

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

А.А. Айвазян, Т.С. Агамян

*Национальный политехнический университет Армении, Капанский филиал*

Исследован процесс алюминотермического восстановления простых и сложных оксидов, входящих в состав хромитового концентрата. Дано термодинамическое обоснование возможности селективного восстановления оксида хрома при условии его совместного присутствия с оксидами железа, магния, кальция и кремния в процессе внепечного алюминотермического восстановления хромитового концентрата. Установлено, что алюминотермическое восстановление предварительно механохимически активированного хромитового концентрата в присутствии хлорирующих веществ позволяет хлорировать и отгонять хлорид железа и магния с получением высококачественного металлического хрома, избегая высокотемпературного обжига хромитов.

**Ключевые слова:** хромитовый концентрат, металлический хром, алюминотермическое восстановление, механохимия.

**Введение.** Алюминотермическое восстановление хромитов представляет собой процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который протекает благодаря теплоте, выделяемой при экзотермической реакции между исходными оксидами и восстановителями [1-2]. При инициации локального высокотемпературного импульса формируется волна горения, и реакция распространяется по всей системе от синтезированной металлической массы к шихте. Благодаря выделенной теплоте шихта кипит, и в этих условиях образуются металлическая и шлаковая фазы, которые при охлаждении легко отделяются друг от друга. Полученный металл чистый, так как нежелательные газовые примеси сжигаются и испаряются.

**Постановка задачи и обоснование методики.** С целью получения металлического хрома в работе исследовано прямое внепечное алюминотермическое восстановление механохимически активированного хромитового концентрата и проведен термодинамический анализ. Различия в термодинамических характеристиках реакций восстановления и хлорирования

определяют принципиальную возможность протекания процесса алюминотермического восстановления.

Реакции хлорирования механохимически активированного хромитового концентрата более эффективно протекают в присутствии различных хлоридов, так как происходит частичная сублимация хлоридов железа и магния, в результате чего получается концентрат с высоким содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , из которого алюминотермическим восстановлением можно получить металлический хром.

Можно предположить, что механохимическая активация должна привести к интенсификации реакций алюминотермического восстановления, так как в присутствии сильных окислителей  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и хлорирующих веществ при высоких температурах имеют место не только алюминотермическое восстановление хромитового концентрата, но и окончательные процессы хлорирования оксидов железа и магния. Полученные хлориды имеют низкие температуры сублимации, в результате чего летучие хлориды железа и магния уходят из реакционной среды, способствуя получению Mg и Fe, не содержащих высококачественного металлического хрома, и одновременно избегая процесса высокотемпературного обжига хромитов [3-4].

Прямое внепечное алюминотермическое восстановление хромитового концентрата является сложным и многофазным процессом, так как, кроме восстановителя, дополнительно включают в процесс сильные окислители  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , хлорирующие вещества KCl (или NaCl) и шлакообразователь CaO. Следовательно, одновременно может протекать несколько параллельных и последовательных реакций хлорирования и восстановления [5-7].

**Результаты исследования.** Для оценки возможности протекания той или иной реакции проведен термодинамический анализ определения значений изменения свободной энергии Гиббса:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ . При  $\Delta G < 0$  реакция термодинамически разрешена, и система стремится к достижению условия  $\Delta G=0$ , при котором наступает равновесное состояние обратимого процесса; при  $\Delta G > 0$  процесс термодинамически не протекает. Рассчитаны значения изменения энергии Гиббса для всех возможных реакций в процессе алюминотермического восстановления.

1. Хлорирование входящих в состав хромитового концентрата оксидов железа и магния KCl при отсутствии и наличии восстановителей (Al, C).

2. Восстановление хромитов в присутствии восстановителей (Al, C) и хлорирующих веществ (KCl).

3. Восстановление хромитов в присутствии восстановителей (Al, C), хлорирующих веществ (KCl) и окислителей ( $\text{KClO}_3$ - и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

4. Реакции силикатообразования между оксидами кальция, магния, калия с оксидами (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Расчеты проводились в диапазоне температур 298...3000 К для 1 моля восстановителя. В расчетах использованы стандартные табличные данные [3]. Результаты расчетов представлены в таблице и на рис. 1 - 4.

Таблица

Значения изменения свободной энергии Гиббса для реакции хлорирования и восстановления

N	Уравнение реакций	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль
1	2	3
1	$\frac{1}{2} FeO + NaCl = \frac{1}{2} FeCl_2 + \frac{1}{2} Na_2O$	38,05+0,00075Т
2	$\frac{1}{2} FeO + KCl = \frac{1}{2} FeCl_2 + \frac{1}{2} K_2O$	52,55+0,0001Т
3	$\frac{1}{6} Fe_2O_3 + NaCl = \frac{1}{3} FeCl_3 + \frac{1}{2} Na_2O$	48,08-0,0004Т
4	$\frac{1}{6} Cr_2O_3 + NaCl = \frac{1}{3} CrCl_3 + \frac{1}{2} Na_2O$	49,35+0,002Т
5	$\frac{1}{8} Fe_3O_4 + KCl = \frac{1}{8} FeCl_2 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{4} FeCl_3$	60,96+0,0008Т
6	$MgO + 2KCl = MgCl_2 + K_2O$	56,25+0,008Т
7	$\frac{1}{2} MgO \cdot Cr_2O_3 + KCl = \frac{1}{2} MgCl_2 + \frac{1}{2} Cr_2O_3 + \frac{1}{2} K_2O$	57,55-0,006Т
8	$\frac{1}{2} FeO \cdot Cr_2O_3 + KCl = \frac{1}{2} Cr_2O_3 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{2} FeCl_2$	60,44+0,001Т
9	$\frac{1}{4} Fe_2O_3 + NaCl + \frac{1}{4} C = \frac{1}{2} FeCl_2 + \frac{1}{2} Na_2O + \frac{1}{4} CO$	50,19-0,013Т
10	$\frac{1}{6} Fe_3O_4 + KCl + \frac{1}{6} C = \frac{1}{2} FeCl_2 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{6} CO$	52,13-0,008Т
11	$\frac{1}{4} Cr_2O_3 + NaCl + \frac{1}{4} C = \frac{1}{2} CrCl_2 + \frac{1}{2} Na_2O + \frac{1}{4} CO$	59,74-0,012Т
12	$\frac{1}{2} MgO + KCl + \frac{1}{2} C = \frac{1}{2} MgCl_2 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{2} CO$	43,04-0,022Т
13	$\frac{1}{2} MgO \cdot Cr_2O_3 + Al + KCl = \frac{1}{2} MgCl_2 + \frac{1}{2} Al_2O_3 + Cr + \frac{1}{2} K_2O$	-6,95+0,003Т
14	$\frac{1}{2} FeO \cdot Cr_2O_3 + KCl + Al = \frac{1}{2} Al_2O_3 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{2} FeCl_2 + Cr$	5,6+0,002Т
15	$\frac{1}{2} FeO \cdot Cr_2O_3 + KClO_3 + 3Al = \frac{3}{2} Al_2O_3 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{2} FeCl_2 + Cr$	-416,48+0,019Т
16	$\frac{1}{2} MgO \cdot Cr_2O_3 + KClO_3 + 3Al = \frac{3}{2} Al_2O_3 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{2} MgCl_2 + Cr$	-417,13-0,015Т
17	$\frac{1}{3} FeO \cdot Cr_2O_3 + KClO_3 + \frac{13}{3} Al = \frac{13}{6} Al_2O_3 + \frac{1}{2} K_2O + \frac{1}{3} FeCl_3 + 2Cr$	-731,18+0,0123Т
18	$\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 + KCl + \frac{2}{3} Fe = \frac{1}{6} Al_2O_3 + \frac{2}{3} K_2O + \frac{1}{3} FeCl_3 + \frac{1}{3} Cr$	29,56+0,006Т
19	$\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 + KCl + \frac{2}{3} Al = \frac{1}{6} Al_2O_3 + \frac{2}{3} K_2O + \frac{1}{3} AlCl_3 + \frac{1}{3} Cr$	6,06+0,0009Т

Продолжение таблицы

1	2	3
20	$\frac{1}{2} FeO \cdot Cr_2O_3 + \frac{1}{2} KClO_3 + 3Al + \frac{1}{2} K_2Cr_2O_7 + KCl = \frac{3}{2} Al_2O_3 + \frac{5}{2} K_2O + \frac{1}{2} FeCl_3 + 2Cr$	-293,29-0,097Т
21	$MgO \cdot Cr_2O_3 + KClO_3 + 8Al + K_2Cr_2O_7 + KCl = 4Al_2O_3 + 2K_2O + MgCl_2 + 4Cr$	-823,83-0,022Т
22	$KClO_3 + 2Al = Al_2O_3 + KCl$	-410,93+0,015 Т
23	$\frac{1}{2} KClO_3 + KCl + 2Al = \frac{1}{4} Al_2O_3 + \frac{3}{4} K_2O + \frac{1}{2} AlCl_3$	-64,47+0,013Т
24	$K_2Cr_2O_7 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + 2KAlO_2$	-131,4+0,109Т
25	$SiO_2 + \frac{4}{3} Al = Si + \frac{2}{3} Al_2O_3$	58,30-6,82Т
26	$\frac{1}{2} FeO \cdot Cr_2O_3 + \frac{4}{3} Al = Cr + \frac{2}{3} Al_2O_3 + \frac{1}{2} Fe$	-92,11+9,23Т
27	$\frac{1}{2} CaO + \frac{1}{2} Al_2O_3 = \frac{1}{2} CaAl_2O_4$	-5,00+0,00135Т
28	$\frac{1}{2} MgO + \frac{1}{2} Al_2O_3 = \frac{1}{2} MgAl_2O_4$	-3,900-0,003Т
29	$\frac{2}{5} SiO_2 + \frac{6}{5} CaO = \frac{2}{5} Ca_3SiO_5$	-11,720-0,001Т
30	$\frac{2}{5} SiO_2 + \frac{6}{5} MgO = \frac{2}{5} Mg_3SiO_5$	-244,4-0,0004Т
31	$K_2O + SiO_2 = K_2SiO_3$	-237,4-0,001 Т
32	$CaO + Al_2O_3 + SiO_2 = CaAl_2SiO_6$	-21,90-0,0035 Т

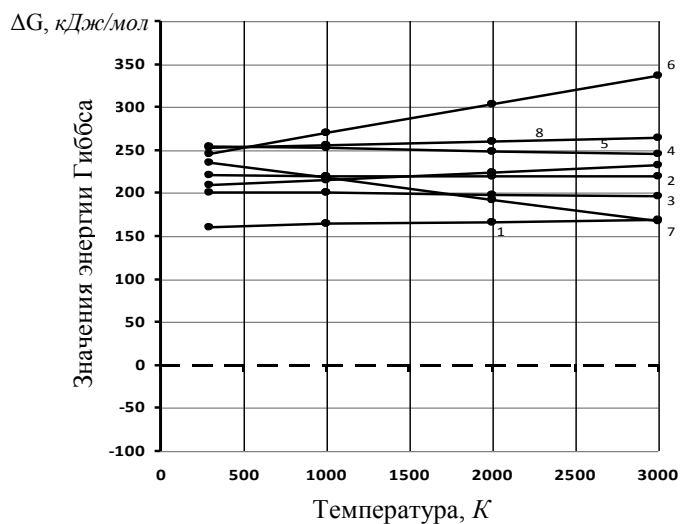


Рис. 1. Значения изменения энергии Гиббса для реакции хлорирования оксидов, входящих в состав хромита, с KCl \*

Графическое сравнение данных показывает, что реакции хлорирования для всех оксидов в присутствии только KCl термодинамически невозможны (рис.1) (в реакциях 1 - 8 значения  $\Delta G_T^0$  положительны). Как и следовало ожидать, в присутствии восстановителей (углерод и алюминий) вероятность хлорирования для всех оксидов возрастает (реакции 9 - 12).

Результаты сравнения показывают, что хлорируемость (хлорирующие вещества KCl или NaCl) сложных оксидов  $FeO \cdot Cr_2O_3$ ,  $Fe_3O_4 \cdot MgO \cdot Cr_2O_3$  более предпочтительна, чем простых. На практике это можно объяснить тем, что в процессе хлорирования происходит термический распад хромитов, вследствие чего активность оксидов возрастает (реакции 13, 14) (рис. 2).

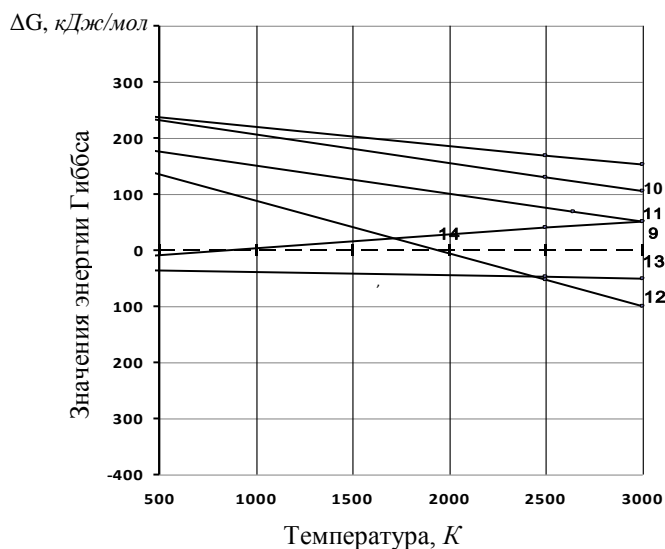


Рис. 2. Значения изменения энергии Гиббса для реакции хлорирования оксидов, входящих в состав хромита, с KCl в присутствии восстановителей \*

Вероятность алюминотермического восстановления оксидов заметно увеличивается при совместном присутствии хлорирующих веществ и окислителей ( $KClO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ). Наиболее отрицательные значения имеют реакции с участием оксидов железа и магния. Этим подтверждается возможность их селективного извлечения из хромитовых концентратов (рис. 3). В то же время расчеты показывают, что реакция восстановления более вероятна для оксида хрома, в то время как для оксидов железа и магния велика вероятность реакций хлорирования (реакции 15 - 21).

\* Номера реакции на графиках соответствуют номерам реакции в таблице

В процессе алуминотермического восстановления хромитов протекают шлакообразовательные реакции между оксидами кальция, магния, калия с оксидами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при которых получают алюмосиликаты и силикаты (реакции 27 - 32) (рис. 4). Вероятность этих реакций термодинамически велика. Для этих реакций значение  $\Delta G_T^0$  отрицательно даже при низких температурах.

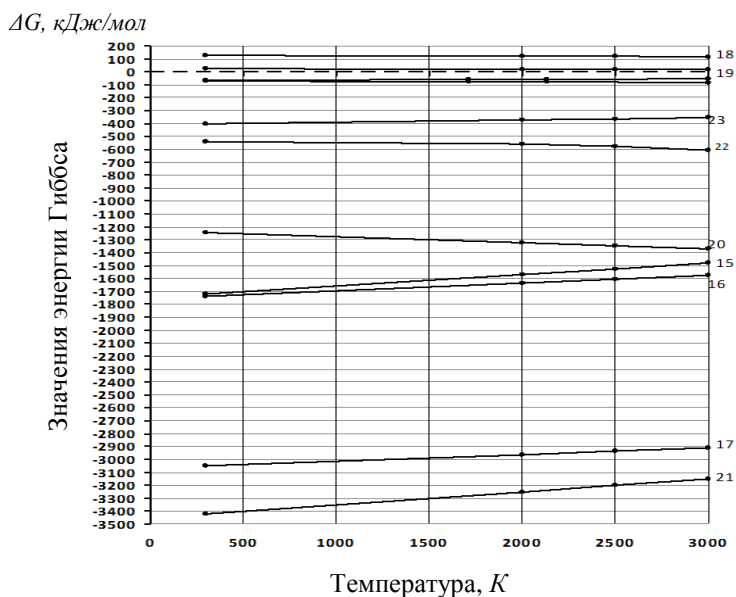


Рис. 3. Значения изменения энергии Гиббса для реакции хлорирования оксидов, входящих в состав хромита, с  $\text{KCl}$  в присутствии восстановителей и окислителей

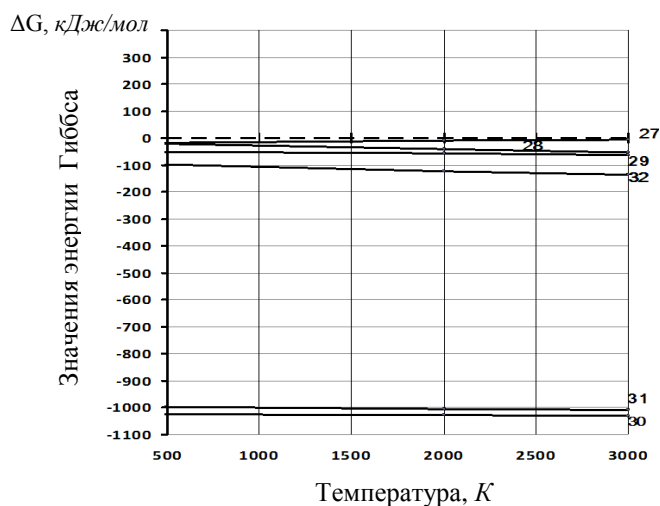


Рис. 4. Значения изменения энергии Гиббса для реакции шлакообразования

**Заключение.** Анализ полученных данных показывает, что в процессе алюминотермического восстановления хромитового концентрата оксиды железа и магния участвуют в процессе хлорирования и шлакообразования, подвергаясь селективному хлорированию, а оксид хрома участвует в реакциях восстановления.

Таким образом, в процессе прямого внепечного алюминотермического восстановления хромитового концентрата предварительные начальные термодинамические расчеты показывают возможность одновременного протекания реакции восстановления оксида хрома и реакций хлорирования оксидов железа и магния.

### Литература

1. Патент Российской Федерации 2103401. Способ алюминотермического получения металлического хрома/ **Г.П. Югов, И.Н. Чернега.** -1998.
2. Алюминотермия / Под ред. **Н.П. Лякишева.**- М.: Металлургия, 1978.- 424 с.
3. **Вильянский Я.Е., Мартиросян В.А.** Влияние основных технологических факторов на закономерности процесса селективного хлорирования хромитовых руд хлористым водородом // Сборник научных трудов. Сер. Химия и хим. технология.- Ереван, 1971.- Т. 34, вып. 3.- С. 36-45.
4. **Свидерский А.К.** Реакции алюминотермического восстановления оксида хрома в условиях автоклавного синтеза // Известия Томского политехнического института.- 2009.-Т. 319, N5.- С. 28-31.
5. **Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф.** Восстановление окислов металлов алюминием.- М.: Металлургия, 1967.- 173 с.
6. **Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лашо Ц.И.** Металлургия хрома.- М.: Металлургия, 1965.- 362 с.
7. **Салли А., Брендз Э.** Хром / Пер. с англ. В.А. Алексеева; Под ред. В.А. Боголюбова.- М.: Металлургия, 1971.- 359 с.

*Поступила в редакцию 28.10.2014.  
Принята к опубликованию 02.04.2015.*

### **ՔՐՈՄԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱԼՅՈՒՄԻԱՆԹԵՐՄԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԻՄՆԱՎՈՐՈՒՄԸ**

**Ա.Ա. Այվազյան, Տ.Ս. Աղամյան**

Ուսումնասիրվել է քրոմիտային խտանյութի կազմի մեջ մտնող պարզ և բարդ օքսիդների այլումինաթերմային վերականգնման գործընթացը: Տրված է քրոմի օքսիդի ընտրողական վերականգնման հնարավորության թերմոդինամիկական հիմնավորումը նրա՝ երկաթի, մագնեզիումի, կալցիումի և սիլիցիումի օքսիդների առկայությամբ քրոմիտային

խտանյութի ուղղակի անվառարան այլումինաթերմային վերականգնման գործընթացում: Նախապես մեխանաքիմիապես ակտիվացրած քրոմիտային խտանյութի այլումինաթերմային վերականգնումը՝ քլորացնող նյութերի առկայությամբ, թույլ է տալիս համատեղ քլորացնել և առանձնացնել երկաթի և մագնեզիումի քլորիդները, ստանալ բարձրորակ մետաղական քրոմ՝ շրջանցելով քրոմիտների բարձրջերմաստիճանային թրծման գործընթացը:

**Առանցքային բաներ.** քրոմիտային խտանյութ, մետաղական քրոմ, այլումինաթերմային վերականգնում, մեխանաքիմիա:

## **THERMODYNAMIC SUBSTANTIATION OF THE ALUMINIUM-THERMAL REDUCTION OF THE CHROMIUM CONCENTRATE**

**A.A. Ayvazyan, T.S. Aghamyan**

The aluminium–thermal restoration process of simple and complex oxides in the chromium concentrate is investigated. The thermodynamic substantiation of the selective reduction possibility of the chromium oxide with its combined presence with oxides of iron, magnesium, calcium and silicon is given in the process of the out-stove, aluminium-thermal reduction of chromium concentrate. It is determined that the aluminium-thermal reduction of the preliminary mechanochemically activated chromium concentrate in the presence of chlorinating substances allows to chlorinate and separate iron and magnesium chlorides, and to obtain high - quality metallic chromium avoiding the high –temperature burning of chromites.

**Keywords:** chromium concentrate, metallic chromium, aluminium-thermal reduction, mechanical chemistry.