

С.А. Лямкин¹, Н.С. Семенова²

¹ Институт металлургии УрО РАН
² Уральский федеральный университет

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА Fe₂O₃ ИЗ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА*

Аннотация. В предположении электрохимической природы взаимодействия газа-восстановителя (СО) с оксидным расплавом, содержащим ионы металлов Me_nO_m , выведено кинетическое уравнение для расчета скорости восстановительного процесса в кинетическом режиме, учитывающее физико-химические свойства контактирующих фаз. На примере взаимодействия оксидного расплава системы CaO–SiO₂–Al₂O₃, содержащего до 5,7 % Fe₂O₃, обдуваемого газовой фазой с парциальным давлением монооксида углерода $5,0 \cdot 10^2$ МПа при 1623 К, показано удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

Ключевые слова: оксидный расплав, электрохимическое восстановление, монооксид углерода.

S.A. Lyamkin¹, N.S. Semenova²

¹ Institute of Metallurgy RAS, Ekaterinburg
² Ural Federal University

MECHANISM AND KINETICS OF Fe₂O₃ REDUCTION FROM SILICATE MELT BY CARBON MONOXIDE

Abstract. Most of the reactions of reducing gas (CO) interaction with an oxide melt flow in a mixed regime, which is realized at the comparable diffusion rates (v) of the components to the point of the reaction and an adsorptive-and-chemical act. For the theoretical calculations of the rate it is necessary to find the value v in a kinetic regime. In assumption of electrochemical nature of interaction of reducing gas (CO) with an oxide melt, which contains metallic ions Me_nO_m , a kinetic equation has been deduced for the calculation of the rate of a reduction process in the kinetic regime. The equation takes into account physical and chemical properties of interfacial phases. A good correspondence of the calculations and experimental data have been shown at the example of interaction of oxide melt system of CaO–SiO₂–Al₂O₃ containing up to 5.7 % (wt.) of Fe₂O₃ with a gas phase of carbon monoxide at partial pressure $(5.0)10^2$ MPa and 1623 K.

Keywords: oxide melt, electrochemical reduction, carbon monoxide.

E-MAIL: lyamknsa@gmail.com

Большинство реакций взаимодействия газа-восстановителя (СО) с оксидным расплавом протекает в смешанном режиме, который реализуется при сопоставимых скоростях (v) диффузии компонентов к месту реакции и адсорбционно-химического акта. Для теоретического расчета скорости процесса в первую очередь необходимо найти ее значение в кинетическом режиме.

Качественная картина взаимодействия оксидного расплава с газовой фазой. Взаимодействие оксидного расплава, содержащего Fe₂O₃, с монооксидом углерода происходит, вероятно, по электрохимическому механизму. На это указывают следующие положения. Во-первых, согласно современной точке зрения [1, 2], в поверхностном слое оксидных расплавов располагаются преимущественно ионы кислорода, а катионы металлов сдвинуты в глубь жидкой фазы, т.е. образу-

ется своеобразный электрический микроконденсатор. В этом случае скачок потенциала локализуется не по обе стороны физической границы раздела фаз, как это наблюдается при обменном механизме образования двойного электрического слоя на границе металл – оксидный расплав, а внутри оксидной фазы. Отрицательная обкладка возникающего здесь двойного электрического слоя расположена ближе к поверхности раздела с газовой фазой, а положительная – смещена от нее в глубь расплава. Во-вторых, со стороны газовой фазы происходит адсорбция молекул монооксида углерода. Двойной электрический слой способствует переходу электронов от молекул СО к катионам металла. Образовавшиеся ионы CO²⁺ располагаются вблизи анионов кислорода и образуют с ними прочные химические связи. Возникающие энергетические соотношения в системе таковы ($\Delta G < 0$), что комплекс (CO²⁺O²⁻) превращается в адсорбированную молекулу с замкнутыми химическими связями, удерживаемую на поверхности

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 02.740.11.0821).

расплава относительно слабыми межмолекулярными силами.

Вывод кинетического уравнения сводится к следующему. Запишем реакцию восстановления катионов металла в смеси жидких оксидов газом CO, в общем виде идущую до промежуточного оксида:

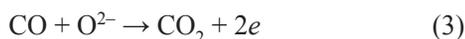


например, реакцию

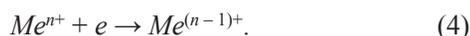


Предположим, что реакция (1) состоит из двух полуреакций:

анодной



и идущей до промежуточного оксида катодной



Стадию (3) в работе [1] не рассматривали при исследовании кинетики прямого восстановления железа твердым углеродом электрохимическим методом, так как ее скорость приняли весьма малой по сравнению с непосредственным взаимодействием твердого углерода с оксидным расплавом.

В рассматриваемом случае примем, что анодное окисление молекул CO состоит из следующих стадий:



Стадии (5), (8) и (9) являются химическими и, по нашему мнению, не лимитируют общий процесс восстановления (1), а стадии (6) и (7) – электрохимическими. Будем считать, что замедленным этапом является полуреакция (6), а стадия (7) протекает обратимо.

При выводе уравнения скорости процесса воспользуемся изотермой адсорбции Ленгмюра, которая позволяет включить в число реагентов, участвующих в окислительном процессе, свободные и занятые вакансии на границе раздела фаз. Их формальные активности можно выразить через степень заполнения θ .

Применяя к обратимой стадии (7) уравнение Нернста, найдем соотношения θ/θ_p и $(1 - \theta)/(1 - \theta_p)$:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}; \quad (10)$$

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\Theta_p}{1 - \Theta_p}, \quad (11)$$

где θ_p – равновесная степень заполнения поверхности реагирования молекулами CO; φ – электродный потенциал рассматриваемой системы; φ_p и φ_0 – равновесный и стандартный электродный потенциал; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Поляризационная характеристика (η_a) определяется разницей между θ и θ_p :

$$\eta_a = \varphi_p - \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Theta_p}{1 - \Theta_p} \frac{1 - \Theta}{\Theta}. \quad (12)$$

Из выражения (12) получим

$$\Theta = \frac{\Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}{1 - \Theta_p + \Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}. \quad (13)$$

В соответствии с теорией замедленного разряда с учетом уравнения (13) для скорости процесса (6) можно записать

$$i_{(6)} \frac{1}{F} = \bar{k} \Theta_p \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \varphi\right) = \bar{k} (1 - \Theta) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \varphi\right), \quad (14)$$

где \bar{k} и \bar{k} – константы скорости прямого и обратного процессов; α – коэффициент переноса.

Для упрощения выражения (14) в состоянии равновесия воспользуемся величиной тока обмена (i_0):

$$\begin{aligned} i_{0(6)} \frac{1}{F} &= \bar{k} \Theta_p \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \varphi_p\right) = \\ &= \bar{k} (1 - \Theta_p) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \varphi_p\right). \end{aligned} \quad (15)$$

Разделив уравнение (14) на (15), получим

$$\begin{aligned} i_{(6)} &= i_{0(6)} \left[\frac{\Theta}{\Theta_p} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right) - \right. \\ &\left. - \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_p} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \eta_a\right) \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Используя соотношения (12) и (13), исключим величину θ из уравнения (16), а также учтем, что в стационарных условиях степень заполнения поверхности не изменяется со временем, т.е. скорость образования частиц адсорбата равна скорости их разряда:

$$i_{(6)} = i_{(7)}, \quad i = i_{(6)} + i_{(7)} = 2i_{(6)}. \quad (17)$$

Кинетическое уравнение после преобразований дает в явном виде зависимость i от η :

$$i = i_0 \frac{\exp\left(\frac{(1+\alpha)F}{RT} \eta_a\right)}{(1-\Theta_p) + \Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)} - \frac{\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_a\right)}{(1-\Theta_p) + \Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}, \quad (18)$$

где i_0 – удвоенный ток обмена для процесса (6).

Для последующего анализа реакции (2) необходимо выяснить зависимость величины i_0 от парциального давления монооксида углерода (p_{CO}) в газовой фазе. Ее получим, исключая параметр θ_p из уравнения (15) и выразив θ_p через p_{CO} и константу равновесия (K_p) следующей реакции:



$$K_p^{(19)} = \frac{\Theta_p^2}{p_{CO}(1 + \Theta_p^2)}. \quad (20)$$

Из уравнения (20) имеем

$$\Theta_p = \frac{(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}}{1 + (K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}}. \quad (21)$$

После подстановки и преобразований для величины тока обмена получим следующее выражение:

$$i_0 \approx \frac{K_p^{(19)} (p_{CO})^{(2-\alpha)/2}}{1 + (K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}}. \quad (22)$$

Влияние парциального давления CO в газовой фазе на значение параметра i_0 определяется тем, насколько произведение $(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}$ отличается от единицы. Если $(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2} \gg 1$, то $i_0 \sim (p_{CO})^{(2-\alpha)/2} \sim p_{CO}^{0,25}$.

При обратном соотношении $(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2} \leq 1$ имеем $i_0 \sim (p_{CO})^{(2-\alpha)/2} \sim p_{CO}^{0,75}$. Здесь коэффициент переноса α для оценочных расчетов принят равным 0,5. Поляризационная характеристика для катодного восстановления ионов металла (η_k) определяется выражением

$$\eta_k = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_n} \right), \quad (23)$$

где i_n – предельный ток диффузии катионов металла к

межфазной границе газ–расплав; z – количество электронов, участвующих в реакции (4).

Алгебраическая сумма поляризаций (η_a и η_k) определяет общее отклонение от равновесия системы газ–оксидный расплав:

$$\eta_a - \eta_k = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_p}{Pa}; \quad (24)$$

здесь Pa – произведение активностей компонентов реакции (2).

Из уравнений (18), (23) и (24) получим

$$v = \frac{i}{zF} = \frac{i_0}{zF} \left[\left(\frac{K_{p(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}} \left(1 - \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1+\alpha}{2} qn} - \left(\frac{K_{p(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1-\alpha}{2}} \left(1 + \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1-\alpha}{2} qn} \right]. \quad (25)$$

При условии удаленности процесса (1) от равновесия можно не учитывать обратной реакции, т.е. пренебречь вторым слагаемым в уравнении (25):

$$v = \frac{i}{zF} = \frac{i_0}{zF} \left[\left(\frac{K_{p(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}} \left(1 - \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1+\alpha}{2} qn} \right]. \quad (26)$$

На начальных стадиях взаимодействия оксидного расплава с газом-восстановителем режим процесса близок к кинетическому. Тогда выражение (26) будет выглядеть следующим образом:

$$v = \frac{i_0}{zF} \left(K_{p(1)} \frac{a_{Me_n O_m}^q p_{CO}^{m-n}}{a_{Me O_{m-n}}^{nq} p_{CO_2}^{m-n}} \right)^{(1+\alpha)/2}. \quad (27)$$

При протекании восстановительного процесса до промежуточного оксида ($Fe_2O_3 \rightarrow FeO$) индексы в уравнении реакции (1) принимают следующие значения: $q = 1, n = 2, m = 3$. Тогда выражение (27) запишется следующим образом:

$$v = v_0 \left(K_{p(2)} \frac{a_{Fe_2O_3} p_{CO}}{a_{FeO}^2} \right)^{(1+\alpha)/2}. \quad (28)$$

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из уравнения (28). Выделяя из выражения (28) концентрационную зависимость скорости восстановления от содержания Fe_2O_3 , видим, что $v \sim C_{Me_2O_3}^{(1+\alpha)/2} \sim C_{Me_2O_3}^{0,75}$. Влияние парциального давления монооксида углерода на величину v , с учетом $i_0 \sim p_{CO}^{0,25}$, оказывается в первой степени ($v \sim p_{CO}$).

Взаимодействие Fe_2O_3 с монооксидом углерода. Для расчета скорости восстановления по предлагаемому уравнению необходимо иметь значение тока обмена (i_0). Оценка этой величины приведена в работе [3] и для температуры 1573 К составляет $7,2 \cdot 10^{-13}$ моль/($m^2 \cdot c$).

Ниже представлены экспериментальные данные, взятые из работы [4], в которой методом идеального смешения газового потока в реакционной ячейке исследовалась кинетика взаимодействия газа-восстановителя (СО) с оксидом железа (III) при его концентрации до 5,7 % в расплаве $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ и $p_{CO} = 0,5$ атм, $T = 1623$ К. Было установлено, что процесс превращения оксида Fe_2O_3 до FeO происходит в кинетическом режиме. Сопоставление теоретических и экспериментальных значений порядка реакций по концентрации СО и Fe_2O_3 и скоростей процессов восстановления показывает их удовлетворительное согласие: порядок реакции по концентрации Me_nO_m в опытах составил 0,90, по расчету – 0,75, по концентрации СО – соответственно 0,65 и 1,0; скорость реакции по опытным

данным $v \cdot 10^{12} = 5,0$ моль $Me_nO_m/(m^2 \cdot c)$, а по расчетным $v \cdot 10^{12} = 3,9$ моль $Me_nO_m/(m^2 \cdot c)$.

Выводы. Предложено уравнение, позволяющее рассчитывать скорость взаимодействия Me_nO_m с оксидом углерода (II) в кинетическом режиме. Расчеты по уравнению показывают удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бороженков В.Н., Есин О.А., Шурыгин П.М., Кухтин Б.А. // Электрохимия. 1965. Т. 1. Вып. 10. С. 1245 – 1252.
2. Есин О.А. // Успехи химии. 1957. Т. 26. Вып. 12. С. 1374 – 1387.
3. Попель С.И. Теория металлургических процессов. – М.: ВИНТИ, 1971. – 132 с.
4. Лямкин С.А., Лямкина Н.С. // Расплавы. 2000. № 4. С. 27 – 34.
5. Кухтин Б.А., Смирнов В.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 12. С. 6 – 9.

© 2014 г. С.А. Лямкин, Н.С. Семенова
Поступила 26 апреля 2012 г.

УДК 621.771.014

Ж.А. Ашкеев

Карагандинский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ НЕСИММЕТРИЧНОЙ ПРОКАТКЕ ПОЛОСЫ В ВАЛКАХ С ОБРАТНОЙ КОНУСНОСТЬЮ

Аннотация. Изложены результаты исследования напряженного состояния при несимметричной прокатке полосы в валках с обратной конусностью. Анализ результатов показывает, что при несимметричной прокатке полосы в валках с обратной конусностью обеспечиваются более благоприятные условия напряженного состояния, способствующие устранению внутренних дефектов заготовок за счет повышенного гидростатического давления, а также уменьшению осевых растягивающих напряжений, что снижает вероятность разрушения металла в продольном направлении.

Ключевые слова: асимметричная прокатка, валки с обратной конусностью, годограф скоростей, условие несжимаемости, напряжение.

Zh.A. Ashkeev

Karaganda State Technical University

THE RESEARCH OF A STRESSED STATE BY AN ASYMMETRICAL ROLLING OF A BAND IN ROLLS WITH A REVERSE TAPER

Abstract. In the paper the author sets out the results of a stressed state by an asymmetrical rolling of a band in rolls with a reverse taper. The analysis of the results shows that by an asymmetrical rolling of a band in rolls with a reverse taper more favourable conditions of the stressed state are provided. They promote the removal of all internal defects of a blank at the expense of a high hydrostatic pressure, as well as the decrease of an axial tension. That reduces the probability of metal destruction in a lengthwise direction.

Keywords: asymmetrical rolling, rolls with the return conicity, godograph of speeds, incompressibility condition, tension.

E-MAIL: jashkeev@mail.ru

Процесс прокатки заготовок в гладких цилиндрических валках приводит к различию механических свойств по всему объему прокатываемого тела (анизотропии), так как зерна в основном вытягиваются в продольном направлении, т.е. по направлению прокатки, а в поперечном направлении течение металла незначи-

тропии), так как зерна в основном вытягиваются в продольном направлении, т.е. по направлению прокатки, а в поперечном направлении течение металла незначи-