

**РОЛЬ $Fe_{мет}$ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ОКСИДНОЙ ФАЗЫ**

Твердофазное восстановление оксидов различных металлов представляет значительный научный и практический интерес. В первую очередь это связано с возможностью получения ценного металлического порошка, который обладает высокими технологическими свойствами. Комплексное восстановление совместно оксидов железа и хрома при температурах, исключающих появление расплавов, дает возможность при значительной экономии энергоносителей получать ценную легирующую добавку. Детальный анализ механизма такого рода процессов позволит существенно интенсифицировать процесс. В этой связи при твердофазном восстановлении особый интерес вызывает адсорбционно-химическое звено процесса, а именно – возможность его интенсифицировать. Одним из аспектов механизма процесса, который не имеет однозначного научного объяснения, является роль металлического железа, в частности его каталитическое действие на реакцию газификации углерода. Существующие различные гипотезы не имеют однозначных доказательств. По одной из них $Fe_{мет}$ ускоряет последнюю стадию процесса газификации углерода - выделение CO за счет разрушения кето – комплексов [1,2]. При этом, как правило, считают, что оно реализуется путем внедрения атомов металла в кристаллическую решетку $C_{ТВ}$ и приводит к ослаблению межуглеродных связей. Однако возможен и другой механизм каталитического действия металлического железа, сущность которого сводится к следующему [1,2]. Существуют условия для течения реакции $Fe + CO_2 = FeO + CO$, которая приводит к образованию на поверхности металлической фазы железо-кислородных комплексов. Концентрация их велика вблизи кристаллов вюстита (где газ обогащен CO_2) и понижена у зерен углерода (где газ обогащен CO). Наличие градиента концентраций вызывает миграцию атомов кислорода вдоль поверхности железа к зернам $C_{ТВ}$. В местах тесного контакта кристаллов $Fe_{мет}$ и $C_{ТВ}$ кислород переходит на поверхность углерода (обладающего большим сродством к кислороду). В дальнейшем атомы O частично мигрируют по поверхности $C_{ТВ}$, отчасти внедряются в межбазисные пространства его решетки, что приводит к увеличению адсорбционной емкости углерода и дополняет развитие стадии газификации углерода.

Таким образом с возникновением железо – кислородных комплексов в металле возникает дефицит электронов. Он может распространяться на примыкающие зерна графита, так как работа выхода из $Fe_{мет}$ и $C_{ТВ}$ практически одинакова. Потеря кристаллической решеткой графита части коллективизированных π - электронов является своего рода подготовкой к его окислению; происходит ослабление межуглеродных связей, способствующее разрушению кето – групп.

Вероятно, влияние $Fe_{мет}$ реализуется по обоим путям одновременно. И все же в пользу второй схемы механизма говорит весьма затяжной рост скорости восстановления графитом на этапе $FeO_{min} O \rightarrow Fe$.

Как уже отмечалось, теснейшая связь между каталитическим действием $Fe_{мет}$ и совершенством его контакта с $C_{ТВ}$, была показана в исследованиях [3]. Слоистая структура графита благоприятствует хорошему контакту твердых реагентов и проявлению автокатализа на этапе $FeO_{min} O \rightarrow Fe$. Поддержанию этого контакта способствует сильная усадка порошка шихты в процессе восстановления. Преобразующиеся при кристаллохимических превращениях оксидные фазы как бы стягиваются к центрам, находящимся внутри объема реагирующей смеси. Это явление было названо «собирающей кристаллизацией» новых фаз. Она наиболее успешно развивается вблизи зерен графита, обеспечивая совершенный контакт его с появляющимся металлическим железом.

Изложенные выше результаты исследований свидетельствуют о том, что $Fe_{мет}$ ускоряет газификацию различных видов углеродистых восстановителей. Однако достигаемая степень ускорения неодинакова. Она сильно зависит от свойств $C_{ТВ}$ и совершенства контакта углеродистой и металлической фаз.

Литература

1. Ростовцев С.Т., Симонов В.К. Некоторые особенности кинетики и механизма восстановления окислов железа углеродом // Физико-химические основы производства стали. – М.: АН СССР, 1961. – С. 143-156.
2. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. О механизме влияния некоторых катализаторов в процессах восстановления оксидов железа // Теория и практика металлургии. – 2000. – №5. – С. 44-48.
3. Симонов В.К. Механизм и кинетика восстановления окислов железа твердым углеродом: Дис. канд. техн. наук: 05.16.02. – Защищена 22.12.62. Утв. 18.05.63; 008606. – Днепропетровск, 1962. – 181 с.