

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.46:546.73

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КОБАЛЬТА ИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТА СУЛЬФАТА КОБАЛЬТА С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТАДИЙНОГО СВС ПРОЦЕССА

А. В. КИРАКОСЯН,<sup>а,б</sup> Л. С. АБОВЯН<sup>б</sup> и С. Л. ХАРАТЯН<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

<sup>б</sup> Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения  
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2  
E-mail: hasmik-kirakosyan@list.ru

Поступило 5 VIII 2014

Исследована возможность получения порошка кобальта из сульфатного сырья ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) в режиме двухстадийного горения при использовании в качестве восстановителя полистирола. Первой стадией является получение оксида кобальта ( $\text{CoO}$  или смеси оксидов  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ) из  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а второй – восстановление металлического кобальта из оксидов. Для осуществления обеих стадий в режиме горения был применен метод теплового сопряжения эндотермической или слабозэкзотермической реакции (разложение сульфата кобальта и восстановление оксидов) с сильноэксотермической реакцией  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + x(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ . Получены зависимости температуры и скорости горения, а также убыли массы образца в зависимости от состава исходной шихты. Установлены режимы горения, химический и фазовый составы продуктов сгорания, а также их микроструктуры. Показано, что полноту разложения кристаллогидрата сульфата кобальта (первая стадия горения) и восстановления металла (вторая стадия) можно контролировать изменением количества высококалорийной добавки в исходной смеси.

Рис. 8, библиографических ссылок 12.

Кобальт широко применяется в различных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и медицине, что связано с магнитными, каталитическими и др. свойствами этого металла и его сплавов. Около 80% производимого кобальта расходуется на получение сверхтвёрдых, жаропрочных, инструментальных и износостойких сплавов, а также

постоянных магнитов. Сплавы кобальта находят применение в машиностроении, авиационной технике, ракетостроении, электротехнической и атомной промышленности [1-4].

Основным сырьем для получения оксидов кобальта являются сульфидные руды, а также разные промышленные отходы, в которых он содержится в основном в виде оксидов или солей [4]. Традиционным методом кобальт получают из никелевых руд, обрабатывая их растворами серной кислоты или аммиака. Сначала руды подвергают окислительному обжигу, при котором металлы переходят в состав оксидов, сульфатов и арсенатов. Затем смесь растворяют в соляной кислоте и обрабатывают сероводородом для отделения меди, свинца, висмута, железа и др. элементов. Полученные оксиды восстанавливают углем, водородом, алюминием или кремнием в электропечах. Для окончательной очистки полученный кобальт подвергают электролизу. Чистый кобальт получают термическим разложением карбонила кобальта ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ), а также электролизом водного раствора соли кобальта. Основными недостатками традиционных технологий являются продолжительность, многостадийность и необходимость использования сложных устройств.

В последние годы возрастающий интерес к кобальту вызывает необходимость разработки новых и альтернативных способов его получения.

За последние десятилетия самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или синтез в режиме горения признан одним из самых перспективных методов получения различных неорганических материалов [5]. По сравнению с традиционным методом СВС имеет очевидные преимущества: малые времена синтеза, простота аппаратного оформления процесса, отсутствие затрат электроэнергии и побочных продуктов.

В работах [5-8] для восстановления ряда металлов из их оксидов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) в режиме горения в качестве восстановителей впервые применялись органические соединения и полимеры (уротропин, меламин, полистирол, полиэтилен, полипропилен и др.). Показано, что из перечисленных восстановителей наиболее предпочтительным является полистирол, использование которого обеспечивает восстановление оксидов до чистого металла в режиме горения при более "мягких" температурных условиях. При этом температуры горения оказываются ниже температур плавления соответствующих металлов, в результате чего они получают в порошкообразном виде.

Цель данной работы – исследовать возможность получения порошкообразного кобальта в двухстадийном режиме горения из сульфатного сырья ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) при использовании полистирола в качестве комбинированного восстановителя. Выбор исходного сырья обусловлен тем, что  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  является промежуточным продуктом при обработке

(обжиге) сульфидных руд кобальта, а также основным составляющим его сульфатных руд. Для решения поставленной задачи нами был применен метод теплового сопряжения эндотермической (разложение  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) или слабоэзотермической ( $\text{Co}_x\text{O}_y + (\text{C}_8\text{H}_8)_n$ ) реакции с сильноэзотермической  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + x(\text{C}_8\text{H}_8)_n$  реакцией (в дальнейшем полистирол и нитрат аммония сокращенно обозначаются соответственно как PS и Nt). В этом случае ответственным за распространение фронта горения является экзотермическое взаимодействие  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + x(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ , за счет выделенного тепла которого протекает целевая – эндотермическая реакция. Согласно результатам термодинамического анализа, оптимальным является интервал изменения соотношения PS/Nt от 0.04 до 0.06. При таком соотношении реагентов достигается максимальная адиабатическая температура горения смеси ( $T_{\text{ад}} = 2000^\circ\text{C}$ ), причем продуктами сгорания являются исключительно газы (преимущественно  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) [9]. Для эффективной десульфуризации  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (первая стадия процесса) в высококалорийную смесь добавляется определенное избыточное количество восстановителя (Nt + 0.076PS). Последнее связано с тем, что в процессе окисления участвует также атмосферный кислород. Первой стадией процесса является получение оксида кобальта (CoO или смеси оксидов CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) из  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а второй – восстановление металлического кобальта из его оксидов. Для осуществления обеих стадий (десульфуризация сульфата кобальта и восстановление оксидов) в режиме горения были использованы комплексные восстановительные системы [10,11]. С этой целью в работе ставились следующие задачи: а) исследование закономерностей горения в системах  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$  и  $(\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.24\text{PS}) - y(0.06\text{PS} + \text{Nt})$  в зависимости от состава исходной шихты (количества высококалорийной смеси – BC); б) выявление состава конечных продуктов и характерных режимов горения в исследуемых системах, а также пределов горения по количеству BC в исходной смеси; в) определение оптимальных условий получения порошка кобальта в режиме двухстадийного горения.

## Методика эксперимента

Эксперименты по получению оксидов кобальта из  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  проводились в металлической лодочке (вариант открытого реактора) (рис. 1а), а восстановление оксидов и получение порошка кобальта – в реакторе постоянного давления в среде азота (чистота 99.97%) при давлении 5 атм (рис. 1б). Для приготовления образцов в качестве исходных веществ использовался кристаллогидрат сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , порошок, ГОСТ 4462-78), полистирол (порошок марки ПСЭ-1) и гранулированный нитрат аммония. Порошки исходных компо-

нентов тщательно перемешивались в фарфоровой ступке в течение 10-15 мин до получения однородной смеси.

Первая стадия процесса осуществлялась на воздухе в металлических лодочках, изготовленных из нержавеющей стали шириной 40, высотой 30 и длиной 150 мм. Для осуществления второй стадии процесса из исходных смесей изготавливались цилиндрические образцы диаметром 20 и высотой 50-60 мм и помещались в реактор постоянного давления (рис. 1б). Реактор предварительно вакуумировался до остаточного давления  $10^{-1}$  мм рт ст, продувался азотом, снова вакуумировался и затем заполнялся азотом до требуемого давления.

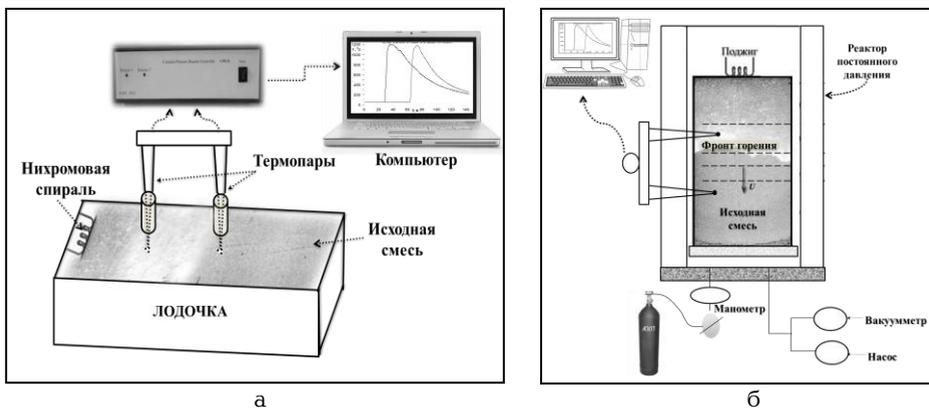


Рис. 1. Схемы экспериментальных установок: а) открытый реактор, б) реактор постоянного давления.

Инициирование процесса горения приготовленных смесей в обоих случаях осуществлялось нагретой электрическим током нихромовой спиралью с верхнего торца образца. В качестве поджигающей использовалась смесь состава: 15%  $\text{KNO}_3 + 85\%$  Si. После полного сгорания образцов они некоторое время выдерживались для остывания, затем полученный продукт извлекался для дальнейшего изучения рентгенофазовым и электронно-микроскопическим анализами. Максимальные температуры горения ( $T_r$ ) измерялись с помощью хромель-алюмелевой термопары диаметром 0.2 мм. Среднее значение линейной скорости горения ( $U_r$ ) определялось по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Управление экспериментом и запись сигналов термопар осуществлялись с помощью подключенного к установке персонального компьютера.

Рентгенофазовый анализ сгоревших образцов проводился на дифрактометре "ДРОН-3.0", в котором источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с кобальтовым анодом ( $\text{CoK}_\alpha$ , длина волны 1.79026Å). Микроструктуры образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа "BS-300". Дифференциальный термический анализ проводился на дериватографе "Q-1500".

Одновременно определялась потеря массы сгоревших образцов ( $\Delta m$ ), обусловленная удалением газообразных продуктов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и др.), образующихся в результате горения. Проверялось также наличие магнитных свойств продукта, обусловленного наличием кобальта.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

**Дифференциальный термический анализ  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .** Согласно результатам дифференциального термического анализа, процесс термического разложения кристаллогидрата сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) происходит в шесть стадий (рис. 2). При этом первые четыре обусловлены удалением кристаллической воды, которое практически завершается при  $400^\circ\text{C}$ , а последние две — разложением безводной соли с образованием  $\text{CoO}$ . Из приведенных данных следует, что разложение безводной соли начинается при температуре около  $800^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $950^\circ\text{C}$ . Очевидно, что получение оксида кобальта путем термического разложения его сульфата является энергоемким процессом и не рассматривался нами как приемлемый вариант.

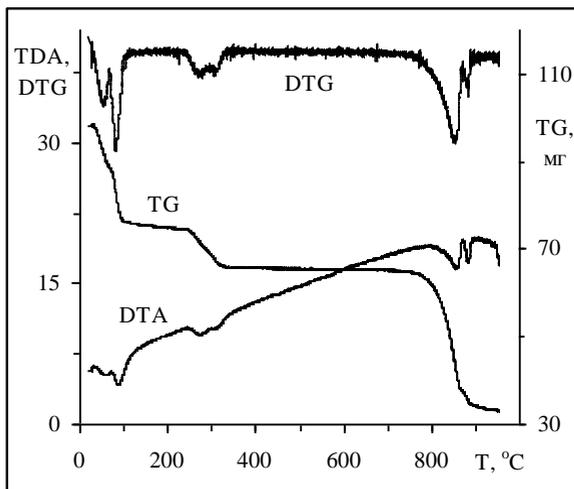


Рис. 2. Дериватограмма разложения кристаллогидрата сульфата кобальта ( $V_n=5^\circ/\text{мин}$ ).

Дополнительные исследования по дегидратации  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  показали, что можно осуществить частичную дегидратацию кристаллогидрата сульфата кобальта в электрической печи в температурном интервале  $100\text{--}400^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов. Однако после дегидратации при температурах выше  $150^\circ\text{C}$  наблюдается быстрое поглощение воды до  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а при  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  изменение массы образца длительное время (более 30 дней) не наблюдается и состав  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  сохраняется.

Такое поведение кристаллогидрата сульфата кобальта представляет интерес с точки зрения возможности использования частично дегидратированной соли ( $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве исходного продукта вместо

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , после выдержки последнего в сушильном шкафу при 100-150°C в течение 6 ч.

В экспериментальных исследованиях в качестве исходного вещества в основном употреблялся кристаллогидрат сульфата кобальта состава  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Однако, помимо этого, проводилась серия опытов с использованием частично дегидратированной соли ( $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Для выяснения возможности десульфуризации  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в режиме горения проводился предварительный термодинамический анализ для системы  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$ .

**Термодинамический анализ системы  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$ .** Предварительный термодинамический анализ исследуемых систем осуществлялся с применением компьютерной программы "THERMO", разработанной в ИСМАН РФ [12]. Она позволяет рассчитать адиабатическую температуру горения системы и равновесный состав конечных продуктов (конденсированных и газообразных). На рис. 3 представлены результаты термодинамического анализа системы  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$ . Как видно, адиабатическая температура ( $T_{\text{ад}}$ ) и равновесный состав продуктов зависят от количества высококалорийной добавки в исходной смеси: увеличение значения параметра  $x$  приводит к увеличению адиабатической температуры горения, степени десульфуризации и восстановления металла. Полное восстановление металла наблюдается при  $x \geq 9$ , а полная десульфуризация — при  $x \geq 6$ .

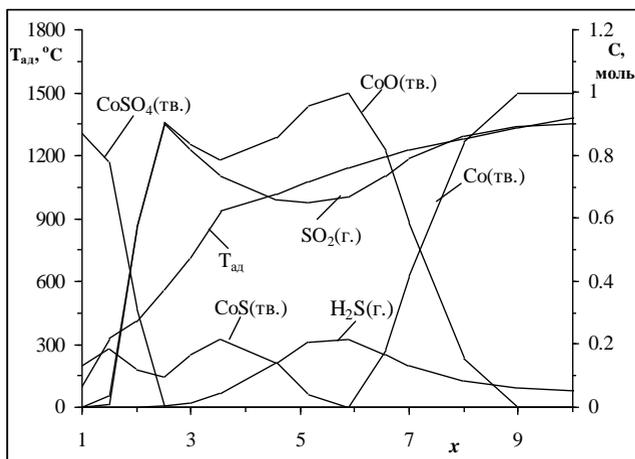
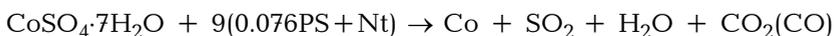


Рис. 3. Зависимости адиабатической температуры горения ( $T_{\text{ад}}$ ) и равновесных концентраций конечных продуктов ( $C$ ) от параметра  $x$  для системы  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$ .  $P_{\text{газ}} = 1 \text{ атм}$ .

Согласно результатам термодинамического анализа, в принципе возможно получение порошка кобальта в одну стадию из  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в режиме горения по следующей реакции:



Однако, как показали предварительные опыты, при добавлении слишком большого количества высококалорийной смеси горение соот-

ветствующих составов сопровождается сильным газовойделением и приводит к срыву горения.

Основным серосодержащим газообразным продуктом является  $\text{SO}_2$ . Другие выделяющиеся газы (в основном  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) не показаны на рис. 3, чтобы не усложнять картину. Результаты термодинамического анализа показывают, что определенный интерес представляет изменение параметра  $x$  в области  $x \geq 3.5$ , который включает термодинамически оптимальный интервал ( $3.5 \leq x < 9$ ). Вне оптимального интервала ( $x < 3.5$ ) по параметру  $x$  наблюдается тенденция к быстрому снижению  $T_{ад}$ , что может привести к срыву горения и возникновению предела горения (нижнего) по содержанию ВС.

**Закономерности горения систем  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$  и  $(\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.24\text{PS}) - y(0.06\text{PS} + \text{Nt})$ . Первая стадия.** Интерес к системе  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$  и необходимость более детального изучения в режиме горения связаны с тем, что в этом случае добавление нитрата аммония в исходную шихту дает возможность осуществить синтез оксида кобальта из кристаллогидрата  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в режиме горения. В этом случае процесс осуществляется в пределах одной макроскопической стадии, исключая длительные процессы дегидратации и десульфуризации  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , протекающие при достаточно высоких температурах в электропечах.

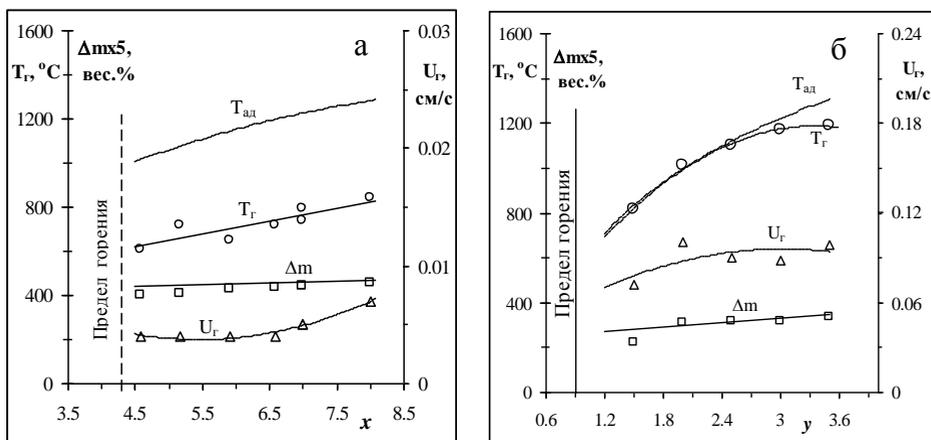


Рис. 4. Зависимости адиабатической температуры ( $T_{ад}$ ), температуры ( $T_r$ ) и скорости ( $U_r$ ) горения, потери массы ( $\Delta m$ ) от  $x$  (а) в системе  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x(0.076\text{PS} + \text{Nt})$  и от  $y$  (б) в системе  $(\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.24\text{PS}) - y(0.06\text{PS} + \text{Nt})$ .

Как видно из рис. 4а, в этой системе возможно организовать самораспространяющееся превращение, когда  $x \geq 4.6$ . Более того, увеличение параметра  $x$  приводит к увеличению температуры ( $T_r$ ) и скорости горения ( $U_r$ ) и потери массы образцов ( $\Delta m$ ). При  $x = 6.6$  и больше происходят практически полная дегидратация и десульфуризация кристаллогидрата сульфата кобальта. При этом получают многофазные продукты

CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со следами CoSO<sub>4</sub>. Следует отметить, что при использовании частично дегидратированной соли предел горения перемещается в сторону меньших значений параметра  $x$  ( $x < 2$ ) и приводит к увеличению параметров горения:  $T_r$  на 200-300°C (при  $x=4$ ,  $T=920^\circ\text{C}$ ) и  $U_r$  примерно в 2-3 раза (при  $x=4$ ,  $U=0.01$  см/с). В любом случае вблизи предела горения  $T_r$  остается постоянной (600°C). Согласно результатам рентгенофазового анализа, в случае применения частично дегидратированной соли продукт сгорания имеет такой же состав, что и при сгорании смеси, содержащий кристаллогидрат сульфата кобальта.

**Вторая стадия.** Во второй стадии для восстановления кобальта были исследованы закономерности горения системы (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+0.24PS) – у(0.06PS+Nt). Здесь в качестве исходных веществ в основном использовались продукты сгорания системы CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – x(0.076PS+Nt), т.е. CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Было установлено, что восстановление смеси оксидов кобальта в режиме горения можно осуществить при содержании высококалорийной добавки (у), превышающей значение 0.9. Из рис.4б видно, что в данном случае увеличение параметра у приводит к увеличению значений параметров горения ( $T_r$ ,  $U_r$ ) и потери массы образцов ( $\Delta m$ ).

**Режимы горения.** Согласно экспериментальным данным, в исследованных системах реализуются различные режимы горения, а именно, автоколебательный (рис. 5а) и стационарный (рис. 5б). Об этом свидетельствуют как зарегистрированные температурные профили горения (рис. 5а), так и результаты визуального и микроскопического исследований продуктов сгорания (образование слоистой структуры). В первой стадии реализуются оба режима горения: пульсирующий и стационарный. Причем пульсирующий режим наблюдается преимущественно при малых размерах лодочки и количествах ВС, а стационарный – при больших.

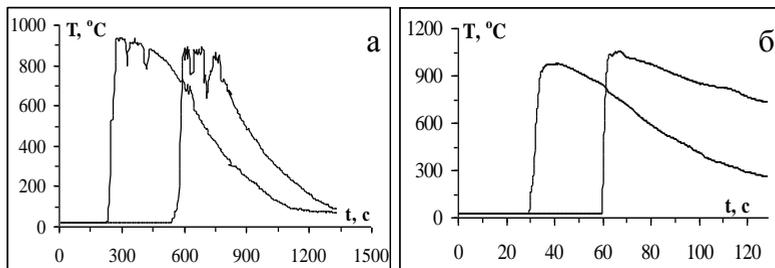


Рис. 5. Температурные профили горения систем: а. CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O + 5(0.76PS+Nt) – автоколебательный режим горения; б. (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+0.24PS) + 2(0.06PS+Nt) – стационарный режим горения.

Определены характерные параметры автоколебательного режима горения: толщина слоя ( $l$ ) и частота колебания ( $\nu$ ) в зависимости от параметра  $x$ . Следует отметить, что увеличение параметра  $x$  приводит к

увеличению толщины слоя и уменьшению частоты колебания (рис.6). В зависимости от условий проведения эксперимента (от состава исходной смеси) наблюдается последовательное чередование разных оксидов кобальта. Во второй стадии (горение системы  $(\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.24\text{PS}) - \gamma(0.06\text{PS} + \text{Nt})$ ) в основном имеет место стационарный режим (рис. 5б) горения и получаются образцы с однородной структурой.

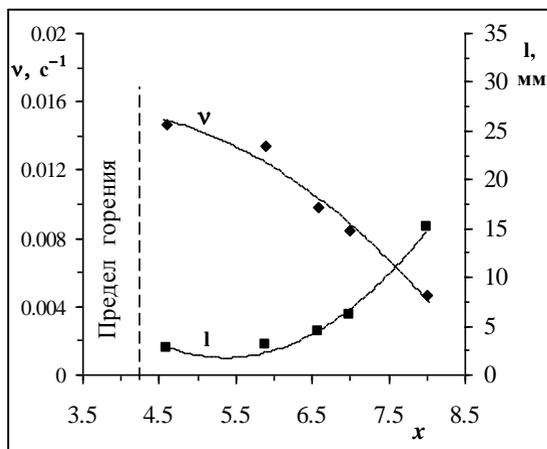


Рис. 6. Зависимости толщины слоя (l) и частоты колебания (v) от параметра x в системе  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \gamma(0.076\text{PS} + \text{Nt})$ .

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 7), на первой стадии наблюдается образование однофазного (CoO) или многофазных продуктов ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CoO и  $\text{CoSO}_4$  со следами) в зависимости от значения параметра x. Во второй стадии восстановленный металл может содержать следы  $\text{Co}_9\text{S}_8$  и/или CoO.

Например, при восстановлении продукта сгорания смеси  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5(0.076\text{PS} + \text{Nt})$ , когда  $\gamma = 2$ , в конечных продуктах, кроме целевого продукта (металлический кобальт), содержатся также в небольшом количестве  $\text{Co}_9\text{S}_8$  и CoO. Дальнейшее увеличение значения параметра  $\gamma$  приводит к увеличению степени восстановления металла.

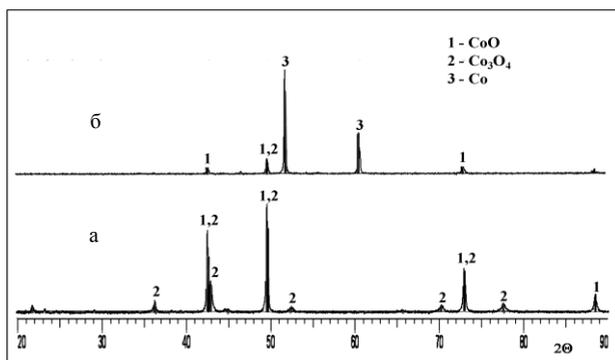


Рис. 7. Дифрактограммы конечных продуктов, полученных при горении систем: а.  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5(0.076\text{PS} + \text{Nt})$ , б.  $(\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.24\text{PS}) + 3(0.06\text{PS} + \text{Nt})$ .

На рис. 8. представлены микроструктуры исходного (рис. 8а), промежуточного (рис. 8б) и конечного (рис. 8в) продуктов. Как видно, по

сравнению с исходным веществом получают мелкозернистые конечные продукты.

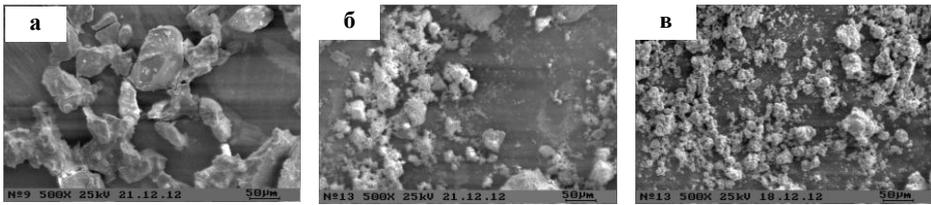


Рис. 8. Микроструктуры исходного  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (а) и конечных продуктов первой (б) и второй стадий горения (в).

Таким образом, на основании полученных результатов выявлены характерные особенности двухстадийного синтеза порошка кобальта из сульфатного сырья в режиме горения. Установлено, что исследованным системам свойственны автоколебательный и стационарный режимы горения, а также существование пределов горения по количеству высококалорийной смеси в исходной смеси. В первой стадии реализуются оба режима горения, а во второй в основном имеет место стационарный режим горения. В случае полного восстановления, независимо от содержания в исходной смеси сульфата в виде примесей и/или другого оксида кобальта ( $\text{CoO}$ ), получается однофазный порошок кобальта. Определены основные факторы, влияющие на закономерности горения, полноту десульфуризации сульфата и восстановления металла, состав и микроструктуру конечных продуктов. Показано, что как полноту десульфуризации сульфата кобальта (I стадия горения), так и восстановление металла из смеси оксидов кобальта (II стадия горения) можно контролировать изменением количества высококалорийной смеси в исходной смеси.

## ՓՈՇԵՆՄԱՆ ԿՈՐԱՄՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԿՈՐԱՄՏԻ ՍՈՒՖԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՏԻՂՐԱՏԻՑ ԵՐԿՓՈՒՄ ԲԻՍ ԳՐՈՅԵՍՈՎ

Ն. Վ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Լ. Ս. ԱՐՈՎՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կոբալտի փոշու երկփուլ սինթեզի հնարավորությունը կոբալտի սուլֆատի բյուրեղահիդրատից այրման ռեժիմում, որպես վերականգնիչ օգտագործելով պոլիատիրոլ: Պրոցեսի առաջին փուլը կոբալտի օքսիդի ( $\text{CoO}$  կամ օքսիդների խառնուրդի  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ստացումն է  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ից, իսկ երկրորդ փուլը՝ մետաղական կոբալտի վերականգնումը օքսիդներից: Նշված երկու փուլերն այրման ռեժիմում իրականացնելու համար կիրառվել է թույլ էկզոթերմ ( $\text{CoxOy} + \text{PS}$ ) կամ էնդոթերմ ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ի քայքայում) և խիստ էկզոթերմ ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 + x(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ ) սեպիցիաների ջերմային զուգորդման մոտեցումը: Որոշվել են այրման ռեժիմները, այրման արգասիքների ֆազային և քիմիական բաղադրությունները, ինչպես նաև դրանց միկրոկառուցվածքները: Ցույց է տրվել, որ կոբալտի սուլֆատի բյուրեղահիդրատի ջերմային քայքայման (առաջին փուլ) և մետաղի վերականգնման (երկրորդ փուլ) աստիճանները կարելի է կարգավորել, փոփոխելով բարձրկալորիական հավելանյութի քանակությունը ելային բովախառնուրդում:

# PREPARATION OF COBALT POWDER BY DOUBLE-STAGE SHS PROCESS FROM COBALT SULPHATE CRYSTALLINE HYDRATE

H. V. KIRAKOSYAN,<sup>1,2</sup> L. S. ABOVYAN<sup>2</sup> and S. L. KHARATYAN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

<sup>2</sup>A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: hasmik-kirakosyan@list.ru

The possibility of cobalt powder preparation from sulphate raw material via double-stage combustion process was investigated. Cobalt (II) sulphate crystalline hydrate ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) as the precursor and polystyrene as the reducing agent were used. The first stage of the combustion process is obtaining of cobalt oxide ( $\text{CoO}$  or a mixture of oxides,  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ) from  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , and the second stage consists in the reduction of oxides into metallic cobalt.

In order to implement the mentioned two stages in the combustion mode, the approach of thermal coupling of reactions was applied. The endothermic (decomposition  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) or weakly exothermic ( $\text{Co}_x\text{O}_y + \text{PS}$ ) reactions were coupled with the high exothermic  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + x(\text{C}_8\text{H}_8)_n$  one. Combustion regimes, chemical and phase composition of combustion products, as well as microstructural characteristics of combustion products were investigated. It was shown that complete decomposition of  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (first stage) and metal reduction (second stage) may be controlled by varying the content of high caloric mixture in the initial mixture.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* // Chem. Rev., 2007, v. 107, №5, p. 1692.
- [2] *Somorjai G.A., Borodko Y.G.* // Catal. Lett., 2001, v. 76, p. 1.
- [3] *Fang Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., H.Y. Sohn* // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, v. 27, p. 288.
- [4] *Joseph R.D.* Nickel, Cobalt, and Their Alloys, ASM specialty handbook. 2000, p. 346.
- [5] *Merzhanov A.G.* // Ceramics International, 1995, v.21, p.371.
- [6] *Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yamukyan M.H.* / VII Intern. Symposium on SHS, Crakow, Poland, 2003, Book of Abstracts, p. 60.
- [7] *Yamukyan, Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // Chem. Eng. J., 2008, v.137, №3, p.636.
- [8] *Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* / IX Intern. Symposium on SHS, 2007, Dijon, France, Book of abstracts, T6-P04.
- [9] *Kharatyan S.L., Merzhanov A.G.* // Int J SHS, 2012, v.21, №1, p. 59.
- [10] *Kharatyan S.L.* / X Intern. Symposium on SHS, 2009, Tsakhkadzor, Armenia. Book of Abstracts, p. 62.
- [11] *Kirakosyan A.V., Abovyan L.S., Trad T.M., Kharatyan S.L.* / XII Intern. Symposium on SHS, 2013, TX, USA, Book of Abstracts, p. 112.
- [12] *Shiryayev A.* // Int J SHS, 1995, v. 4, №4, p. 351.