

УДК 669.15-198

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

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИГАТУРЫ

Проведены расчеты равновесия в системе Cr-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления с участием в качестве восстановителя CO. Результаты анализа свидетельствуют о большой вероятности параллельного протекания реакций карбидообразования и малой вероятности получения безуглеродистого продукта в изучаемой системе. Полученные результаты являются теоретической основой для разработки методов утилизации хромсодержащего металлооксидного сырья при изготовлении хромсодержащих марок стали, где нет жестких ограничений по углероду.

Ключевые слова: хром, кислород, углерод, термодинамическое равновесие, хромсодержащая лигатура

### Анализ публикаций по теме исследования

Развитие технологий порошковой металлургии позволило существенно повысить качество инструментальных сталей и дало толчок для разработки новых легирующих материалов [1,2].

Одна из распространенных технологий получения губчатых металлов состоит в восстановлении их с применением, как твердого углерода, так и его оксида в смеси с другими газами [3]. Формальный термодинамический анализ свидетельствует о предпочтительности реакций образования всех видов карбидов хрома в сравнении с реакцией получения хрома из оксида [4,5].

В настоящий период проблема доступности хромсодержащих материалов усугубляется отсутствием сырьевых источников на территории Украины, дефицит их восполняется импортными поставками при постоянном повышении цен на мировом рынке тугоплавких легирующих материалов [6-8].

Ситуация, которая сложилась с образующимися отходами и их переработкой, которая последует, характеризуется низкой степенью использования ценных дефицитных редких и тугоплавких элементов, а также отсутствием на практике надежных технологий их утилизации из техногенных отходов. Это, в свою очередь, снижает эффективность производства металлопродукции [9].

### Формулировка целей статьи

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления металлооксидных техногенных хромсодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в углубленном изучении термодинамического равновесия соответ-

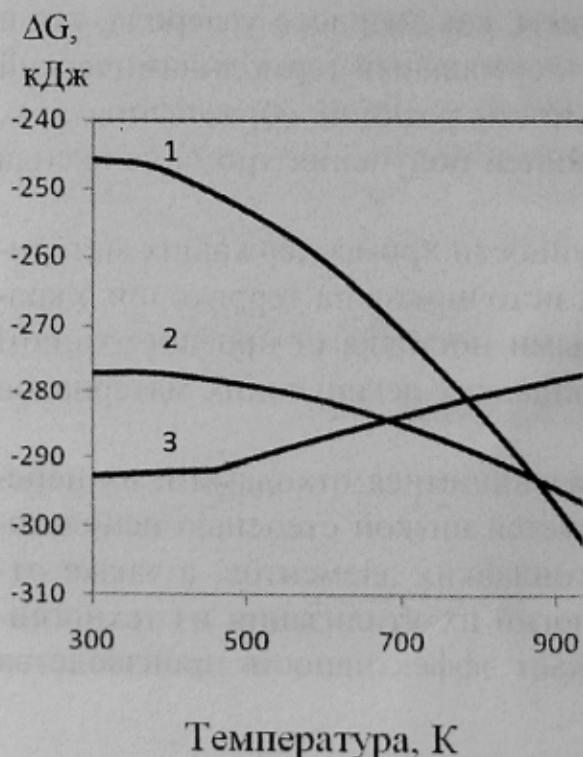
ствующих реакций в системе Cr-O-C при участии в качестве восстановителя монооксида углерода.

### Основная часть

Для сравнительной оценки стойкости оксидов хрома и углерода в интервале температур 300-2000K были использованы данные термодинамических величин ( $\Delta H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ), которые взяты из справочников [10-14]. Для повышения точности расчетов использован метод Симпсона с учетом влияния изменения теплоемкости  $C_p$  материала с изменением температуры и влияние полиморфных преобразований исследуемых веществ на указанные выше термодинамические величины [15].

В системе Cr-O-C важная роль принадлежит монооксиду углерода CO как восстановителю, так как углерод в твердом состоянии имеет не идеальную поверхность контакта с восстанавливаемым оксидным сырьем, и интенсификация процесса возможна лишь при участии газообразного восстановителя. Появление монооксида углерода в исследуемой системе возможно как вследствие газификации углерода, так и в результате его образования в качестве продуктов реакции восстановления оксидов углеродом.

Изученные реакции восстановления оксидов хрома монооксидом углерода показывают, что наибольшую термодинамическую вероятность имеют реакции понижения высших оксидов хрома  $CrO_3$  и  $CrO_2$  до низших, например  $Cr_2O_3$  (рис. 1).



- 1 -  $2CrO_2 + CO = Cr_2O_3 + CO_2$ ;  
 2 -  $-2/3CrO_3 + CO = 1/3Cr_2O_3 + CO_2$ ;  
 3 -  $CrO_3 + CO = CrO_2 + CO_2$ .

Рисунок 1 - Графики зависимости свободной энергии Гиббса реакций восстановления высших оксидов хрома до более низших при участии CO от температуры

Кривые данных реакций находятся в зоне значений свободной энергии Гиббса ниже -240 кДж. Причем реакции восстановления  $CrO_3$  до  $Cr_2O_3$

имеют меньшую свободную энергию, чем в случае с восстановлением  $\text{CrO}_2$ .

Из рис. 2 прослеживается четкая дифференциация оксидов хрома по склонности их к восстановлению монооксидом углерода.

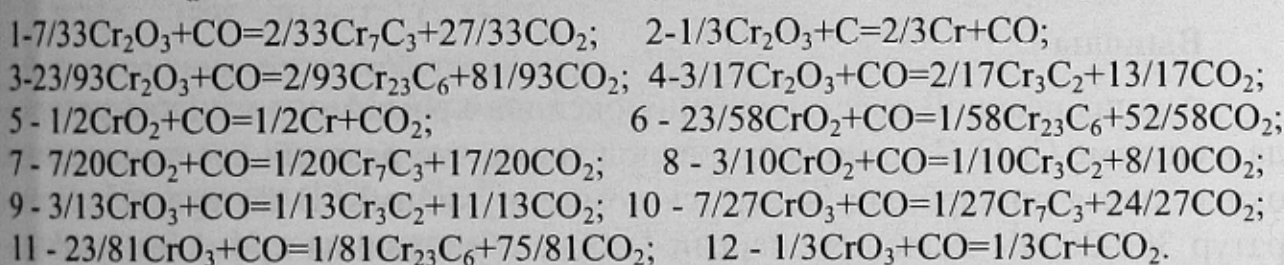
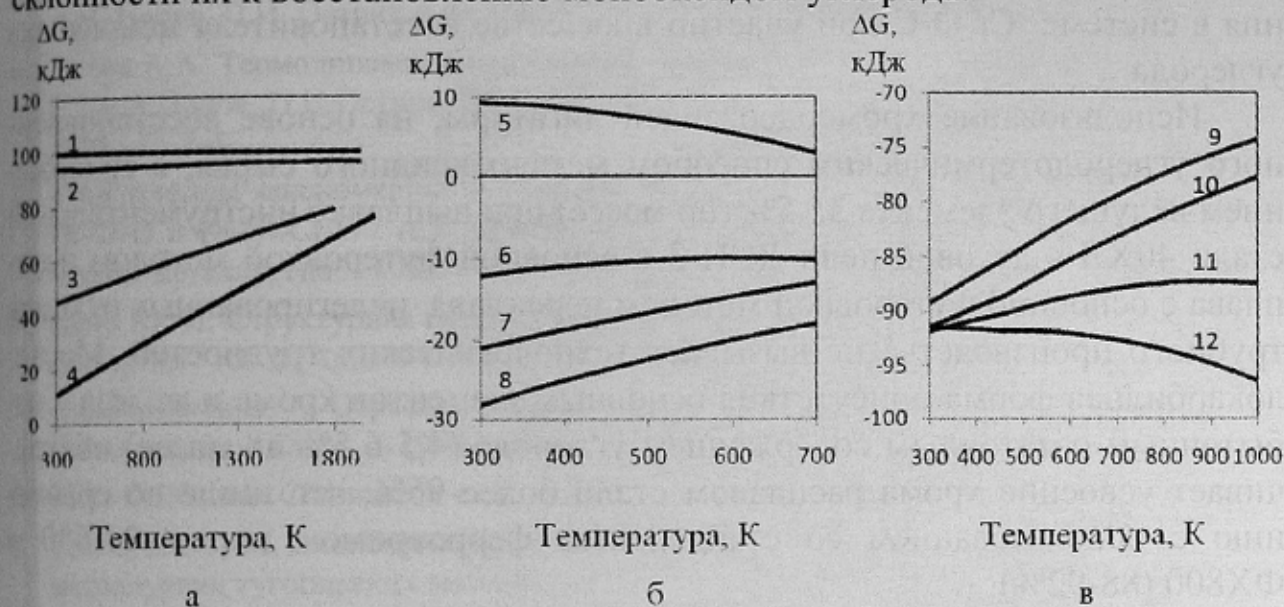


Рисунок 2 – Графики зависимости свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксидов хрома при участии CO от температуры

Наибольшую термодинамическую вероятность восстановления имеет триоксид хрома (рис. 2,в), причем свободная энергия Гиббса увеличивается от реакции восстановления до хрома металлического (кривая 12), затем до  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (кривая 11),  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (кривая 10) и до  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (кривая 9). Кривые данных реакций в исследуемом температурном интервале расположены в отрицательной части диаграммы, принимая значения  $\Delta G^\circ$  от -75 до -100 кДж.

В исследуемом температурном интервале существования диоксида хрома  $\text{CrO}_2$  300-700К при восстановлении его монооксидом углерода (рис. 2,б), в отличие от  $\text{CrO}_3$ , реакции с образованием карбидов (кривые 6-8) имеют меньшие значения свободной энергии Гиббса (-10..-30кДж), чем кривая реакции восстановления до хрома металлического (кривая 5) – от 0 до 10 кДж.

Наиболее стойкий к восстановлению монооксидом углерода –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 2,а). Кривые реакций зависимости свободной энергии Гиббса от температуры находятся в положительной части графика в интервале от 10 до 100 кДж. Термодинамическая вероятность восстановления уменьшается от кривой 4 с образованием  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , затем до кривых 3 и 2 с образованием

$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}$  соответственно. Наибольшее значение свободной энергии Гиббса имеет реакция 1 с образованием  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  в качестве продукта реакции.

Данные на рис. 2 свидетельствует об очень близкой по своему значению вероятности протекания реакций карбидообразования и восстановления в системе  $\text{Cr-O-C}$  при участии в качестве восстановителя монооксида углерода.

Использование хромсодержащей лигатуры, на основе восстановленного углеродотермическим способом металлоксидного сырья, с содержанием ведущего элемента 35,5% (по массе) при выплавке инструментальной стали 40ХЛ в дуговой печи ДСП-3 с основной футеровкой методом переплава с основной футеровкой методом переплава нелегированных отходов трубного производства не вызывает технологических трудностей. Металлокарбидная форма присутствия основных элементов хрома и железа с избыточным остаточным содержанием углерода (4,5-6,5% по массе) обеспечивает усвоение хрома расплавом стали более 95%, что выше по сравнению с использованием со стандартным феррохромом марок ФХ650 и ФХ800 (88-92%).

### Выводы

Анализ реакций восстановления оксидов хрома монооксидом углерода в системе  $\text{Cr-O-C}$  позволяет предположить, что реакции восстановления окиси хрома до карбидов являются доминирующими. В интервале температур 300-2000К значения энергии Гиббса образования хрома металлического и карбидов хрома типа  $\text{Cr}_n\text{C}_m$  очень близки по своим абсолютным значениям и получить безуглеродистый продукт в этой системе весьма маловероятно. Участие газовой фазы  $\text{CO}$  в качестве восстановителя параллельно  $\text{C}$ , является результирующим, так как обеспечивает большую поверхность контакта реагирующих веществ. Необходимо учитывать влияние внешних факторов на вероятность протекания восстановительных процессов в исследуемой системе. Расчеты свидетельствуют, что  $P_{\text{CO}} > P_{\text{атм.}}$ , и являются одним из факторов влияния на равновесие реакций восстановления.

Промышленные испытания получения металлизированного хрома в гетерогенной системе свидетельствуют о том, что в целевом продукте остаточный углерод присутствует в виде карбидов хрома типа  $\text{Cr}_n\text{C}_m$ . Использование хромсодержащих брикетов в качестве легирующей добавки при выплавке стали не имеет технологических затруднений и может применяться наряду со стандартным феррохромом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / под ред. В. Шатта; пер. с нем. - М.: Металлургия, 1983. - 520 с.

2. Григорьев С.М. Повышение качества металлизированного молибденового концентрата / С.М. Григорьев // Сталь. - 1993. - №3. - С. 39-44.
3. Получение металлизированного молибденового концентрата из брикетированной шихты и его использование при выплавке стали / С.М. Григорьев, В.Б. Акименко, А.Н. Попов, П.Н. Острик и др. // Сталь. - 1983. - №8. - С. 79-81.
4. Попов А.А. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Cr-O-C / А.А.Попов, П.Н.Острик, М.М.Гасик // Изв. Вузов. Черная металлургия. - 1986. - №10. - С. 2-4.
5. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr-O и Fe-Ni-Cr-O / А.А. Попов, П.Н. Острик, И.В. Волков и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1987. - №8. - С. 1-4.
6. Адно Ю. Л. Структурная перестройка экономики и проблемы развития черной металлургии / Ю. Л. Адно // Сталь. - 1994. - №12. - С. 1-6.
7. Синельников В. А. Отраслевая наука черной металлургии в условиях рынка / В. А. Синельников // Сталь. - 1994. - №8. - С. 6-8.
8. Mike O'Driscoll .Chromite in crisis // Industrial minerals. - February 1999. - p. 25-33.
9. Григорьев С. М. Экономическая стратегия и тактика ресурсо- и энергосбережения в металлургии тугоплавких материалов / С. М. Григорьев // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 1998. - Вып. 1. - С. 17-23.
10. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Л и др. - М.: Металлургия, 1978. - 472 с.
11. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: справочник; [2-е изд.] / Г.В.Самсонов. - М.: Металлургия, 1976. - С.176.
12. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. - М.: Химия, 1970. - С. 328.
13. 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. - С. 356.
14. Куликов. И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. - М.: Металлургия, 1986. - С.137.
15. 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.

Поступила в редакцию 10.12.2009

Рецензент д-р техн. наук, проф. М.П. Ревун

© Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В., 2010