

**УДК 669.15-198****А.С. Петрищев, С.М. Григорьев, И.В. Прус****ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В СИСТЕМЕ Cr-O-C  
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ  
ХРОМОСОДЕРЖАЩЕГО МЕТАЛЛОКСИДНОГО СЫРЬЯ**

Проведены соответствующие расчеты равновесия в системе Cr-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления с участием в качестве восстановителя углерода, который свидетельствует о большой вероятности параллельного протекания реакций карбидообразования. Это подтверждает ничтожно низкую вероятность получения безуглеродистого продукта в этой системе. Полученные результаты теоретических исследований положены в основу начального этапа методов утилизации хрома из металлооксидного сырья при изготовлении марок стали, где нет жестких ограничений по углероду.

Ключевые слова: термодинамический анализ, хром, кислород, углерод, металлизация.

**Введение**

Накопленный опыт утилизации тугоплавких элементов из металлооксидных техногенных отходов инструментальных легированных и быстрорежущих сталей в качестве шихтовой добавки предварительно металлизированных брикетов отличается высокой эффективностью и подтверждает перспективность выбранного направления [1-4]. Некоторые аналогии при восстановлении оксидов молибдена и вольфрама углеродом в системах без появления жидких фаз прослеживаются при сравнении с восстановлением оксидов хрома [5-8], однако для достижения совершенства и технологической завершенности необходимы более глубокие исследования восстановления оксидов хрома в гетерогенной системе.

**Цель работы**

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления металлооксидных техногенных хромосодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в углубленном изучении термодинамического равновесия соответствующих реакций в системе Cr-O-C при использовании в качестве восстановителя углерода.

**Основная часть**

На начальном этапе исследования механизма восстановления хрома в системе Cr-O-C проведен анализ известных научной общественности исследований составляющих данной системы.

Температура точки плавления хрома, исходя из данных работ [9] и [10], имеет значение от 1550°C до 1950°C, кипения – от 2199°C до 2660°C.

Закись хрома  $\text{CrO}$  разлагается при температуре  $700^\circ\text{C}$  [11]. Окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  начинает разлагаться при температуре ниже температуры ее плавления, по данным различных источников температура разложения находится в широком интервале от  $500^\circ\text{C}$  до  $1257^\circ\text{C}$  [11]. Температура плавления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по Н.П. Лякишеву [12] составляет  $2330^\circ\text{C}$  (на воздухе) или  $2315^\circ\text{C}$  (в азоте). Хромовый ангидрид  $\text{CrO}_3$  при давлении кислорода 60 ат. разлагается при температуре  $350^\circ\text{C}$  [11].

По данным работы [13] оксиды хрома имеют температуры плавления, кипения и разложения, приведенные в таблице 1. Результаты работы [13] близки к [12].

Таблица 1 – Температуры плавления, кипения и разложения оксидов хрома

Оксиды	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Температура кипения, $^\circ\text{C}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$2334 \pm 25$	$\sim 3000$
$\text{CrO}_2$	427 (разлагается)	-
$\text{CrO}_3$	$180 \div 202$ (начинает разлагаться)	727 (разлагается)

По данным работ [14] и [15] надежно установлено существование таких карбидов хрома, как  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Температуры плавления данных соединений представлены в таблице 2. Разница в температурных значениях для данных соединений, приведенных в работах [14] и [15], не превышает пяти градусов по Цельсию.

Таблица 2 – Температуры плавления карбидов хрома

Оксиды	Температура плавления, $^\circ\text{C}$
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	1518
$\text{Cr}_7\text{C}_3$	1782
$\text{Cr}_3\text{C}_2$	1895

Таким образом, на начальные стадии углеродотермического восстановления  $\text{Cr}$  из его оксидов в гетерогенной системе до  $\sim 1500^\circ\text{C}$  изменения агрегатного состояния ингредиентов системы не должны оказывать влияния [9-18].

Для сравнительной оценки стойкости оксидов хрома и углерода в интервале температур 300-2000К были использованы данные термодинамических величин ( $\Delta H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ), которые взяты из справочников [13, 15-18]. Для повышения точности расчетов использован метод Симпсона с учетом влияния изменения теплоемкости  $C_p$  материала с изменением температуры и влияния полиморфных преобразований исследуемых веществ на указанные выше термодинамические величины [19].

В системе  $\text{Cr-O-C}$  при участии в качестве восстановителя углерода реакции эндотермичны, а термодинамически наиболее вероятны реакции восстановления высших оксидов до более низших, о чем свидетельствуют

кривые на рис. 1,б. При этом восстановление с образованием  $\text{CO}_2$  (кривые 9,10) более вероятно, чем с образованием  $\text{CO}$  (кривые 7,8).

На рис. 1,а прослеживается чёткая дифференциация оксидов хрома по их склонности к восстановлению до хрома металлического. В области наименьших значений свободной энергии Гиббса располагаются кривые восстановления  $\text{CrO}_3$  (реакции 5,6) в диапазоне 30...-300кДж. Кривые 3,4 описывают характер реакций восстановления диоксида хрома  $\text{CrO}_2$ , и переходят в область с отрицательными значениями  $\Delta G^\circ$  при температуре около 1000К. Однако на практике выше температуры 700К нестойкий оксид  $\text{CrO}_2$  разлагается с образованием более низких оксидных соединений [12, 13], что может предшествовать его восстановлению до хрома металлического. Наиболее стойкий к восстановлению оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Вероятность его восстановления существенно увеличивается лишь при температурах, больших, чем 1500К (кривая 2), а термодинамически более предпочтительно образование монооксида углерода в качестве продуктов реакции, что является немаловажным фактором, так как  $\text{CO}$  участвует в дальнейшем восстановлении оксидов. Не исключается газификация углерода свободным кислородом. Таким образом, появление  $\text{CO}$  неизбежно приводит к его участию в последующем восстановлении хрома с его оксидов.

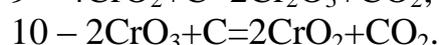
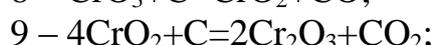
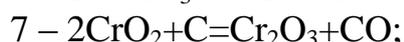
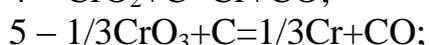
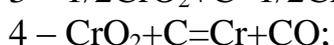
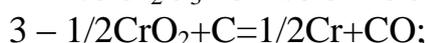
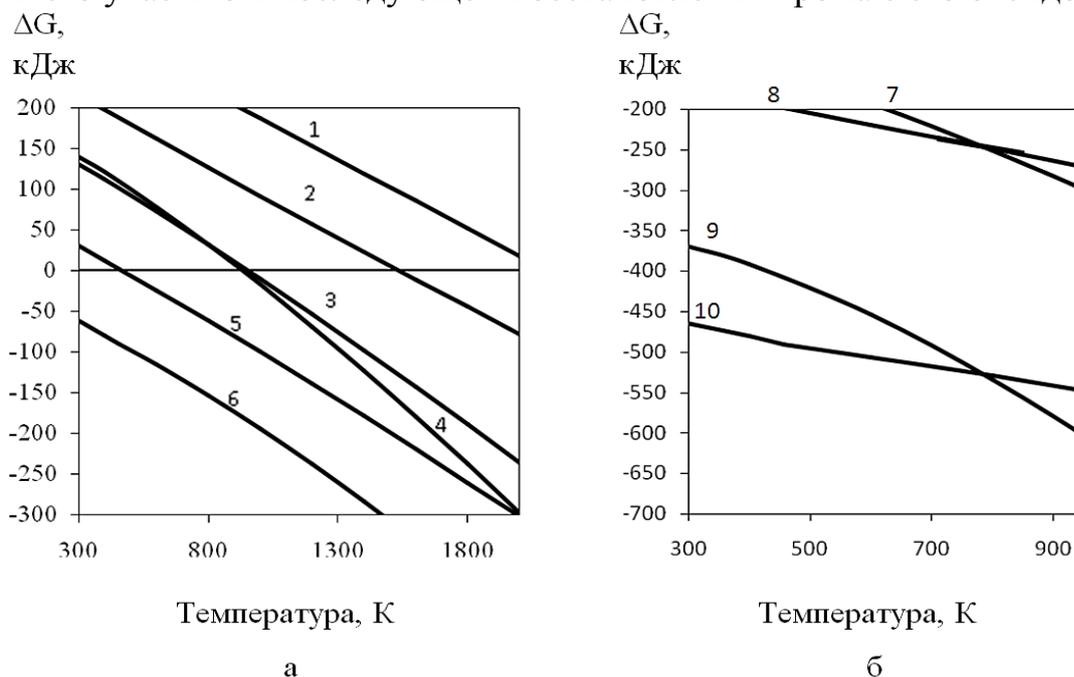


Рисунок 1 – Графики зависимостей свободной энергии Гиббса от температуры реакций восстановления оксидов хрома углеродом.

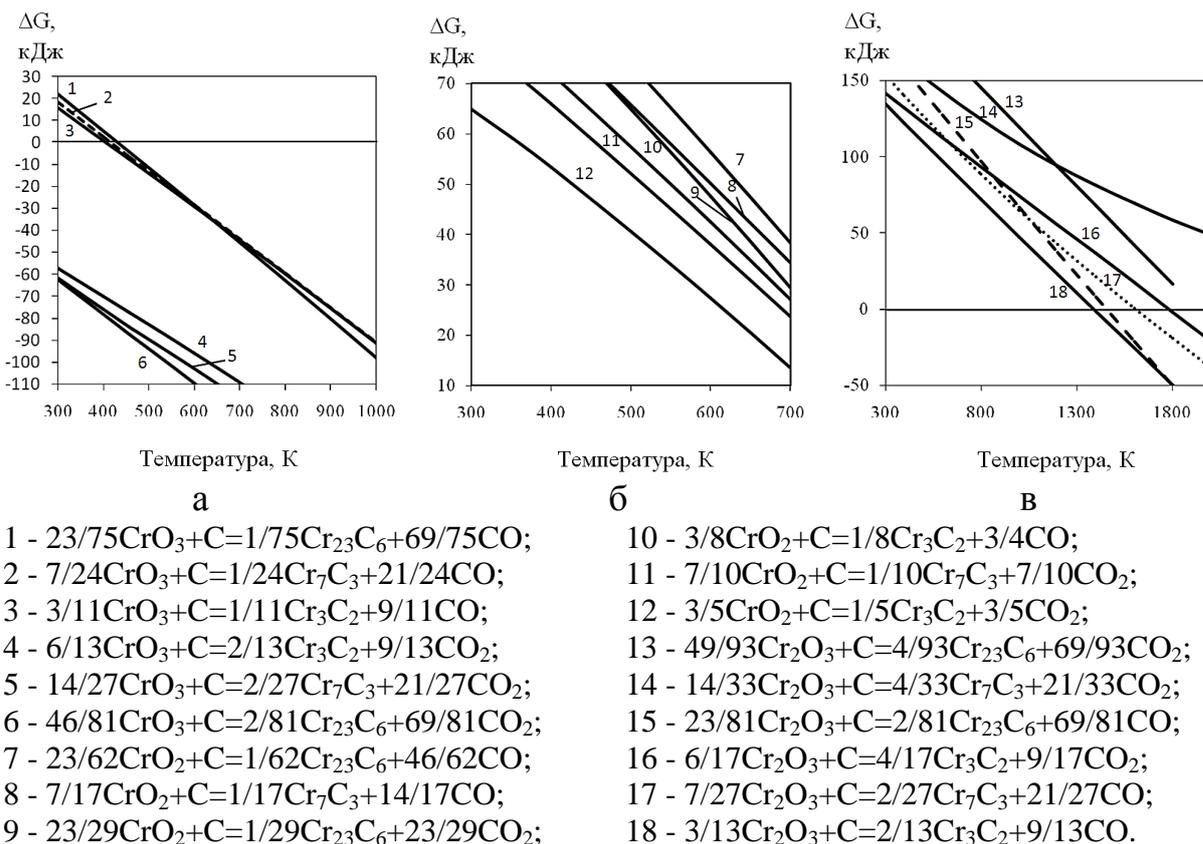


Рисунок 2 – Графики зависимостей свободной энергии Гиббса от температуры реакций восстановления оксидов хрома углеродом.

В интервале температур существования диоксида хрома 300÷700К реакции карбидизации оксида  $\text{CrO}_3$  лежат в положительной части графика (рис. 2,б). В данном случае по уменьшению вероятности образования карбида располагаются в следующем порядке:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

Наряду с реакциями восстановления в системе Cr-O-C имеют место реакции карбидизации. Про высокую термодинамическую вероятность протекания данных реакций свидетельствуют кривые на рис. 2. Наименьшие значения свободной энергии Гиббса принимают реакции восстановления  $\text{CrO}_3$  с образованием карбидов. Вероятность образования карбидов снижается от  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  до  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , затем до  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (рис. 2,а). Характерной чертой для реакций восстановления триоксида хрома до карбидов является очень высокая вероятность протекания реакций с образованием  $\text{CO}_2$  и менее высокая – с образованием  $\text{CO}$ .

При протекании реакций карбидизации оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 2,в), кривые реакций переходят в зону с отрицательными значениями свободной энергии Гиббса в интервале температур 1500÷1800К (кривые 15-18), что очень близко по значению в случае восстановления до хрома металлического (рис 1,а, кривые 1, 2). Также более термодинамически вероятны реакции с образованием  $\text{CO}$  в качестве продуктов реакций.

Результаты настоящих исследований термодинамики в системе Cr-O-C положены в основу начальных стадий разработки технологии производства хромосодержащей лигатуры на основе рудных концентратов и техногенных отходов. Результаты выплавки стали с применением лигатуры по усвоению хрома, содержанию углерода, серы и фосфора, показали, что она может применяться наряду со стандартными ферросплавами ФХ400...ФХ950, а также использоваться на низкоуглеродистых марках стали типа 18ХГТ. Подтверждена эффективность и перспективность использования этого легирующего материала взамен стандартных марок феррохрома.

### Выводы

Анализ реакций восстановления оксидов хрома в системе Cr-O-C позволяет предположить, что реакции восстановления высших оксидов хрома до более низших, а также до карбидов, являются доминирующими. При этом изучены температурные интервалы существования соединений, участвующих в реакциях, учтены температуры их полиморфных превращений для обеспечения большей точности и достоверности расчётов. В интервале температур 300÷2000К значения энергии Гиббса образования хрома металлического и карбидов хрома типа  $Cr_nC_m$  очень близки по своим абсолютным значениям. Получить безуглеродистый продукт в этой системе весьма маловероятно. Кроме углерода, в качестве восстановителя в системе Cr-O-C могут выступать монооксид углерода и карбиды хрома, наличие в системе которых подтверждают соответствующие кривые реакций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев С.М. Совершенствование способов переработки и повышение степени утилизации окалина быстрорежущих сталей // Сталь. – 1997, №10. – С.75-78.
2. Григорьев С.М. Результаты брикетирования отходов производства быстрорежущей стали // Сталь. – 1997, №12. – С.64-68.
3. Григорьев С.М. Разработка технологии получения металлизированной паспортной заготовки для выплавки легированных сталей/ С.М. Григорьев, М.С. Карпунина // Сталь. – 1998, №1. – С.73-76.
4. Григорьев С.М. Экономическая оценка технических решений по утилизации легирующих элементов в порошковом производстве специальных сталей / С.М. Григорьев, М.П. Ревун, А.Н. Пивень // Цветные металлы. – 1991, №10. – С.6-8.
5. Григорьев С.М. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого молибдена / С.М. Григорьев, В.П. Коляда // Сталь. – 1996, №12. – С.32-36.
6. Григорьев С.М. Математическая модель термодинамического равновесия системы Mo-O-C / С.М. Григорьев, В.П. Коляда, Т.А. Георгиева [и др.] // Сталь. – 1997, №2. – С.37-40.

7. Григорьев С.М. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина, А.С. Москаленко [и др.] // Сталь. – 1999, №11. – С.33-36.
8. Григорьев С.М. Математическая модель термодинамического равновесия в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого вольфрама / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина, А.С. Москаленко [и др.] // Сталь. - 1999. - №12. - С. 31-34.
9. Плинер Ю.Л. Металлургия хрома / Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1965. – 392с.
10. Справочник по редким металлам / Под. ред. В.Е. Плющева. – М.: Мир, 1965. – 946 с.
11. Корнилов И.И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом / И.И. Корнилов, В.В. Глазова – М.: Наука, 1967. – 256с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2/ Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
13. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Жидкова Т.Л [и др.] – М.: Металлургия, 1978. – 472с.
14. Дергунова В.С. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, А.Н. Шуршаков [и др.] – М.: Металлургия, 1974. – 288с.
15. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения – М.: Металлургия, 1976. –176с.
16. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 328с.
17. Крестовников А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических систем / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий [и др.] . – М.: Государственное научно-техническое издание литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 356с.
18. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. – 138с.
19. Карпунина М.С. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев [и др.] // Сталь. – 1999, №11. – С.33-36.

Надійшла до редакції 11.05.2011

Рецензент д.т.н., проф. М.П. Ревун

© Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В.

УДК 669.18.046.558.2:550.34.013.4

**Р.В. Синяков, Е.Л. Корзун**

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ МОНОЛИТНЫМ УГЛЕРОДОМ**

Математическим моделированием обработки нераскисленного металла твёрдым углеродом в монолитном состоянии показано, что разработанная на основе принципа квазилокального равновесия модель адекватно отражает особенности поведения элементов в металле при их диффузионном растворении. Показано, что получение концентраций кислорода ниже равновесных с углеродом значений связано с локальностью