

окисления металлического хрома газовой фазой до оксида хрома. Не вызывает сомнения возможность окислительного обезуглероживания на этапе  $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

УДК 669.094:669.26.097.3

**А. М. Гришин, А. М. Горделюк**

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

### **ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ В УСЛОВИЯХ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Анализ литературных сведений, результатов собственных теоретических и экспериментальных исследований показал, что углетермическое восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в области температур, исключая образование расплавов, протекает в основном в соответствии с двухзвенной схемой А.А.Байкова. Кинетические закономерности углетермического восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  определяются преимущественно развитием звена газификации углерода. Об этом свидетельствует, в частности, ускорение процесса с ростом реакционной способности  $\text{C}_{\text{ТВ}}$  и увеличением содержания его в шихте. В этом же направлении действует измельчение углеродистого восстановителя. Расчет скорости углекислотной газификации  $\text{C}_{\text{ТВ}}$ , выполненный нами, дал весьма близкие результаты к наблюдавшемуся в наших исследованиях твердофазного восстановления оксида хрома углеродом. Таким образом, интенсифицирующие воздействия на звено газификации углерода должны форсировать восстановление оксида в целом.

С целью ускорения углетермического восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  нами было использовано химико-каталитическое воздействие на реагирующую систему путем ввода в шихту малых количеств солей К и Na. Экспериментально установлено влияние каталитических добавок на адсорбционную способность углеродистых восстановителей. Интенсификацию адсорбционно-химических взаимодействий подтвердили также наши исследования скорости поверхностных реакций.

Ввод катализатора при газификации графита приводит к снижению энергии активации со 148,3 до 135,1 Дж/моль.

Механизм влияния солей щелочных металлов на развитие реакции сводится к изменению структурной и электронной дефектности поверхностных слоев частиц  $\text{C}_{\text{ТВ}}$ . Определенный вклад в интенсификацию восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вносит позитивное

влияние испытанных добавок на развитие звена газового восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Механизм указанного действия солей щелочных металлов подробно рассмотрен нами ранее и обусловлен изменением структурной дефектности и электронного состояния оксида хрома (III). Таким образом добавки влияют на оба звена процесса, при преобладающей роли звена газификации  $\text{C}_{\text{ТВ}}$ .

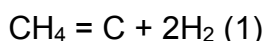
УДК 669.094:669.26

**А. М. Гришин, И. С. Щеглова**

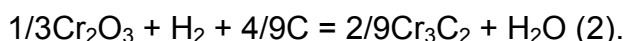
Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗОВО-УГЛЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ С УЧАСТИЕМ МЕТАНА**

Разработка физико-химической базы комплексного восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с участием неконвертированного природного газа обеспечивает предпосылки для создания технологического процесса извлечения хрома из рудных материалов в условиях невысоких температур, исключая расплавление шихты. Метан успешно диспропорционирует на твердых поверхностях уже в низкотемпературной области. На реакционных поверхностях получают развитие реакции



и



Возможно восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  без предварительного перехода  $\text{H}_2$  в газовую фазу:



Выполнен расчет равновесного состава газа при вариации температуры и суммы парциальных давлений реакционноспособных газов ( $\beta$ ).

Переход от чисто газового к газОВО-УГЛЕТЕРМИЧЕСКОМУ восстановлению  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  термодинамически разрешен при температуре  $T_p$ , отвечающей началу паровой газификации  $\text{C}_{\text{ТВ}}$ . Особенность этого звена процесса состоит в образовании, наряду с водородом, смеси  $\text{CO} - \text{CO}_2$ . Равновесные давления этих газов зависят от температуры, общего давления газовой фазы и величины  $\alpha/\beta$ , где  $\alpha = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ .

Расчет равновесных давлений водородсодержащих газов при  $T_p$  аналогичен приведенному выше для  $T < T_p$ . При температурах, превышающих  $T_p$ , свободный