алюмосиликаты магния (серпентин и хлорит), содержащие до 15 мас.% конституционной воды. В интервале температур 700...900 °C серпентин и хлорит распадаются, а выделяющаяся вода может взаимодействовать с углеродом восстановителя с образованием различных газов, в том числе и углеводородных радикалов.

На рис. 7, 8 приведены результаты термодинамического расчета состава газовой фазы, образующейся в результате реакции газификации графита водяным паром и термического распада метана. Из результатов расчетов следует, что при температурах восстановления оксидов в рудовосстановительной печи (1200...1800°C) концентрация углеводородных радикалов хотя и мала, но может на несколько порядков превышать равновесные концентрации, необходимые для восстановления. Например, при 1500 °C парциальное давление P_{CH_2} , необходимое для восстановления $FeCr_2O_4$, составляет 10^{-11} атм. При термодиссоциации метана и газификации графита водой и водородом достигается $P_{CH_2} = 10^{-9}$ атм. Этим создаются термодинамические предпосылки для восстановления оксидов радикалами.

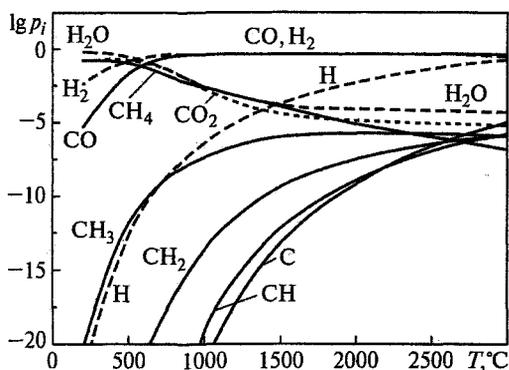


Рис. 7. Расчетные количества продуктов взаимодействия графита с парами воды ($P_{общ} = 1$ атм)

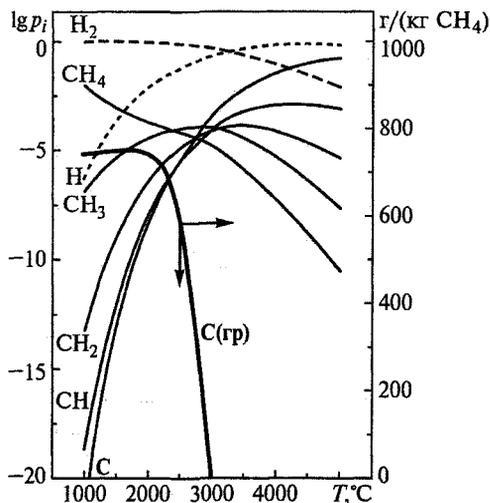


Рис. 8. Расчетные количества продуктов термической диссоциации CH_4 ($P_{общ} = 1$ атм)

Влияние водородсодержащих газов на интенсификацию карботермического восстановления оксидов известно в практике ферросплавного производства. В работе Строганова А.И. и др. [9] по восстановлению хромитовых руд графитом и газообразными восстановителями в кипящем и ста-

ционарном слое установлено следующее. Наибольшие значения степени восстановления хрома при 1673 К наблюдаются при совместном восстановлении графитом и водородом: до 69,5 % в кипящем слое и до 81 % в стационарном слое. Степень восстановления оксидов графитом в токе CO и графитом в токе N_2 примерно одинакова и значительно меньше (18...20%). В работе Мизина В.Г. и др. [10] установлено, что добавки гидроксидов металлов (до 4 мас.% в шихте), выделяющих пары воды при нагреве, увеличивают скорость карботермического восстановления оксидов. Положительное влияние на показатели восстановительной плавки отмечено в работе Полякова И.И. и др. [11] при вдувании газовой смеси метана с парами воды в полые электроды ферросплавной печи, приводящем к образованию углеводородной плазмы в области горения дуг. В работе [12] отмечена интенсификация восстановления оксидов железа и хрома в факеле аргоно-водородной и аргоно-метановой низкотемпературной плазмы. Положительный эффект водородсодержащих газов наблюдается только в присутствии твердого углерода, когда создаются условия для его газификации водородсодержащими газами. Восстановление чистым водородом таких результатов не дает.

С точки зрения кинетических возможностей следует отметить, что большинство реакций с участием газообразных компонентов идет по радикальному механизму [13]. Кроме того, известен эффект «закалки» высокотемпературного состава газа, когда вследствие кинетических затруднений рекомбинация радикалов идет медленно и при низкой температуре сохраняется высокая, неравновесная в данных условиях, концентрация радикалов. Качественным подтверждением возможности реализации подобного механизма являются результаты работ, выполненных с участием авторов, по цементации стальных деталей газовой смесью $CO-CO_2-H_2-H_2O-CH_4$ при 800...850 °C. В результате пропускания части смеси через плазмотрон и образования радикалов удалось сократить длительность процесса насыщения поверхности деталей углеродом с 11...12 до 1,5...2,0 часов.

Таким образом, можно отметить, что значительным резервом интенсификации процессов восстановления может стать создание в рудовосстановительной печи условий для образования газообразных углеродсодержащих соединений, обладающих повышенной восстановительной способностью.

Литература

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — Свердловск: Метсилургияздат, 1962. - Ч. 1. - 671 с.
2. Взаимодействие оксидов металлов с углеродом/ В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, СБ. Шеболаев. - М.: Металлургия, 1976. - 360 с.
3. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов/ Г.Б. Сия-

рев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. -М.: Наука, 1982. - 263 с.

4. Кадарметов Х.Н. Восстановление оксидов железа и хрома по глубине куска хромовой руды// *Металлы*. -1975. -Мб:-С. 94-99.

5. Жакибеков Т.Е., Такенов Т.Д. Роль газофазного восстановления при электротермии высокоуглеродистого феррохрома// *Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов: Тезисы докладов республ. научн.-техн. конференции*. — Днепропетровск: ДМетИ, 1989.-С. 57.

6. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом/ В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин, Т.А. Тимощук, В.Н. Шалагинов, М.В. Калачева, С.И. Алямовский// *Известия АН СССР. Металлы*. -1984. -М2.-С. 57-66.

7. *Металлургия будущего* / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, А.В. Дигонский, Н.А. Дубинин. - Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. - 128 с.

8. Дигонский С.В. *Новые способы получения металлов из их окисленных соединений*. — СПб.: Наука, 1998. -109 с.

9. Пути интенсификации процесса производства углеродистого феррохрома/ А.И. Строганов, В.М. Гетманчук, М.А. Рысс, А.П. Бушуев// *Сборник трудов Челябинского электрометаллургического комбината*. — Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1968. - С. 3-9.

10. Влияние добавки гидроокисей металлов на кинетику взаимодействия кварца с графитом/ В.Т. Мизин, Г.А. Кошкин, Г.В. Серое, С.И. Гусев// *Восстановительные процессы в производстве ферросплавов-М.*: Наука, 1977. -С. 151-155.

11. Поляков И.И., Кравченко В.А., Жердев И.Т. Экспериментальное исследование эффективности подачи парогазовой смеси в полые электроды ферросплавной электропечи// *Повышение качества и эффективности производства ферросплавов: Тезисы докладов Всесоюзного совещания*. - М.: Черметинформация, 1979. - С. 101-102.

12. Kitamura I, Shibata K., Takeda K. *In-Flight Reduction of Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ and Al₂O₃ by Ar-H₂ and Ar - CH₄ Plasma*// *ISIJ International*. - 1993. - V.33. -M 11. -P. 1150-1158.

13. Гебхардт Е., Фромм Е. *Газы и углерод в металлах*. - М ; *Металлургия*, 1980. - 712 с.