

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1988

ТОМ LVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 669.094.22

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ
МЕТАЛЛОВ С УГЛЕРОДОМ*Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н., Баранов С. В.*

Обобщены некоторые закономерности процессов карботермического восстановления металлов из тугоплавких оксидов с учетом строения внешних и предвнешних электронных оболочек. Анализируется сходство и различие в кинетике и механизме реакций на поверхностях оксидов металлов и углеродистого восстановителя.

Библиография — 147 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1419
II. Термодинамика процессов карботермического восстановления	1420
III. Химическая адсорбцияmonoоксида углерода на оксидах металлов	1421
IV. Реакции восстановления металлов из тугоплавких оксидов	1423
V. Реакции окисления твердого углерода	1433

I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействия тугоплавких оксидов металлов с углеродом лежат в основе многих металлургических процессов и технологий получения материалов для высокотемпературной техники. Сложность механизма этих процессов обусловлена многообразием физико-химических свойств восстанавливаемых элементов и их соединений. Поэтому процессы карботермического восстановления металлов являются предметом постоянных исследований и попыток создания единой теории [1—10], с позиций которой можно было бы предсказывать и объяснять роль отдельных компонентов реакций восстановления.

Сложившиеся к настоящему времени различные представления о механизме карботермического восстановления металлов соответствуют возникновению новых перспективных направлений в химии и использованию их достижений. Так, применение термодинамического анализа к исследованию металлургических процессов послужило основой для развития представлений о ведущей роли реакций диссоциации оксидов [11], развитие катализа — к адсорбционно-автокаталитической теории [1], исследования в области испарения и диссоциации веществ — к оксид-сублимационному механизму восстановления [4], масс-спектрометрическое обнаружение короткоживущих кислород-углеродных соединений — к активной роли C_2O_5 как восстановителя [9, 12], использование атомно-абсорбционного анализа — к газокарбидному механизму восстановления [13, 14].

Все эти представления отражают в различной степени явления, наблюдаемые при исследовании процессов восстановления. В результате, к настоящему времени у ряда исследователей сложилось мнение [4, 5, 9, 12, 15] о невозможности описания механизма карботермического восстановления металлов с позиции какой-либо одной универсальной теории. Такое мнение справедливо. Однако это не исключает возможности установления общих закономерностей восстановления из определенных

групп оксидов, обладающих близкими физико-химическими свойствами [4, с. 269].

В предложенном обзоре обобщены накопленные за последнее десятилетие данные по высокотемпературной хемосорбции газов, термодинамике, кинетике и механизму взаимодействий твердых оксидов тугоплавких металлов с углеродом. Эти процессы протекают одновременно на поверхностях обоих реагентов, поэтому при систематизации результатов процесс восстановления расчленен на два класса реакций, протекающих на поверхностях оксидов металлов и углеродистых восстановителей.

Закономерности изменения свойств химических соединений (в том числе оксидов металлов) при переходе от одного соединения к другому связаны со свойствами индивидуальных атомов. Поэтому для выяснения закономерностей кинетики и механизма процессов карботермического восстановления целесообразно накопленный материал рассмотреть с учетом исследований в области систематики элементов [16—19]. Новый вариант периодической системы элементов [19] учитывает не только предельное число валентных электронов, но и силовые характеристики последних, определяющиеся строением внешних и предвнешних электронных оболочек. Наряду с групп- и тип-аналогами элементов в [19] выделены дополнительно два новых типа аналогии: шелл-аналоги, т. е. те, которые относятся не только к одной подгруппе, но и имеют однотипные некайносимметричные электронные оболочки (например, Ca—Sr—Ba, Zr—Hf, Y—Lu и др.), шринк-аналоги — пары элементов, один из которых (с большим значением атомного номера) имеет орбитальный радиус, близкий или меньший, чем у предшествующего ему по группе тип-аналога вследствие *p*-, *d*- или *f*-сжатая (например, Ba—Ra, Si—Ge и др.). Именно принадлежностью к шелл- и шринк-аналогам объясняется в [19] наибольшее сходство в свойствах некоторых элементов.

II. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

До недавнего времени при теоретическом изучении процессов восстановления широко использовали метод оценки вероятности протекания тех или иных изолированных реакций, основанный на сопоставлении величин их свободных энергий Гиббса при соответствующих температурах. Однако реальные процессы восстановления представляют комплекс взаимосвязанных реакций, которые необходимо учитывать в совокупности. Для этого применяют методы построения диаграмм фазовых и химических равновесий [20, 21] и термодинамических балансов [22], включающие решение системы уравнений констант равновесия соответствующих реакций при условии конгруэнтного перехода химического соединения из конденсированного состояния в газообразное [8, 23—25]. На основе такого подхода процесс карботермического восстановления представляют комплексом реакций диссоциации оксидов металлов и молекулярного кислорода на составные газообразные элементы, окисление CO кислородом до CO₂ и регенерации CO твердым углеродом [26]. Решение системы уравнений констант равновесия этих реакций при фиксированном давлении CO позволяет оценить состав газовой фазы в условиях, когда оксид металла находится в равновесии с газовой фазой O—O₂—CO—CO₂, равновесной, в свою очередь, по отношению к твердому углероду. Подобным методом рассчитаны равновесные составы газовой фазы при взаимодействии SiO₂ [27], Al₂O₃ [28], оксидов металлов IIa-подгруппы [29, 30] и MnO [31] с углеродом.

В последние годы при исследовании процессов восстановления в многокомпонентных системах используют программы термодинамических расчетов на ЭВМ [32—36].

На основе этих методик проведены теоретические исследования равновесных составов конденсированных и газообразных фаз при взаимодействии в системах Si—O—C [37—40], Al—Si—O—C [41], Al—O—C

[10, 42], Ti—O—C [43, 44], Nb—O—C [45—48], Zr—O—C [43], Ce—O—C [49], Nd—O—C [10].

Понижение давления в этих системах способствует развитию процесса восстановления при более низких температурах, усиливает тенденцию к разложению конденсированных продуктов восстановления, к переходу вещества в газовую фазу.

Накопленные результаты термодинамических исследований показали, что в равновесных условиях основным газообразным продуктом восстановления является CO. Давление остальных оксидов углерода C_2O , CO_2 , C_3O_2 , а также компонентов C, C_2 , C_3 , O, O_2 , O_3 более чем на 5 порядков меньше, чем CO. При давлениях, близких к 0,1 МПа, восстановление из оксидов s- и sp-элементов (BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , SiO_2 , Al_2O_3) и MnO сопровождается образованием в газовой фазе паров восстановленных металлов и их низших оксидов. С другой стороны восстановление из оксидов d- и f-элементов (TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3) характеризуется очень низкой концентрацией металлокомплексов, содержащих продукты восстановления в газовой фазе. Повышение их концентрации в этих системах наблюдается лишь при высоких температурах вследствие термического разложения промежуточных соединений, в частности, карбидов металлов.

Низкая равновесная концентрация CO_2 в системах с трудновосстановимыми оксидами металлов не дает оснований к заключению о ее незначительной роли в восстановительных процессах. Как бы ни было мало равновесное давление CO_2 , вероятность взаимодействия оксидов металлов с CO в присутствии твердого углерода возрастает при температурах, когда реакция газификации углерода обеспечивает равновесное давление CO_2 более низкое, чем в изолированной реакции восстановленияmonoоксидом углерода.

Таким образом, по составу компонентов равновесной газовой фазы процессы взаимодействия тугоплавких оксидов металлов с углеродом при давлениях, близких к 0,1 МПа, можно разделить на две группы, отличающиеся содержанием паров металлов и их низших оксидов. Различие между ними коррелируется со строением внешних и предвнешних электронных оболочек восстанавливаемых элементов. К первой группе относятся процессы восстановления d- и f-элементов с преимущественным образованием CO, ко второй — из оксидов s- и sp-элементов и марганца (из MnO) с дополнительным образованием паров металлов и их низших оксидов.

III. ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ

Химическая адсорбция CO на поверхности оксидов металлов является не только одной из промежуточных стадий карбонатического восстановления, но и имеет самостоятельное значение в процессах катализического окисления CO и очистки выхлопных газов. Поэтому результаты [50—53], накопленные в области гетерогенного катализа и кислородного обмена в оксидах металлов, позволяют выяснить механизм химической адсорбции CO и его роль в процессах высокотемпературного восстановления.

Адсорбционные свойства металлов и их оксидов в значительной мере определяются их электрическими свойствами, участием электронов проводимости в образовании комплексов между адсорбентом и адсорбатом. Чем выше их электропроводность, тем большей адсорбционно-катализической способностью они обладают. В оксидах непереходных металлов катионы с внешними s^2 , s^2p^6 -электронными оболочками обладают устойчивостью, поскольку их электронные уровни не расщепляются под действием атомов или молекул, находящихся в первой координационной сфере. Поэтому проводимость оксидов s- и sp-элементов очень мала. Подобная устойчивость электронных оболочек катионов наблюдается также у оксидов переходных металлов с ионами, обладающими конфигурацией d^0 (Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+}), d^5 (Mn^{2+} , Fe^{3+}) и d^{10} (Cu^{+} , Zn^{2+}), что

сближает их по катализитическим свойствам с оксидами непереходных металлов [54]. Наибольшей катализитической активностью обладают оксиды *d*-переходных металлов, на поверхности которых присутствуют координационно-ненасыщенные катионы с недостроенными *d*-орбиталями (с количеством электронов не равным 5 и 10). Такие оксиды характеризуются большей энергией кристаллической решетки, чем оксиды с аналогичными ионами, имеющими s^2 -, s^2p^6 -, d^5 - и d^{10} -внешние электроны. Значительной катализитической активностью обладают также оксиды редкоземельных элементов с недостроенными *f*-орбиталами (с количеством электронов не равным 7 и 14), например, Nd_2O_3 [55], ThO_2 [56]. На оксиде цинка CO обратимо адсорбируется при температурах ниже 373 К [53]. При более высоких температурах адсорбция протекает необратимо с образованием молекул CO_2 . Необратимая адсорбция CO зарегистрирована на поверхности Cr_2O_3 , ZnO , CoO , Mn_2O_3 [53]. При этом необратимо адсорбированный CO связывается с поверхностью оксида металла в виде «карбонатного иона» CO_3^{2-} , возникающего при взаимодействии CO с кислородными ионами решетки оксида. На оксидах меди, кобальта, никеля адсорбированный CO способен реагировать не только с кислородом решетки оксида, но и с кислородом, адсорбированным на их поверхности.

В зависимости от температуры катализитическое окисление CO на поверхности оксидов переходных металлов протекает по двум механизмам. При низких температурах — по ассоциативному механизму с образованием промежуточных карбонатных структур CO_3^{2-} [57—59], которые разрушаются под действием газообразного кислорода с образованием молекул CO_2 . С повышением температуры ассоциативный механизм окисления CO переходит в стадийный [57—61], который вызван резким уменьшением покрытия оксида металла поверхностными карбонатными ионами и их быстрым термическим разрушением с образованием CO_2 за счет кислорода решетки оксида. Последующая адсорбция кислорода из газовой фазы ведет к исчезновению восстановленных ионов металла и образованию на поверхности оксида металла ионных радикалов O_2^- . В результате стадийный механизм представляет собой попеременное окисление — восстановление поверхности оксида-катализатора. Температурная область смены механизма каталитического окисления CO на оксидах 4 периода (V_2O_5 — ZnO) находится в интервале 518—863 К [60], на TiO_2 при 1173 К [57], близкой к температурам начала поверхностной диффузии катионов и анионов оксидов металлов [62]. По существу изменение механизма каталитического окисления CO при высоких температурах вызвана участием реакций восстановления металла газообразным восстановителем.

Оксиды *s*- и *sp*-элементов, являющиеся диэлектриками в нормальных условиях, при высоких температурах и низких давлениях кислорода проявляют свойства полупроводников [63]. В результате этого на их поверхности появляются электроны проводимости, способные участвовать в реакциях с газом-адсорбентом. Так, оксиды металлов IIa-подгруппы (BeO — BaO) и алюминия (Al_2O_3) проявляют электронную проводимость при температурах [63], близких к температурам начала заметного взаимодействия с углеродом. Подобная связь между полупроводниковой природой оксидов металлов и температурой начала взаимодействия с углеродом установлена на примере оксидов V_2O_5 , WO_3 и TiO_2 [4].

Изотопный обмен, обнаруженный в исследованиях самодиффузии кислорода в оксидах металлов [53], также указывает на существование высокотемпературной химической адсорбции газов на поверхности оксидов металлов. Характер адсорбции кислорода зависит от температуры. При комнатной температуре кислород адсорбируется в молекулярной форме, а при повышенных температурах в различных диссоциативно-адсорбированных формах [53].

Высокотемпературный изотопный обмен кислорода исследован в оксидах SiO_2 [64] и Y_2O_3 [65] при температурах 1123—1523 и 1273—

1773 К соответственно. Согласно [66], он наблюдается от 673 К до точки плавления и в расплавах кислородсодержащих соединений. В основе механизма подобных реакций лежит изотопный обмен внутри хемосорбционного комплекса типа $M_x[O_nA-O_2]_y$, где M — металл, A — элемент, образующий анион, в котором O_2 соединяется с A хемосорбционной связью, а ^{18}O в процессе обмена перераспределяется между AO и O_2 .

Таким образом, результаты, накопленные в области каталитического окисления CO , указывают на важную роль химической адсорбции CO в процессах высокотемпературного восстановления из тугоплавких оксидов. В отличие от оксидов d - и f -переходных металлов, процессы хемосорбции CO на оксидах непереходных металлов протекают при очень высоких температурах, соответствующих появлению в них полупроводниковых свойств. На примере бесконтактного реагирования ZrO_2 с графитом при 2223–2323 К [10] установлено, что с повышением температуры интенсивность процессов, связанных с химической адсорбцией CO , возрастает вследствие увеличения числа активных центров хемосорбции, образующихся за счет повышения концентрации и подвижности дефектов в кристаллической решетке оксидов.

IV. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Взаимодействия оксидов металлов с углеродом представляют определенный класс химических реакций, общий характер и различие которых между собой определяются сходством и различием в свойствах восстанавливаемых элементов, закономерностями их изменения в зависимости от фундаментальных свойств атомов. Поэтому наиболее общие закономерности кинетики и механизма высокотемпературного восстановления в целом и для отдельных групп тугоплавких оксидов металлов могут проявиться при анализе экспериментального материала с учетом размещения восстанавливаемых элементов в рамках периодической системы [18, 19].

1. Реакции восстановления элементов IIa-подгруппы

Оксиды металлов IIa-подгруппы взаимодействуют с углеродом с образованием газовой фазы, содержащей пары оксидов и восстанавливаемых металлов [29, 30, 67–72]. При $p_{CO}=0,1$ МПа основным металлоудержающим компонентом газовой фазы является восстановленный металл, парциальное давление которого на несколько порядков превышает давление пара соответствующего оксида металла [30]. В газообразных продуктах восстановления бария относительная концентрация оксида несколько выше, чем у остальных оксидов металлов IIa-подгруппы. С ростом температуры от 1773 до 2073 К доля BaO в смеси металлоудержающих компонентов газовой фазы уменьшается от 26,09 до 5,73 об. %.

Восстановление на поверхности оксидов металлов без контакта с углеродистым восстановителем сопровождается образованием только газообразных продуктов [29, 30]. Наибольшая средняя скорость восстановления, отнесенная к единице геометрической поверхности оксида металла, наблюдается при $p_{CO}=0,1$ МПа. Уменьшение скорости восстановления при замене CO инертным газом указывает на ведущую роль CO как восстановителя. Взаимодействие MgO , CaO , SrO и BaO с углеродом при $p_{CO}=0,1$ МПа с заметной скоростью начинается при ~ 1773 К, а BeO — при 2173 К. Однако карбиды CaC_2 , SrC_2 и BaC_2 на углероде образуются лишь при температурах, близких к 2073, 1973 и 1923 К соответственно, когда парциальное давление паров восстановленных металлов, переносимых от поверхности оксидов к твердому углероду, превышает упругость диссоциации соответствующего карбида. Появление BeC_2 на твердом углероде возможно лишь выше 2560 К [29, 30].

Таким образом, образующийся при восстановлении металл в присутствии твердого углерода в зависимости от условий может или уда-

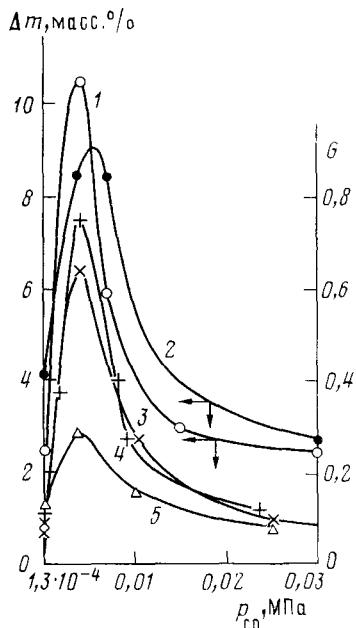


Рис. 1

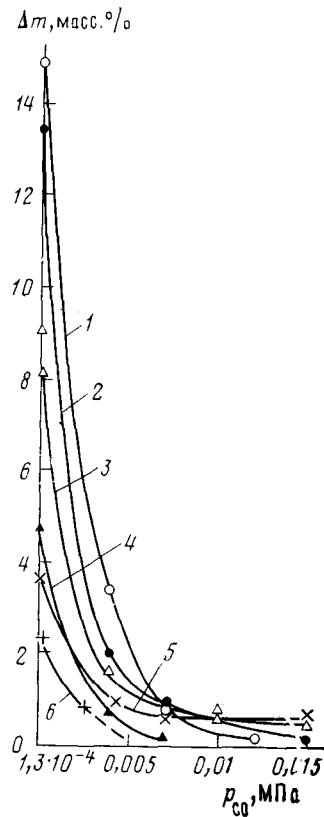


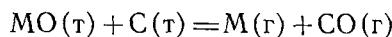
Рис. 2

Рис. 1. Уменьшение массы оксидов металлов (Δm , масс.%) на расстоянии 0,5 мм от графита и степени превращения оксидов (G) в насыпных смесях с графитом в зависимости от давления CO: 1 — Cr_2O_3 (1673 K), 2 — CaO (2073 K), 3 — SiO_2 (1773 K), 4 — BeO (2223 K), 5 — MgO (1873 K) [10]

Рис. 2. Уменьшение массы оксидов металлов на расстоянии 0,5 мм от графита в зависимости от давления CO: 1 — Al_2O_3 (2073 K), 2 — La_2O_3 (1973 K), 3 — Sc_2O_3 (2323 K), 4 — Nd_2O_3 (1973 K), 5 — Lu_2O_3 (2373 K), 6 — Y_2O_3 (2223 K) [10]

ляться с отходящими газами, или реагировать с углеродом, образуя карбид.

При понижении давления CO от 0,1 до $3,4 \cdot 10^{-6}$ МПа степень превращения оксидов BeO , MgO и CaO возрастает (рис. 1), проходя через максимум, близкий $p_{\text{CO}} \sim 4 \cdot 10^{-3}$ МПа [10, 29]. Уменьшение давления CO в системе способствует увеличению скорости диффузии и массопереноса между реагентами, которые в интервале $p_{\text{CO}} = 4 \cdot 10^{-3} - 0,1$ МПа компенсируют снижение концентрации CO. При p_{CO} менее $4 \cdot 10^{-3}$ МПа вклад реакций восстановления монооксидом углерода снижается и возрастает роль реакций диссоциации оксидов, образующих парогазовую фазу, состоящую из атомарного металла, его монооксида, молекулярного и атомарного кислорода [73]. Скорость восстановления на поверхности оксидов металлов (v) находится в корреляционной зависимости от парциального давления восстановленного металла [30, 74] и от величины свободной энергии Гиббса (ΔG_T^0) суммарной реакции восстановления [72]



которая выражается уравнением

$$\lg v = a - b \cdot \Delta G_T^0 \quad (1)$$

где a , b — коэффициенты.

В отличие от BeO и MgO, скорость взаимодействия которых с углеродом подчиняется индивидуальным зависимостям, скорость восстановления из CaO, SrO и BaO подчиняется общей численной зависимости типа (1), обусловленной их большим сходством в физико-химических свойствах как элементов шелл-аналогов IIa-подгруппы [19].

В условиях контакта CaO с CaC₂ образуется эвтектика, плавление которой при температуре выше 2100 К приводит к интенсивному растворению CaO в расплаве CaO—CaC₂, снижению роли реакций восстановления через газовую фазу и преимущественному развитию реакций восстановления между расплавом CaO—CaC₂ и твердым углеродом [68]. Подобное изменение механизма наблюдается при восстановлении бария при температурах выше 1923 К [30], обеспечивающих на начальном этапе образование BaC₂ на углероде.

2. Восстановление алюминия

В IIIa-подгруппе элементов наиболее прочным и тугоплавким оксидом является Al₂O₃. Его взаимодействие с углеродом протекает с образованием конденсированных (Al₃O₄, Al₄O₄C, Al₂OC, Al₄C₃) и газообразных (Al, AlO, Al₂O) продуктов [4, 26, 75]. При атомизации Al₂O₃ в графитовых печах методом атомно-абсорбционного анализа в газовой фазе наряду с Al обнаружено присутствие карбида Al₂C₂ [76—80]. Рассчитанные на основе спектра абсорбции Al₂C₂ [13] соотношения компонентов газовой фазы ($c_{\text{Al}_2\text{C}_2} : c_{\text{Al}} = 10^2 \div 10^3$ [77]) противоречат данным о равновесной концентрации компонентов в исходных системах (Al₂O₃ : C : CO = 1 : 3 : 1 [10]), Al₂O₃—C [81] и результатам масс-спектрометрического анализа состава продуктов испарения в системе Al—C [82]. Согласно последним, $c_{\text{Al}} : c_{\text{Al}_2\text{C}_2} = 1050 : 1$. Аналогичный состав газовой фазы, в основном содержащей пар металла, обнаружен при масс-спектрометрическом анализе продуктов испарения карбидов f-элементов [83]. Результаты работ [13, 76—80] были подвергнуты критике в [84], где отмечалось, что молекулярный спектр в [76] произвольно приписан молекуле Al₂C₂ (а не AlC₂), а оценка относительных концентраций Al и Al₂C₂, сделанная на основе допущения о близости интегральных значений коэффициентов поглощения соответствующих атомной и молекулярной линии [13, 79], крайне неточна, поскольку даже для атомных линий поглощения различия в силах осцилляторов могут превышать 2—3 порядка. Поэтому представления о газокарбидном механизме восстановления, предусматривающем перенос углерода к поверхности оксида газообразными карбидами типа MC₂, его универсальном характере независимо от индивидуальных особенностей оксидов, условий экспериментов и вида образующихся в конечном итоге продуктов [14], не могут быть признаны достаточно обоснованными. Без контакта оксида алюминия с твердым углеродом при $p_{\text{Ar}} = 0,1$ МПа [85] и $p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа [28] конденсированные продукты в виде Al₄C₃ образуются на поверхности восстановителя за счет его взаимодействия с парами алюминия и его низших оксидов [86]. Температура начала взаимодействия с заметной скоростью при $p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа близка к 2030 К [28], при $p_{\text{Ar}} = 0,1$ МПа — к 1873 К [85], а в высоком вакууме — к 1623 К [87]. Понижение давления CO от 0,1 до $3 \cdot 10^{-6}$ МПа [10] способствует ускорению взаимодействия, особенно резко при $p_{\text{CO}} < 4 \cdot 10^{-3}$ МПа (рис. 2).

При контакте Al₂O₃ и углеродистого восстановителя в условиях $p_{\text{Ar}} = 0,1$ МПа [85] на участках поверхности оксида, свободных от контакта с графитом, протекают реакции восстановления через газовую фазу, а в местах контакта — диффузионное взаимодействие с образованием раствора Al₂O₃—Al₄C₃. В конечном итоге превращение Al₂O₃ в местах контакта с восстановителем завершается образованием оксикарбидов и карбида алюминия [20, 75]. В смесях с графитом при $p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа в интервале температур 2073—2173 К конденсированные продукты не образуются. Карбид алюминия образуется выше 2173 К, когда парциальное давление восстановленного алюминия в брикете

превышает упругость диссоциации Al_4C_3 . Образование расплава $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ и металлического алюминия резко интенсифицирует процесс восстановления за счет возникновения жидкых «мостиков» между оксидом алюминия и графитом, которые, растворяя углерод, способствуют преимущественному развитию реакций восстановления с участием жидкого расплава $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}$ [28].

Отсутствие углеродсодержащих фаз на поверхности образцов [28, 85] не позволяет сделать однозначный вывод о механизме восстановления. Уточнить эти представления можно, используя экспериментальные данные о реакциях восстановления из оксидов элементов групп-аналогов алюминия.

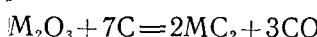
3. Восстановление элементов IIIb- и IIIc-подгруппы

Оксиды элементов IIIb- и IIIc-подгрупп обладают высокой термодинамической прочностью [83] и тугоплавкостью [88]. При $p_{\text{CO}}=0,1$ МПа температура начала их заметного взаимодействия с графитом лежит выше 2170 К. В продуктах, образующихся на поверхности оксидов при пространственном взаимодействии с графитом в среде CO [89, 90] обнаружено увеличение содержания углерода без заметного изменения параметров кристаллической решетки оксидов. Это дало основание считать [10], что на поверхности оксидов металлов развиваются реакции, связанные с хемосорбцией CO, его диспропорционированием на CO_2 и C с последующим замещением части кислорода оксида углеродом, образованием оксикарбидных и карбидных фаз. Последние образуют расплав типа $\text{M}_2\text{O}_3-\text{MC}_2$, который наблюдали на поверхности оксидов скандия [89], иттрия, лантана, гадолиния и лютеция [90] соответственно при температурах 2470, 2223, 2123, 2323 и 2373 К — более низких, чем температуры плавления оксидов и карбидов металлов. В результате этого вклад реакций восстановления через газовую fazу снижается и превалирующее значение приобретают реакции восстановления с участием расплава $\text{M}_2\text{O}_3-\text{MC}_2$, которые протекают в диффузионном режиме без образования газообразных металлокарбидных продуктов. Подобное изменение механизма, по нашему мнению, нашло отражение в виде двух максимумов на кинетических кривых восстановления из брикетированных смесей ($\text{Y}_2\text{O}_3+7\text{C}$) [91].

При давлениях CO между реагентами менее $5 \cdot 10^{-3}$ МПа скорость взаимодействия реагентов резко возрастает (рис. 2). В этих условиях преобладают реакции диссоциации оксидов с образованием паров атомарных металлов, их низших оксидов и атомарного кислорода [73], которые реагируют с твердым углеродом до CO и карбидов соответствующих металлов. Подобный характер изменения степени превращения оксида с понижением давления наблюдается при восстановлении алюминия [10], являющегося их групп-аналогом.

При контакте реагентов в вакууме до определенной температуры взаимодействия протекают через газовую fazу с образованием карбидов соответствующих металлов на углеродистом восстановителе, а затем при температурах, существенно ниже температур плавления оксидов и карбидов металлов, развиваются реакции восстановления с участием расплава $\text{M}_2\text{O}_3-\text{MC}_2$.

Скорость взаимодействия смесей оксидов лантана и гадолиния с углеродом в вакууме подчиняется общей корреляционной зависимости от свободной энергии Гиббса реакции восстановления при соответствующих температурах [90].



Это связано с близкими химическими свойствами элементов, обусловленными одинаковым числом валентных электронов и наличием незаполненной f^0 - и устойчивой f^7 -конфигурацией электронов. Для оксидов элементов — шелл-аналогов иттрия и лютеция — подобная зависимость в интервале температур 1900—2070 К отсутствует из-за различия в ме-

ханизме взаимодействия с углеродом, которое протекало соответственно через жидкую и парогазовую фазы. Это обусловлено различием в температуре появления карбооксидных расплавов и начала восстановления через жидкую фазу. Так, при контактном расположении реагентов приварка Y_2O_3 к графиту, указывающая на образование жидкой фазы, заметна уже при 1923 К, а Lu_2O_3 — при 2373 К [90].

4. Восстановление элементов IVa-подгруппы

Из оксидов элементов IVa-подгруппы термодинамически наиболее прочным и тугоплавким является SiO_2 . При неконтактном взаимодействии с графитом в присутствии CO, Ag или в вакууме наибольшая скорость восстановления на поверхности SiO_2 наблюдается при $p_{CO}=0,1$ МПа [27]. При этом на поверхности SiO_2 образуется фаза с температурой плавления, близкой к 1823 К [92], которая представляет собой раствор $SiO-SiO_2$ [93, 94]. Уменьшение давления CO, как и в случае с оксидами элементов IIa-подгруппы [10, 29] (рис. 1), способствует увеличению скорости диффузии и массопереноса между реагентами, которое компенсирует снижение концентрации CO. При $p_{CO}<4\cdot10^{-3}$ МПа вклад реакций восстановления монооксидом углерода снижается и возрастает роль реакций диссоциации SiO_2 с образованием SiO и атомарного кислорода [73], которые реагируют с углеродистым восстановителем, давая CO и SiC . Превалирующая роль реакций диссоциации SiO_2 сохраняется в инертном газе в присутствии неконтактирующих с ним углеродистых и неуглеродистых восстановителей [21, 93].

Взаимодействие как жидкого, так и твердого SiO_2 с твердым углеродом при $p_{CO}=0,1$ МПа протекает через газовую фазу с участием CO в качестве восстановителя без образования оксикарбидных расплавов [39].

Восстановление германия, как и его групп-аналога кремния, протекает через газовую фазу с образованием промежуточного газообразного монооксида GeO . В присутствии твердого углерода в восстановительной среде на поверхности GeO_2 протекает реакция восстановления монооксидом углерода до газообразного GeO , который, адсорбируясь на поверхности углеродистого восстановителя, превращается в металлический германий [95—97].

5. Восстановление элементов IVb-подгруппы

Подгруппа элементов IVb включает титан и его щелл-аналоги — цирконий и гафний. Это обусловливает существенное отличие в свойствах оксидов титана от остальных оксидов элементов подгруппы. В частности, оно проявляется в наличии целого ряда оксидов низшей валентности [63] и более широкой области гомогенности оксикарбидов, чем у циркония и гафния [98].

Взаимодействие TiO_2 с CO характеризуется очень низким равновесным давлением CO_2 и реализовано при 1373 К до степени восстановления 0,08 в циркуляционной установке с вымораживанием CO_2 жидким азотом [99]. В присутствии же твердого углерода [100, 101] этот процесс протекает интенсивно. В результате адсорбции CO на поверхности TiO_2 образуются Ti_3O_5 и CO_2 , реагирующий с углеродом до CO. По достижении составов, близких к Ti_2O_3 , начинается растворение CO в дефектной анионной подрешетке оксида и диспропорционирование CO на CO_2 и C с последующим замещением части кислорода оксида углеродом. Вклад последней реакции в образцах TiO с повышением температуры возрастает [100]. Масса образцов увеличивалась, а молярное соотношение внедрившихся элементов C:O при 1773, 1873 и 1973 К возрастило с 0,975 до 1,285 и 1,975 соответственно.

Уменьшение давления CO (рис. 3), замена его инертным газом или вакуумом снижает скорость восстановления из TiO_2 . В инертном газе

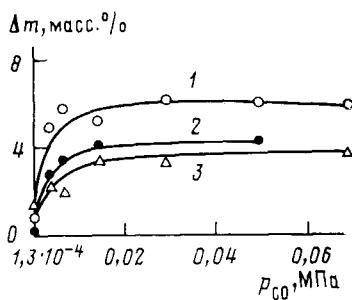


Рис. 3

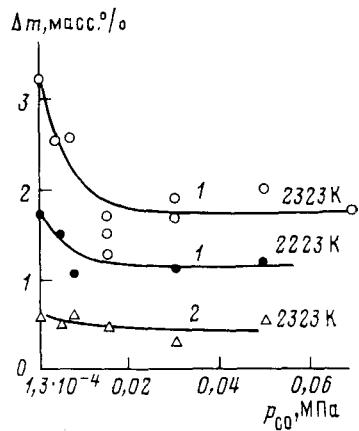


Рис. 4

Рис. 3. Уменьшение массы оксидов металлов на расстоянии 0,5 мм от графита в зависимости от давления CO: 1 — Nb_2O_5 (1623 К), 2 — TiO_2 (1523 К), 3 — Ta_2O_5 (1873 К) [10]

Рис. 4. Уменьшение массы оксидов металлов на расстоянии 0,5 мм от графита в зависимости от давления CO: 1 — ZrO_2 , 2 — HfO_2 [10]

преобладает диссоциация TiO_2 с образованием конденсированных продуктов, близких по составу к $\text{TiO}_{1.9}$, а в вакууме — $\text{TiO}_{1.87}$ [100], которые конгруэнтно испаряются преимущественно в виде TiO и TiO_2 [73] и, реагируя с твердым углеродом, превращаются в карбид титана.

Газовая фаза при восстановлении из оксидов элементов IVb- и Vb-подгрупп при $p_{\text{Ar}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \div 2,0 \cdot 10^{-3}$ МПа по данным масс-спектрометрии [12] в интервале 573—1573 К состоит преимущественно из CO и незначительного количества CO_2 . По результатам материального баланса брутто-состав образующейся газовой фазы близок к C_3O_2 . Поэтому авторы работ [9, 12, 44, 101, 102] предполагают, что основным восстановителем титана и других элементов IVb- и Vb-подгрупп является не CO, а газообразный (или аморфный) углерод — один из продуктов распада C_3O_2 — конденсат которого наблюдается на холодных частях печных устройств. Однако экспериментально молекулы C_3O_2 обнаружены при масс-спектрометрическом анализе газообразных продуктов восстановления молибдена при температуре не выше 773 К [103]. Соединение C_3O_2 нестойкое и вероятность его образования при реальных температурах взаимодействия мала.

Диоксиды циркония и гафния — единственные термодинамически устойчивые твердые оксиды этих металлов. При высоких температурах (2223—2323 К) в присутствии углерода, они реагируют с CO [10], образуя карбиды на поверхности оксидов. Понижение давления CO по 0,01 МПа (рис. 4) незначительно влияет на степень превращения оксидов вследствие диффузионных затруднений, возникающих в результате образования карбидной фазы. Ускорение взаимодействия наблюдается при $p_{\text{CO}} < 0,01$ МПа в связи с развитием реакций диссоциации диоксидов, не осложненных образованием каких-либо продуктов на их поверхности и протекающих путем конгруэнтного испарения из диоксидов состава $\text{MO}_{2-\alpha}$ [100] преимущественно в виде газообразных ZrO и HfO кислорода [73]. Присутствие углеродистого восстановителя способствует интенсивному отводу продуктов диссоциации с поверхности оксида и образованию на поверхности углерода ZrC , HfC и CO. При $p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа с повышением температуры увеличивается количество ZrC , образующегося на поверхности ZrO_2 [10]. Это связано с повышением концентрации активных центров хемосорбции CO за счет увеличения подвижности дефектов кристаллической решетки оксидов при температурах выше 0,5 $T_{\text{пл}}$ [62].

В вакууме, при относительно низких температурах (1523—1823 К), в насыпных смесях реагентов восстановление также протекает с участием CO, адсорбирующегося на поверхности ZrO₂ и HfO₂ [105—107]. На начальном этапе взаимодействия часть кислорода анионной подрешетки отнимается и образуются оксиды ZrO_{1,98} и HfO_{1,94} с дефицитом кислорода. На последующем этапе анионные вакансии в решетке диоксидов заполняются углеродом и обеспечивают их превращение в оксикарбид и карбид [105, 106]. Образование оксикарбидных расплавов циркония и гафния наблюдается при температурах 2373 и 2423 К соответственно [10].

6. Восстановление элементов Vb-подгруппы

Подгруппа Vb элементов включает ванадий и его шелл-аналоги — ниобий и тантал [19]. В отличие от последних, ванадий образует большое число оксидов низшей степени окисления и β -фазу с 15—25 ат. % кислорода [63]. При восстановлении ванадия из высшего оксида происходит последовательное образование оксидов низшей степени окисления до V₂O₃. На отдельных этапах скорость восстановления из V₂O₅ лимитируется различными элементарными стадиями. При восстановлении до V₂O₃ — адсорбцией CO и последующей диффузией углерода и кислорода в решетку оксидов с образованием оксикарбидных фаз [98, 108].

Восстановление ниobia осложнено образованием в конденсированном состоянии промежуточного низшего оксида Nb₂O₅ и оксикарбидов ниobia переменного состава [98]. Поэтому при давлении CO выше 2·10⁻³ МПа (рис. 3) степень превращения Nb₂O₅ возрастает незначительно из-за диффузионных затруднений, возникающих в конденсированной фазе.

В результате восстановления монооксидом углерода в высших оксидах металлов IVb- и Vb-подгрупп накапливаются кислородные вакансии, которые частично заполняются атомами углерода. При этом образуются оксиды низших степеней окисления с небольшим количеством внедренного углерода. Адсорбирующийся на поверхностях монооксидов ванадия и ниobia CO, как и в случае с монооксидом титана [100], может абсорбироваться дефектной решеткой монооксидов [102], а также диспропорционировать на CO₂ и атомы углерода, заполняющие кислородные вакансии. Это вызывает нарушение стехиометричности, смешение брутто-состава монооксида в гетерофазную область равновесной диаграммы состояния M—O и его разрушение с образованием оксида высшей степени окисления и металлической фазы. Металл, реагируя с CO, превращается в оксикарбиды [101, 102, 109]. Отсутствие монооксидов ванадия и ниobia в продуктах восстановления, по мнению авторов работы [5] связано с тем, что скорость их превращения в оксикарбиды с кристаллическими решетками, изоструктурными монооксидам, значительно превышает скорость предшествующих этапов восстановления.

Восстановление тантала из Ta₂O₅ во многом аналогично процессу восстановления гафния [10], что обусловлено их близкими свойствами, как соседей по периоду [19]. Как и диоксиды циркония и гафния, Ta₂O₅, реагируя с углеродом, превращается в оксикарбиды кубической структуры по описанной выше схеме для ZrO₂ и HfO₂, минуя стадию образования монооксидов [98, 107]. Устойчивость и состав оксикарбидов зависит от температуры и давления CO в системе. Увеличение давления CO при заданной температуре способствует не только их устойчивости, но и расширению области гомогенности, а уменьшение давления CO и повышение температуры — увеличению содержания углерода в оксикарбидах и приближению к составу соответствующего карбида тантала. В отсутствии контакта с твердым углеродом степень превращения Ta₂O₅ в продукт возрастает с увеличением давления CO (рис. 3). Однако при $p_{CO}=2\cdot10^{-2}$ МПа этот процесс замедляется вследствие возникающих диффузионных затруднений в слое продуктов. Так, при 1873 К без

контакта с графитом в среде СО [10] на поверхности Ta_2O_5 образуется карбид $TaC_{0.6}$, который далее реагирует с высшим оксидом, образуя газообразные TaO , TaO_2 . Эти оксиды, адсорбируясь на поверхности твердого углерода, восстанавливаются до TaC . При температурах, близких к 1973 К, в условиях контакта Ta_2O_5 с твердым углеродом взаимодействие протекает с участием оксикарбидного расплава [10].

7. Восстановление элементов VIIb-подгруппы

Из оксидов элементов VIIb-подгруппы наиболее прочным является Cr_2O_3 [19, 88]. Его взаимодействие с твердым углеродом на начальном этапе протекает с участием СО как восстановителя [2, 10, 110, 115]. Это подтверждается ускорением восстановления при замене графита более активными видами углеродистых восстановителей, ускоряющих газификацию углерода [110, 111], а также образованием продуктов восстановления на поверхности оксида в условиях отсутствия контакта с твердым углеродом при $p_{CO}=0,1$ МПа [110, 112]. Понижение давления СО между неконтактирующими друг с другом твердыми реагентами интенсифицирует восстановление Cr_2O_3 (рис. 1) [10] за счет увеличения скорости диффузии и массопереноса, которые компенсируют снижение концентрации СО. Однако при $p_{CO}<4\cdot10^{-3}$ МПа степень превращения Cr_2O_3 резко снижается из-за уменьшения концентрации СО и преимущественное развитие получают реакции диссоциации оксида, протекающие со скоростями меньшими, чем при восстановлении монооксидом углерода. В этих условиях на начальном этапе образуется оксид Cr_2O_{3-x} , в котором концентрация кислорода соответствует низшей границе области гомогенности [116], а затем происходит конгруэнтное испарение с образованием атомарного хрома, паров низших оксидов CrO , Cr_2O_2 и кислорода [73], реагирующих с твердым углеродом до карбива Cr_3C_2 и СО. При $p_{Ar}=0,1$ МПа [116] и в вакууме ($\sim 4,6\cdot10^{-8}$ МПа) в интервале 1373—2073 К [117] взаимодействие неконтактирующих между собой образцов Cr_2O_3 и твердого углерода также включает стадию диссоциации оксида.

При контактном взаимодействии твердых реагентов в вакууме при 1773 К [117, 118] карбидная фаза прорастает внутрь образца оксида в местах их соприкосновения. Однако роль этого процесса невелика из-за весьма малой поверхности контакта в смесях реагентов по сравнению с их общей поверхностью [2].

Взаимодействие Cr_2O_3 с углеродом резко интенсифицируется при температурах выше 1773 К [116], когда в результате восстановления на поверхности оксида хрома образуется металлический расплав $Cr-C$, который, создавая жидкий контакт между реагентами, обеспечивает преимущественное развитие реакций восстановления углеродом, растворяющимся в металлической фазе.

8. Восстановление элементов VIIb-подгруппы

Из элементов VIIb-подгруппы карботермическим восстановлением получают марганец и его сплавы. Наиболее прочным оксидом марганца является MnO , который обнаружен в составе сложных промежуточных соединений при восстановлении из концентратов и руд [2, 119, 120]. В свободном состоянии без контакта с твердым углеродом при $p_{CO}=0,1$ МПа [31] MnO в интервале 1473—1623 К реагирует с СО, адсорбированным на его поверхности, образуя газообразный металлический марганец и CO_2 . При температурах выше 1623 К на поверхности углеродистого восстановителя образуется карбид Mn_7C_3 . Замена СО инертным газом значительно уменьшает скорость реакций восстановления на поверхности MnO вследствие резкого снижения вклада реакций с участием СО и развития реакций диссоциации MnO с преимущественным образованием атомарного марганца и молекулярного кислорода [73]. При температурах, близких к плавлению Mn_7C_3 (~ 1623 К), вклад ре-

Температура появления мениска расплавов при контактном взаимодействии оксидов металлов с графитом [10]

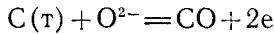
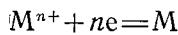
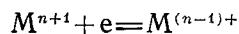
Оксид	T, K	$p_{CO}, \text{ МПа}$	Оксид	T, K	$p_{CO}, \text{ МПа}$
Al_2O_3	2223	0,1	ZrO_2	2373	$3 \cdot 10^{-2}$
Sc_2O_3	2273	$1,3 \cdot 10^{-4}$	HfO_2	2423	0,1
Y_2O_3	2123	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Nb_2O_5	1773	0,1
La_2O_3	1823	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Ta_2O_5	1973	0,1
Nd_2O_3	1973	$1,3 \cdot 10^{-4}$	CaO	2073	$5 \cdot 10^{-2}$
Gd_2O_3	2073	$1,3 \cdot 10^{-4}$	SrO	2023	0,1
Lu_2O_3	2373	$1,3 \cdot 10^{-4}$	BaO	1973*	0,1
Cr_2O_3	1823	0,1	MnO	1623**	0,1
TiO_2	1923	0,1			

* По данным [30]; ** по данным [31].

акций взаимодействия MnO с CO снижается [31, 121] за счет образования жидких мостиков карбида Mn_7C_3 между твердыми реагентами и развития реакций восстановления углеродом, растворенным в жидкой металлической фазе.

9. Восстановление металлов с участием расплавов

Анализ накопленного экспериментального материала показывает, что при определенных температурах в процессах карботермического восстановления ведущую роль играют реакции с участием расплавов. Наблюдаемая при этом интенсификация процессов восстановления обусловлена рядом факторов: более тесным контактом расплавленного оксида металла с твердым углеродом (SiO_2 [39]); контактом твердого оксида металла с углеродом, растворенным в металлическом расплаве (Cr_2O_3 , MnO [2, 31, 116]); растворением в расплаве исходных реагентов с последующим взаимодействием в жидкой фазе (CaO [68], Al_2O_3 [28], элементов IIIb-подгруппы [89, 90]), а также перемешиванием расплава выделяющимся газом. При этом в случае значительной ионной проводимости взаимодействие приобретает электрохимический характер. Подробно эти процессы исследованы при восстановлении железа, марганца и хрома из шлаковых расплавов. Механизм восстановления из этого типа расплавов представляют как сумму катодных и анодных полуреакций, которые протекают на разных участках поверхности [122]:



Необходимый для сохранения электронейтральности фаз обмен электронами осуществляется через твердый углерод.

В таблице приведены температуры появления мениска расплавов вокруг образцов оксидов металлов при контактном взаимодействии с графитом при различных давлениях CO. В этих условиях, а также при более высоких температурах, ведущую роль приобретают реакции восстановления в жидкой фазе.

10. Восстановление из сложных тугоплавких оксидов металлов

Восстановление металлов из сложных тугоплавких оксидов происходит последовательно в соответствии с термодинамической прочностью простых оксидов металлов, входящих в состав сложного соединения. Так, при восстановлении из хромовых руд, содержащих хромшпинелиды и хромиты, сначала восстанавливаются железо и хром из шпинелидов, а при более высоких температурах — из хромитов с образованием MgO и шпинели MgAl_2O_4 [123]. Восстановление магния из шпинели

$MgAl_2O_4$ при 2020—2170 К без контакта с графитом при $p_{CO}=0,1$ МПа протекает с участием CO как восстановителя [124]. В результате на поверхности сложного оксида образуется твердый раствор Al_2O_3 в шпинели. По достижении границы области ее гомогенного состава Al_2O_3 выделяется в самостоятельную фазу. Реакция восстановления на границе раздела шпинель — восстановительный газ (CO) протекает в диффузионном режиме и ее скорость зависит от соотношения удельных поверхностей исходных реагентов.

Взаимодействие алюмосиликатов с углеродом также протекает стадийно. На начальном этапе восстановления происходит образование $SiO(g)$, который реагирует с углеродистым восстановителем до карбида кремния [125]. Этот процесс контролируется диффузией через слой микропористого продукта $\alpha-Al_2O_3$ [126]. Вклад реакций диссоциации муллита в процесс восстановления возрастает с понижением давления в системе. При этом, наряду с термическим разложением на $SiO(g)$ и $Al_2O_3(t)$, наблюдается диссоциация Al_2O_3 с меньшей скоростью, чем образование $SiO(g)$. Таким образом, при восстановлении металлов из сложных оксидов CO сохраняет роль восстановителя. При разбавлении CO инертным газом и в вакууме вклад восстановления монооксидом углерода снижается и возрастает роль реакций диссоциации оксидов металлов. Процессы восстановления на поверхности сложных оксидов связаны с диффузионными затруднениями вследствие выделения в самостоятельную фазу оксидов более трудновосстановимых металлов.

Анализ накопленного экспериментального материала показывает, что в отсутствии жидких фаз, взаимодействие твердых оксидов металлов с углеродом протекает через газовую фазу по механизму, включающему реакции восстановления монооксидом углерода и диссоциации оксидов металлов. Вклад этих реакций в суммарный процесс восстановления зависит от состава газовой фазы между реагентами. При p_{CO} более $4 \cdot 10^{-3}$ МПа ведущую роль играют реакции восстановления монооксидом углерода, а при p_{CO} менее $4 \cdot 10^{-3}$ МПа, в инертном газе и вакууме преобладает диссоциация оксидов металлов.

Характер изменения массы образцов оксидов элементов IIa-подгруппы, SiO_2 и Cr_2O_3 , не контактирующих с графитом, в зависимости от давления CO (рис. 1) указывает на наличие общих закономерностей в смене механизмов восстановления. Аналогичное сходство (рис. 2) наблюдается для оксидов алюминия и его групп-аналогов (IIb- и IIIc-подгрупп). Образование углеродсодержащих фаз в оксидах хрома, элементов IIIb- и IIIc-подгрупп дает основание считать, что по отношению к SiO_2 и Al_2O_3 монооксид углерода также является восстановителем. Отсутствие углеродсодержащих фаз на поверхности оксидов элементов IIa-подгруппы, Al_2O_3 и SiO_2 при $p_{CO}=0,1$ МПа, воспринимаемое некоторыми авторами как аргумент в пользу оксид-сублимационного механизма восстановления, связан с тем, что в отличие от тугоплавких оксидов d- и f-элементов оксиды s- и sp-элементов в реальных условиях процесса не способны к замещению части кислорода в анионной подрешетке атомами углерода и созданию условий для возникновения карбидных и оксикарбидных фаз.

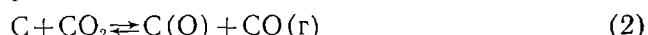
При температурах выше 0,5 T_{pl} оксидов металлов вклад реакций восстановления монооксидом углерода на поверхности твердых оксидов металлов возрастает вследствие повышения концентрации и подвижности дефектов кристаллической решетки, обусловливающих увеличение числа центров хемосорбции CO [10]. Реакции диссоциации становятся основными в условиях низкотемпературной плазмы [127].

Состав продуктов восстановления монооксидом углерода зависит от природы восстанавливаемых металлов. Восстановление из оксидов s- и sp-элементов и марганца с устойчивой $3d^5$ -электронной оболочкой атома протекает путем хемосорбции CO и последующего его окисления кислородом оксида до CO_2 с образованием паров металлов и их низших оксидов. На оксидах d- и f-элементов хемосорбированный CO преимущественно диспропорционирует на CO_2 и углерод, который окисляется

кислородом оксида, а также частично заполняет кислородные ваканции. Кинетика реакций восстановления на поверхности твердых оксидов элементов шелл-аналогов в равных исходных условиях подчиняется общей корреляционной зависимости от величины свободной энергии Гиббса реакции восстановления. При соответствующих температурах взаимодействие через газовую фазу ограничивается вследствие появления карбоксидных или науглероженных металлических расплавов.

V. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА

На поверхности углеродистых восстановителей протекают реакции двух типов: газификации углерода и образования карбидов металлов при взаимодействии с парами металлов и их низших оксидов. Процессы высокотемпературной газификации углерода подробно освещены в работе [128]. Механизм газификации углерода многостадийный и включает в себя хемосорбцию CO_2 и образование промежуточных комплексов на активных местах поверхности:



где C(O) — промежуточный комплекс.

При p_{CO_2} близком к 0,1 МПа, в области температур 1300—1650 К реакция газификации протекает не только на поверхности углеродистого материала, но и во всем его объеме. В интервале 1700—2400 К реакция смещается в узкую зону у поверхности восстановителя. В этой области температур наблюдается уменьшение удельной скорости реакции, проходящей через минимум при 2000—2300 К вследствие диффузионного торможения в газовой фазе, которое возникает при увеличении абсолютной скорости окисления углерода. Скорость реакции зависит от числа активных центров, адсорбирующих молекулы CO_2 . Поэтому снижение скорости реакции при 2000—2300 К, когда десорбция CO происходит быстро, а роль обратной реакции (2) мала, связывают с термической дезактивацией поверхности восстановителя. При температурах выше 2400 К глубина зоны реакции и ее удельная скорость снова возрастают вследствие развития самодиффузии углерода из объема к реакционной поверхности, увеличения концентрации дефектов, число которых достигает максимума при температурах, близких к изменению агрегатного состояния вещества. Это стимулирует рост хемосорбции CO_2 и скорости реакции в целом. Значительную роль в этих условиях приобретает сублимация графита. При этом в первую очередь сублимируется неупорядоченная «аморфная» часть восстановителя.

Углеродистые восстановители существенно различаются по кристаллическому строению, типу и размеру пор, характеру их распределения. Поэтому полученные значения констант скорости реакций окисления восстановителей [129, 130], а также оценка реакционной способности по отношению к CO_2 [131] справедливы для конкретных условий восстановления. Обобщением накопленных в этом направлении результатов установлено [129], что одним из основных параметров, определяющих скорость реакции с газом, является не только энергия активации (E), но и предэкспоненциальный множитель (A) уравнения Аррениуса, который изменяется при переходе от одного вида материала к другому и подчиняется зависимостям

$$\lg A = \lg A_0 + \alpha E$$

где A_0 и α — коэффициенты. Полученная зависимость для пористых (коксы, полукоксы, угли, антрациты) и непористых материалов (сажа, углеродные волокна, пирографит) универсальна и применима к различной текстуре материала. Она может быть использована для оценки реакционной способности восстановителей по отношению к CO_2 при отсутствии данных о величине реакционной поверхности. Достаточно знать

газовую среду и определить кажущуюся энергию активации окисления восстановителя.

При восстановлении *s*- и *sp*-элементов на поверхности восстановителя дополнительно протекают реакции с участием паров металлов и их низших оксидов, приводящие к образованию карбидов. Поэтому по мере блокирования поверхности восстановителя продуктами реакции, окисление углерода переходит из кинетического режима в диффузионный [90, 131] с изменением величины удельной поверхности [132]. В этих условиях рост слоя продуктов, в частности SiC [132], обусловлен встречной диффузией ионов металла и углерода по границам зерен и микроструктурным дефектам. При этом скорость диффузии ионов металла, например кремния в SiC, на несколько порядков больше, чем ионов углерода, что способствует преимущественному развитию фронта реакции вглубь восстановителя и образованию псевдоморфозы карбида по углероду.

Кремний [132] образуется на поверхности частиц углеродистого восстановителя лишь после его полного превращения в карбид кремния. При этом парциальное давление SiO в системе должно быть существенно больше, чем при его образовании из SiO₂ и углерода.

Химическая активность восстановителя по отношению к оксиду металла является сложной функцией одновременно действующих факторов (пористой структуры, удельной поверхности, степени упорядоченности кристаллической структуры углерода), влияние которых учесть в отдельности не представляется возможным [131]. В микроструктуре коксов присутствуют две основные формы — мелкодисперсные кристаллические участки с развитой системой пор и непористые аморфные участки. Чем больше в микроструктуре кристаллитной и переходной форм, выше их дефектность, тем более развита поверхность восстановителя и соответственно выше его химическая активность [133, 134]. Четкая зависимость активности восстановителя по отношению к SiO₂ от величины удельной поверхности наблюдается только у нефтяных коксов [135]. У других видов восстановителей она мало зависит от величины удельной поверхности. Активность различных типов саж по отношению к SiO₂ [135, 136] зависит от упорядоченности структуры. Ряд саж, обладающих высокой удельной поверхностью, имеют чрезвычайно плотную упаковку и пленку высокомолекулярных продуктов, препятствующих диффузии силицирующих агентов внутрь частицы.

На практике активность восстановителя оценивают по интенсивности взаимодействия с CO₂ [131]. Однако эта методика не учитывает специфики некоторых металлов, восстановление которых сопровождается образованием карбидов, блокирующих поверхность восстановителя. Предложенные методы оценки активности восстановителя по величине изменения массы восстановителя, реагирующего с SiO(г) [137—140], с SiO₂ [131] и с CaO [141], отражают суммарный результат взаимодействия и не дают возможность выявить влияние величины поверхности и собственно реакционной способности восстановителя, которую количественно оценивают по величине отношения констант скорости однотипных реакций (k/k_0), проводимых в одинаковых условиях, где k_0 — константа скорости реакции одного из веществ реакционной серии [142]. В совокупности влияние удельной поверхности восстановителя и его реакционной способности на химическую активность по отношению к оксиду восстанавливаемого металла (например, SiO₂) в [39] оценивают по величине

$$A = S \cdot k$$

где S — исходная удельная поверхность восстановителя, м²·кг⁻¹; k — константа скорости превращения углерода, кг·м⁻²·с⁻¹.

Таким образом, химическая активность восстановителя зависит от двух одновременно действующих факторов: величины удельной поверхности и его реакционной способности. Поэтому повысить активность восстановителя можно не только путем подбора необходимой степени дис-

персности и соответственно удельной поверхности восстановителя [139, 143, 144], но и увеличением его реакционной способности. Последнее достигается введением минеральных примесей [131, 133, 135, 145], механохимической обработкой совместно с оксидом восстанавливаемого металла [12, 146] гамма-облучением [147], которые обеспечивают возникновение оксидно-углерод-кислородных комплексов и дополнительных дефектов в структуре углерода.

* * *

Из анализа изложенного материала следует, что наблюдаемое различие во взаимодействии тугоплавких оксидов металлов с углеродом коррелирует с изменением фундаментальных свойств атомов восстанавливаемых металлов, которые отражены в периодической системе элементов. Это позволило подвести общую основу для описания взаимодействий твердых оксидов металлов с углеродом, согласно которой они протекают по адсорбционно-диссоциативному механизму, включающему реакции восстановления монооксидом углерода, в сочетании с реакцией газификации твердого углерода его диоксидом, и диссоциации оксида металла. При давлениях CO между реагентами более $4 \cdot 10^{-3}$ МПа преимущественное развитие приобретают реакции восстановления монооксидом углерода. Вклад реакций диссоциации оксида металла в общий процесс восстановления в этих условиях незначителен. С понижением давления CO менее, чем $4 \cdot 10^{-3}$ МПа, в вакууме и инертном газе основной вклад в процесс восстановления вносят реакции диссоциации оксидов металлов.

Различие во взаимодействиях некоторых оксидов металлов с углеродом при p_{CO} , близких к 0,1 МПа, зависит от свойств оксидов, обусловленных электронным строением атомов восстанавливаемых металлов. Так, восстановление из оксидов d - и f -элементов монооксидом углерода в присутствии твердого углерода сопровождается выделением в газовую фазу CO_2 , а из оксидов s - и sp -элементов дополнительно — паров металлов и их низших оксидов, блокирующих карбидами поверхность углеродистых восстановителей. Адсорбирующийся на поверхности оксидов s - и sp -элементов CO окисляется кислородом оксидов до CO_2 , а на поверхности оксидов d - и f -элементов диспропорционирует на CO_2 и углерод, который окисляется кислородом оксида и частично заполняет кислородные вакансии, образуя растворы углерода в оксидах и углеродсодержащие фазы.

На примере оксидов элементов, шелл-аналогов кальция, стронция и бария, а также оксидов лантана и гадолиния установлено существование групп оксидов, имеющих общие корреляционные зависимости скорости восстановления от величины свободной энергии Гиббса реакции восстановления.

Химическая активность восстановителя зависит от двух одновременно влияющих факторов: удельной поверхности и его реакционной способности. Последняя может быть увеличена путем введения минеральных примесей, механохимической обработкой и гамма-облучением.

Следует отметить, что ряд представлений о взаимодействии CO с поверхностью твердых оксидов металлов требует подтверждения тонкими экспериментальными методами. Необходимо накапливать качественно новую информацию об элементарных актах восстановления на основе использования методов исследования из смежных областей науки. В целом сформировавшиеся взгляды на механизм восстановления позволяют оценивать взаимосвязь между отдельными стадиями процессов, подбирать оптимальные составы газовой фазы, углеродистых восстановителей и т. п., и влиять на интенсивность протекания технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуфаров Г. И., Татиевская Е. П.//Проблемы металлургии. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 15.
2. Гельбд П. В., Есин О. А.//Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск: Металлургиздат, 1957. С. 646.
3. Ростовцев С. Т., Симогов В. К., Ашин А. К., Костелов О. Л.//Механизм и кинетика восстановления металлов. М.: Наука, 1970. С. 24.
4. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Поляков В. П., Шеболдаев С. Б.//Взаимодействие оксидов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976. С. 360.
5. Швейкин Г. П.//Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1976. Вып. 33. С. 172.
6. Хрущев М. С.//Изв. вузов. Чер. металлургия. 1977. № 2. С. 13.
7. Хрущев М. С.//Там же. 1977. № 4. С. 13.
8. Куликов И. С., Ростовцев С. Т., Григорьев Э. Н.//Физико-химические основы процессов восстановления. М.: Наука, 1978. С. 136.
9. Любимов В. Д., Швейкин Г. П., Тимощук Т. А.//Дисперсные порошки и материалы на их основе. Киев: Наук. думка, 1982. С. 16.
10. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н., Баранов С. В., Жидовинова С. В.//Изв. АН СССР. Металлы, 1986. № 3. С. 5.
11. Байков А. А.//Металлург. 1926. № 3. С. 5.
12. Любимов В. Д., Швейкин Г. П., Афонин Ю. Д. и др.//Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 2. С. 57.
13. Львов Б. В., Савин А. С., Яценко Л. Ф.//Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 43. № 6. С. 887.
14. Львов Б. В.//Изв. вузов. Чер. металлургия. 1986. № 1. С. 4.
15. Колчин О. П.//Механизм и кинетика восстановления металлов. М.: Наука, 1970. С. 40.
16. Шукарев С. А.//Неорганическая химия. Т. 2. М.: Высшая школа, 1974. С. 382.
17. Годовиков А. А./Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука, 1977. С. 154.
18. Годовиков А. А.//Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука, 1979. С. 178.
19. Годовиков А. А./Периодическая система Д. М. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. С. 95.
20. Кожевников Г. Н., Водопьянов А. Г.//Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии. М.: Наука, 1977. С. 145.
21. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Лякишев Н. П., Дубровин А. С.//Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами. М.: Металлургия, 1983. С. 272.
22. Куликов И. С.//Структуры фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах. М.: Наука, 1978. С. 40.
23. Куликов И. С.//Термодинамика оксидов. Справочное издание. М.: Металлургия, 1986. С. 344.
24. Куликов И. С.//Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. С. 504.
25. Куликов И. С.//Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 2. С. 19.
26. Водопьянов А. Г.//Там же. 1981. № 5. С. 37.
27. Водопьянов А. Г., Баранов С. В., Кожевников Г. Н.//Изв. вузов. Чер. металлургия. 1981. № 3. С. 6.
28. Водопьянов А. Г., Серебрякова А. В., Кожевников Г. Н.//Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С. 43.
29. Водопьянов А. Г., Баранов С. В., Кожевников Г. Н.//Там же. 1984. № 3. С. 62.
30. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н.//Там же. 1980. № 3. С. 30.
31. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н.//Там же. 1980. № 2. С. 28.
32. Слынько Л. Е.//Плазмо-химические реакции и процессы. М.: Наука, 1977. С. 164.
33. Карпов И. К.//Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. С. 247.
34. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К.//Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. С. 261.
35. Мержанов А. С., Китаин М. М., Гольдшлэгер Ю. И., Штейнберг А. С.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 2. С. 391.
36. Сурик А. Л.//II Всесоюз. симп. по плазмохимии. Тез. докл. Рига: Зиннатне, 1975. Т. 2. С. 198.
37. Баранов С. В., Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н., Моисеев Г. К.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. № 8. С. 1300.
38. Бердников В. И., Мизин В. Г., Картелева М. И.//Изв. вузов. Чер. металлургия. 1982. № 12. С. 31.
39. Водопьянов А. Г., Баранов С. В., Моисеев Г. К., Кожевников Г. Н.//Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 5. С. 22.
40. Катков О. М., Нукин Ю. Л., Карпов И. К.//Изв. вузов. Цветн. металл. 1984. № 3. С. 65.
41. Катков О. М., Нукин Ю. Л., Карпов И. К.//Там же. 1982. № 5. С. 37.
42. Катков О. М., Нукин Ю. Л., Карпов И. К.//Там же. 1985. № 5. С. 38.
43. Моисеев Г. К., Попов С. К., Овчинникова Л. А., Ватолин Н. А.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 9. С. 1521.
44. Любимов В. Д., Моисеев Г. К., Тимощук Т. А.//Там же. 1985. Т. 21. № 8. С. 1321.

45. Мусеев Г. К., Попов С. К., Кафышевский В. С. и др./Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 4. С. 55.
46. Мусеев Г. К., Попов С. К., Овчинникова Л. А., Ватолин Н. А./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 1. С. 72.
47. Мусеев Г. К., Попов С. К., Кафышевский В. С. и др./Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2426.
48. Любимов В. Д., Мусеев Г. К., Тимошук Т. А./Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 474.
49. Ватолин Н. А., Мусеев Г. К./Изв АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 3. С. 425.
50. Киселев В. Ф., Крылов О. В./Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. С. 255.
51. Адамсон А./Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. С. 568.
52. Киселев В. Ф., Крылов О. В./Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. С. 236.
53. Андреев А., Шопов Д./Химическая связь при адсорбции и катализе. II. Оксиды. София: Изд-во БАН, 1979. С. 307.
54. Крылов О. В., Киселев В. Ф./Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. С. 288.
55. Варламов В. И., Комаров В. С./Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 10. С. 2355.
56. Colemenares C. A./Progress in Solid State Chemistry. 1984. V. 15. № 14. Р. 257.
57. Маринева В. И., Боресков Г. К., Соколовский В. Д./Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 393.
58. Маринева В. И., Боресков Г. К., Соколовский В. Д./Там же. 1972. Т. 13. С. 1209.
59. Маринева В. И., Боресков Г. К., Соколовский В. Д./Там же. 1972. Т. 13. С. 1457.
60. Боресков Г. К., Маринева В. И./Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 1. С. 112.
61. Соколовский В. Д., Боресков Г. К., Давыдов А. А. и др./Там же. 1974. № 6. С. 1361.
62. Сюше Ж./Физическая химия полупроводников. М.: Мир, 1969. С. 224.
63. Кофстад П./Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. С. 396.
64. Williams E. L./J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 4. Р. 190.
65. Ken Ando, Yasumichi Oishi, Hiroaki Hase//Ibid. 1983. V. 66. № 12. Р. 222.
66. Фиников В. Г./Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. М.: Наука, 1981. С. 6.
67. Беляев Р. А./Окись бериллия. М.: Атомиздат. 1980. С. 224.
68. Ершов В. А., Данциг Я. Б., Рeutович Л. Н./Производство карбида кальция. Л.: Химия, 1974. С. 175.
69. Кожевников Г. Н., Зайко В. П., Рысс М. А./Электротермия лигатур щелочноземельных металлов с кремнем. М.: Наука, 1978. С. 224.
70. Рябчиков И. В., Папин Г. Г., Щедровицкий В. Я./Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1974. Вып. 3. С. 101.
71. Литвиненко И. А., Мизин В. Г., Рябчиков И. В. и др./Металлургия и коксохимия. Киев: Техника, 1983. Вып. 81. С. 47.
72. Водопьянов А. Г./Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2667.
73. Казенас Е. К., Чижиков Д. М./Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. С. 342.
74. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н./Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981. С. 30.
75. Гасик М. И., Емлин Б. И., Климович Н. С., Хитрик И. С./Электроплавка алюминосиликатов. М.: Металлургия, 1971. С. 304.
76. Льзов Б. В., Рябчук Г. Н./Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 6. С. 1013.
77. Льзов Б. В./Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 5. С. 3.
78. Льзов Б. В./Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 1. С. 119.
79. Льзов Б. В., Савин А. С./Журн. аналитич. химии. 1983. № 11. С. 1925.
80. Льзов Б. В./Там же. 1984. Т. 39. № 11. С. 1953.
81. Куликов И. С./Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 6. С. 55.
82. Chirkov W. A., Berkowitz J., Giese C. F., Inghram M. G./J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 5. Р. 611.
83. Гордиенко С. П., Феночкина Б. В., Викман Г. Ш./Термодинамика соединений лантанидов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1979. С. 376.
84. Кацков Д. А., Гринштейн И. Л./Журн. аналитич. химии. 1987. Т. 42. № 3. С. 415.
85. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н., Захаров Р. Г./Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 4. С. 12.
86. Водопьянов А. Г., Чечулин О. Ш., Серебрякова А. В. и др./Там же. 1976. № 5. С. 64.
87. Kroll W. I., Schlechton A. W. Transact. Electrochem. Soc. 1948. V. 93. Р. 247.
88. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др./Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978. С. 472.
89. Водопьянов А. Г., Захаров Р. Г./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 9. С. 1508.
90. Водопьянов А. Г./Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 4. С. 12.
91. Щедровицкий В. Я., Папин Г. Г., Рябчиков И. В., Хитрик С. И./Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1974. Вып. 3. С. 107.
92. Ростовцев С. Т., Ашин А. К., Анкудинов Р. В., Костелов О. Л./Новые методы исследования процессов восстановления черных металлов. М.: Наука, 1974. С. 38.

93. Водопьянов А. Г., Злоказов Б. Г., Кожевников Г. Н., Овчинникова Л. А./Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 2. С. 38.
94. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н./Интенсификация восстановительных процессов. Диффузионно-химические аспекты. М.: Наука, 1980. С. 68.
95. Шпирт М. Я./Физико-химические основы переработки германиевого сырья. М.: Металлургия, 1977. С. 264.
96. Танутров И. Н./Исследования окислительно-восстановительных процессов в оксидно-сульфидных и металлических системах. Свердловск, 1980. С. 36.
97. Загародник А. В., Магунов Р. Д./Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 1. С. 16.
98. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П./Оксикарбиды и оксинитриды IVA—VA подгрупп. М.: Наука, 1981. С. 144.
99. Антонов В. К./Химия и технология редких элементов. Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1958. Вып. 2. С. 81.
100. Водопьянов А. Г., Баранов С. В., Кожевников Г. Н./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 6. С. 991.
101. Любимов В. Д., Алямовский С. И., Швейкин Г. П./Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 9. С. 2314.
102. Любимов В. Д., Швейкин Г. П./Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981. С. 16.
103. Савяк М. П./Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев: ИПМ АН УССР, 1985.
104. Семенов Г. А., Белов А. Н./Химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 211.
105. Любимов В. Д., Швейкин Г. П., Аскарова Л. Х. и др./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 12. С. 2159.
106. Любимов В. Д., Алямовский С. И., Цхай В. А./Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 9. С. 2341.
107. Любимов В. Д., Швейкин Г. Н., Алямовский С. И./Там же. 1982. Т. 27. № 12. С. 3015.
108. Замалин Е. Ю., Мещеряков Г. Я., Шеболдаев С. Б./Изв. вузов. Черн. металл. 1982. № 7. С. 3.
109. Цхай В. А., Любимов В. Д., Алямовский С. И., Швейкин Г. П./Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 584.
110. Яковенко А. И., Ашин А. К., Ростовцев С. Т./Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука, 1977. С. 139.
111. Головод С. М., Колчанов В. А., Тарабин Г. К., Сорин С. Б./Изв. вузов. Черн. металлургия, 1984. № 5. С. 6.
112. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н./Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 6. С. 58.
113. Кожевников Г. Н., Зайко В. П./Электротермия сплавов хрома. М.: Наука, 1980. С. 188.
114. Katayama Hiroshi G./J. Jap. Inst. Metals. 1976. V. 40. № 10. P. 993.
115. Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н./Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. М.: Наука, 1981. С. 78.
116. Водопьянов А. Г., Серебрякова А. В., Кожевников Г. Н./Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 5. С. 11.
117. Топорищев Г. А., Волков В. С., Гетманчук В. М./Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука, 1977. С. 132.
118. Топорищев Г. А., Волков В. С., Гетманчук В. И./Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1978. Вып. 6. С. 14.
119. Камкина Л. В., Ростовцев С. Т., Ашин А. К., Анкудинов Р. В./Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука, 1977. С. 93.
120. Кучер А. Г., Мироненко П. Ф./Там же. 1977. С. 97.
121. Rankin W. J., Van Deventer J. S./J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 1980. V. 80. № 7. P. 239.
122. Есин О. А., Топорищев Г. А., Бороненков В. Н./Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981. С. 23.
123. Рыжонков Д. И., Сорин С. Б., Шишкин Т. С. и др./Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука, 1977. С. 145.
124. Водопьянов А. Г., Баранов С. В., Кожевников Г. Н./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 10. С. 1711.
125. Bryant C., Bechtold, Ivan B., Catter/J. Amer. Ceram. Soc. 1980. V. 63. № 5—6. P. 271.
126. Водопьянов А. Г., Баранов С. В., Кожевников Г. Н., Захаров Р. Г./Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 4. С. 28.
127. Цветков Ю. В., Панфилов С. А./Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980. С. 359.
128. Головина Е. С./Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоиздат, 1983. С. 176.
129. Яворский И. А., Еличина В. И., Гурджиянц В. М./Химия твердого топлива. 1983. № 1. С. 88.
130. Умрилова Н. М., Оренбах М. С., Волкова Г. М./Цв. металлы. 1982. № 7. С. 45.
131. Мизин В. Г., Серов В. Г./Углеродистые восстановители для ферросплавов. М.: Металлургия, 1976. С. 272.
132. Водопьянов А. Г., Баранов С. В., Кожевников Г. Н./Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 3. С. 28.
133. Нефедов Ю. А., Соколовская И. Б., Власова Т. Е. и др./Интенсификация восстановительных процессов. Диффузионно-химические аспекты. М.: Наука, 1980. С. 77.

134. Нefедов Ю. А., Шапиро Ф. Л., Соколовская И. Б., Макаров Г. Н.//Физико-химические исследования малоотходных процессов в электротермии. М.: Наука, 1985. С. 195.
135. Дмитриенко В. А., Оссовская Н. С.//Химическая электротермия и плазмохимия. Меж. вуз. сб. научн. тр. Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета/ /Под ред. Ершова П. А. Л., 1981. С. 65.
136. Кузнецова В. Л., Дмитриенко В. А.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1980. № 1. С. 118.
137. Воробьев В. П., Водопьянов А. Г., Окладников В. П. и др./Цветн. металлы. 1978. С. 39.
138. Нefедов П. Я., Шашмурин П. И., Чжен В. Г. и др./Кокс и коксохимия. 1978. № 3. С. 16.
139. Авдышев В. Я., Баймаков Л. Ю., Лебедев В. Н. и др./Тр. Всесоюз. науч.-иссл. ин-та алюминиевой, магниевой и электродной пром-сти. Л., 1979. Вып. 105. С. 69.
140. Bouichard J. M.//J. du four électrique et des industries electrochimiques. Paris: Publ. Minieres et Metallurgiques. 1981. № 5. Р. 19.
141. Владимиров В. А., Степанов Л. В., Кольцова Н. А., Энгельбрехт В. Г.//Меж. вуз. сб. научн. тр. Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета/Под ред. Ершова П. А. Л., 1981. С. 104.
142. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. С. 790.
143. Воробьев В. П., Бахирева Л. Д./Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С. 14.
144. Воробьев В. П., Бахирева Л. Д./Там же. 1983. № 5. С. 28.
145. Нefедов Ю. А., Соколовская И. Б., Хитрик С. И., Ермоленко Т. Е.//Химия твердого топлива. 1976. № 5. С. 147.
146. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979, с. 253.
147. Аракелян Б. М., Грузин П. Л., Ростовцев С. Т. и др./Структура фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидкких системах. М.: Наука, 1978. С. 108.

Институт metallургии УрО АН СССР,
Свердловск