ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья
УДК 669.094.2:669.018.4

Особенности получения металлургической продукции в условиях твердотельного гидридного синтеза

А.Г.СЫРКОВ, Л.А.ЯЧМЕНОВА✉
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Сырков А.Г., Ячменова Л.А. Особенности получения металлургической продукции в условиях твердотельного гидридного синтеза // Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 651-662. DOI: 10.31897/PMI.2022.25

Аннотация. Проведено научное обоснование выбора и подготовки твердофазного исходного сырья, проанализированы термодинамические и кинетические аспекты твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлических продуктов на примере восстановления дихлорида никеля. Описаны режимы предварительного обезвоживания и методики контроля полного удаления кристаллогидратной воды из хлоридного сырья и оленегорского суперконцентрата – природного оксидного сырья. Установлены условия, включая размеры частиц исходного твердого хлорида, при которых минимизируются диффузионные осложнения восстановления до металла в парах метилдихлорсилана. Проведены термодинамические оценки возможности восстановления в равновесных условиях хлоридов и оксидов никеля, железа и меди аммиаком и метаном при температурах 400-1000 К. Показано, что рассчитанные методом термодинамического моделирования стехиометрические коэффициенты брутто-реакции восстановления дихлорида никеля в аммиаке соответствуют экспериментальным данным. В отличие от восстановления дихлорида меди для дихлорида никеля нехарактерно образование монохлорида металла на промежуточной стадии, что связывается с большей термоустойчивостью дихлорида никеля. Рассмотрены основные кинетические закономерности восстановления никеля, меди и железа до металла в условиях ТГС в среде аммиака, моносилана и метана, а также последовательного восстановления дихлорида никеля парами метилдихлорсилана и метаном. Аппроксимация экспериментальных данных топохимическими уравнениями в линейной форме показала, что для степеней восстановления α до 0,7-0,8 эти данные удовлетворительно описываются уравнением Рогинского – Шульц. При $\alpha > 0,8$ лучше работает модель «сжимающейся сферы», которая подтверждает локализацию твердотельной реакции восстановления на границе раздела, продвигается вглубь кристалла с образованием слоя сомкнувшихся металлических зародышей. Обсуждены важность и перспективы полученных результатов для развития теории металлургических процессов, глубокой комплексной переработки природного железооксидного сырья, получения металлопродукции и материалов нового поколения, включая супергидрофобные. Отмечена актуальность проведенного исследования с точки зрения применения метода физико-химического анализа для изучения сложных гетерогенных металлургических процессов.

***Ключевые слова*:** восстановление металлов; подготовка исходного сырья; твердотельный гидридный синтез; металлургия никеля и железа; термодинамика; кинетика процессов

***Поступила*: 31.03.2021** ***Принята*: 26.04.2022** ***Онлайн*: 03.11.2022** ***Опубликована*: 03.11.2022**

Введение. Разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий получения металлов высокого качества является одним из перспективных направлений современной металлургии [1, 2]. Производства, в которых для восстановления металла из рудного сырья используют газообразные реагенты, как правило, представляют собой более экологически приемлемые процессы, чем те, в которых применяют твердые восстановители (уголь, шунгит и др.) [3, 4]. Промышленно используемый метод восстановления железооксидного сырья конвертированным природным газом (выше 700 °С) является достаточно взрыво- и пожаронебезопасным процессом, способным вызвать нежелательную газовую коррозию металла [5]. Для снижения энергоемкости восстановления металла, экономии материальных ресурсов, уменьшения нагрузки на окружающую среду и повышения экологичности получаемых металлических продуктов значительный интерес представляют

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.25

процессы твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов [6, 7]. Эти процессы осуществляются, как правило, при относительно мягких температурах в диапазоне 300-600 °С. ТГС металлов основан на восстановлении в открытой проточной системе твердых соединений (руд) металлов летучими элементоводородами (Э = N, C, Si и др.) в области термостабильности. В настоящее время исследования ТГС металлов развиваются в рамках научного направления Горного университета. Получены и идентифицированы металлические продукты, синтезированные в результате взаимодействия хлоридов никеля (II) и меди (II) с аммиаком [8]; хлоридов Ni, Cu, и Fe с моносиланом [6, 9]; хлорида никеля (II) и оксидов Ni (II), Cu (II) и Fe (II) с метаном (очищенным природным газом) [8, 10]. Особый интерес для создания дисперсных металлических материалов с защитной кремнийкарбидной или карбосилоксановой нанопленкой на металле представляют процессы последовательного восстановления в условиях ТГС хлоридного или оксидного сырья парами метилдихлорсилана (алкилгидридсилоксана) и метана [7]. В 2015 г. был разработан и защищен патентом РФ № 2570599 способ получения поверхностно-наноструктурированного металлического материала [10, 11]. Особенностью предложенного процесса восстановления явилось то, что стадии сушки исходного твердофазного сырья и первого этапа восстановления его в парах кремнийорганического гидридного реагента осуществляли в токе метана. Изучение восстановления дихлорида никеля в рамках исследований по ТГС актуально, позволяет реализовать возможности перспективных методов хлорной металлургии [12, 13] для снижения экологических проблем при получении никеля из природного металлосульфидного сырья. Обратим внимание, что восстановить хлориды металла (Ni, Fe) легче [6, 14], чем никельсодержащие сульфидные или оксидные концентраты [3, 13]. Это дает возможность сократить энергозатраты по сравнению с традиционным производством. В промышленности давно отработаны условия перехода от природного железоникелевого колчедана, сульфидного медно-никелевого концентрата к хлоридам металлов: хлорирование сульфидного сырья в среде Cl_2, HCl или спекание с хлоридами других элементов (Na, Fe и др.) [13]. Исследование структуры и свойств полученных металлических продуктов ТГС, опыт их внедрения на предприятиях минерально-сырьевого комплекса подробно описаны в работах [6-8]. Однако вопросы научного обоснования выбора исходного сырья (металлосодержащей твердой фазы, восстановителей, используемых газов), а также термодинамики и кинетики процессов ТГС недостаточно освещены в научной литературе. Значение и актуальность анализа перечисленных аспектов твердотельного восстановления металлов определяются их важностью для развития теории металлургических процессов [15, 16] и влиянием на качество и эксплуатационные свойства (жаростойкость, гидрофобность, прочность) получаемого металла [17-20].

Цель работы – анализ режимов подготовки и характеристик твердофазного сырья, гидридных реагентов и инертных газов, термодинамических оценок и кинетики протекающих процессов на примере восстановления дихлорида никеля и природного железооксидного сырья в условиях ТГС.

Методы исследования – сравнительный (в разных гидридных средах), ТГС металлов, рентгенофазовый и химический анализ, контроль изменения магнитного потока в ходе восстановления никеля, РФЭ-спектроскопии, термодинамического моделирования, аппроксимации временной зависимости степени восстановления топохимическими уравнениями. Удаление воды из исходного кристаллогидрата $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (хч) или хлоридов и оксидов других металлов (Cu, Fe) проводили в инертной среде при нагревании до достижения постоянной массы навески в проточном реакторе. Аргон и метан высокой чистоты из баллонов сушили и очищали от микропримесей кислорода по стандартным методикам [8-10] с завершающей стадией очистки газа на низкотемпературной (–160 °С) цеолитовой ловушке. О степени восстановления (α) дихлорида никеля до металла судили по убыли хлора в образце, по увеличению магнитного потока in situ, помещая реактор с восстанавливаемым образцом в катушку индуктивности микровеберметра Ф5050 [8, 10]. Факт восстановления $NiCl_2$ до металла дополнительно контролировали рентгенофазовым анализом и методом РФЭ-спектроскопии, отбирая пробы на разных стадиях восстановления твердой навески. Стехиометрические коэффициенты брутто-реакций восстановления до металла оценивали методом термодинамического моделирования, основанного на минимизации энергии Гиббса, с использованием

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

программного комплекса ASTICS [6, 17, 21]. Для оценки применимости тех или иных моделей топохимических процессов восстановления использовали соответствующие уравнения в линейной форме [8].

Обсуждение. Из теории металлургических процессов известно, что присутствие влаги в системе твердое тело (руда) – газ-восстановитель мешает глубокому восстановлению исходного сырья до металла; по Трепнелу, содержание воды не менее 0,1 объемного процента в системе существенно снижает скорость процесса. Поэтому при разработке метода ТГС значительное внимание было уделено минимизации содержания влаги в исходном металлосодержащем сырье и газовой фазе. При использовании в качестве исходного сырья товарного продукта $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (химически чистого) обезвоживание образца достигалось ступенчатым нагреванием в токе аргона (расход 0,25 л/мин), согласно режимам, которые показаны на рис.1. Режимы I и II, обеспечивающие удаление кристаллогидратной воды, обосновываются экспериментально полученной зависимостью убыли массы от времени (рис.1). Наблюдаемая убыль массы через 5-6 ч термообработки практически совпадает с рассчитанным количеством воды, содержащимся в исходной навеске (0,5 г). Режим II позволяет быстрей выходить на участок насыщения, чем режим I. Режим II состоит в быстром нагреве, примерно до 220 °С за 0,5 ч. Затем температуру поднимают до 450 °С и выдерживают в токе аргона несколько часов до выхода Δm на постоянное значение. Более медленный режим I включает удаление физически сорбированной воды в течение 1,5 ч при 80-120 °С. Далее температуру поднимают до 220 °С, выдерживают образец не более 0,5 ч и затем выходят на заключительный этап термообработки при 450 °С. Через несколько часов, как видно из рис.1, удаление шести молекул воды из каждой молекулы дихлорида никеля завершается. Выбор конечной температуры термообработки определяется видом используемого гидридного реагента на последующей стадии восстановления. В приведенном примере дихлорид никеля досушивали при 450 °С, чтобы потом восстановить его до металла газообразным аммиаком при 440 °С.

После 6 ч термообработки в среде аргона в полученных образцах, как показал химический анализ, атомное соотношение Cl/Ni составляло величину 2,01±0,02, найденное методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии отношение Cl/Ni в поверхностном слое находилось на уровне 2,2±0,1. Таким образом, элементный анализ показывает, что высушенное твердое сырье представляет собой дихлорид никеля, что подтверждается рентгенофазовым анализом. Результаты химического анализа демонстрируют «деликатность» проведенной термообработки. Судя по составу высушенных образцов, удаление молекул воды из структуры галогенида никеля не вызвало заметного разрушения связей Ni-Cl за счет химического взаимодействия хлорида металла с десорбирующейся водой с отщеплением молекул хлороводорода, что приводит к частичной потере хлора в образцах. Подобных процессов трудно избежать при высушивании обводненных весьма гигроскопичных хлоридов Fe (III) и Fe (II), когда есть реальная возможность перехода части хлорида металла в соответствующий оксихлорид [22, 23].

По данным более ранних исследований [9] снижение максимальной температуры сушки до 230-400 °С существенно повышает длительность обезвоживания дихлорида никеля: при 230 °С до 12 ч, при 300 °С до 10 ч, при 350 °С до 8,5 ч, при 400 °С до 7,5 ч. Высушивание кристаллогидрата хлорида Ni (II) требует не только удаления физически сорбированной воды, но и воды, удерживаемой в структуре твердой фазы координационными химическими связями. Поэтому температуру

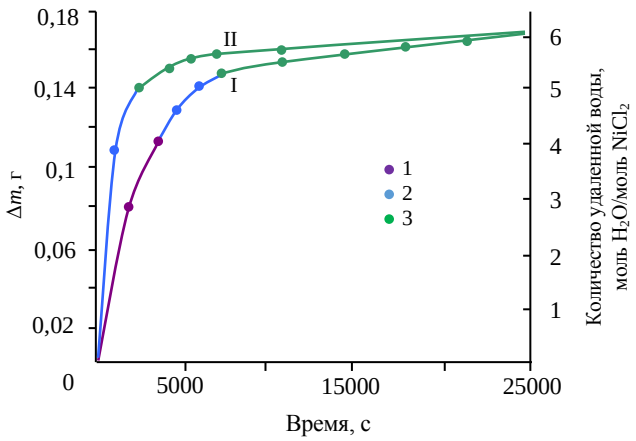


Рис.1. Временная зависимость убыли массы шестиводного дихлорида никеля при термообработке в токе аргона особой чистоты
1 – нагрев 80-120 °С; 2 – 220 °С; 3 – 450 °С

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.25

сушки надо поднимать выше 220 °С. Температура досушивания образца на уровне 450 °С не только минимизирует время полного удаления воды (до 6 ч), но и позволяет сохранить транспортные поры твердого дихлорида никеля, необходимые для доступа молекул гидридных реагентов и глубокого восстановления на последующей стадии ТГС металла.

Методики, основанные на гравиметрических измерениях потери массы образцов при высушивании и контроле химического и фазового состава образцов в процессе термообработки, применяли также при подготовке других видов исходного металлосодержащего сырья: оксида Ni (II), хлоридов и оксидов Cu (II) и Fe (II), а также оленегорского суперконцентрата, близкого по составу к Fe_3O_4 (до 99,5 мас.%) [8-10].

Рассмотрим пример сушки и восстановления оленегорского суперконцентрата. Оленегорский суперконцентрат (ОСК) – продукт обогащения магнетитового концентрата, получаемый из месторождений руды на Северо-Западе РФ. Основной компонент ОСК – Fe_3O_4 (до 99,5 мас.%), типичные примеси – алюминий и кремний (десятые доли процента). ОСК – порошок черного цвета, удельная поверхность около 10 $м^2/г$. Удаление сорбированной влаги из ОСК ведут в температурном режиме II (рис.1), в среде очищенного природного газа, поднимая заключительную температуру стадии сушки до 400 °С. При этой же температуре обрабатывают высушенный ОСК в парах метилдихлорсилана или гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 не менее 1,0-1,5 ч. После этого отключают подачу кремнийорганического восстановителя и поднимают температуру до 500 °С. В токе природного газа глубокой осушки и очистки образец выдерживают не менее 3 ч до прекращения выделения CO_2 на выходе из реактора. Проводить заключительный восстановительный отжиг при температурах, превышающих 500 ºС, не рекомендуется, так как это приводит не только к восстановлению металла, но и к частичной карбидизации железа с образованием Fe_2C. Состав полученного металлического образца, мас.%: 94,5±0,5 Fe; 0,8±0,4 Si; 1,5±0,3 C; 3,2±0,8 O. В рентгенограмме образца присутствуют аналитические максимумы дифракции высокой интенсивности с d = 2,04; 1,43; 1,16, характерные для металлического α-железа. Энергия связи уровня Si2p в поверхностном слое образца составляет 102,5 эВ. Жаростойкость образца на воздухе 0,0001 $мг/см^2$ (900 °С, 100 ч).

Повышенный интерес авторов к дихлориду никеля в рамках данной статьи обусловлен высокой термической устойчивостью, стойкостью к парам воды при обезвоживании, крайне низкой летучестью в интервале 350-550 °С (давление паров не более 0,1 мкПа) по сравнению с хлоридами других неблагородных металлов. Согласно теории, это гарантирует протекание реакций восстановления до металла в условиях ТГС в твердой фазе.

Другая особенность дихлорида никеля состоит в том, что его кристаллогидрат имеет салатную окраску, а безводный препарат – желтую. Это позволяет визуально отслеживать, наблюдая за образцом через стенку проточного реактора из стекла «пирекс», процесс обезвоживания кристаллогидрата в процессе термообработки, а также контролировать начало восстановления и интенсивность превращений исходного вещества на последующих стадиях обработки гидридными реагентами. При восстановлении $NiCl_2$ чернеет, поэтому можно наглядно наблюдать продвижение фронта гетерогенной реакции восстановления твердого хлорида по объему исходной навески. Особенно полезным это оказалось (по опыту авторов) для подбора газодинамических режимов восстановления никеля в укрупненных проточных реакторах, где на сетку реактора помещали не граммы безводного дихлорида никеля, а большие его количества в диапазоне 0,5-1,0 кг. Еще одним достоинством дихлорида никеля, является хорошая прессуемость в форме цилиндров высотой 0,05 м и диаметром 0,03 м на стандартных прессах. Восстановленная в аммиаке цилиндрическая болванка выдерживала раздавливающее усилие в 4Т (восстановленная из $NiCl_2$ в водороде – менее 2Т), обладала твердостью по Бринеллю НВ около 800, прочностью на растяжение σ = 450 МПа, что не уступает промышленному литому отожженному никелю (НВ = 740, σ = 400 МПа). Таким образом, применение дихлорида никеля в качестве исходного сырья представляет интерес не только для прямого получения дисперсного никеля из его галогенида, но и для получения простейших металлических изделий с существенным снижением энергозатрат, минуя плавку и минимизируя необходимость обработки металла.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.25

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 651-662
© А.Г.Сырков, Л.А.Ячменова, 2022

Для восстановления $NiCl_2$ в среде NH_3, SiH_4, CH_4 выбирали фракции с размером частиц твердой фазы в интервале 0,3-1,0 мм [3], при таком размере частиц восстановление до металла относительно небольшими молекулами газов (H_2, CO, смесь H_2 и CO) происходит с минимальными диффузионными осложнениями.

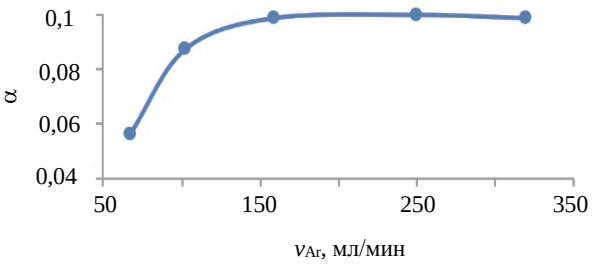


Рис.2. Зависимость степени восстановления дихлорида никеля (фракция 0,6-0,8 мм) от расхода аргона

Нами впервые установлено, что восстановление $NiCl_2$ в парах метилдихлорсилана (МДХС), обладающего большими по размеру молекулами, чем у перечисленных газов, характеризуется практически постоянством степени восстановления до металла при использовании разных фракций твердой фазы. Влияние размера частиц дихлорида никеля на степень восстановления до металла (α) при расходе газа-носителя паров МДХС 300 мл/мин за 100 мин: фракция 0,3-0,5 мм – α = 0,58; 0,5-0,8 мм – α = 0,60; 0,8-1,0 – α = 0,63.

Зависимость на рис.2 свидетельствует, что при размере частиц из указанного диапазона увеличение расхода свыше 200 мл/мин для газа-носителя (Ar), в токе которого пары МДХС подаются в реактор, не приводит к росту степени восстановления до металла.

При выбранных нами характеристиках дисперсности твердой фазы и расходе аргона более 200 мл/мин процесс восстановления до металла не лимитируется доставкой молекул восстановителя к поверхности твердой фазы и практически снимаются осложнения, связанные с внешней диффузией. По данным адсорбционно-структурных измерений исходная поверхность полученного безводного $NiCl_2$ составляет около 10 $м^2/г$, общая пористость составляет 27,4 %, открытая пористость 26,8 %, закрытая пористость (недоступные поры) – минимальна (0,6 %). При восстановлении в SiH_4 (350 °C) открытая пористость увеличивается до 44 %, а поверхность твердой фазы до 40 $м^2/г$. Аналогичные характеристики металлического продукта, полученного в среде NH_3 (450 °C), имеют значения 10,1 и 13 $м^2/г$. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что в выбранных условиях ТГС, по крайней мере, до 400 °C, диффузия молекул восстановителя в порах не может быть серьезным фактором, лимитирующим скорость восстановления до металла.

Высказанное предположение подтверждают рассчитанные из данных по кинетике восстановления значения кажущейся энергии активации процесса в различных гидридных средах (табл.1).

Таблица 1

Значения энергии активации восстановления дихлорида никеля до металла

Восстановитель	H_2	CH_4	NH_3	SiH_4	CH_3SiHCl_2 (МДХС)
Энергия активации процесса, кДж/моль	130	150	200	250	240

Величина энергии активации процессов с использованием типичных для ТГС гидридных реагентов, как и в случае применения традиционного восстановителя – молекулярного водорода, значительно превышает 100 кДж/моль. Из этого следует, что скорость гетерогенного процесса восстановления до металла в целом определяется скоростью химического взаимодействия в системе.

Важность глубокой очистки и осушки газовых сред, используемых в ТГС, подчеркивает следующий эксперимент. В процессе обработки (500-600 °C) предварительно высушенного порошка дихлорида никеля бытовым природным газом, поступающим из городской магистрали, без стандартной очистки и прохождения низкотемпературной ловушки, исходный образец твердого хлорида изменял окраску от желтой до салатно-зеленой. Из этого опыта следует, что неочищенный природный газ, содержащий смесь углеводородных восстановителей не только не восстанавливает никель, но и приводит к обводнению исходного $NiCl_2$ и постепенному его превращению в кристаллогидрат $NiCl_2 \cdot H_2O$. Если же предварительно пропустить примененный природный газ последовательно через систему осушителей (прокаленный силикагель, пентаоксид фосфора,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 651-662
DOI: 10.31897/PMI.2022.25
© А.Г.Сырков, Л.А.Ячменова, 2022

нанесенный на стеклянную насадку), через активированную медь на силикагеле при 450 °С для очистки газа от микропримесей кислорода и через низкотемпературную ловушку, наполненную цеолитом, то результат опыта будет совсем иным.

Визуально наблюдается почернение частиц образца, которые движутся в поле поднесенного магнита. После удаления хлора из образца в процессе восстановления очищенным природным газом (метаном) рентгенограммы полученного порошка содержат аналитические максимумы дифракции, отвечающие межплоскостным расстояниям *d* (1,246; 1,755; 2,03), которые характерны для металлической фазы никеля [3].

Термодинамические расчеты, выполненные для равновесных условий (рис.3), показывают, что восстановление в среде газообразного аммиака хлоридов Ni (II) и Cu (II), а также оксида меди выше 700 К характеризуется отрицательным изменением изобарного потенциала Гиббса ($\Delta G < 0$). Это означает, что перечисленные процессы восстановления до металла соединений никеля и меди являются термодинамически благоприятными в температурном интервале проведения ТГС: 713-733 К (440-460 °С). Поскольку реальные процессы ТГС проводят вдали от равновесия (в потоке газа-восстановителя с удалением летучих продуктов реакции), на практике удается добиться восстановления до металла NiO в CH_4 и даже оксида Fe (II), заменив метан на пары МДХС [8-10].

С использованием современного метода термодинамического моделирования возникает возможность не только оценить вероятность протекания того или иного процесса [24], но и получить матрицу стехиометрических коэффициентов соответствующей химической реакции [6, 17, 21]. В данной работе впервые рассчитаны стехиометрические коэффициенты реакции восстановления до металла дихлорида никеля в среде аммиака в широком интервале температур, включая диапазон, характерный для ТГС (рис.4).

Экспериментально подтвержденная схема брутто-реакции восстановления $NiCl_2$ в NH_3 в условиях ТГС описывается уравнением:

$$3NiCl_2 + 2NH_3 \rightarrow 3Ni + 6HCl + N_2. \quad (1)$$

Данные термодинамического моделирования на рис.4 в целом согласуются со стехиометрией по схеме. Из рис.4 следует, что, как и в приведенном уравнении, теоретические расчеты показывают, что из каждых трех молекул $NiCl_2$ выше 714 К образуются три атома никеля, шесть молекул HCl и одна молекула N_2. Результаты термодинамического моделирования также не противоречат известным справочным данным.

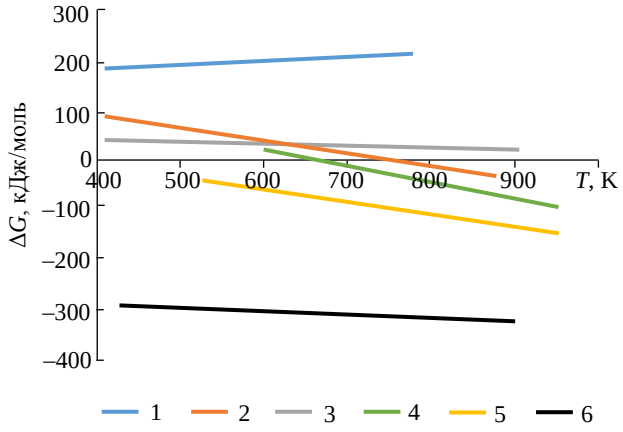


Рис.3. Влияние температуры на изменение потенциала Гиббса при восстановлении гидридами соединений металлов

1 – $4FeO + CH_4 = 4Fe + CO_2 + 2H_2O$;
2 – $FeCl_2 + 2/3NH_3 = Fe + 1/3N_2 + 2HCl$;
3 – $4NiO + CH_4 = 4Ni + CO_2 + 2H_2O$;
4 – $NiCl_2 + 2/3NH_3 = Ni + 1/3N_2 + 2HCl$;
5 – $CuCl_2 + 2/3NH_3 = Cu + 1/3N_2 + 2HCl$;
6 – $4CuO + CH_4 = 4Cu + CO_2 + 2H_2O$

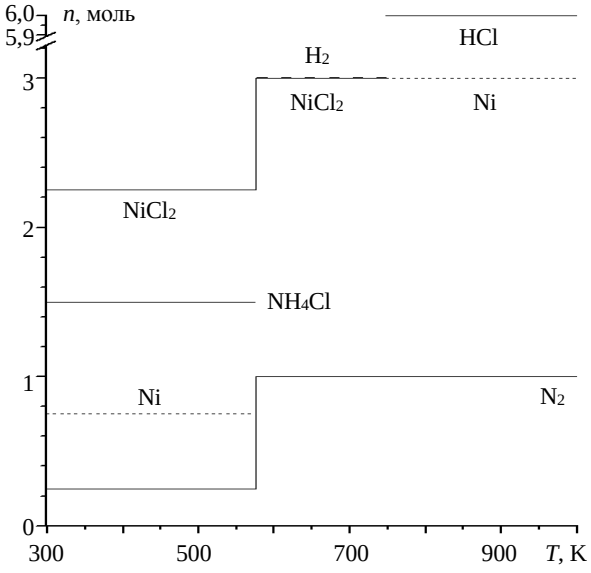


Рис.4. Влияние температурного фактора на восстановление дихлорида никеля в аммиаке

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Например, на рис.4 левее температурного интервала, отвечающего ТГС металлов (713-733 К), показано присутствие NH_4Cl. В температурной области ТГС хлорид аммония уже отсутствует. Это соответствует термохимическим свойствам NH_4Cl, который возгоняется при температуре около 610 К (337 °С) и в условиях ТГС покидает реакционную зону проточной установки. По данным опытов, схема брутто-реакции восстановления $CuCl_2$ в NH_3 подчиняется уравнению, аналогичному приведенному выше. Данные термодинамического моделирования восстановления в NH_3 дихлорида меди [6] и дихлорида никеля (табл.2) демонстрируют хорошее соответствие расчетных и опытных данных по величине стехиометрических коэффициентов и мольным отношениям между веществами, образующимися в результате восстановления дихлорида металла (M = Cu, Ni).

Таблица 2

Мольные отношения реактантов при восстановлении до металла (M) дихлоридов меди и никеля в аммиаке

Исходные соединения металла	[HCl]/[M]		[M]/[HCl]/[N_2]	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
$CuCl_2$	2:1	2:1	3:6:1	3:6:1
$NiCl_2$	2:1	2:1	3:6:1	3:6:1

Существующая термодинамическая модель не учитывает, что в условиях ТГС диссоциация химической связи N-H аммиака происходит на твердой поверхности, а высвобождающийся атом водорода связывается с атомом хлора из галогенида металла и выделяется в виде HCl. Поэтому молекулярный водород, который присутствует на рис.4, очевидно не отражает детали физико-химического механизма ТГС, связанного с диссоциативной хемосорбцией гидрида-восстановителя на поверхности твердой фазы. Разложение аммиака на N_2 и H_2 в газовой фазе характерно для более высоких температур (свыше 740 К). Общее в фазовой модели восстановления твердых хлоридов никеля и меди в аммиаке состоит в том, что при невысоких температурах восстановления (до 640 К) одним из продуктов реакции является хлорид аммония. Основное отличие заключается в том, что по данным рис.4, восстановление дихлорида никеля не сопровождается образованием монохлорида металла на промежуточной стадии, что характерно для восстановления $CuCl_2$ в аммиаке. Возможно, это связано с большей термоустойчивостью и прочностью связи M-Cl в $NiCl_2$, чем в $CuCl_2$ [12, 13].

Анализ временных зависимостей степени восстановления до металла (α) при обработке в условиях ТГС оксида Ni (II) и хлоридов Fe (II) и Cu (II) простейшими гидридами показал следующее. При $0{,}1 < \alpha < 0{,}7$ опытные данные с коэффициентом линейной корреляции 0,96-0,98 описываются уравнением Рогинского – Шульц в линейной форме (рис.5, *а*). При больших степенях восстановления, вплоть до 1, предпочтительней аппроксимация полученных значений α в координатах уравнения «сжимающейся сферы» в линейной форме (рис.5, *б*). Подобные топохимические уравнения известны в практике описания восстановления металлов традиционными газами-восстановителями.

На рис.6 приведена типичная зависимость α от времени τ для восстановления $NiCl_2$ в CH_4 при 500 °С. Справа на рис.6 помещена зависимость $\alpha = f(\tau)$ для более сложного случая: примерно до $\alpha = 0{,}8$ восстановление идет в парах МДХС (кривая 1), далее для ускорения восстановления и удаления хлора проводится отжиг в CH_4 в более жестких температурных условиях (кривая 2).

Представление опытных данных рис.6 (кривая 1) для $0{,}1 < \alpha < 0{,}7$ в координатах уравнения Рогинского – Шульц удовлетворительно аппроксимируется прямой 1 на рис.7, *а*. Но кинетические данные рис.6 для более высоких α лучше описываются уравнением «сжимающейся сферы» (прямая 2 на рис.7, *а*). Обработка экспериментальных результатов кривая 2 на рис.6 для $\alpha > 0{,}9$, когда образец уже восстанавливается в CH_4, показывает, что модификация уравнения «сжимающейся сферы» вида $k\tau = 1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$ является более удачной, чем модификация вида $k\tau^n = \dfrac{\alpha}{1-\alpha}$, где $n = 1$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 651-662
DOI: 10.31897/PMI.2022.25
© А.Г.Сырков, Л.А.Ячменова, 2022

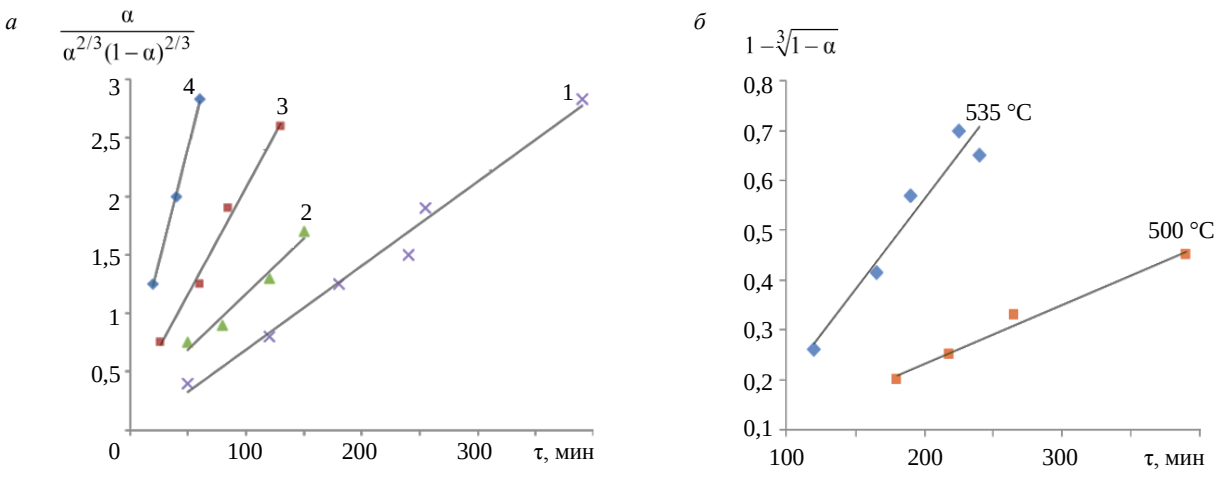


Рис.5. Результаты аппроксимации экспериментальных кинетических данных восстановления до металла:
а – для реакций 1 – NiO с CH_4 (500 °C); 2 – NiO с CH_4 (535 °C); 3 – $FeCl_2$ с SiH_4 (340 °C); 4 – $CuCl_2$ с NH_3 (450 °C);
б – для реакции NiO с CH_4

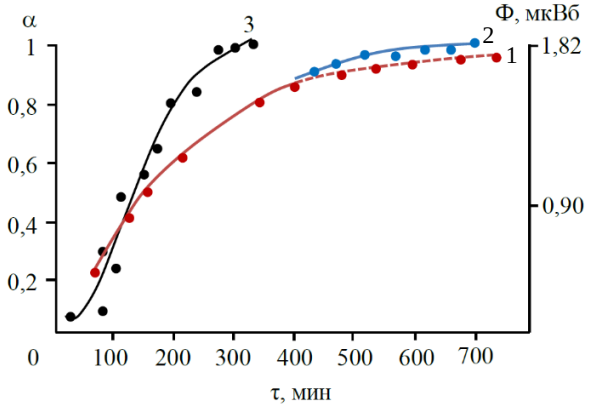


Рис.6. Зависимость α от времени взаимодействия с МДХС и CH_4 при разных температурах ТГС
1 – МДХС (340 °C); 2 – CH_4 (680 °C);
3 – $NiCl_2$ + CH_4 (500 °C)

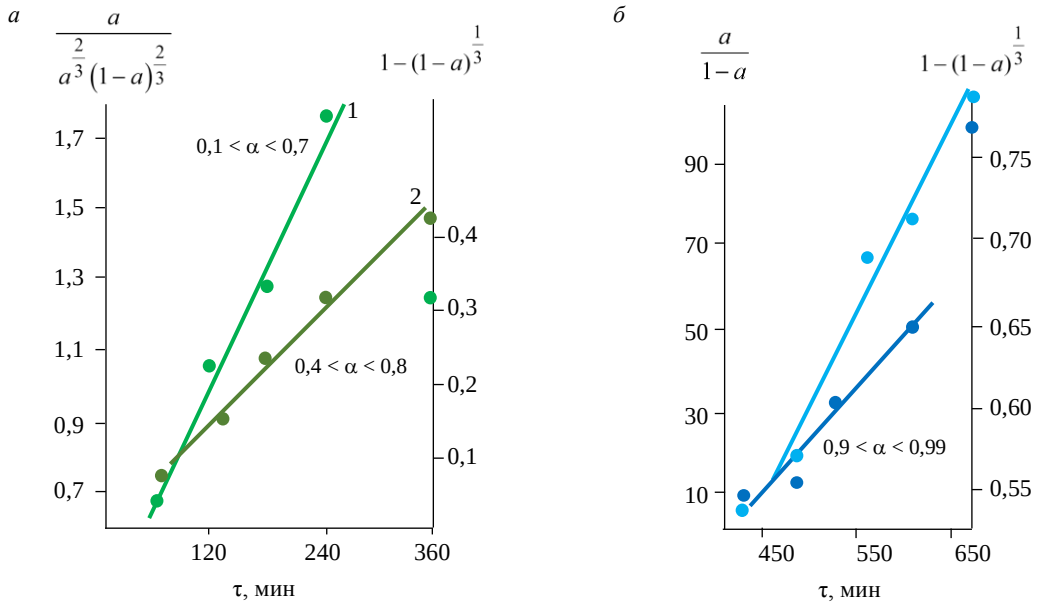


Рис.7. Аппроксимация экспериментальных данных: *а* – кривой 1 рис.6, уравнением «сжимающейся сферы» (●) и уравнением Рогинского – Шульц (●) ;
б – кривой 2 рис.6, уравнениями $k\tau = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ (●), $k\tau = 1-(1-\alpha)^{1/3}$ (●)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

(рис.7, *б*). Приведенное выражение зависимости α от τ является частным случаем уравнения «сжимающейся сферы». Оно описывает ситуацию, когда образование ядер новой фазы носит мгновенный характер и протекает по всей поверхности одновременно. Результаты аппроксимации опытных данных на рис.7, *б* свидетельствуют, что данная модель нехарактерна для реального процесса. Протеканию процесса по этой модели мешает, очевидно, неоднородность поверхности, связанная в том числе с наличием различных пор, подтверждаемых адсорбционно-структурными измерениями [25].

Таким образом, на заключительной стадии (восстановление в CH_4), по-видимому, имеет место механизм по основной модели «сжимающейся сферы». Происходит рост слоя сомкнувшихся металлических зародышей. Реакция локализована на поверхности раздела, которая по ходу процесса продвигается вглубь кристалла. Предполагают, что реакция протекает на сферической поверхности раздела, и радиус сферы по ходу процесса уменьшается [25]. Утолщение слоя металлического продукта может создавать препятствие для проникновения газа-восстановителя к твердому хлориду металла.

Приведенный материал развивает научное направление Горного университета «Наноструктурированные высокогидрофобные металлы и твердотельные методы их получения» в рамках исследований школы металлургов Горного университета [15, 19]. При изучении ТГС металлов главный акцент сделан на процессах восстановления металла из твердых хлоридов, рассматриваемых как промежуточный продукт при хлорировании природного металлосульфидного сырья в процессе получения металла. В работах [6, 7] основное внимание уделялось возможностям ТГС при варьировании вида гидридного реагента получать металлы с различными поверхностными свойствами и высокими полезными характеристиками (жаростойкость, гидрофобность, стойкость к солевой коррозии). Таким образом, исследование ТГС вносит вклад не только в теорию новых металлургических процессов (прямого восстановления) с использованием нетрадиционных восстановителей-модификаторов, но и отвечает современным трендам в области получения металлических продукции и материалов нового поколения [26, 27]. Учитывая важность создания супергидрофобных поверхностей для предотвращения нежелательных коррозионных и биологических процессов на металлах [4, 28, 29], формирование металлических продуктов ТГС в среде кремнийорганических гидридных реагентов и метана представляет особый интерес [7, 8].

В конце 2020 г. исполнилось 160 лет со дня рождения выдающегося выпускника Горного института академика Н.С.Курнакова – создателя метода физико-химического анализа [30], стоявшего у истоков научной школы металлургов Горного университета в Санкт-Петербурге [3]. Журнал «Цветные металлы» посвятил номер этому событию [31]. Рассмотренные вопросы термодинамики и кинетики ТГС металлов, несомненно, иллюстрируют применение физико-химического анализа к изучению сложных гетерогенных металлургических процессов. Использование основополагающего принципа физико-химического анализа в выявлении связи физических или химических свойств веществ с их составом – характерно для современных исследований сплавов и металлических материалов [30, 32], различных металлургических процессов [6, 19, 34] и композитных материалов [33, 37], проблем минерально-сырьевого комплекса [3, 16, 36].

По замыслу разработчиков ТГС металлов и возможностям метода он ориентирован не на крупнотоннажный выпуск металлических продуктов, а на получение в относительно небольших количествах уникальных материалов для решения «деликатных» задач (создание пористых металлизированных холодных катодов [7], получение металлов для батарейного сектора промышленности, полезных дисперсных добавок для смазок, полимеров, защитных покрытий [8-10]). По имеющимся оценкам, потребность в твердых продуктах ТГС для мегаполиса масштаба Санкт-Петербурга составляет 250-300 кг/год. Такая скромная цифра обусловлена тем, что добавка поверхностно-модифицированных металлических продуктов ТГС в смазке, эмали, краске составляет, как правило, не более 1 мас.%. В настоящее время часть приведенных в статье результатов положена в основу технологических схем, которые официально внедрены в проект строительства горно-металлургического комбината на Кингашском кобальт-медно-никелевом месторождении (Красноярский край).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Заключение. Научно обоснованы выбор и режимы подготовки исходного твердофазного сырья и газовых сред для получения металлических продуктов методом ТГС. Особое внимание уделено практически важным процессам восстановления до металла природного железооксидного сырья (оленегорского суперконцентрата) и дихлорида никеля – продукта хлорирования руд, содержащих сульфид никеля. На примере твердого дихлорида никеля описаны и аргументированы технологические операции и методики контроля полного удаления кристаллогидратной воды из хлоридного сырья. Установлены условия, включая размер частиц исходного твердого хлорида, которые обеспечивают минимальные диффузионные осложнения восстановления до металла парами метилдихлорсилана.

Проанализированы термодинамические и кинетические аспекты восстановления соединений различных металлов (M = Ni, Fe, Cu) в условиях ТГС. Показано, что рассчитанные методом термодинамического моделирования стехиометрические коэффициенты брутто-реакции восстановления дихлорида никеля в аммиаке соответствуют экспериментальным данным. Обнаружено, что кинетика восстановления никеля, меди и железа в среде аммиака, моносилана, метана и метилдихлорсилана в условиях ТГС подчиняется топохимическим уравнениям. При степенях восстановления α до 0,7-0,8 процесс удовлетворительно описывается уравнением Рогинского – Шульц. При $\alpha > 0{,}8$ опытные данные лучше аппроксимируются уравнением «сжимающейся сферы» в линейной форме.

Восстановление в условиях ТГС описывается уравнениями, известными для традиционных газов-восстановителей (H_2, CO), что дает дополнительный аргумент в пользу развиваемых представлений о механизме ТГС. Реализация моделей протекания гетерогенных реакций, соответствующих перечисленным топохимическим уравнениям, свидетельствует, что сверхтонкие (субмонослойные) пленки гидридных реагентов, хемосорбирующихся на металле в процессе ТГС, не оказывают серьезного влияния на кинетику восстановления до металла. Таким образом, показана роль хемосорбции восстановителя не только в механизме образования металла, но и при формировании поверхности металлического продукта, что важно учитывать при восстановлении простейшими гидридами (NH_3, CH_4, SiH_4) и их производными. Применение на первой стадии восстановления железооксидного сырья обработки парами метилдихлорсилана позволяет провести глубокую комплексную переработку сырья и облегчить полное восстановление железа до металла на завершающей стадии в среде метана (природного газа) в условиях ТГС. По сути, варьируя гидридные восстановители и программу обработки ими исходного твердофазного сырья, удается получать металлопродукцию и дисперсные материалы нового поколения с регулируемой химией поверхности и необходимыми эксплуатационными характеристиками (коррозионной стойкостью, антифрикционным эффектом и т.д.). Инновационное сочетание в поверхностном слое подобных металлических продуктов шероховатости на микро- и наноуровне [12, 19] при хемосорбции гидрофобных восстановителей позволяет получать супергидрофобные дисперсные металлические продукты, которые практически не смачиваются водой (величина сорбции влаги не превышает 0,1 монослоя молекул воды).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Konchus D.A., Sivenkov A.V.* A surface structure formation of stainless steel using a laser // Materials Science Forum. 2021. Vol. 1022. P. 112-118. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1022.112

2. *Ponomarenko T., Resheva E., Mosquera A.P.* Urbano Assessment of Energy Sustainability Issues in the Andean Community: Additional Indicators and Their Interpretation // Energies. 2022. Vol. 15. Iss. 3. P. 1077. DOI: 10.3390/en15031077

3. *Quiroz Cabascango V.E., Bazhin V.Yu.* Nickel oxide reduction in CO/CO_2 gas mixtures in reverberatory furnaces // IOP Conference Series: Metrological Support of Innovative Technologies. 2020. Vol. 1515. № 022028. DOI: 10.1088/1742-6596/1515/2/022028

4. *Шенк Й., Люнген Х.Б.* Потенциал эффективного применения процессов прямого восстановления и восстановительной плавки в Европе // Черные металлы. 2017. № 2. С. 25-31.

5. *Дуарте П., Бесерра Х.* Производство высокоуглеродистого железа прямого восстановления (DRI) по технологии Energiron DR // Черные металлы. 2016. № 6. С. 24-30.

6. *Слободов А.А., Сырков А.Г., Ячменова Л.А. и др.* Влияние температуры на твердотельный гидридный синтез металлов по данным термодинамического моделирования // Записки Горного института. 2019. Т. 239. С. 550-555. DOI: 10.31897/PMI.2019.5.550

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

7. *Плескунов И.В.* Развитие исследований низкоразмерных металлосодержащих систем от П.П.Веймарна до наших дней // Записки Горного института. 2018. Т. 231. С. 287-291. DOI: 10.25515/PMI.2018.3.287

8. *Кущенко А.Н.* Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения: Автореф. дис. … канд. техн. наук. СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. 22 с.

9. *Ремзова Е.В.* Нелинейность химико-физических свойств поверхностно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе: Автореф. дис. … канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2013. 20 с.

10. *Назарова Е.А*. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni): Автореф. дис. … канд. хим. наук. СПб: Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 2016. 20 с.

11. Патент № 2570599 РФ. Способ получения поверхностно-наноструктурированного металлического материала / А.Г.Сырков, Л.А.Ячменова, Е.А.Назарова и др. Опубл. 10.12.2015

12. *Абуов М.Г.*, *Ковган П.А.* Хлорная металлургия и возможности снижения воздействия на окружающую среду // Экология и промышленность России. 2009. № 1. С. 10-13.

13. *Ковган П.А.*, *Абуов М.Г.*, *Едильбаев А.И.*, *Задиранов А.Н*. Перспективное направление современной металлургии – хлорная металлургия // Литье и металлургия. 2009. № 3 (52). С. 321-324.

14. *Quiroz Cabascango V.E.*, *Bazhin V.Yu.* Combustion optimization in gas burners of reverberatory furnaces during the melting of nickel alloys // International Conference on Complex equipment and quality control laboratories (CEQCL), 14-17 April 2020, Saint Petersburg, Russian Federation. Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1728. № 012019. DOI:10.1088/1742-6596/1728/1/012019

15. *Бричкин В.Н.*, *Воробьев А.Г.*, *Бажин В.Ю.* Металлурги Горного университета: традиции на службе Отечеству, науке и производству // Цветные металлы. 2020. № 10. С. 4-13. DOI: 10.17580/tsm.2020.10.01

16. *Бричкин В.Н.*, *Сизяков В.М.*, *Облова И.С.*, *Федосеев Д.В.* Промышленный синтез тонкодисперсного гидроксида алюминия при переработке алюминийсодержащего сырья // Цветные металлы. 2018. № 10. С. 45-51. DOI: 10.17580/tsm.2018.10.06

17. *Слободов А.А.*, *Ралис Р.В.*, *Успенский А.Б. и др.* Разработка критериев качества систем и баз термодинамических данных для исследования многокомпонентных физико-химических природных и технологических систем // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. 2015. № 31 (57). С. 8-12.

18. *Roduit B.*, *Hartmann H.*, *Folly P. et al.* Prediction of thermal stability of materials by modified kinetic and model selection approaches based on limited amount of experimental points // Thermochim Acta. 2014. Vol. 579. P. 31-39. DOI: 10.1016/J.TCA.2014.01.005

19. *Чистяков Д.Г.*, *Голубев В.О.*, *Сизяков В.М.*, *Бричкин В.Н.* Влияние состава сырья на параметры производства АО «РУСАЛ Ачинск» // Цветные металлы. 2020. № 10. Р. 27-34. DOI: 10.17580/tsm.2020.10.04

20. *Shakhnazarov K.Y.* Property Anomalies of Unalloyed Pre-Eutectoid Steel Melts at ~0.5 % C as a Consequence of the Intermediate $Fe_{42}C$ Phase // Steel in translation. 2020. Vol. 50. Iss. 4. P. 261-265.

21. *Ralys R.V.*, *Uspenskiy A.A.*, *Slobodov A.A.* Deriving properties of low-volatile substances from isothermal evaporation curves // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. 2016. Vol. 41. Iss. 1. P. 3-11. DOI: 10.1515/jnet-2015-0030

22. *Мотовилов И.Ю.*, *Луганов В.А*. Высокотемпературный гидролиз хлорида железа (II) // Горный журнал Казахстана. 2016. № 1. С. 41-46.

23. *Motovilov I.Y.*, *Luganov V.A.*, *Mishra B.*, *Chepushtanova T.A.* Oxide powders production from iron chloride // CIS Iron and Steel Review. 2018. Vol. 15. P. 28-32. DOI: 10.17580/cisisr.2018.01.06

24. *Rotaru A.* Discriminating within the kinetic models for heterogeneous processes of materials by employing a combined procedure under TKS-SP 2.0 software // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2016. Vol. 126. P. 919-932. DOI: 10.1007/s10973-016-5584-6

25. *Вигдорович В.И.*, *Алексашина Е.В.* Кинетика реальных гетерогенных процессов и наносостояние вещества // Вестник ТГТУ. 2010. Т. 16. № 3. С. 664-676.

26. *Kim S.*, *Suzuki J.*, *Gao X. et al.* A Kinetic Model to Simulate the Reaction Between Slag and Matte for the Production of Ferromanganese Alloy from Steelmaking Slag // Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. Vol. 2. Iss. 2. P. 141-151. DOI: 10.1007/s40831-016-0042-z

27. *Bogusz A.*, *Masset P.* High Temperature Diffusion Processes at the Metal/Slag Interface // Defect and Diffusion Forum. 2012. Vol. 323-325 P. 115-120. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.115

28. *Бойнович Л.Б.* Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов // Вестник Российской академии наук. 2013. Т. 83. № 1. С. 10-22. DOI: 10.7868/S0869587313010039

29. *Schellenberger F.*, *Encinas N.*, *Doris V.*, *Butt H.-J.* How Water Advances on Superhydrophobic Surfaces // Physical Review Letters. 2016. Vol. 116. Iss. 9. № 096101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.096101

30. *Данилов В.П.*, *Кузнецов Н.Т.*, *Новоторцев В.М.* Научная школа физико-химического анализа Н.С.Курнакова // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 836-839. DOI: 10.7868/S0044457X14070058

31. *Сырков А.Г.*, *Прокопчук Н.Р.*, *Воробьев А.Г.*, *Бричкин В.Н.* Академик Н.С.Курнаков как основоположник физико-химического анализа – научного фундамента для разработки новых металлических сплавов и материалов // Цветные металлы. 2021. №1. С. 77-83.

32. *Михайлов А.В.*, *Шахназаров К.Ю.* Обоснование связи аномалий свойств сплавов с компонентом-полупроводником, а также особенностей стеклообразования с диаграммами фазового равновесия // Сборник научных трудов Международного семинара «Нанофизика и Наноматериалы», 25-26 ноября 2020, Санкт-Петербург, Россия. СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. С. 217-220.

33. *Пожидаева С.Д.*, *Агеева Л.С.*, *Иванов А.М.* Сравнительная характеристика окисления цинка и олова с участием кислот при комнатных температурах // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 38-46. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.38

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

34. *Alexandrova T.N., Romashev A., Potemkin V.* Justification of evaluation criteria of gold beneficiation ability by gravitational methods // Journal of Applied Engineering Science. 2020. Vol. 18. № 2. P. 230-237. DOI: 10.5937/jaes18-26076

35. *Кононова И.Е., Кононов П.В., Мошников В.А.* Атомно-молекулярная архитектоника пористых материалов в условиях самосборки золь-гель процессов // Сборник научных трудов Международного семинара «Нанофизика и Наноматериалы», 25-26 ноября 2020, Санкт-Петербург, Россия. СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. С. 170-173.

36. *Kogan V.E., Shakhparonova T.S.* Rational use of science of chemistry as a factor for environmental safety and ensuring ecosystem purity // 17-th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017, 29 June – 5 July 2017, Albena, Bulgaria. SGEM, 2017. P. 773-780.

37. *Popova A.N., Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S.* Accounting for Interelement Interferences in Atomic Emission Spectroscopy: A Nonlinear Theory // Applied Science. 2021. Vol. 11. Iss. 23. № 11237. DOI: 10.3390/app112311237

***Авторы*: А.Г.Сырков,** *д-р техн. наук, профессор, https://orcid.org/0000-0001-6152-6012* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **Л.А.Ячменова,** *аспирант, s11093@stud.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0001-6398-4295* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0