

## МЕХАНІЗМ ВПЛИВУ ДОМІШОК НА КАРБОТЕРМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМІТУ МАГНІЮ

Лісняк С.С., Бойко Г.Д.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Відновлення хроміту магнію є одним з основних процесів в хімії та металургії карбідів тугоплавких металів, і має важливе не тільки наукове, але й промислово-технологічне значення.

В даній роботі запропоновано інтенсифікацію карботермічного відновлення хроміту магнію шляхом введення домішок. Як нами було досліджено раніше хроміт магнію при 1250°C відновлюється графітом тільки на 83% за чотири години. Для того щоб прискорити цей процес і зменшити енерговитрати нами було досліджено вплив ряду домішок на відновлення.

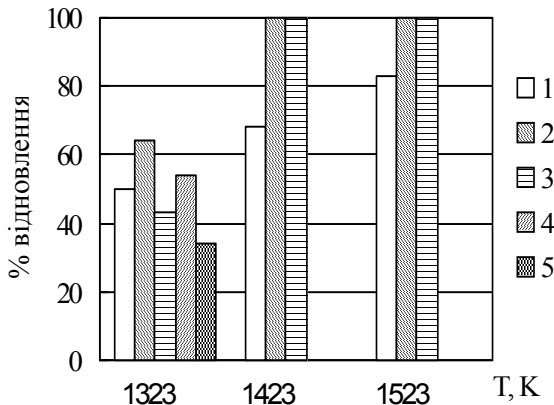
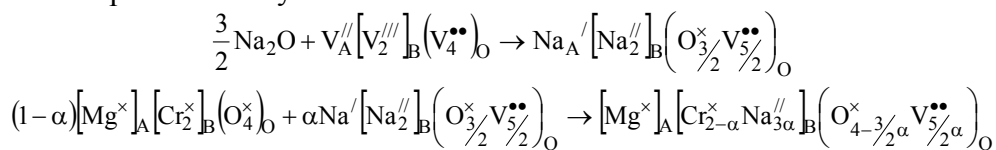


Рис.1. Вплив домішок та температури на відсоток відновлення хроміту магнію (1 –  $MgCr_2O_4$ , 2 –  $MgCr_2O_4+Na_2O$ , 3 –  $MgCr_2O_4+K_2O$ , 4 –  $MgCr_2O_4+Li_2O$ , 5 –  $MgCr_2O_4+TiO_2$ ).

В якості домішок використовували карбонати літію, натрію та калію, а також оксид титану. Домішки вводили шляхом твердофазного синтезу при 1100°C, після прожарювання вміст домішок становив приблизно 1%. Відновлення проводили в трубчатій печі в атмосфері очищеного азоту. Процент відновлення визначали за відношенням об'єму кисню, що виділився до загального кисню біля хрому. Кисень зв'язаний з магнієм не брали до уваги, тому що оксид магнію за даних умов не відновлюється. Досліди проводили при температурах 1050°C, 1150°C, 1250°C. Результати дослідження показані на рис.1.

Як видно з діаграми при 1050°C найкращою домішкою є оксид натрію, який відновлює зразок на 64%, а оксиди титану і калію за даних умов навіть сповільнюють процес до 34 і 43% відповідно. З підвищенням температури на 100°C зразки з домішками оксидів натрію і калію відновлюються повністю за дві години, а подальше підвищення температури ще на 100°C прискорює цей процес ще на одну годину. Тобто зразки відновлюються через годину при 1250°C. Використання кристалоквазіхімічного методу дозволяє розглянути дефектні стани хроміту магнію при легуванні його оксидами літію, натрію, калію і титану та механізм карботермічного відновлення. Кристалоквазіхімічна формула хроміту магнію буде мати вигляд  $[Mg^x]_A [Cr_2^x]_B (O_4^x)_O$ . Так як найкращим прискорювачем процесу є оксид натрію, то розглянемо механізм відновлення на прикладі з ним. Для суміщення складових домішки з антишпінелідом оксид натрію трансформується в шпінельну структуру з кисневими вакансіями. Стехіометрія по металу:



Прискорююча дія оксиду натрію пояснюється зростанням концентрації електронів і дірок в кристалі. Це сприяє електропровідності, а отже і швидкості відновлення. Отже, одержані експериментальні дані показують, що при карботермічному відновленні хроміту магнію вплив домішок пов'язаний із зміною реакційної здатності хроміту, а не твердого відновника. На основі нової квазіструктурної моделі дано обґрунтування механізму цього процесу.