

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ УГЛЕТЕРМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМЕ Cr – O – C

Метод полного термодинамического анализа (ПТА), реализованный в ИКС – ПП «Астра» с БД ASTRA.BAS, широко используется для термодинамического моделирования (ТМ) в высокотемпературных неорганических системах [1–3]. Использование ТМ позволяет количественно моделировать и прогнозировать результаты химических взаимодействий и фазовых превращений в сложных неорганических системах [4].

Ранее [5] было показано, что при дополнении ПТА термодинамически-диаграммным методом

анализа с изображением результатов в координатах концентрационного треугольника Гиббса возможно построение диаграмм фазовых равновесий тройных систем типа Me – O – C и изучение на их основе различных углетермических процессов получения металла. Рассмотрим особенности процессов восстановления оксида хрома по диаграмме фазового равновесия системы Cr – O – C [6].

Как было установлено, диаграмма системы Cr – O – C при температуре 1773–2173 К делится на пять областей устойчивого образования различных фаз.

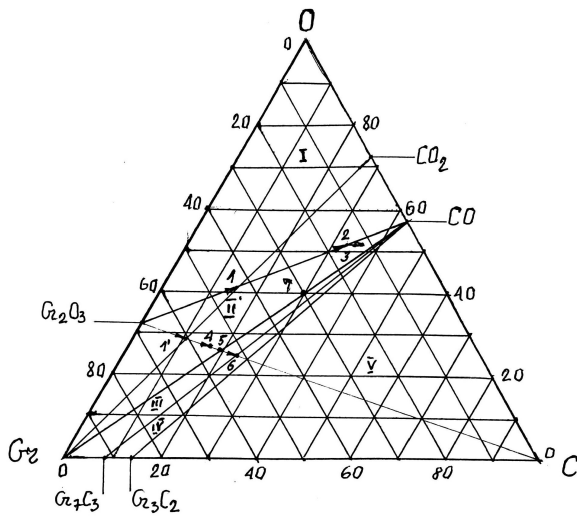


Диаграмма фазового равновесия системы Cr – O–C при T = 1773–2173 K

На рис. видно, что эти области ограничены канодами, соединяющими различные фазы:

Область	Каноды	Устойчивая фаза
1	треуг. Cr ₂ O ₃ -O-CO	к Cr ₂ O ₃
2	треуг. Cr ₂ O ₃ -CO-Cr	к Cr ₂ O ₃ , к Cr
3	треуг. Cr-CO-Cr ₇ C ₃	к Cr, к Cr ₇ C ₃
4	треуг. Cr ₇ C ₃ -CO-Cr ₃ C ₂	к Cr ₇ C ₃ , к Cr ₃ C ₂
5	треуг. Cr ₃ C ₂ -CO-C	к Cr ₃ C ₂ , к C
6	линия Cr – CO	к Cr

Индекс к указывает на конденсированность фазы. Уровень окислительно-восстановительного потенциала системы оценивается отношением O/C в системе, при этом для CO оно равно 1,33, а для CO₂ – 2,66. Установлено, что на тройной диаграмме отсутствует монофазная область к Cr. Это фаза может быть преобладающей только на линии Cr–CO, являющейся границей области 2 и 3. Область 2 – переменного фазового состава от Cr₂O₃ до Cr названа нами областью металлизации, а область 3 – область переменного фазового состава от Cr до Cr₇C₃ – областью карбидообразования. Поэтому химизм взаимодействия Cr₂O₃ с различными восстановителями является определяющим для выбора наиболее оптимального направления металлургического процесса.

Для анализа протекающих процессов были выбраны составы рабочих тел, приведенные в табл. 1.

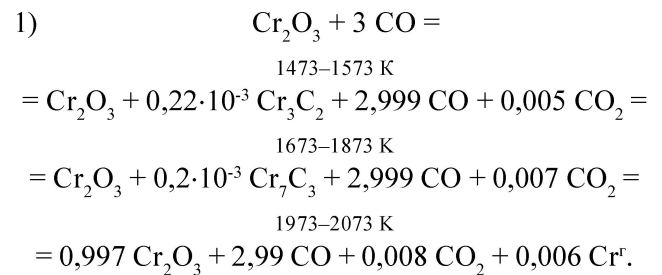
Рассмотрим процессы восстановления Cr₂O₃ газообразным восстановителем CO. Взаимодействие будет протекать по каноду, соединяющей две фазы Cr₂O₃ и CO, что на рис. отмечено стрелками с номе-

Таблица 1. Составы рабочих тел

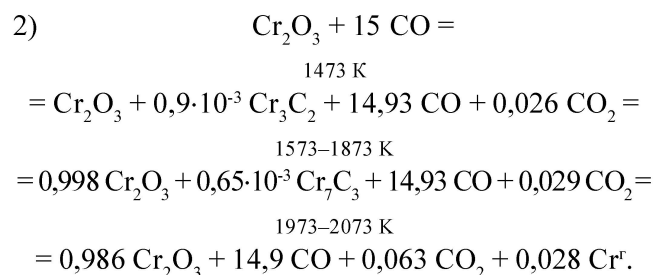
№ состава	Содержание компонентов, %			Отношение	
	Cr	O	C	O/C	C/Cr
1	44,07	40,68	15,25	2,66	0,346
2	18,20	50,35	31,45	1,6	1,728
3	15,0	50,0	35,0	1,43	2,33
1'	61,18	28,24	10,6	2,66	0,17
4	57,15	26,37	16,48	1,60	0,29
5	55,32	25,53	19,15	1,33	0,346
6	52,45	24,21	23,24	1,04	0,443
7	30,0	40,0	30,0	1,33	1,0

рами различных составов, при этом номер состава соответствует номеру реакции. С левой стороны любой реакции записывается мольный состав исходных фаз или состав рабочего тела, а с правой стороны – результаты ПТА при различных температурах, т.е. химизм их взаимодействия с указанием всех значащих фаз. Температура записывается над реакцией.

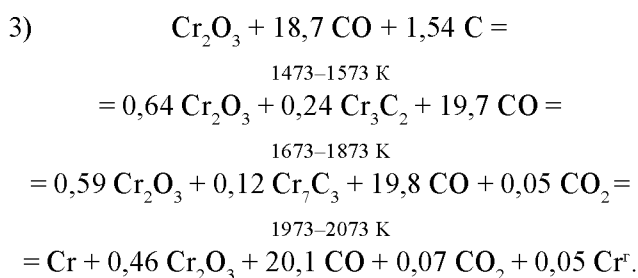
В т. 1 взаимодействует 1 моль Cr₂O₃ и 3 моль CO с характеристиками: O/C = 2,66; C/Cr = 0,35:



Результаты ПТА показывают, что взаимодействие по реакции 1 практически не происходит. Поэтому увеличим концентрацию газа восстановителя в 5 раз. Это будет состав т. 2 с характеристиками: O/C = 1,8; C/Cr = 1,75:



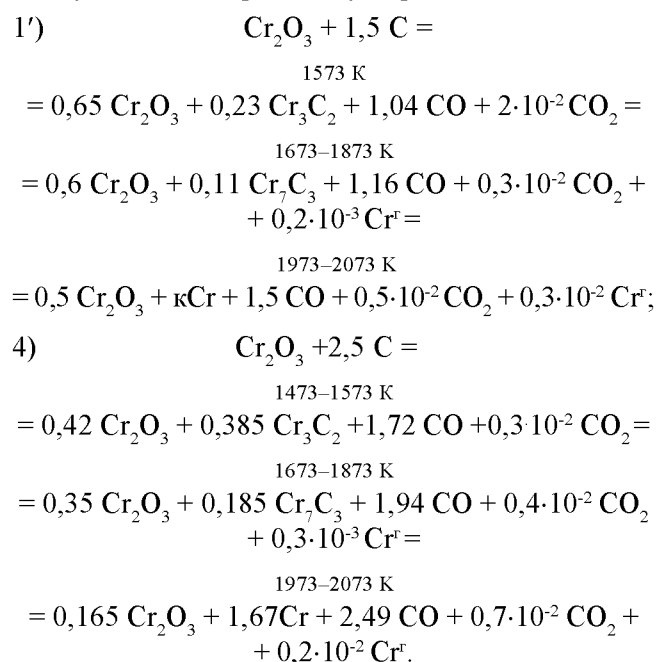
По реакции 2 оксид хрома также не восстанавливается. Это свидетельствует о том, что газ CO является инертным по отношению к фазе Cr₂O₃, поэтому дальнейший процесс восстановления необходимо осуществлять только за счет конденсированного углерода. Переместим состав т. 2 в т. 3, т.е. в область металлизации со следующими характеристиками: O/C = 1,43; C/Cr = 2,33:



По этой реакции степень восстановления хрома составила 50%. Химизм взаимодействия исходных фаз показывает, что первоначальной фазой восстановления является карбид хрома Cr_3C_2 , образовавшийся за счет расхода твердого углерода, при этом количество газа CO увеличивается. На второй стадии восстановителем выступает карбид хрома Cr_7C_3 и образуется карбид хрома Cr_7C_3 и количество CO возрастает. На третьей стадии восстановителем является карбид хрома Cr_7C_3 и образуется металлический хром и количество газа CO увеличивается. Так как состав т. 3 попал в область II, то в результате взаимодействия образовались две конденсированные фазы $\kappa\text{Cr}_2\text{O}_3$ и κCr . Это утверждение вытекает из анализа диаграммы фазового равновесия $\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$. При движении состава рабочего тела по каноды $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CO}$ в направлении т. 1 и 2 в системе увеличивается содержание кислорода в газовой фазе, который взаимодействует с конденсированным углеродом с образованием фазы CO , поэтому в т. 1 и 2 присутствуют только 2 фазы: $\kappa\text{Cr}_2\text{O}_3$ и CO , количество которых можно определить по правилу рычага. При перемещении в направлении т. 3, т.е. при неизменном содержании кислорода в рабочем теле, достигается избыток конденсированного углерода, который вступает во взаимодействие с конденсированной фазой Cr_2O_3 , химизм которого раскрывается реакцией 3 и находится в полном соответствии с термодинамическим и фазовым равновесием. В т. 3 в результате взаимодействия образуются две конденсированные фазы $\kappa\text{Cr}_2\text{O}_3$ и κCr , что свидетельствует о недостаточном количестве углерода до полного восстановления Cr_2O_3 , поэтому все процессы восстановления необходимо осуществлять от каноды $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CO}$ в направлении фазы κC до пересечения с линией $\text{Cr}-\text{CO}$, где единственной конденсированной фазой является фаза κCr . При этом содержание углерода в системе будет определяться соотношением фазы κC и CO по каноды $\text{C}-\text{CO}$.

Рассмотрим реакции прямого восстановления Cr_2O_3 твердым углеродом в направлении $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}$ последовательно в т. 1' при $\text{O/C} = 2,66$ и $\text{C/Cr} = 0,17$

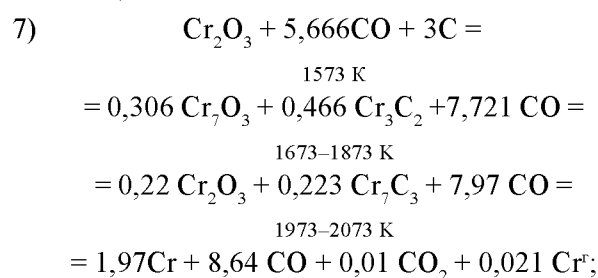
и в т. 4 при $\text{O/C} = 1,6$ и $\text{C/Cr} = 0,29$, т. е. с постепенным увеличением расхода углерода:

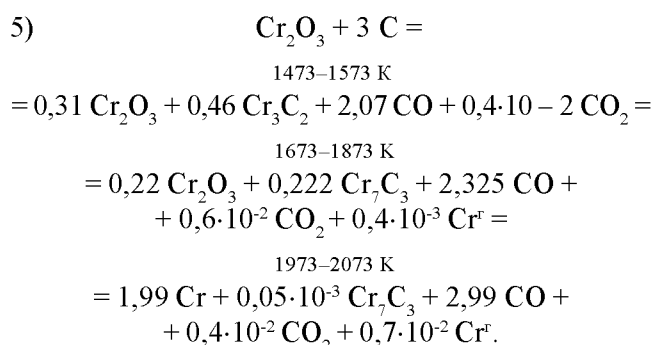


Реакции 3, 1' и 4 являются типичными реакциями твердофазного восстановления при температурах, меньше температур плавления, так как протекают за счет затрат конденсированного углерода на взаимодействие с конденсированным кислородом и жидкофазного восстановления при температурах выше температур плавления. При этом для реакций 1' и 4 газовая фаза в системе появляется как результат химического взаимодействия исходных фаз. Поэтому процессы, протекающие в области II, относятся к процессам твердо- и жидкофазной металлизации.

Степень восстановления оксида хрома составила: по реакции 1' – 50%, а по реакции 4 – 83% и по сравнению с реакцией 3 при значительно меньшем расходе углерода.

Рассмотрим химизм взаимодействия исходных фаз для составов в т. 7 на линии $\text{Cr}-\text{CO}$ при $\text{O/C} = 1,33$ и $\text{C/Cr} = 1,0$ и в т. 5 на пересечении линий $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ и $\text{Cr}-\text{CO}$ с характеристиками: $\text{O/C} = 1,33$; $\text{C/Cr} = 0,35$:

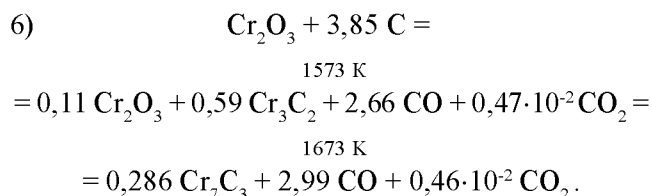




Степень восстановления в этих реакциях составила 99,5% независимо от расхода восстановителя. Следовательно, для любого состава, находящегося на линии Cr – CO, достигается полное восстановление оксида хрома до металлического хрома. На участке от т. 5 до фазы CO процесс восстановления протекает за счет твердого углерода, но в газовой фазе CO, что характерно для реальных процессов, протекающих в ферросплавных печах, а от т. 5 до фазы Cr за счет твердого углерода с образованием газовой фазы, что характерно для условий плавления в вакууме.

Следовательно, оптимальным условием полного восстановления оксида хрома твердым углеродом является отношение O/C в системе 1,33, C/Cr = 0,35 и T = 1973–2073 K. В этом случае получается практически безуглеродистый металлический хром.

Для получения углеродистого хрома необходимо увеличивать расход твердого углерода в системе по линии Cr₂O₃ – C таким образом, чтобы состав попал в область III – кCr кCr₇C₃ или в предельном случае на линию Cr₇C₃ – CO в т.6 с характеристиками: O/C = 1,04; C/Cr = 0,44:



По этой реакции оксид хрома восстанавливается до карбида хрома Cr₇C₃, количество углерода в котором составляет 9%.

Для получения хрома с промежуточным содержанием углерода, т. е. от 0 до 9%, процесс необходимо вести таким образом, чтобы составы располагались в области устойчивого образования фаз кCr, кCr₇C₃, т. е. в треугольнике Cr–CO–Cr₇C₃ или в зоне карбидообразования.

Рассмотрим химизм взаимодействия оксида хрома с восстановителем при введении в состав рабочего

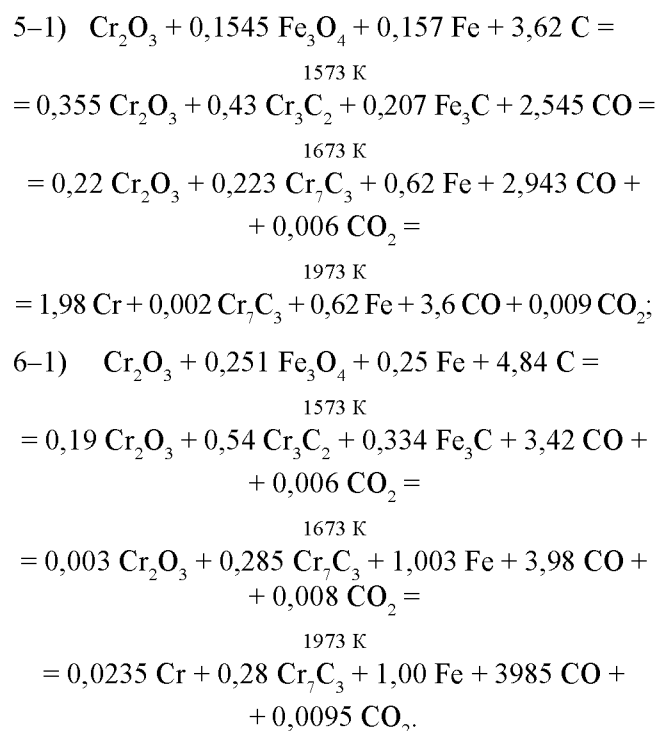
тела железа. В соответствии со стандартом содержание железа в феррохроме колеблется от 23% для высокоуглеродистого FeCr до 32% для низкоуглеродистого FeCr. Поэтому состав рабочего тела рассчитывается таким образом, чтобы содержание железа изменялось в указанных пределах.

Расчет составов рабочих тел проводился при O/C = 1,33 для низкоуглеродистого феррохрома на основе состава т. 5 и при O/C = 1,1 для высокоуглеродистого феррохрома на основе состава т. 6. (табл. 2).

Таблица 2. Составы рабочих тел

Реакция	Состав	Содержание компонентов, %				
		Cr	Fe	O	C	Σ
5–1	т. 5	43,33	14,44	24,12	18,10	100
6–1	т. 6	36,85	19,85	22,70	20,6	100

Результаты термодинамического моделирования процессов взаимодействия для указанных составов следующие:



Результаты ПТА показали, что при T = 1973 K по реакции 5–1 получили низкоуглеродистый феррохром, а по реакции 6–1 – высокоуглеродистый феррохром, при этом химизм взаимодействия исходных фаз с образованием целевого продукта сохраняется.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Установлен химизм взаимодействия исходных фаз в системе Cr – O – C и показаны стадии процесса восстановления оксида хрома конденсированным углеродом, состоящие из твердофазного и жидкофазного взаимодействия.

2. Роль восстановителя при твердофазном и жидкофазном взаимодействии играет конденсированный углерод и углерод карбидов хрома и процесс протекает только в атмосфере CO при $O/C = 1,33$, чем и определяется общий расход углерода. Участвия в восстановлении оксидов хрома газ CO не принимает.

3. Твердофазные и жидкофазные реакции восстановления в основном лимитируются диффузионными процессами, интенсификация которых возможна только при их отделении друг от друга. Поэтому первые твердофазные стадии химизма взаимодействия, протекающие с образованием карбида хрома, можно рассматривать как предварительную стадию подготовки сырья к металлургическому переделу, а жидкофазную – как основную стадию процесса получения металла.

Таким образом, использование ПТА в системах Me–O–C позволяет установить химизм взаимодействия исходных фаз и выбрать оптимальные пути организации металлургического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сияров Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 203 с.

2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352с.

3. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маришук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости, приведенные энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.

4. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 256 с.

5. Симбинов Р.Д., Малышев В.П. Термодинамическое, стехиометрическое и эксергетическое моделирование фазовых равновесий. Алматы: Гылым, 1990. 100 с.

6. Симбинов Р.Д., Нурманова Ш.Г. Термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов в системе Cr-O-C // Вестник МОН РК, НАН РК. 2003. № 2. С. 37-40.

Поступила 3.02.06г.