

---

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ Co-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МЕТАЛЛИЗАЦИИ КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ**

### **Введение**

Возрастающие потребности в высококачественном инструменте, способном эксплуатироваться при повышенных нагрузках и температурах приводит к необходимости разработки и применения высоколегированных быстрорежущих сталей. Одним из способов повышения стойкости инструмента является легирование кобальтом [1]. Высокие цены на тугоплавкие легирующие материалы и их нестабильность повышают значимость ресурсо- и энергосбережения в металлургии специальных сталей [2, 3].

Анализ формирования безотходных технологий получения новых легирующих материалов из рудных концентратов и утилизации ценных элементов из техногенных отходов в отечественной и зарубежной практике свидетельствует об их высокой эффективности [4, 5].

Проблемы создания экономически выгодных технологий производства кобальтосодержащих легирующих материалов с заданными свойствами остаются актуальными. В связи с этим исследования физико-химических закономерностей протекания реакций в системе Co-O-C необходимы и целесообразны для разработки оптимальных технологических параметров восстановления оксидных кобальтосодержащих материалов и регулирования свойств целевого продукта.

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления металлооксидных техногенных кобальтосодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в изучении термодинамического равновесия соответствующих реакций и построение диаграммы равновесия в системе Co-O-C.

### Материалы и методика проведения исследований

Для сравнительной оценки вероятности прохождения восстановительных реакций в системе Co-O-C при температурах 300–2000 К были использованы данные термодинамических величин ( $\Delta H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ), которые взяты из справочников [6–8]. Для повышения точности расчетов использовалась методика с учетом влияния изменения теплоемкости  $C_p$  и прохождения полиморфных преобразований в исходных компонентах и продуктах реакций с изменением температуры на указанные выше термодинамические величины [6].

### Теория и анализ полученных результатов

Угар легирующих элементов при выплавке стали, как расходная статья, может осуществляться переходом их в шлак, окислением атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Настоящая работа направлена на углубление представлений о природе угара и разработке мероприятий, приводящих к его снижению, и как следствие, повышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

Выявлено, что реакции взаимодействия оксидов кобальта с углеродом эндотермические. Большую склонность к восстановлению углеродом имеет оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 1, а, в). Более стойкий к восстановлению углеродом – низший оксид кобальта –  $\text{CoO}$  (рис. 1, б).

Существует вероятность восстановления оксидов кобальта с монооксидом углерода до кобальта, на что указывают кривые реакций на рис. 1, а–в, которые находятся в отрицательной части графика.

Кривые реакций с образованием карбидов кобальта – эндотермические (рис. 1, а–в). Свободная энергия Гиббса с повышением температуры для реакций с образованием  $\text{Co}_2\text{C}$  и  $\text{Co}_3\text{C}$  принимает очень близкие значения. Из рис. 1 прослеживается большая термодинамическая вероятность восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  до карбидов кобальта с образованием  $\text{CO}_2$  чем  $\text{CO}$  при относительно низких температурах. При температурах выше 1150К доминирующее значение вероятности протекания принимают реакции с образованием монооксида углерода, который в дальнейшем может служить как восстановитель.

Реакции восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{CoO}$  углеродом, монооксидом углерода и карбидом кобальта имеют наиболее низкие значения свободной энергии Гиббса в исследуемом температурном интервале (ниже, чем -100 кДж), что свидетельствует о высокой вероятности первоочередного прохождения данных реакций (рис. 1, а, в).

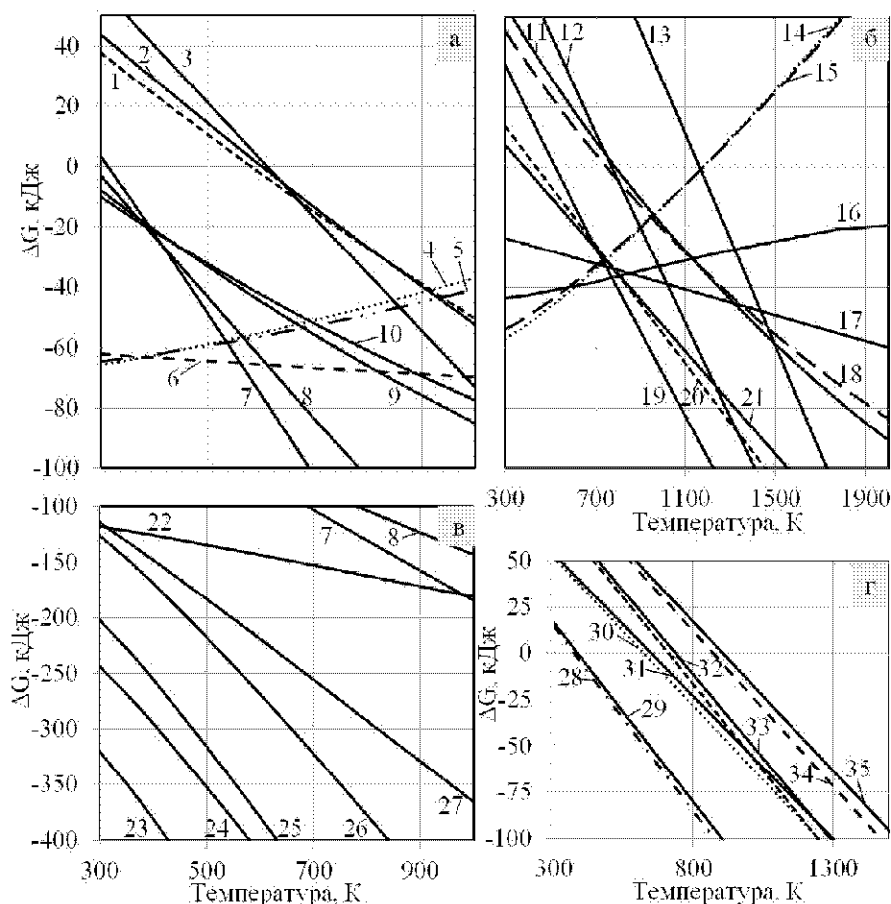
С повышением температуры повышается термодинамическая вероятность восстановления оксидов кобальта его карбидами до кобальта металлического (рис. 1, з). Образование в продуктах реакции  $\text{CO}$  является менее термодинамически вероятным, чем  $\text{CO}_2$ .

Отмечена вероятность взаимодействия карбида кобальта  $\text{Co}_3\text{C}$  с углеродом с образованием  $\text{Co}_2\text{C}$ . При этом свободная энергия Гиббса составляет -20... -30 кДж. Кривая реакции взаимодействия  $\text{Co}_2\text{C}$  с  $\text{CO}_2$  и образованием  $\text{Co}_3\text{C}$  принимает отрицательные значения  $\Delta G_T^0$  при температурах выше чем 1150 К (рис. 1, б, реакции 11, 17).

В целом описанные графики указывают на то, что из реакций восстановления оксидов кобальта с помощью  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$  до  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$  или  $\text{Co}$ , наибольшую вероятность в исследуемом интервале температур имеют реакции восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  по отношению к  $\text{CoO}$ . При этом кривые реакций восстановления до  $\text{Co}$  и карбидов кобальта имеют очень близкие значения  $\Delta G_T^0$ , что свидетельствует о высокой вероятности присутствия в продуктах восстановления как чистого кобальта, так и его карбидов.

Поскольку имеют место реакции с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , то повышение давления и температуры в зоне реакции способствует смещению равновесия в сторону выхода карбидов кобальта и кобальта свободного. Наличие в системе двух газообразных компонентов позволяет построить диаграмму равновесия и с достаточной достоверностью предусмотреть области существования фаз в зависимости от двух взаимосвязанных факторов: температуры и парциального давления  $\text{CO}$  (рис. 2, а). Соотношение парциальных давлений  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в зависимости от температуры дает дополнительные данные о расположении равновесных кривых реакций (рис. 2, б).

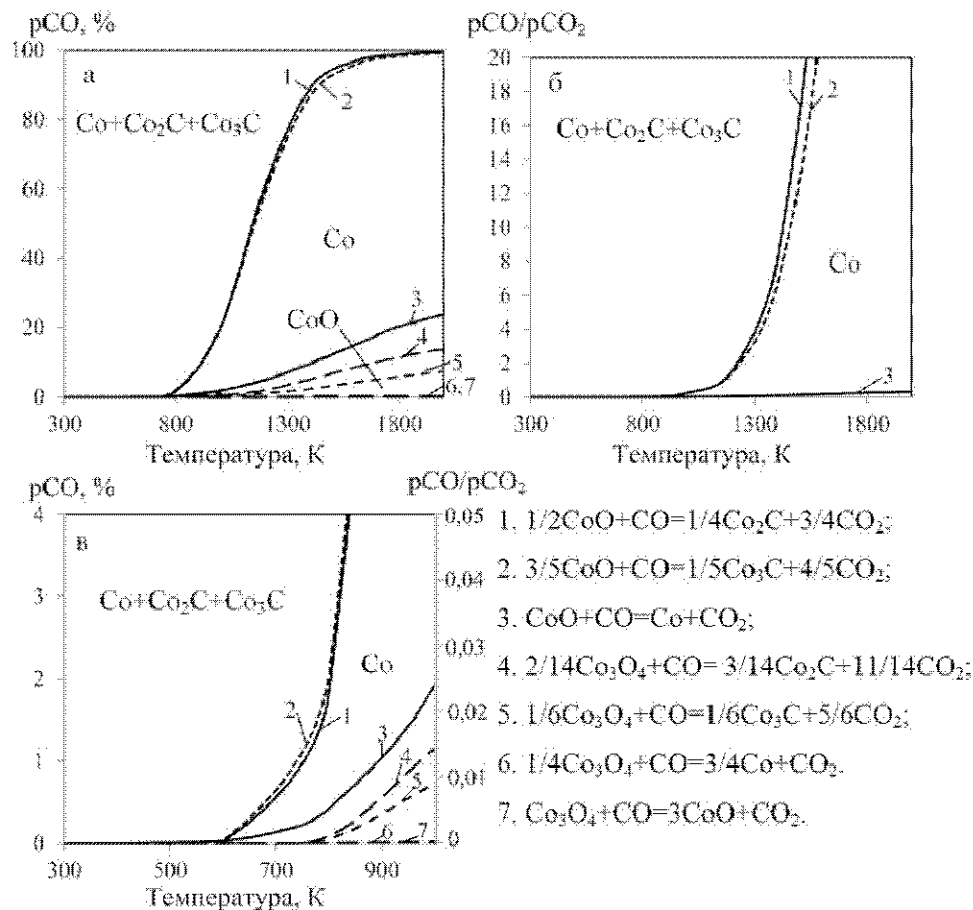
Из рис. 2 видно, что при относительно низких температурах (ниже 600К) и повышенном парциальном давлении  $\text{CO}$  в системе отмечается более высокая вероятность образования карбидов  $\text{Co}_2\text{C}$  и  $\text{Co}_3\text{C}$  по сравнению с  $\text{Co}$  (область выше линий 1 и 2). При температуре выше 600 К и парциальном давлении  $\text{CO}$  ниже линии 5 в системе Co-O-C в равновесие смещается в сторону  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}$ . Расчет реакций восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  указывает на более высокую



**Рис. 1.** Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксидов кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а, в),  $\text{CoO}$  (б) углеродом, монооксидом углерода и карбидами (з) от температуры:

- |   |   |
|---|---|
| а) 1. $2/11\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/11\text{Co}_2\text{C} + 8/11\text{CO}$ ;  | 6. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4\text{Co} + \text{CO}_2$ ;              |
| 2. $1/5\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 1/5\text{Co}_3\text{C} + 4/5\text{CO}$ ;        | 7. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{CoO} + \text{CO}$ ;                     |
| 3. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/4\text{Co} + \text{CO}$ ;                     | 8. $1/2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/2\text{Co} + \text{CO}_2$ ;               |
| 4. $2/14\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/14\text{Co}_2\text{C} + 11/14\text{CO}_2$ ; | 9. $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 1/3\text{Co}_3\text{C} + 2/3\text{CO}_2$ ;  |
| 5. $1/6\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 1/6\text{Co}_3\text{C} + 5/6\text{CO}_2$ ;     | 10. $2/7\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/7\text{Co}_2\text{C} + 4/7\text{CO}_2$ ; |
| б) 11. $3/4\text{CoO} + \text{C} = 1/4\text{Co}_3\text{C} + 3/4\text{CO}$ ;               | 17. $2\text{Co}_3\text{C} + \text{C} = 3\text{Co}_2\text{C}$ ;                        |
| 12. $2\text{CoO} + \text{C} = 2\text{Co} + \text{CO}_2$ ;                                 | 18. $2/3\text{CoO} + \text{C} = 1/3\text{Co}_2\text{C} + 2/3\text{CO}$ ;              |
| 13. $3\text{Co}_2\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{Co}_3\text{C} + 2\text{CO}$ ;            | 19. $\text{CoO} + \text{C} = \text{Co} + \text{CO}$ ;                                 |
| 14. $1/2\text{CoO} + \text{CO} = 1/4\text{Co}_2\text{C} + 3/4\text{CO}_2$ ;               | 20. $6/5\text{CoO} + \text{C} = 2/5\text{Co}_3\text{C} + 3/5\text{CO}_2$ ;            |
| 15. $3/5\text{CoO} + \text{CO} = 1/5\text{Co}_3\text{C} + 4/5\text{CO}_2$ ;               | 21. $\text{CoO} + \text{C} = 1/2\text{Co}_2\text{C} + 1/2\text{CO}_2$ ;               |
| 16. $\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2$ ;                                  |   |
| в) 22. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{CoO} + \text{CO}_2$ ;                  | 25. $4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 15\text{CoO} + \text{CO}$ ;       |
| 23. $5\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 18\text{CoO} + \text{CO}_2$ ;         | 26. $3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 11\text{CoO} + \text{CO}$ ;       |
| 24. $4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 14\text{CoO} + \text{CO}_2$ ;         | 27. $2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 6\text{CoO} + \text{CO}_2$ ;                 |
| з) 28. $1/2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 9/2\text{Co} + \text{CO}_2$ ;    | 32. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 15/4\text{Co} + \text{CO}$ ;    |
| 29. $1/2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 7/2\text{Co} + \text{CO}_2$ ;       | 33. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 11/4\text{Co} + \text{CO}$ ;    |
| 30. $2\text{CoO} + \text{Co}_3\text{C} = 5\text{Co} + \text{CO}_2$ ;                      | 34. $\text{CoO} + \text{Co}_3\text{C} = 4\text{Co} + \text{CO}$ ;                     |
| 31. $2\text{CoO} + \text{Co}_2\text{C} = 4\text{Co} + \text{CO}_2$ ;                      | 35. $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{C} = 3\text{Co} + \text{CO}$ ;                     |

вероятность понижения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{CoO}$  (рис. 2, а, в; реакция 7) с необходимостью более низкого парциального давления  $\text{CO}$ . С повышением  $p_{\text{CO}}$  термодинамически вероятными становятся реакции восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до карбидов (реакции 4, 5). Однако, с учетом того, что повышение температуры выше 1173 К приводит к разложению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с образованием  $\text{CoO}$  [9], то в области ниже кривой 3 равновесие будет смещено в сторону преобладания  $\text{CoO}$ . Выше кривой 3 до линий 1,2 равновесие смещается в сторону восстановления с образованием кобальта свободного.



**Рис. 2.** Диаграмма термодинамического равновесия в системе Co-O-C:

*a, в* – зависимость парциального давления CO от температуры;  
*б, в* – зависимость соотношения парциальных давлений CO/CO<sub>2</sub> от температуры

Следовательно, по результатам термодинамических расчетов выявлено высокую вероятность карбидообразования наряду с металлизацией при повышении парциального давления CO при температурах ниже 600 К. С повышением температуры выше 600 К повышается вероятность металлизации по отношению к карбидообразованию.

### Выводы

Термодинамический анализ системы Co-O-C и построение диаграмм равновесия влияния парциального давления CO и CO<sub>2</sub> на ход реакций в температурном интервале 300–2000 К позволил выявить высокую вероятность с повышением температуры первоочередных реакций понижения Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до CoO. Определена тенденция к параллельному карбидообразованию вместе с металлизацией, что указывает на низкую вероятность получения безуглеродистых продуктов восстановления. При построении диаграммы равновесия выявлены целевые области со смещением равновесия реакций в сторону карбидов или кобальта металлического.

Результаты проведенных исследований являются важным этапом в разработке технических решений по сокращению потерь кобальта и других легирующих элементов в результате угара при разработке технологических параметров получения и применения металлизированной окалины быстрорежущих кобальтосодержащих марок сталей.

### Список литературы

1. Геллер Ю. А. Инструментальные стали / Ю. А. Геллер – М. : Металлургия, 1968. – 568 с.
2. Керкхофф Х. Ю. Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему / Х. Ю. Керкхофф // Черные металлы. – 2010. – № 10. – С. 61–66.
3. Лейтман М. С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России / М. С. Лейтман // Сталь. – 2008. – № 3. – С. 47–50.
4. Ратцек У. Оптимизированные технологические процессы и улучшенная переработка вторичных материалов / У. Ратцек // Черные металлы. – 2009. – № 6. – С. 58–62.

5. Григор'єв С. М. Стратегічні й тактичні напрями ресурсо- та енергозбереження в металургії важкотопких легувальних матеріалів і спеціальних сталей / С. М. Григор'єв // Держава та регіони. Серія : Економіка та підприємництво. – Запоріжжя : КПУ. – 2009. – № 6. – С. 70–76.
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1970. – 492 с.
7. Физико-химические свойства окислов / [Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Л. Жидкова и др.] – М. : Металлургия, 1978. – 472 с.
8. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий – М. : Металлургия, 1976. – 560 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник : в 3 т. : Т. 2/ Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение. – 1997. – 1024 с.

*Одержано 10.05.2012*

© А. С. Петрицев

Национальный технический университет, г. Запорожье

**Petryshchev A. Thermodynamic equilibrium in system Co-O-C with reference to metallization of cobalt-contains oxide raw materials**

---