

УДК 669.046.46

А.М. Ковальов, С.М. Григор'єв, А.С. Петрищев

АНАЛІЗ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ NI-CO-O-C-H СТОСОВНО ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАЛІЗАЦІЇ МЕТАЛООКСИДНИХ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ ПРЕЦИЗІЙНИХ СПЛАВІВ ТИПУ НК

В статті підтверджено велику вірогідність паралельного протікання карбідоутворення та процесу відновлення шляхом аналізу термодинамічної рівноваги. Доведено, що для металізації окалини прецизійного сплаву доречно використовувати водень замість вуглецю в якості відновника. Промисловими випробуваннями підтверджено технологічну можливість водневого відновлення окалини та економічну доцільність утилізації нікелю та кобальту у власному виробництві прецизійних сплавів.

Ключові слова: термодинамічна рівновага, відновлення, система Ni-Co-O-C-H, нікель-кобальтові сплави

Вступ

Виробництво металопродукції на основі прецизійних сплавів типу НК у вигляді холоднокатаних стрічок, використання яких забезпечує відсутність гама-альфа перетворень при експлуатації в режимах низьких температур (до -70°C), пов'язано з низкою недоліків, до яких відносяться: до складу шихти на переділі виплавки додається значна кількість металевих легованих матеріалів та лігатур с РЗМ, що здорожує цільовий продукт; низька ступінь утилізації легуючих елементів із техногенних відходів виключає можливість повернення цих елементів з окалини; шліфувального пилу, стружки та ін.; великих час плавки.

Ціль статті

Метою роботи була розробка технології металізації окалини та інших метало-окисних відходів з використанням утилізації нікелю та кобальту у власному виробництві, а задачі по суті цих досліджень полягали в аналізі термодинамічної рівноваги окислювально-відновлювальних процесів з використанням вуглецю та водню.

Основна частина

Для порівняльної оцінки стійкості оксидів кобальту в системі Co-O-C в інтервалі температур $300\div 2000\text{K}$ були використані данні термодинамічних величин (ΔH , S , C_p) що взяті з довідників [1-5]. Одержані залежності враховують вплив температури на зміну теплоємності речовин. Також було враховано проходження поліморфних перетворень в досліджуваних речовинах зі зміною термодинамічних характеристик реакції.

$$\lg K_p = \frac{1}{4,576} \int \frac{\Delta H_T}{T^2} dT + C; \quad (1)$$

$$\Delta H_t^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^t \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^t (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT; \quad (2)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}}{T} dT; \quad (3)$$

$$\lg K_{p(T_2)} = \lg K_{p(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{4,575T^2} dT; \quad (4)$$

$$\lg K_p = \frac{\Delta H_{298}^0}{4,575} + \frac{\Delta S}{4,575} + \frac{\int_{298}^T \Delta C_p dT}{-4,575} + \frac{\int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}}{4,575}; \quad (5)$$

Обчислення інтегралів $\int_{298}^T \Delta C_p dT$, $\int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$ проводилося чисельно

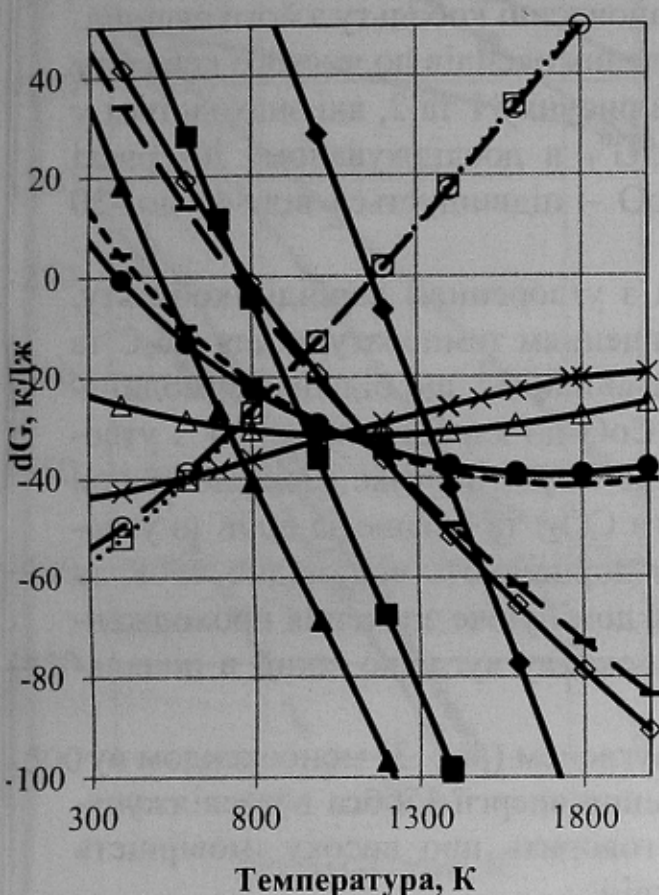
методом Сімпсона по узагальненій формулі:

$$I = \int_a^b f(x) dx \cong \frac{h}{3} \left[f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + \right. \\ \left. + 4f(a+3h) + \dots + 4f(b-h) + f(b) \right] - \frac{mh^5}{90} f^{IV}(\xi) \quad (6)$$

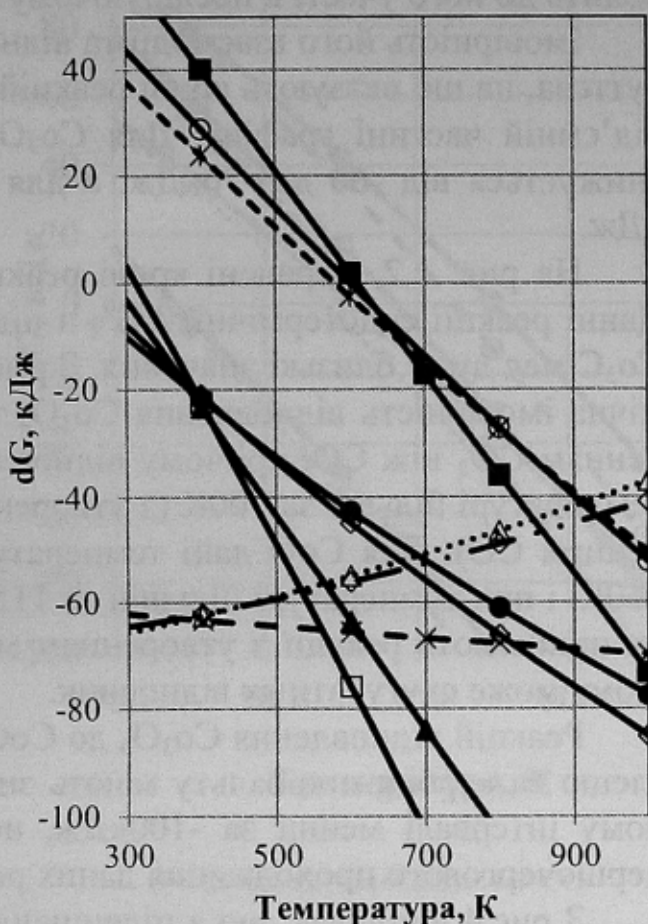
де a , b - відповідно нижня й верхня межі інтегрування; h - крок інтегрування.

Вираз $mh^5/90 \cdot f^{IV}(\xi)$ для залишкового члену показує, що формула Сімпсона точна навіть якщо $f'(x)$ - багаточлен третього порядку.

Під час дослідження виявлено, що реакції взаємодії з вуглецем ендотермічні, та імовірність відновлення оксидів кобальту до чистого кобальту суттєво збільшується вже при температурах більших за 300К (рис. 1,2). Більшу схильність до відновлення вуглецем має оксид кобальту Co_3O_4 , причому суттєва імовірність його відновлення до чистого кобальту спостерігається вже при температурах 300-400К. Більш стійкий до відновлення вуглецем виступає нижчий оксид кобальту – CoO . Його відновлення до чистого кобальту стає термодинамічно імовірним при температурах 500-800К. Монооксид вуглецю в досліджуваній системі є продуктом реакції твердофазного відновлення оксидів кобальту на початкових стадіях процесу.



- $2\text{CoO} + \text{C} = 2\text{Co} + \text{CO}_2$
- ▲ $\text{CoO} + \text{C} = \text{Co} + \text{CO}$
- × $\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2$
- $\cdot \frac{2}{3}\text{CoO} + \text{C} = \frac{1}{3}\text{Co}_2\text{C} + \frac{2}{3}\text{CO}$
- $\text{CoO} + \text{C} = \frac{1}{2}\text{Co}_2\text{C} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$
- ◻ $\frac{1}{2}\text{CoO} + \text{CO} = \frac{1}{4}\text{Co}_2\text{C} + \frac{3}{4}\text{CO}_2$
- ◇ $\frac{3}{4}\text{CoO} + \text{C} = \frac{1}{4}\text{Co}_3\text{C} + \frac{3}{4}\text{CO}$
- $\frac{6}{5}\text{CoO} + \text{C} = \frac{2}{5}\text{Co}_3\text{C} + \frac{3}{5}\text{CO}_2$
- ⊙ $\cdot \frac{3}{5}\text{CoO} + \text{CO} = \frac{1}{5}\text{Co}_3\text{O} + \frac{4}{5}\text{CO}_2$
- △ $2\text{Co}_3\text{C} + \text{C} = 3\text{Co}_2\text{C}$
- ◆ $3\text{Co}_2\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{Co}_3\text{C} + 2\text{CO}$



- $\frac{1}{4}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = \frac{3}{4}\text{Co} + \text{CO}$
- ▲ $\frac{1}{2}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = \frac{3}{2}\text{Co} + \text{CO}_2$
- × $\frac{1}{4}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \frac{3}{4}\text{Co} + \text{CO}_2$
- ✱ $\frac{2}{11}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = \frac{3}{11}\text{Co}_2\text{C} + \frac{8}{11}\text{CO}$
- $\frac{2}{7}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = \frac{3}{7}\text{Co}_2\text{C} + \frac{4}{7}\text{CO}_2$
- ◻ $\frac{2}{14}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \frac{3}{14}\text{Co}_2\text{C} + \frac{11}{14}\text{CO}_2$
- ⊙ $\frac{1}{5}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = \frac{1}{5}\text{Co}_3\text{C} + \frac{4}{5}\text{CO}$
- ◇ $\frac{1}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = \frac{1}{3}\text{Co}_3\text{C} + \frac{2}{3}\text{CO}_2$
- ◆ $\cdot \frac{1}{6}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \frac{1}{6}\text{Co}_3\text{C} + \frac{5}{6}\text{CO}_2$

Рисунки 1, 2 – Залежність вільної енергії Гіббса від температури окислювально-відновлювальних реакцій кобальту

Утворення CO в даній системі з підвищенням температури є термодинамічно вигіднішим, ніж CO₂. Не виключається газифікація вуглецю вільним киснем.

Таким чином, поява продукту газифікації вуглецю CO неминуче призводить до його участі в послідовному відновленні кобальту з його оксидів.

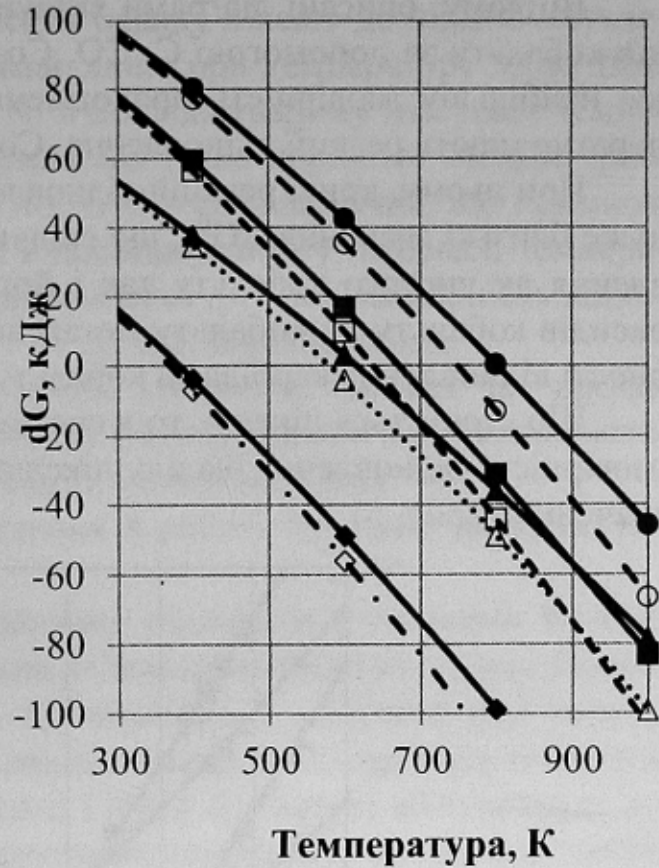
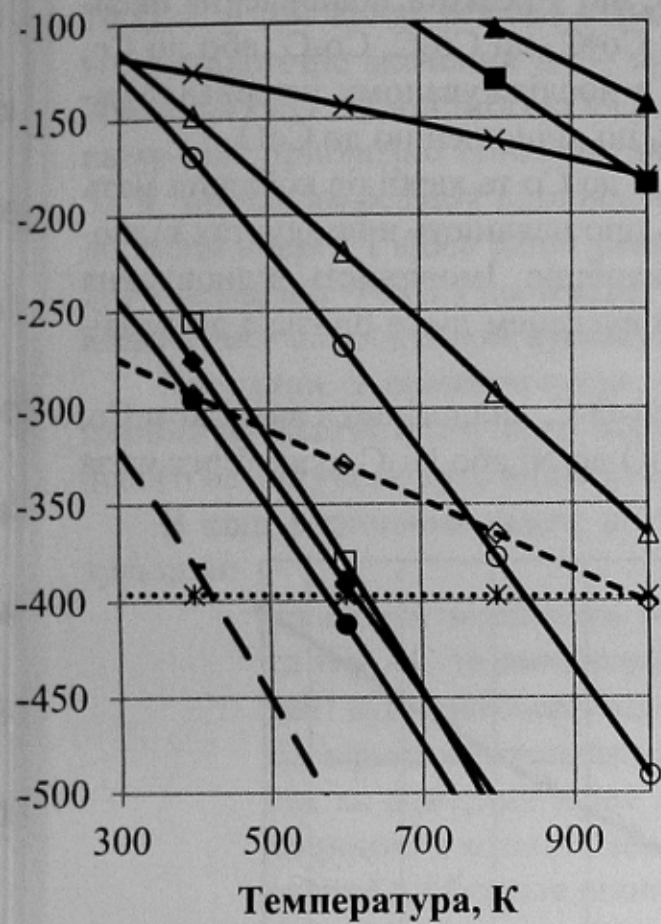
Імовірність його взаємодії та відновлення оксидів до чистого кобальту суттєва, на що вказують криві реакцій на рисунку 1 та 2, які знаходяться у від'ємній частині графіку. Для Co_3O_4 ΔG^0_T в досліджуваному інтервалі знижується від -60 до -70 кДж, а для CoO – підвищується від -45 до -20 кДж.

На рис. 1,2 зазначені криві реакцій з утворенням карбідів кобальту. Данні реакції ендотермічні. ΔG^0_T з підвищенням температури для Co_2C та Co_3C має дуже близькі значення. З рис. 1 випливає, що більша термодинамічна імовірність відновлення Co_3O_4 та CoO до карбідів кобальту з утворенням CO_2 ніж CO , причому відновлення Co_3O_4 набуває імовірності при температурі більше за 300К (з утворенням CO_2) та більше за 600К (з утворенням CO). Для CoO дані температури дорівнюють відповідно 450К та 750К, і при температурі більшій за 1150К домінуюче значення проходження приймають реакції з утворенням монооксиду вуглецю, який в подальшому може слугувати як відновник.

Реакції відновлення Co_3O_4 до CoO вуглецем (рис. 3) монооксидом вуглецю та карбідом кобальту мають значення енергії Гіббса в досліджуваному інтервалі менші за -100 кДж, що говорить про високу імовірність першочергового проходження даних реакцій.

З рис.4 випливає, що з підвищенням температури стає термодинамічно імовірним відновлення оксидів кобальту його карбідами до кобальту металічного. Відновлення Co_3O_4 за допомогою Co_2C та Co_3C з утворенням Co та CO_2 стає термодинамічно імовірним вже при температурах 350-400К, відповідно CoO з утворенням Co та CO_2 – 580-620К. Утворення в продуктах реакції CO є менш термодинамічно імовірним. Криві реакцій відновлення оксидів кобальту карбідами кобальту перитинають нульову позначку ΔG^0_T в інтервалі від 350 до 800К.

Криві реакцій окислення вуглецю до моно- та діоксиду вуглецю, відновлення діоксиду вуглецю до монооксиду (рис.3) свідчать, що при збільшенні температури процесу підвищується імовірність утворення CO при окисненні вуглецю киснем наряду з утворенням CO_2 , і при температурі 1000К приймає домінуюче значення. Також підвищується імовірність відновлення CO_2 до CO . Вищезазначене є важливим, так як підтверджує збільшення відновної здатності середовища з підвищенням температури.



Рисунки 3, 4 – Вплив температури на змінення вільної енергії Гіббса від окислювально-відновлювальних реакцій кобальту

Необхідно також звернути увагу на криві реакцій підвищення та зниження вмісту атомів вуглецю в карбідах кобальту (рис.1), з яких випливає, що взаємодія карбіду кобальту Co_3C з вуглецем з утворенням Co_2C має високу імовірність при значенні енергії Гіббса $-20 \dots -30$ кДж. Крива реакції взаємодії Co_2C з CO_2 та утворенням Co_3C набуває вагомості імовірності при температурах більше за 1150К.

Вцілому, описані діаграми вказують, що з реакцій відновлення оксидів кобальту за допомогою С, СО, Co_2C , Co_3C до Co_2C , Co_3C або до Со, що найбільшу імовірність проходження в досліджуваному інтервалі температур мають реакції відновлення Co_3O_4 по відношенню до СоО.

При цьому, криві реакцій відновлення до Со та карбідів кобальта мають дуже близькі значення ΔG^0_T , що свідчить про наявність в продуктах відновлення як чистого кобальту так і його карбідів. Імовірність відновлення оксидів кобальту до кобальту металевого вуглецем дуже близька до імовірності відновлення карбідами кобальту.

Що стосується нікелю, то в системі Ni-O-C, аналогічно з випадком Со, імовірність відновлення оксиду нікелю NiO до Ni або Ni_3C дуже близька за значенням (рис. 5).

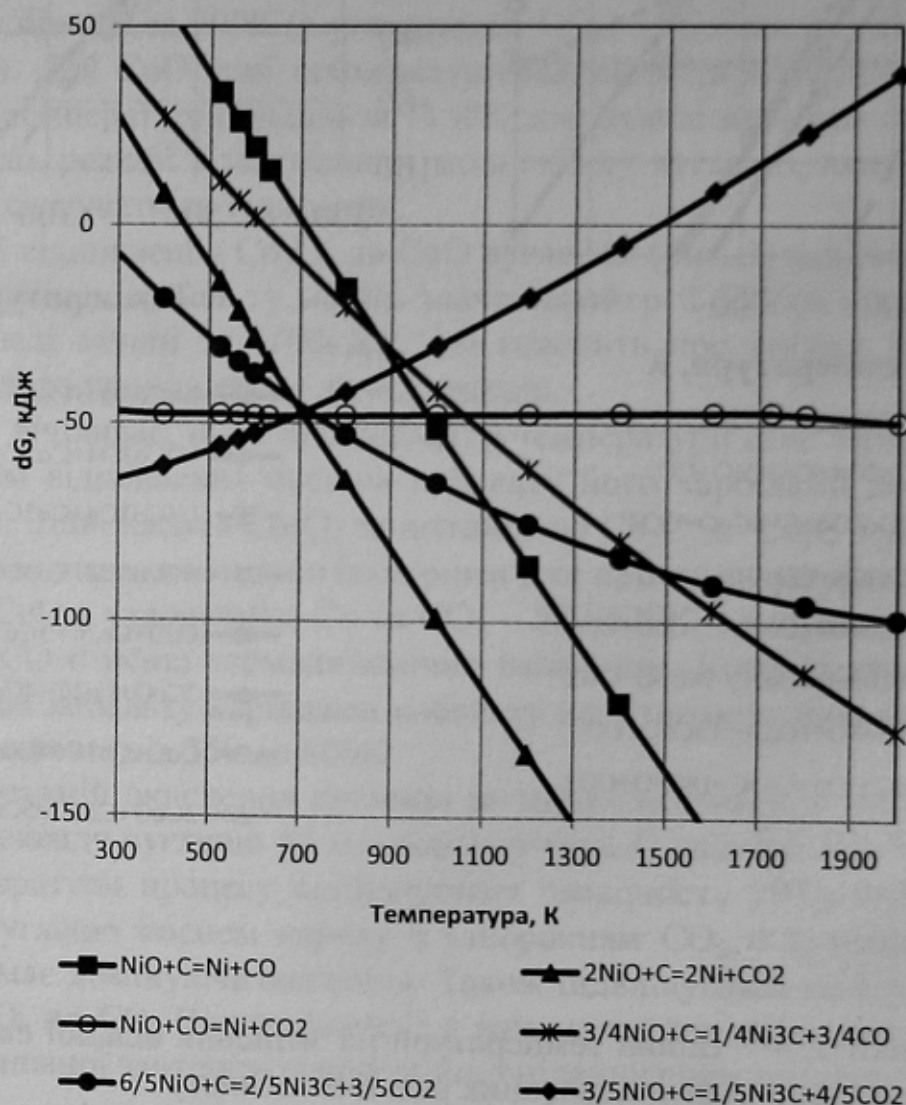


Рисунок 5 – Вплив температури на змінення вільної енергії Гіббса від окислювально-відновлювальних реакцій нікелю

Відновлення NiO вуглецем до Ni_3C стає термодинамічно імовірним вже при 300К. При даній температурі значення ΔG^0_T має значення -

10 кДж, в той час як реакція відновлення оксиду нікелю до нікелю металевого аналогічне значення ΔG^0_T приймає лише при температурі 500К. Відновлення NiO за допомогою CO до Ni в досліджуваному інтервалі температур має приблизно однакове значення ΔG^0_T , що дорівнює -48кДж (рис. 5), в той час як реакція відновлення до Ni₃C – ендотермічна, що призведе до зміни енергії Гіббса даної реакції в досліджуваному інтервалі температур з позначки -70кДж до 40кДж. При температурі 700К імовірність відновлення NiO монооксидом вуглецю до Ni та Ni₃C вирівнюється.

Виходячи з вищевикладеного можна зазначити, що під час проходження вуглецевотермічного відновлення оксиду нікелю до нікелю металевого неминуче будуть виникати процеси карбоутворення.

В ході вирішення задач, поставлених в роботі одержані наступні результати:

- проведені відповідні розрахунки рівноваги в системах Co-O-C та Ni-O-C та виконаний аналіз термодинамічних закономірностей вуглецевотермічного відновлення, і свідчать про велику імовірність паралельного протікання реакцій карбидоутворення, так як значення зміни енергії Гіббса близькі за абсолютною величиною в області досліджуваних температур до значень зміни енергії Гіббса для відповідних реакцій;
- така ж тенденція зберігається і при відновленні кобальту та нікелю з оксидів монооксидом вуглецю, виходячи з цього вірогідність одержання безвуглецевого продукту в цих системах мізерно мала.

З рис. 6 випливає, що найбільш схильний до відновлення воднем оксид кобальту Co₃O₄. В температурному інтервалі 300-1000К вільна енергія Гіббса даної реакції приймає значення від -35 до -65кДж. Наступний по рівню імовірності відновлення воднем слідує оксид NiO. В температурному інтервалі 300-2000К вільна енергія Гіббса даної реакції приймає значення від -20 до -70кДж. CoO найменш схильний до відновлення воднем серед розглянутих оксидів, але значення ΔG^0_T на всьому досліджуваному інтервалі даної реакції мають від'ємне значення в межах від -15 до -45кДж. Злами на кривих – це вплив переходу води, як продукту реакції, з рідкого в газоподібний стан, що веде зміну термодинамічних величин. Аналіз діаграми на рис. 6 дозволяє зазначити, що відновлення оксидів нікелю та кобальту за допомогою водню термодинамічно можливе з високою імовірністю.

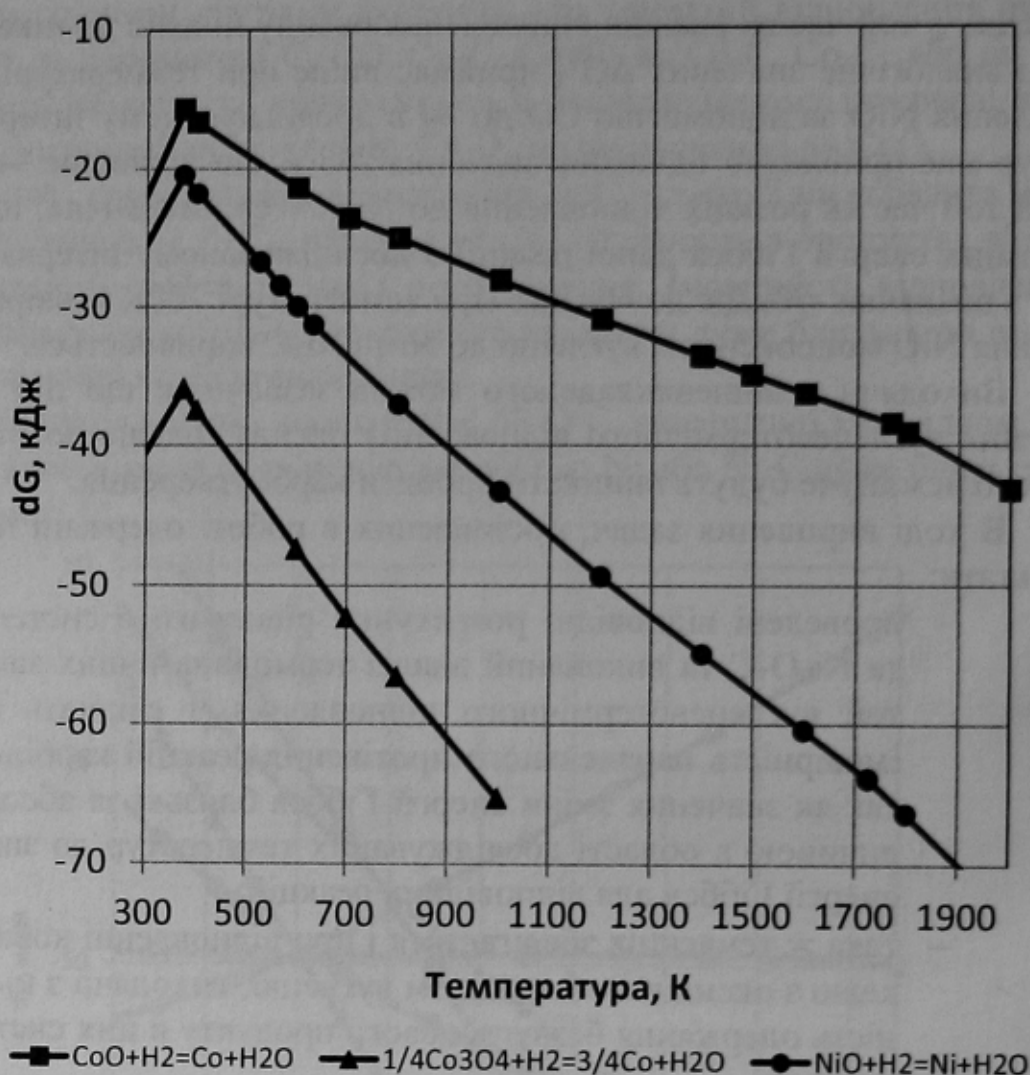


Рисунок 6 - Залежність вільної енергії Гіббса від температури окислювально-відновлювальних реакцій кобальту та нікелю

В промислових випробуваннях задача полягала у підвищенні ступеню утилізації нікелю та кобальту з окисних та засмічених шкідливими домішками дрібнодисперсних відходів. До складу шихти [6] для отримання лігатури додатково додавали окалину сплаву 29НК та пил силового оброблення поверхні металу. Розроблено склад лігатури для легування та розкислення нікель-кобальт-містких сплавів [7], використання якого підвищило ступінь утилізації легуючих елементів з відходів, скорочення часу виплавки сплаву та зменшення собівартості цільової продукції.

Висновки

Виконано аналіз термодинамічної рівноваги в системах Ni-O-C, Co-O-C, Ni-O-H та Co-O-H, чим було підтверджено велику вірогідність паралельного протікання карбідоутворення та процесу відновлення, спираючись на те, що абсолютні значення вільної енергії Гіббса є близькими. Тому отримати безвуглецевий продукт в цих системах використовуючи вуглець

в якості відновника майже неможливо, тому це обмежує використання вуглецю в якості легуючої добавки при виплавці прецизійних сплавів. В такому випадку для металізації окалини прецизійного сплаву доречно використовувати водень в якості відновника. Промислові випробування підтвердили технологічну можливість водневого відновлення окалини та економічну доцільність утилізації нікелю та кобальту у власному виробництві прецизійних сплавів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 328 с.
2. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: справочник; [2-е изд.] / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. – М.: Металлургия, 1976. – С.176.
3. Крестовников А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических систем / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Государственное научно-техническое издание литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 356 с.
4. Куликов. И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 137 с.
5. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. - М.: Химия, 1968. – 470 с.
6. Шихта для получения лигатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов: пат. 19113 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, А.С. Яценко, Е.Н. Архипенкова (Украина). - №5002829/SU; заявл. 22.09.93; опубл. 25.12.97; Бюл. №6.- С. 12.
7. Лигатура для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов: патент 18366 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, Е.Н. Архипенкова (Украина). - №5003028/SU; заявл. 24.09.93; опубл. 25.12.97; Бюл. №6.- С. 12.

Надійшла до редакції 09.12.2009

Рецензент д-р техн. наук, проф. О.М. Смірнов

© Ковальов А.М., Григор'єв С.М., Петрищев А.С., 2010