

УДК 669.046.46

А.М. Ковалев, С.М. Григорьев, А.С. Петрищев

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В СИСТЕМЕ NI-MO-O-C-H ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛОКСИДНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРЕЦИЗИОННЫХ СПЛАВОВ ТИПА НМ

Благодаря результатам термодинамического анализа процессов восстановления оксидов молибдена и никеля углеродом и водородом разработаны составы шихты для получения лигатуры с использованием металлизированных молибдена, окалины сплава 79НМ и других ингредиентов, позволило снизить угар молибдена, сократить время его растворения при легировании расплава металла и снизить себестоимость передела выплавки сплава 79НМ. Отмечена параллельность протекания реакций восстановления с участием углерода оксидов никеля и молибдена с процессами карбидообразования.

Ключевые слова: 79НМ, термодинамический анализ, оксид никеля, оксид молибдена, углерод

Введение

Производство стандартных ферросплавов и легирующих металлических материалов на основе никеля, молибдена и других элементов характеризуется высокой энергоемкостью, многопередельностью и практически достигло предельных значений эффективности по существующим технологиям [1, 2].

В Украине нет собственной материально-сырьевой базы для производства тугоплавких и редких материалов и легирующих материалов на их основе. Вместе с тем, на отечественных производствах выпускается металлопродукция с их использованием, дефицит которых восполняется поставками из-за рубежа. Определенный резерв в повышении эффективности на переделе выплавки прецизионных сплавов существует при повышении степени использования легирующих элементов из техногенных отходов, таких как никель, молибден и других, который представляет не только научный, но и практический интерес.

Формулировка целей статьи

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления металлооксидных техногенных никель-молибденсодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в углубленном изучении термодинамического равновесия соответствующих реакций в системе Ni-Mo-O-C-H.

Основная часть

Для сравнительной оценки стойкости оксидов молибдена и углерода в интервале температур 300-2000К были использованы данные термодина-

мических величин (ΔH , S , C_p), которые взяты из справочников [3-7]. Полученные зависимости учитывают влияние температуры на изменение теплоемкости веществ. Также были учтены возможные прохождения полиморфных превращений в исследуемых веществах с изменением термодинамических характеристик реакции.

Во время исследования выявлено, что реакции эндотермические и вероятность восстановления углеродом оксидов молибдена до чистого молибдена существенно увеличивается при температурах выше чем 500К в случае с MoO_3 , 700К – Mo_4O_{11} и 1000К в случае с MoO_2 , который с вышеупомянутых оксидов наиболее стабилен, то есть при данных температурах свободная энергия Гиббса приобретает отрицательные значения (рис. 1).

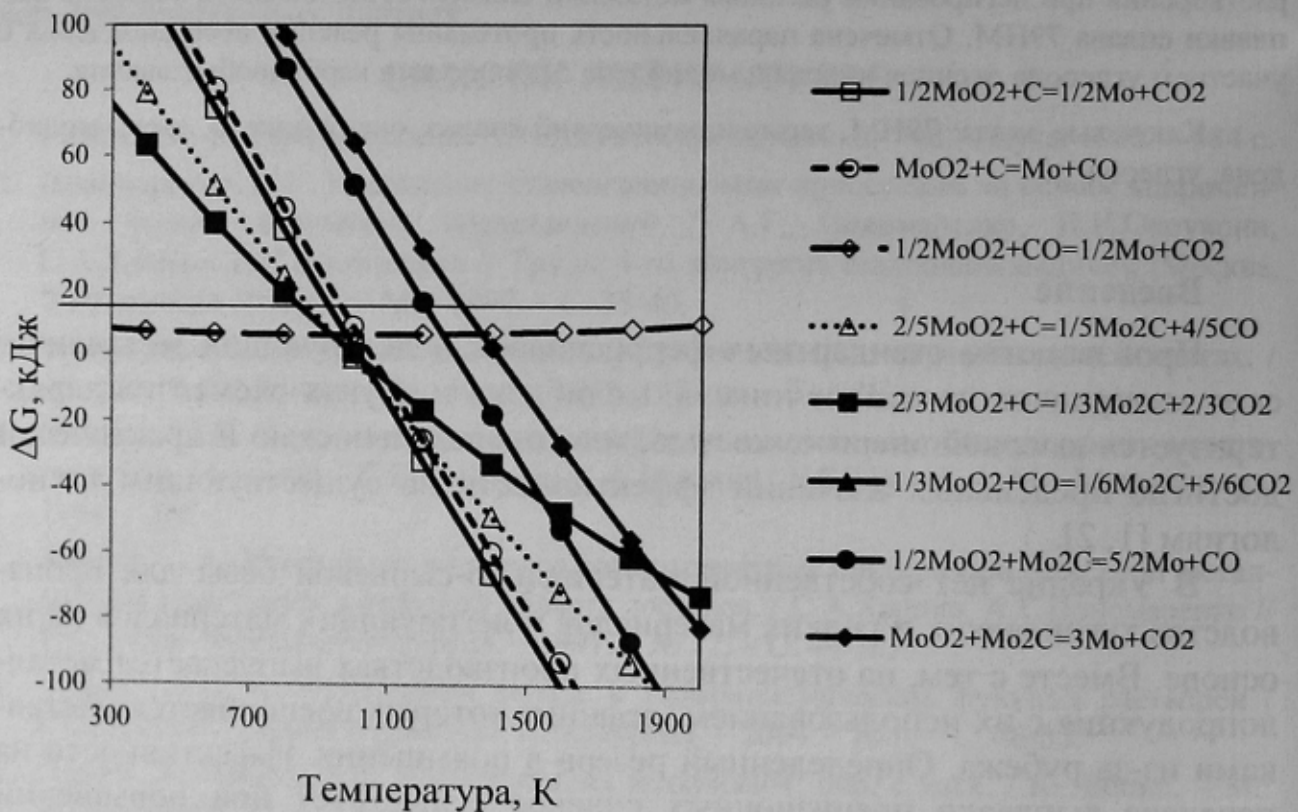


Рисунок 1 – Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксида MoO_2 от температуры

Кривые на рис.1-3 свидетельствуют о большей стойкости MoO_2 к восстановлению по сравнению с MoO_3 и Mo_4O_{11} . Границы исследования кривых приняты в соответствии с температурным интервалом существования того или иного соединения в конденсированных фазах.

Монооксид углерода в исследуемой системе является продуктом реакции твердофазного восстановления оксидов молибдена на начальных стадиях процесса. Не исключается газификация углерода свободным кислородом. Таким образом, появление продукта газификации углерода CO неизбежно приводит к его участию в последующем восстановлении мо-

либдена с его оксидов. Наблюдается вероятность его взаимодействия и восстановления оксидов MoO_3 и Mo_4O_{11} до чистого молибдена, на что указывают кривые реакций на рис. 2, 3, которые находятся в отрицательной части графика со значениями изобарно-изотермического потенциала в области $-40 \dots -20$ кДж, однако кривая восстановления MoO_2 монооксидом углерода до Mo (рис. 1) имеет небольшую вероятность, так как линия данной реакции находится в положительной части диаграммы, где энергия Гиббса находится около отметки 10 кДж на всем исследуемом температурном интервале.

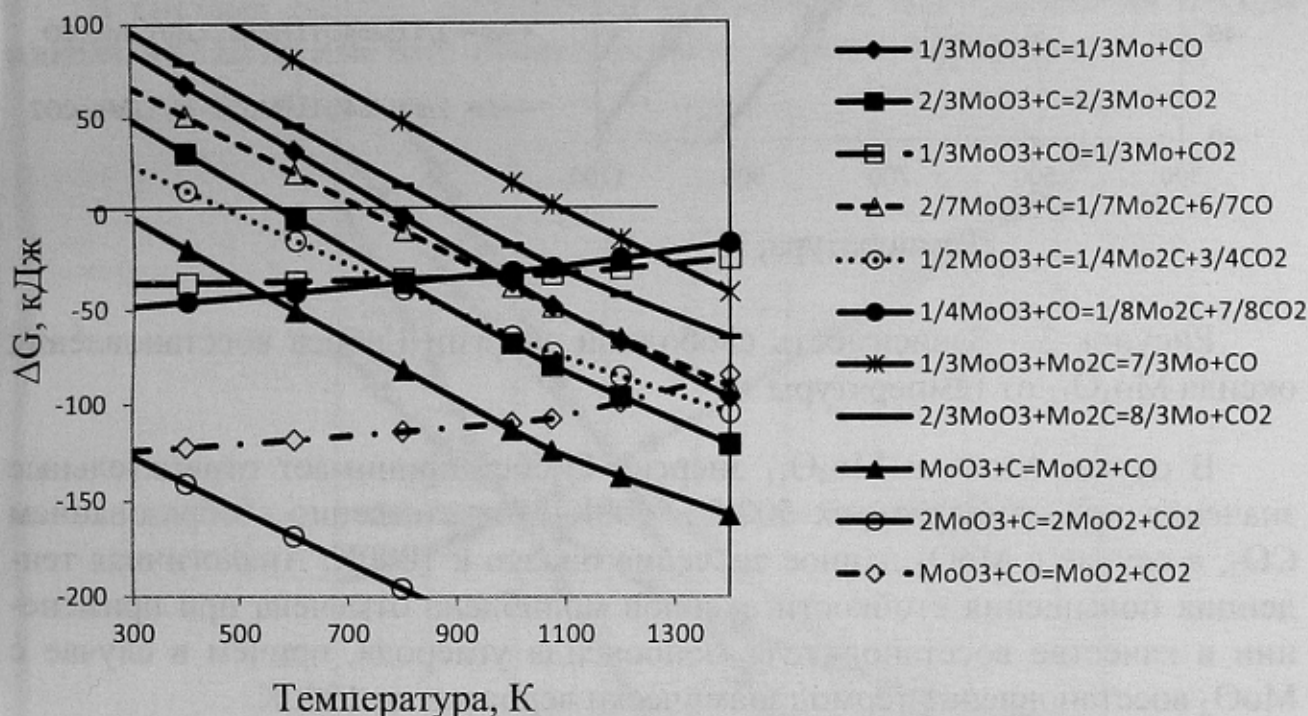


Рисунок 2 - Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксида MoO_3 от температуры

Кривые на рис. 2 свидетельствуют о высокой вероятности восстановления триоксида молибдена до диоксида (кривые реакций с образованием CO_2 находятся в области графика, ниже -80 кДж), что может обуславливать двустадийность углеродотермического процесса восстановления MoO_3 до MoO_2 , а потом до Mo . Изломы в направлении кривых указывают о точках полиморфных превращений в участвующих в реакции соединениях.

Наряду с восстановлением высших оксидов молибдена до его низших оксидов и чистого молибдена была исследована вероятность протекания реакций карбидизации. Исходя из рис. 1-3 прослеживается несколько большая вероятность прохождения реакций восстановления оксидов молибдена углеродом до карбидов.

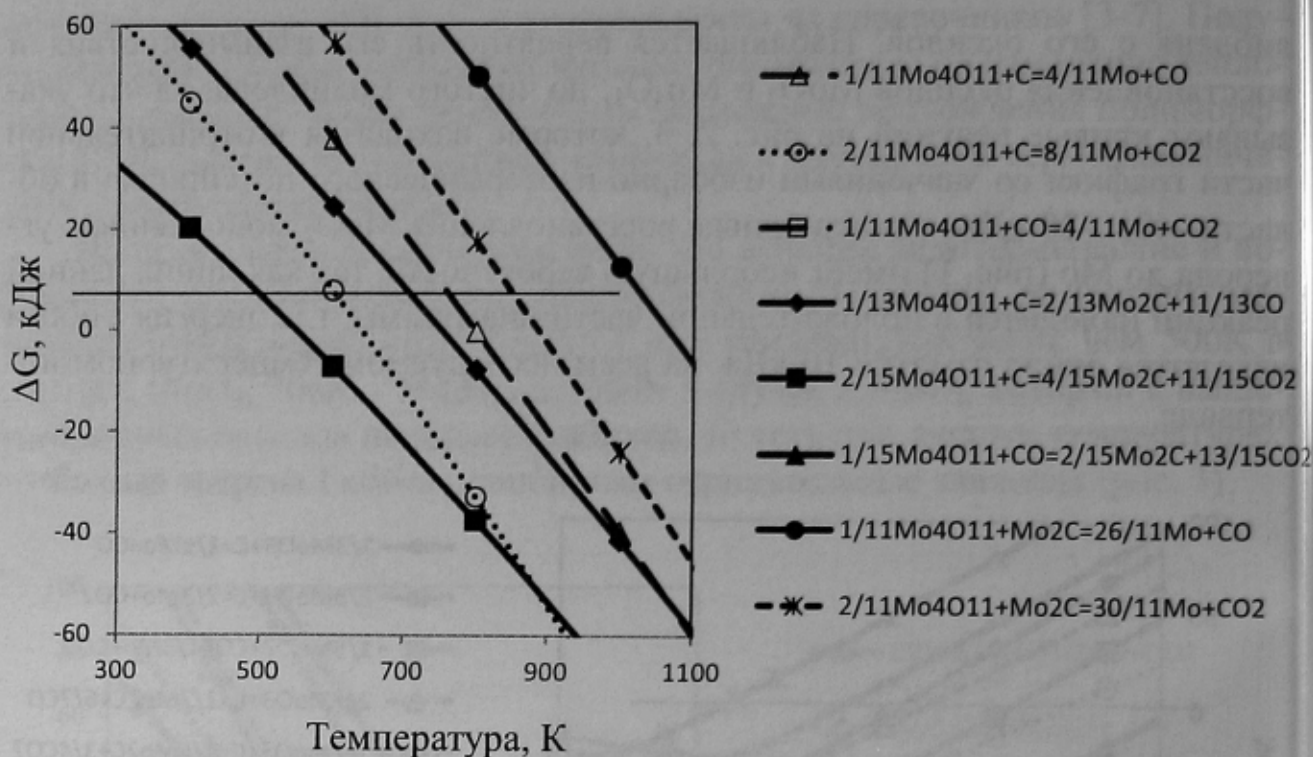


Рисунок 3 - Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксида Mo_4O_{11} от температуры

В случае MoO_3 и Mo_4O_{11} энергия Гиббса принимает отрицательные значения при температурах 500К и 400К соответственно с образованием CO_2 , в случае с MoO_2 данное значение близко к 1000К. Аналогичная тенденция повышения стойкости оксидов молибдена отмечена при применении в качестве восстановителя монооксида углерода, причем в случае с MoO_2 восстановление термодинамически вероятно до 1000К.

На рис. 1-3, с целью установления возможного механизма восстановления оксидов молибдена до молибдена металлического, рассмотрена реакция их взаимодействия с карбидами. Установлено, что вероятность восстановления карбидами меньшая, чем углеродом. Если сравнить положение соответствующих кривых на рис. 1-3 оказывается, что восстановление MoO_3 и Mo_4O_{11} до Mo при помощи Mo_2C получает высокую вероятность при температурах выше 900К, MoO_2 – 1200К, то есть при данных температурах изобарно-изотермический потенциал принимает отрицательные значения.

На основе вышеизложенного можно констатировать, что при восстановлении оксидов Mo с повышением температуры существует большая вероятность восстановления высшего оксида молибдена MoO_3 монооксидом углерода или карбидами молибдена, которые, могут присутствовать в данной системе, до низшего оксида MoO_2 . Восстановление MoO_2 связано с необходимостью дальнейшего повышения температуры. Подтверждается конкурентоспособность их участия наряду с реакциями восстановления свободным углеродом. Поскольку имеют место реакции с образованием

CO, а восстановление молибдена из оксидов его карбидами осложнено, то повышение давления и температуры в зоне реакции способствует смещению равновесия в сторону выхода карбидов молибдена и молибдена свободного.

Наличие в системе двух газообразных компонентов реакции позволяет построить диаграмму равновесия и с достаточной достоверностью предусмотреть области существования фаз в зависимости от двух взаимосвязанных факторов: температуры и концентрации CO. Соотношение CO и CO₂ в зависимости от температуры дает дополнительные данные о прохождении равновесных кривых реакций в рассматриваемой системе.

В системе Ni-O-C, аналогично вероятность восстановления оксида никеля NiO до Ni или Ni₃C очень близка по значению (рис. 4).

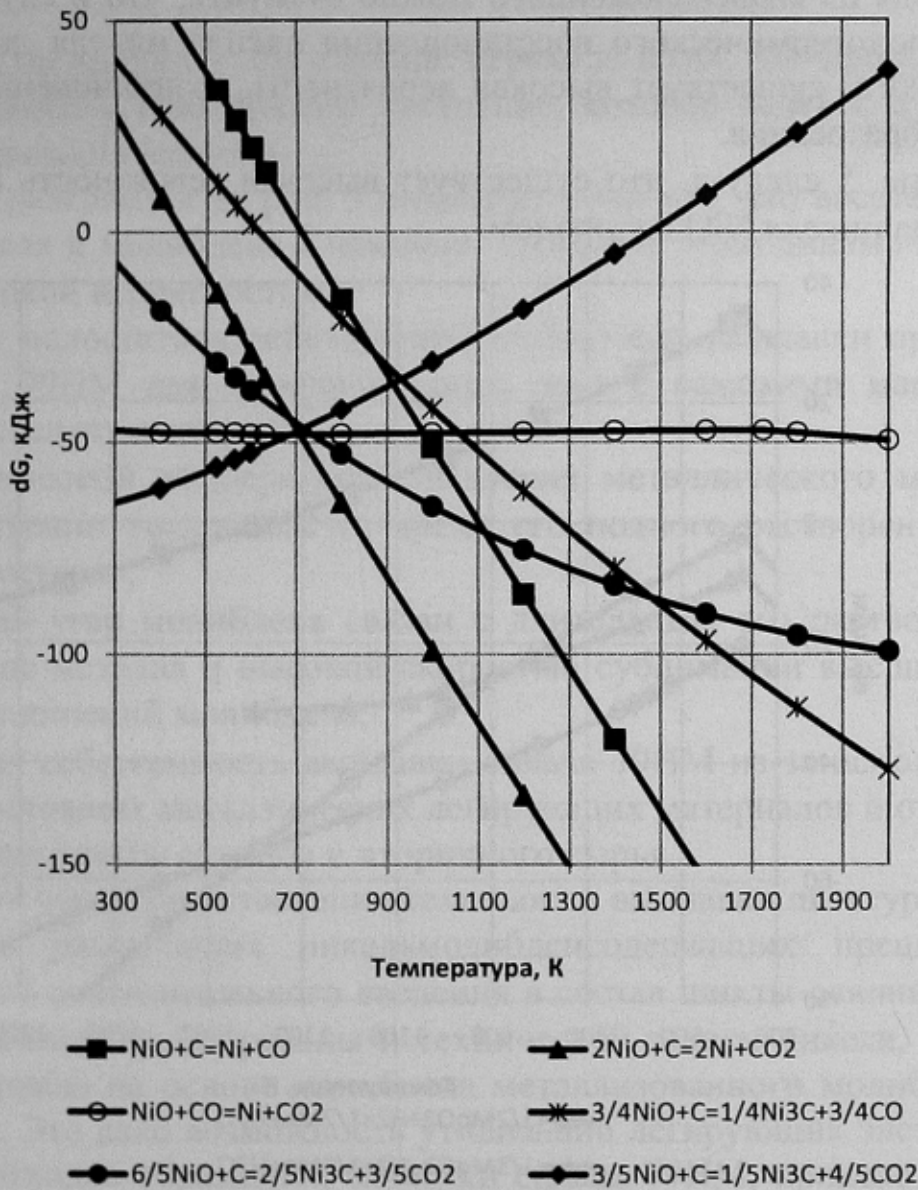


Рисунок 4 – Влияние температуры на изменение свободной энергии Гиббса

Восстановление NiO углеродом до Ni_3C становится термодинамически возможным уже при 300К. При данной температуре значение ΔG^0_T равно -10кДж, в то время как реакция восстановления оксида никеля до никеля металлического значение ΔG^0_T принимает лишь при температуре 500К.

Восстановление NiO с помощью CO до Ni в исследуемом интервале температур имеет приблизительно одинаковые значения ΔG^0_T , что равняется -48кДж (рис. 5), в то время как реакция восстановления до Ni_3C – эндотермическая, что приводит к изменению энергии Гиббса данной реакции в исследуемом интервале температур с отметки -70кДж до 40кДж. При температуре 700К вероятность восстановления NiO монооксидом углерода до Ni и Ni_3C становится того же значения.

Исходя из вышеизложенного можно отметить, что в случае протекания углеродотермического восстановления оксида никеля до никеля металлического, существует высокая вероятность возникновения процессов карбидообразования.

Из рис. 5 следует, что существует высокая вероятность восстановления оксида никеля NiO водородом.

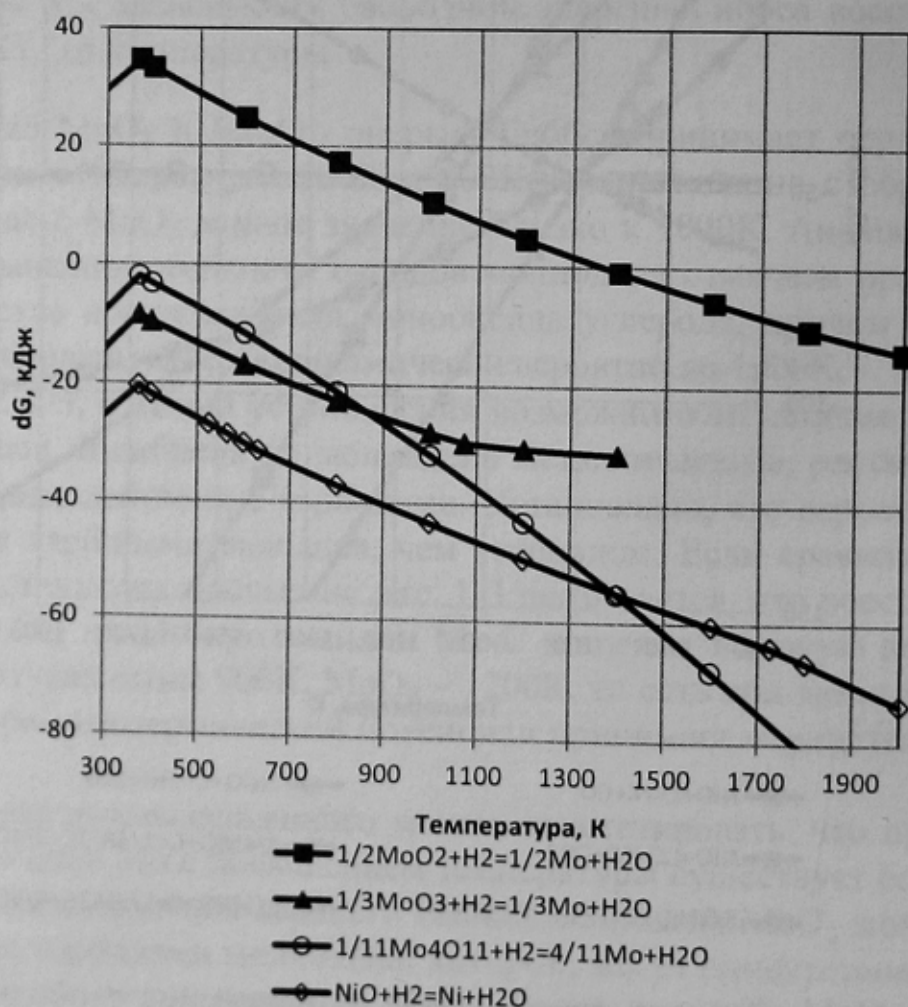


Рисунок 5 - Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры водородного восстановления оксидов молибдена и никеля

В температурном интервале 300-2000К свободная энергия Гиббса данной реакции принимает значение от -20 до -70 кДж. По степени вероятности восстановления водородом следуют оксиды MoO_3 и Mo_4O_{11} .

Реакция восстановления MoO_3 в температурном интервале 300-1400К имеет значения ΔG^0_T от -15 до -30кДж, а реакция восстановления Mo_4O_{11} в температурном интервале 300-1800К - от -5 до -80 кДж.

Меньшая вероятность восстановления водородом из рассмотренных в системе оксидов принадлежит MoO_2 . Кривая реакций его восстановления принимает значения свободной энергии Гиббса в исследуемом температурном интервале от 35 до -18 кДж. Из рис. 5 следует, что для достижения необходимого термодинамического равновесия восстановления MoO_2 до Mo необходимо повысить температуру процесса до температуры примерно 1500К.

Изломы на кривых - это влияние перехода воды, как продукта реакции, из жидкого в газообразное состояние, которое ведет к изменению термодинамических величин.

Анализ диаграммы на рис. 5 позволяет отметить, что восстановление оксидов никеля и молибдена с помощью водорода термодинамически возможно с высокой вероятностью.

К числу недостатков действующей технологии выплавки прецизионного сплава 79НМ для холоднокатаных лент с высокими магнитными свойствами следует отнести:

- из-за высокой температуры плавления металлического молибдена существенно увеличивается время его полного растворения в расплаве металла;
- высокий угар молибдена связан с длительным его растворением в расплаве металла и высокой скоростью сублимации высших оксидных соединений молибдена;
- высокая себестоимость выплавки сплава 79НМ из-за использования дорогостоящих металлических легирующих материалов и отсутствия в составе шихты отходов и вторичного сырья.

В основу усовершенствования технологии выплавки лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов путем дополнительного введения в состав шихты окалины сплава 79НМ, циклонной пыли кремния и технической закиси никеля, а легирующего материала на основе молибдена металлизированного молибденового концентрата. Это дало возможность утилизации легирующих элементов из окалины и отходов абразивной зачистки сплава 79НМ, привело к снижению угара молибдена, сокращению времени его растворения в расплаве металла и снижению себестоимости выплавки сплава 79НМ [1,2].

Выводы

В системе Ni-Mo-O-C-H наблюдаются реакции образования низшего оксида и карбида молибдена. Оксиды молибдена восстанавливаются до молибдена свободного как углеродом, так и продуктами его взаимодействия монооксидом углерода и карбидом молибдена.

Наряду с реакциями восстановления наблюдается процесс карбидообразования. Выход карбида молибдена Mo_2C зависит от парциального давления CO и температуры процесса.

Аналогичная направленность и стадийность наблюдается в случае углеродотермического восстановления оксидов никеля.

С учетом полученных результатов термодинамического анализа процессов восстановления оксидов молибдена и никеля углеродом и водородом разработаны составы шихты для получения лигатуры с использованием металлизированных молибдена, окалины сплава 79НМ и других ингредиентов, позволило снизить угар молибдена, сократить время его растворения при легировании расплава металла и снизить себестоимость передела выплавки сплава 79НМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. - М.: Металлургия. - 1988. - 784с.
2. Лигатура для выплавки сплавов на никелевой основе: патент 18365 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, Е.Н. Архипенкова (Украина). - №5002496/SU; заявл. 24.09.93; опубл. 25.12.97; Бюл. №6.- С. 11.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. - М.: Химия, 1970. - С.328.
4. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: справочник; [2-е изд.] / Г.В. Самсонов. - М.: Металлургия, 1976. - С.176.
5. 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.
6. Куликов. И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. - М.: Металлургия, 1986. - 137 с.
7. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. - М.: Химия, 1968. - 470с.

Поступила в редакцию 09.12.2009

Рецензент д-р техн. наук, проф. А.Н. Смирнов

© Ковалев А.М., Григорьев С.М., Петрищев А.С., 2010