

С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университетінің **Ғылым жаршысы (пәнаралық) = Вестник науки** Казахского агротехнического университета им. С.Сейфуллина (**междисциплинарный**). - 2019. - №4 (103). - С.145-153

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОТЕКАЮЩИХ В КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДАХ БОГАТЫХ ХРОМОВЫХ РУД

К.Т. Ахметов¹, В.Е. Роцин²,

Е.К. Мухамбетгалиев³, С.Ш. Магавин¹,

*¹Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина,
г. Нур-Султан, Казахстан*

*²Южно-Уральский государственный университет
г. Челябинск, Россия, пр. Ленина, 76*

*³Химико-металлургический институт им. Абишева
г. Караганды, Казахстан, ул. Ермекова, 63*

Аннотация

На сегодняшний день существуют несколько теорий карботермического восстановления металлов из различных руд, концентратов и даже химически чистых оксидов. К существующим теориям восстановления можно отнести газофазная, диссоциативная, оксид-сублимационная, абсорбционно-автокаталитическая, контактная схем восстановления. По сути, все эти теории не объясняют суть механизма восстановления, а именно причины образования металлических зародышей в глубине кристаллических решетках сложных оксидах, где восстанавливаемый металл находится в значительном удалении от контакта с восстановителем, растворение металлов в силикатной фазе, причины блокировки восстановительного процесса, образование шестивалентного хрома и т.д. В связи с этим, данная статья направлена на экспериментальное исследование и теоретическое обоснование механизма с позиций электрохимической теории восстановления металлов.

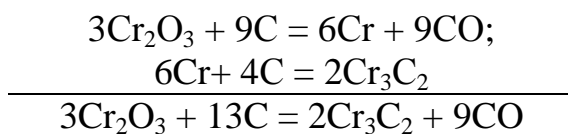
Ключевые слова: хромовая руда, предварительное восстановление, карботермическое восстановление, селективное восстановление, анионная вакансия, катионная вакансия, электронные дырки, электрон, хромшпинелид, феррихромпикотит, углеродистый феррохром, карбид хрома.

Железо и особенно хром обладают способностью образовывать карбиды, поэтому конечным продуктом производства углеродистого феррохрома являются их комплексные карбиды в сочетании с индивидуальными

карбидами хрома. Появление карбидов в феррохроме является следствием протекания двух последовательных процессов - восстановления металлов из оксидов и образования карбидов в результате взаимодействия

металлов с углеродом, например,

по реакциям:



Однако в специальной литературе появился и широко используется термин «восстановление до карбидов», причём применительно не только к производству сплавов хрома, но и других карбидообразующих металлов [1-6]. Между тем, образование металла по первой реакции действительно является результатом восстановления его катионов, однако во второй реакции углерод является акцептором части электронов металла [7,8], следовательно, по второй реакции происходит не восстановление, а окисление хрома.

Из термодинамического анализа реакций следует, что при температуре процессов производства феррохрома более устойчивыми являются карбиды, а не металл. На основании расчёта температуры начала восстановления, которая определяется из условия равенства изменения энергии Гиббса нулю, делается заключение, что металл может появиться лишь при более высокой температуре, то есть после образования карбидов [2-4].

Считают, например [4], что при нагреве смеси руды с твёрдым углеродом сначала из хромита происходит выделение металлического железа и образование оксида хрома. В дальнейшем поэтапно протекают

химические превращения уже в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ с образованием сначала (при температуре 900-1100°C) высшего карбида Cr_3C_2 , затем (~1300°C) промежуточного карбида Cr_7C_3 , потом (~1600°C) низшего карбида Cr_{23}C_6 и, наконец, металлического хрома (~1700°C). При этом на каждом следующем этапе восстановителем является углерод ранее образовавшегося карбида.

Если принять такую последовательность образования продуктов восстановления, то получается, что суммарные реакции образования карбидов из оксида протекают раньше, чем одна из их составляющих, а именно реакция появления металлического хрома. Кроме того, из такой последовательности следует также заключить, что связанный в карбиды углерод, восстанавливая хром из оксида до металлического состояния, является более сильным восстановителем по сравнению со свободным углеродом, что представляется невероятным.

Не менее противоречивыми являются и представления о механизме процесса [4,5,9,10]. Так, исходя из выводов термодинамического анализа о том, что восстановить хром может только углерод, но вследствие малой площади контакта твёрдых реагентов взаимодействие твёрдого

углерода с оксидами не может происходить с наблюдаемой на практике скоростью восстановления, авторы отмеченных работ считают решающим перенос углерода через газовую фазу. Этот перенос, по их мнению, осуществляется углеводородами или газообразными неустойчивыми соединениями типа C_3O_2 , которые по порам проникают в объём оксида и при разложении образуют сажастый углерод. Осаждение сажастого углерода обеспечивает хороший контакт реагентов и восстановление хрома с высокой скоростью.

Однако помимо того, что ключевая роль в процессе восстановления отводится довольно экзотическим соединениям, которые если и обнаруживаются в реальных процессах производства углеродистого феррохрома, то в ничтожно малых количествах, при

Методика и результаты экспериментов

Эксперименты по карботермическому восстановлению металлов из богатой кемпирсайской руды проводили с искусственным нанесением на поверхность руды силикатной оболочки, исключающей непосредственный контакт руды с восстановителем. При этом исходили из результатов собственных исследований о положительной роли силикатной фазы на процесс карботермического восстановления [11,12], а также практики выплавки углеродистого феррохрома, когда в шихту включают кварцит, который

такой схеме остаётся неясным механизм удаления газообразных молекул CO через образовавшийся слой металла и карбидов. Ведь при любом способе доставки любого восстановителя между ним и оксидом возникает слой твёрдых продуктов, через который не только должен подводиться восстановитель, но и удаляться молекулы CO. Углерод к поверхности реагирования с исходным хромитом может поступать диффузией. Но молекулы CO через слои металла и карбида удаляться не могут.

Целью данной работы является уточнение механизма и последовательности образования металлической и карбидных фаз при карботермическом восстановлении металлов из хромовой руды, определение окислительно-восстановительного характера реакции образования карбидов и роли силикатной фазы в этих процессах.

при плавлении смачивает куски руды.

Для образования оболочки приготовили водную суспензию из тонко из-мельчённых (менее 0,063 мм) силикатов, в качестве которых использовали шлак производства углеродистого феррохрома, горную породу дунит, кварцит или кварцевое стекло. В этих материалах в разном соотношении присутствуют силикатные минералы: энстатит $MgOSiO_2$, форстерит $2MgO \cdot SiO_2$, оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$, кордиерит $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ортопироксен

$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$], кли-нопироксен $[(\text{Ca,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ и стекло SiO_2 . В суспензию добавили примерно 8% (от массы воды) жидкого стекла. Руду с малоизменённым первичным шпинелидом размолотили, отобрали фракцию 0,63...2,0 мм, порошок смочили в приготовленной суспензии и просушили. Порошок руды с наклеенными на поверхность силикатами смешали с порошком энергетического угля. Смесь в графитовом тигле нагревали в печи Таммана до температуры 1400°C и выдерживали при этой температуре. После изотермической выдержки тигли с реакционной смесью охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Полученные продукты восстановительного обжига разделяли рассевом, отсеянные рудные частицы заливали эпоксидной смолой для изготовления шлифов. Шлифы изучали на оптических и электронном сканирующем микроскопах, а фазовый состав порошков исследовали на дифрактометре ДРОН-4.

Результаты сравнивали с результатами таких же экспериментов, но без нанесения на поверхность рудных зёрен силикатной оболочки.

Независимо от состава использованных силикатсодержащих фаз качественно результаты были всегда аналогичны, хотя имелись количественные различия. Несмотря на относительно низкую температуру эксперимента (1400°C) по сравнению с температурой плавления, например шлака производства феррохрома или даже форстерита, на поверхности рудных частиц во всех случаях формировалась шлаковая оболочка, которая идеально смачивает частицы хромита. Наличие оболочки не только не воспрепятствовало процессу восстановления, а наоборот привело к резкому увеличению его скорости (рис.1). При этом во всех случаях скорость восстановления была существенно выше скорости восстановления и карбидообразования без оболочки.

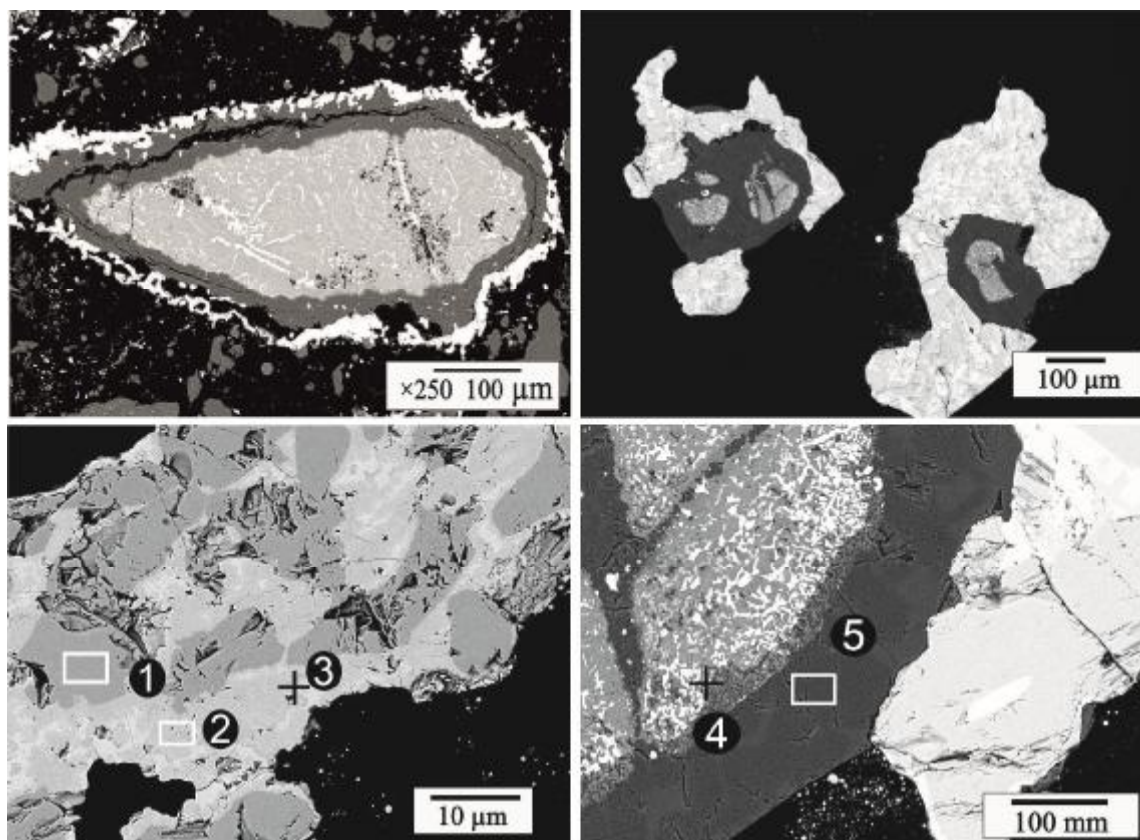


Рисунок 1. Общий вид карбидных модификаций и выделения частиц металлического сплава в объёме зерна первичного шпинелида.

Состав фаз (ат. %) в микрообъёмах:

	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Фазы
1	35	-	-	-	-	62,0	2,7	Карбид хрома
2	22	-	-	-	-	60,3	17,9	Комплексный карбид
3	-	-	-	-	28,8	9,6	65,6	Комплексный силицид
4	-	57,7	29,6	5,0	-	7,6	0,1	Остаток шпинелида
5		61,3	25,8	0,1	12,7	-	-	Силикатная фаза

На поверхности шлаковой оболочки сначала в виде отдельных частиц, а по мере увеличения их размеров и слияния - в виде несплошной грубой оболочки формируется карбидная фаза. При увеличении количества и размеров карбидная фаза приобретает структуру, характерную для твёрдого углеродистого феррохрома - в ней отчётливо выявляются карбиды хрома Cr_3C_2 и комплексные карбиды $(Cr,Fe)_{23}C_6$, а в зёрнах железосодержащих карбидов присутствуют мелкие

выделения силицидов Fe_2Si (рис. 1).

Обращает на себя внимание одновременное выделение металла в объёме шпинелида и формирование карбидной фазы на поверхности силикатной оболочки, но прослеживается явная закономерность: сначала в объёме шпинелида выделяется металл, который затем растворяется в силикатной фазе и выделяется на её внешней поверхности в виде карбидов. Одновременно с металлом, но с некоторым отставанием, в силикатной фазе

растворяется и шпинельный остаток (рис. 1). При этом никогда карбидная фаза не контактирует ни с безуглеродистым металлом, выделяющимся внутри шпинелида, ни с самим шпинелидом. Она всегда, даже в случае «прорастания» карбидов сквозь зёрна шпинелида (рис. 2), отделена от них слоем силикатной (шлаковой) фазы, в которой рас-

творяются и восстановленный металл, и шпинельный остаток. Это подтверждает ранее отмечавшуюся активную роль силикатной фазы [12], которая играет роль «посредника» между реагентами и продуктами реакций и при восстановлении металла, и при образовании карбидов.

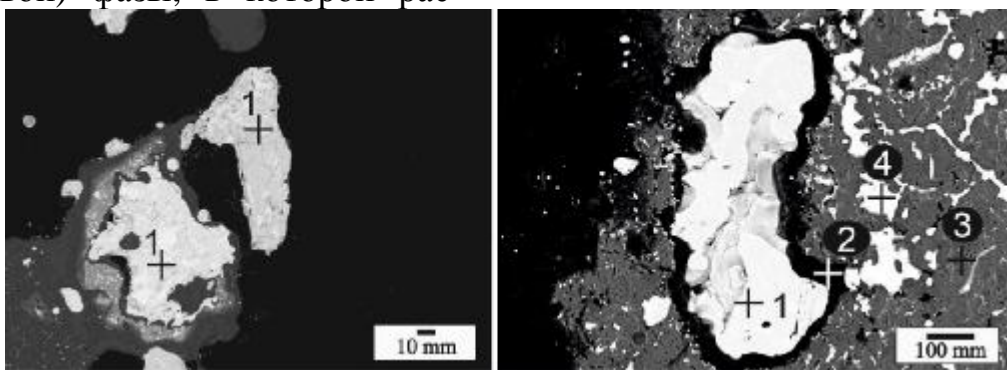


Рисунок 2. «Прорастание» карбидов через хромшпинелиды:
1 - карбиды, 2 - силикатная фаза, 3 - шпинелид, 4 - металл

Анализ результатов

Изложенные результаты приводят к однозначному заключению, что первичным продуктом карботермического восстановления является металл, выделяющийся в объёме зерна шпинелида. Не вызывает также сомнения параллельное восстановление из шпинелида обоих металлов - железа и хрома. Одновременно результаты экспериментов надёжно подтверждают развиваемые авторами положения твёрдофазного селективного восстановления и окисления металлов в кристаллической решётке оксидов по электрохимическому механизму [11-17].

Углерод как восстановитель взаимодействует с кислородом на

поверхности оксида. В результате элементарного акта извлечения кислорода из кристаллической решётки оксида по реакции $C + (O^2) = \{CO\} + (Va) + (2e)$ в кристаллической решётке оксида образуются анионная вакансия и два «свободных» электрона. Вследствие теплового движения часть вакансий и электронов рассеивается в объёме оксида. На поверхности оксида и в местах стока вакансии взаимодействуют с катионами $(Cr^{3+}) + (Va) + (3e) = Cr$, восстанавливая их до металлического состояния. При контакте металлического хрома с углеродом на поверхности оксида образуются высшие карбиды хрома $3C + 2Cr =$

Cr_3C_2 .

На поверхности оксида углерод мог бы извлекать из решётки хромшпинелида и катион хрома $3\text{C} + 7(\text{Cr}^{3+}) = \text{Cr}_3\text{C}_7 + 7(\text{V}_k) + 7(3\text{h}^+)$ с образованием карбида на поверхности, катионной вакансии и 3-х электронных дырок в решётке оксида. Электронные дырки физически можно представить как катион хрома Cr^{3+} с тремя недостающими электронами, то есть как катион Cr^{6+} . Однако высокая степень ионизации хрома (высокая степень окисления) требует больших энергетических затрат. Для этого углерод является недостаточно сильным окислителем. Поэтому после образования на поверхности шпинелида карбидного слоя за счёт

взаимодействия углерода и восстановленного на поверхности оксида металлического хрома процессы восстановления и карбидообразования останавливаются.

При наличии силикатной оболочки прямого контакта углерода с металлом нет, но карбиды образуются весьма интенсивно. Образование карбидов на поверхности при этом возможно только за счёт извлечения катионов хрома из оксидной фазы. Следовательно, процесс извлечения катионов хрома в этом случае осуществляется существенно легче, причём образование карбидов ускоряет и процесс выделения металлов внутри шпинелида.

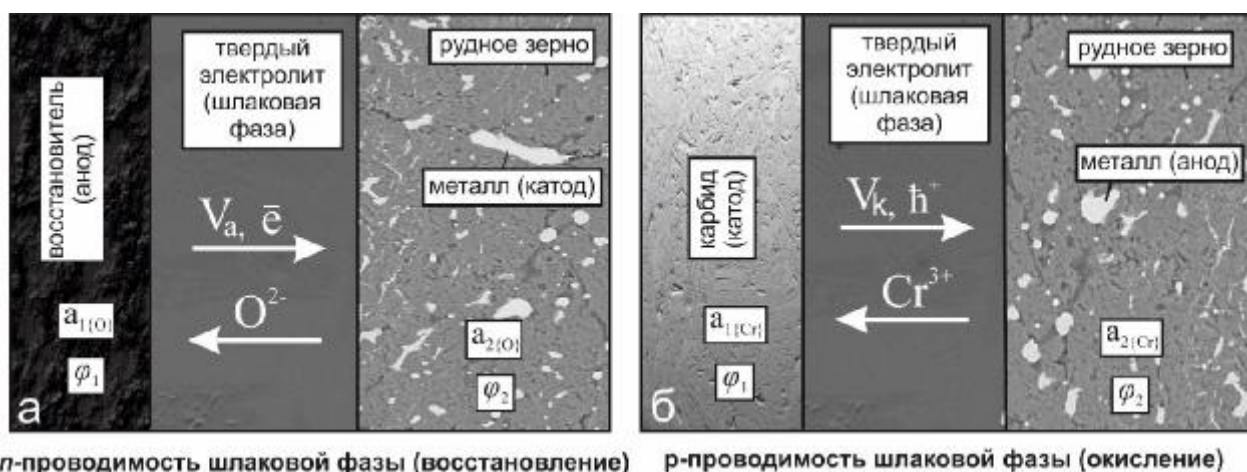


Рисунок 3. Схема концентрационных электрохимических элементов

Это обусловлено тем, что при наличии силикатной прослойки между реагентами восстановление металла и образование карбидов осуществляются по принципу работы 2-х концентрационных (по кислороду и по хрому) короткозамкнутых электрохимических элементов с одним общим электролитом - силикатной

(шлаковой) фазой (рис.3). Параллельная работа восстановительного (по кислороду) и окислительного (по хрому) элементов приводит к тому, что в восстановительных условиях в электролите наряду с трёхзарядными катионами Cr^{3+} и железа Fe^{3+} присутствуют катионы Cr^{2+} и Fe^{2+} . При извлечении этих

катионов образование электронных дырок ведёт к превращению катиона хрома не в катион Cr^{6+} , а в катион Cr^{3+} и, соответственно, катиона Fe^{2+} в катион Fe^{3+} , что требует существенно меньшей затраты энергии и поэтому происходит относительно легко.

Катионные вакансии и электронные дырки, как и анионные вакансии с «лишними» электронами, также рассеиваются в объёме оксидной (шлаковой) фазы. Местом стока заряженных катионных вакансий может быть только поверхность металла в шпинелиде, на которой происходит его окисление и растворение в оксидной фазе по реакции $[\text{Cr}^0] + 2(\text{Cr}^{3+}) + 3(\text{V}_k) = 3(\text{Cr}^{2+})$.

Таким образом, углерод при получении углеродистого феррохрома одновременно выступает и как восстановитель

Выводы

1. Искусственная силикатная оболочка на поверхности хромита позволила разделить процессы восстановления и образования карбидов при карботермическом получении углеродистого феррохрома.

2. Первичным продуктом карботермического восстановления металлов является металлический сплав Fe-Cr. Карбиды образуются в результате взаимодействия углерода с уже восстановленным металлом и являются вторичным продуктом.

3. По характеру процессов реакции образования карбидов являются окислительными.

4. Карбиды не могут быть

катионов, возвращая им валентные электроны, локализованные в шпинелиде анионами кислорода, и как окислитель атомов и катионов, связывая их в карбиды и повышая степень ионизации. Являясь сильным восстановителем, он способен извлекать анионы кислорода из решётки шпинелида и восстанавливать катионы хрома Cr^{3+} до металлического состояния. Но как относительно слабый окислитель свободный, а тем более связанный в карбиды углерод, не может извлекать из решётки шпинелида катионы Cr^{3+} , поскольку это связано с повышением степени их ионизации до Cr^{6+} . Однако и свободный углерод и высшие карбиды хрома извлекают катионы Cr^{2+} , окисляя их в шлаке до Cr^{3+} и образуя карбиды на поверхности шлака.

образованы углеродом путём извлечения катионов хрома непосредственно из хромшпинелида, так как при этом должен увеличиться заряд катиона хрома в хромшпинелиде, что маловероятно вследствие недостаточной окислительной способности углерода.

5. Связанный в карбиды углерод не является восстановителем ни железа, ни хрома в шпинелиде. В то же время он извлекает катионы хрома и железа из шлаковой фазы, вызывает растворение металлов в шлаке и переход в карбидную фазу с образованием более низких по содержанию углерода карбидов, то

есть является окислителем образующийся при работе металлических хрома и железа. концентрационных гальванических элементов, и способствует

6. Параллельное одновременное протекание процессов восстановления и окисления снижает энергетический барьер, ускорению обоих процессов.

Список литературы

1. Vignes, A. Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes /A.Vignes. London: ISTE Ltd, 2011. – 355 p.

2. Лякишев, Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов / Н.П. Лякишев, М.И. Гасик. – М.: ООО НПП «ЭЛИЗ», 2005. – 448 с.

3. Гасик, М.И. Metallurgy хрома / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. - М.: ООО НПП «ЭЛИЗ», 1999. – 582 с.

4. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: монография / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.

5. Рябчиков, И.В. О механизме взаимодействия оксидов металлов с углеродом // Сталь. – 2014. – № 5. – с. 35-40.

6. Шкирмонтов, А.П. Восстановление марганца до карбида Mn_23C_6 при выплавке кремнистого ферромарганца // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV международной конференции: в 2 ч. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – Ч. 1. – с. 193-196.

7. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – Т. 2. – 1086 с.

8. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения / Г.В Самсонов. – М.: Metallurgizdat, 1963.– 398 с.

9. Рябчиков, И.В. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом // Сталь. – 2013. – № 6. – с. 30-33.

10. Сенин, А.В. Твёрдофазное восстановление хромовой руды метаном // Электрометаллургия. – 2013. – № 1. – С. 31-37.

11. Рошин, В.Е. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд // Электрометаллургия. – 1999. – № 11. – с. 22-30.

12. Рошин, А.В. Роль силикатной фазы вмещающей породы в процессе металлизации вкрапленных хромовых руд // Металлы. – 2007. – № 4. – с. 3-10.

13. Рошин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов // Металлы. – 2013. – № 2. – с. 12-17.

14. Рошин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 2013. – № 5. – с. 44-54.

15. Рошин, В.Е. Элементарные акты восстановления и превращения кристаллической решётки оксидов в металлическую // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV международной конференции: в 2 ч. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, – 2013. – Ч. 1. – с. 13-21.

16. Рошин, В.Е. Физика химических реакций окисления и

восстановления металлов в твердой фазе // Современные металлические материалы и технологии (СММТ2013): труды международной научно-технической конференции.

–С-Пб.: Изд-во Политехи. Университета, – 2013. с.225-231.

17.Рощин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе/В.Е. Рощин, А.В. Рощин //Металлы. – 2015. –№ 3. – с. 19-25.

References

1. Vignes, A. Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes /A.Vignes. London: ISTE Ltd, 2011. – 355 p.

2. Liakishev, N.P. Fizikohimija i tehnologija elekpogferrosplavov / N.P. Liakishev, M.I. Gasik. – M.: OOO NPP «ELIZ», 2005. – 448 p.

3. Gasik, M.I. Metallýrgija hroma / M.I. Gasik, N.P. Liakishev. - M.: OOO NPP «ELIZ», 1999. – 582 p.

4.Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva ýglerodistogo ferrohroma iz ýralskih rýd: monografiya / V.P. Chernobrovin, I.Ý. Pashkeev, G.G. Mihailov i dr. –Cheliabinsk: Izd-voÍÝrGÝ, 2004. –346 p.

5.Riabchikov, I.V. O mehanizme vzaimodeistvija oksidov metallov s ýglerodom // Stal. – 2014. – № 5. – p. 35-40.

6.Shkirmontov, A.P. Vosstanovlenie margantsa do karbida Mp23S6 privyplavke kremnistogo ferromargantsa // Sovremennye problemy elektrometallýrgii stali: materialy XV meýdýnarodnoi konferentsii: v 2 ch. – Cheliabinsk: Izd-voÍÝrGÝ, 2013. –Ch. 1. – p. 193-196.

7.Kratkaia himicheskaja entsiklopedija. – M.: Sovetskajaentsiklopedija, 1963. – T. 2. – 1086 p.

8.Samsonov, G. V. Týgoplavkie soedinenija / G.V Samsonov. – M.: Metallýrgizdat, 1963.– 398 p.

9.Riabchikov, I.V. Himizm vosstanovlenija jeleza i hroma iz oksidov ýglerodom // Stal. – 2013. – № 6. – p. 30-33.

10.Senin, A.V. Tvërdofaznoe vosstanovlenie hromovoi rýdy metanom // Elektrometallýrgija. – 2013. –№ 1. – P. 31-37.

11.Roshin, V.E. Tverdogfaznoe vosstanovlenie hroma iz bednyh hromovyh rýd // Elektrometallýrgija. – 1999. –№ 11. –p. 22-30.

12.Roshin, A.V. Rolsilikatnoifazyvmeariéiporody v protsessemetallizatsii vkraplennyh hromovyh rýd //Metally. – 2007. –№ 4. – с. 3-10.

13.Roshin, V.E. Selektivnoe vosstanovlenie metallov v reshëtke kompleksnyh oksidov//Metally. –2013. –№ 2. – p.12-17.

14.Roshin, V.E. Fizicheskie osnovy selektivnogo vosstanovlenija metallov v kristallicheskoj reshëtke kompleksnyh oksidov //Izvestija VÝZov. Chërnaia metallýrgija. – 2013. –№ 5. – p. 44-54.

15.Roshin. V.E. Elementarny akty vosstanovlenija i prevraenija kristallicheskoj reshëtki oksidov v metallicheskýj // Sovremennye problemy

elektrometallýrgıstalı: materialy XV mejdýnarodnoi konferentsıı: v 2 ch. – Cheliabinsk: Izd-voÍYrGÝ, – 2013. –Ch. 1. –p. 13-21.

16.Roshın, V.E. Fızıka hımıcheskıh reaktıı okıslenııa ı vosstanovlenııa metallov v tverdoi faze // Sovremennye metallıcheskie materialy ı tehnologıı (SMMT2013): trýdy mejdýnarodnoi naýchno- tehnıcheskoı konferentsıı. –С-Рb.: Izd-voPolıtehnı. Ýnıversıteta, – 2013. p.225-231.

17.Roshın, V.E. Fızıka protsessov okıslenııa ı vosstanovlenııa metallov v tvėrdoi faze/V.E. Roshın, A.V. Roın //Metally. – 2015. –№ 3. – p. 19-25.

БАЙ ХРОМ КЕНДЕРІНІҢ КОМПЛЕКСТІ ОКСИДТЕРІНДЕ ӨТЕТІН ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ ПРОЦЕСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

К.Т. Ахметов¹, В.Е. Роцин²,

Е.К. Мухамбетғалиев³, С.Ш. Мағавин¹,

*¹С.Сейфуллинат. Қазақагротехникалық университеті,
Нұр-Сұлтан қ., Қазақстан, Жеңіс даң., 62*

*²Оңтүстік-Орал мемлекеттік университеті
Челябинск қ., Ресей, Ленин даң., 76*

*³«ҚР МШКҰЖ ҰО» РМК «Ж. Әбішеватындағы
химия-металлургия институты» Қарағанды қ., Қазақстан, Ермакова көш., 63*

Түйін

Бүгінгі таңда зерттеу мақсатында арнайы алынған әртүрлі кендерден, концентраттардан және тіпті химиялық таза оксидтерден металдарды карботермиялық тотықсыздандудың бірнеше теориялары бар. Атап айтқанда карботермиялық тотықсыздану теориялардың түрлері – газофазды, диссоциативті, оксид-сублимациялық, абсорбциялық-автокаталитикалық, байланыс схемаларын жатқызуға болады. Шын мәнінде, осы теориялардың барлығы тотықсыздану механизмінің мәнін түсіндірмейді, атап айтқанда, күрделі оксидтердің кристалл торының ішіндегі металл фазалардың пайда болуы, егердесол пайда болған металл фазасы тотықсыздандырғыш байланыстан едәуір алшақ орналасқан болса, силикат фазасында металдардың еруі, карбидтердің әсерінен тотықсыздану процестері тоқтатылуы, алты валентті хромның пайда болуы және т.б. сұрақтарға жауаптары жоқ. Осыған байланысты бұл мақалада металдарды тотықсыздандыру электрохимиялық теориясы тұрғысынан эксперименталды зерттеуге және механизмді теориялық негіздеуге бағытталған.

Кілттік сөздер: хром кеңі, алдын ала тотықсыздану, карботермиялық тотықсыздану, селективті тотықсыздану, аниондық бос орын, катиондық бос орын, электрондық тесіктер, электрон, хромшпинелид, феррихромпикотит, көміртекті феррохром, хром карбиді.

THE STUDY OF REDOX PROCESSES OCCURRING IN COMPLEX OXIDES OF RICH CHROMIUM ORES

K.T. Akhmetov¹,

V.E. Roshchin² , Ye.Mukhambetgaliyev³

S.S. Magavin¹ ,

S.Seifullin Kazakh Agro Technical University

Nur-Sultan city, Kazakhstan, Zhenis aven,62

²South-UralStateuniversity

Chelyabinsk city, Russia, Lenin aven,76

³Branch of RSE «National Center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan» Abishev Chemical-Metallurgical Institute

Karagandy city, Kazakhstan, Ermekova street,63

Summary

To date, there are several theories of carbothermic reduction of metals from various ores, concentrates and even chemically pure oxides. The existing recovery theories include gas-phase, dissociative, oxide-sublimation, absorption-autocatalytic, contact reduction schemes. In fact, all these theories do not explain the essence of the reduction mechanism, namely, the reasons for the formation of metals deep in the crystal lattices of complex oxides, where the reduced metal is located at a considerable distance from contact with the reducing agent, the dissolution of metals in the silicate phase, the reasons for the blocking of the recovery process, the formation of hexavalent chromium etc. In this regard, this article is aimed at experimental research and theoretical justification of the mechanism from the standpoint of the electrochemical theory of metal reduction.

Key words:chromium ore, preliminary reduction, carbothermal reduction, selective reduction, anionic vacancy, cationic vacancy, electron holes, electron, chrome spinelide, ferrichrompicotit, carbon ferrochrome, chromium carbide.