

УДК 669.169

А. С. ПЕТРИЩЕВ, С. М. ГРИГОР'ЄВ (д-р техн. наук, проф.),
Запорізький національний технічний університет

ТЕРМОДИНАМІКА В СИСТЕМІ V-O-C ВІДНОСНО ДО ВУГЛЕТЕРМІЇ МЕТАЛОКСИДНОЇ СИРОВИНИ

Проведені відповідні розрахунки рівноваги в системі V-O-C та виконаний аналіз термодинамічних закономірностей вуглецевотермічного відновлення, який свідчить про велику імовірність паралельного протікання реакцій карбідоутворення. Така ж тенденція зберігається при відновленні ванадію з оксидів монооксидом вуглецю, що підтверджує мізерно малу вірогідність одержання безвуглецевого продукту в цих системах. Одержані результати є достатньо вагомим теоретичним підґрунтям для розробки методів утилізації ванадіймісної металооксидної сировини при виготовленні марок сталі, де немає жорстких обмежень за вуглецем.

термодинаміка, рівновага, реакція, вуглецевотермічне відновлення, сировина

Характерною закономірністю в динаміці росту світового виробництва сталі простежується її структурні зміни в сторону випереджуючих темпів розвитку якісних сталей в порівнянні з масовим [1-4]. Світовий рівень виробництва електросталі досягнув 27% загальної виплавки сталі, а в Японії перевищив 30%. Відмічається, що в США, володіючи, як і країни СНГ, значними ресурсами металобрухту, доля електросталі в 2008 році перевищила 40%. Беззаперечною умовою виконання вимог розвитку даного напрямку є розвиток виробництва феросплавів та легувальних матеріалів випереджаючими темпами [5].

Стає очевидним. Що одна з провідних галузей промисловості – металургія, вже не може орієнтуватися на розвиток традиційного потенціалу тими темпами, які спостерігались раніше, так як Україна не має власної мінерально-сировинної бази для виробництва тугоплавких та рідкісних металів, а поставки феросплавів та легуючих матеріалів на основі цих елементів в Україну за останні роки скоротились із-за різкого стрибка цін на світовому ринку. В цьому зв'язку ресурсозбереження та розробка нових видів продукції виробництва на діючих потужностях, дозволяючи підвищити ефективність та розширити область їх використання є головними факторами у вирішенні задач, що висувуються сучасними умовами [6]. Аналіз формування безвідходних технологій одержання нових легувальних матеріалів із рудних концентратів та утилізації цінних елементів із техногенних

відходів у вітчизняній та зарубіжній практиці, свідчить про їх високу ефективність [7-11]. Отже питання технологічності, підвищення ефективності одержання та утилізації тугоплавких легуючих елементів при їх дефіцитності в Україні дістали подальшого розвитку.

Метою роботи було розробка технології утилізації комплексу легувальних елементів з техногенних відходів виробництва швидкорізальних сталей, а задача даних досліджень полягала в розвитку висвітлення термодинамічних закономірностей відновлювальних процесів в гетерогенних- і в системах рідкофазних реакцій оксидних з'єднань ванадію.

Для порівняльної оцінки стійкості оксидів ванадію в системі V-O-C в інтервалі температур 300-2000К були використані данні термодинамічних величин (ΔH , S, C_p) що взяті з довідників [12-16]. Одержані залежності враховують вплив температури на зміну теплоємності речовин. Також було враховано проходження поліморфних перетворень в досліджуваних речовинах зі зміною термодинамічних характеристик реакції.

$$\lg K_p = \frac{1}{4,576} \int \frac{\Delta H_T}{T^2} dT + C; \quad (1)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT; \quad (2)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}}{T} dT; \quad (3)$$

$$\lg K_{p(T_2)} = \lg K_{p(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{4,575T^2} dT; \quad (4)$$

$$\lg K_p = \frac{\Delta H_{298}^0}{4,575} + \frac{\Delta S}{4,575} + \frac{\int_{298}^T \Delta C_p dT}{-4,575} + \frac{\int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}}{4,575}; \quad (5)$$

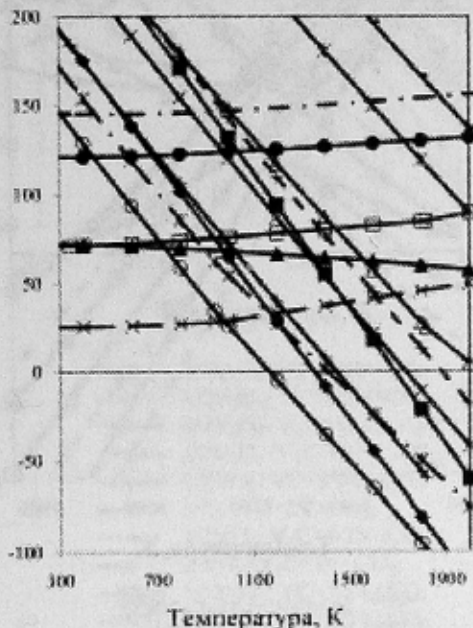
Обчислення інтегралів $\int_{298}^T \Delta C_p dT$, $\int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$ проводилося чисельно методом Сімпсона по узагальненій формулі:

$$I = \int_a^b f(x)dx \cong \frac{h}{3} [f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + 4f(a+3h) + \dots + 4f(b-h) + f(b)] - \frac{mh^5}{90} f^{IV}(\xi) \quad (6)$$

де a, b - відповідно нижня й верхня межі інтегрування;
h - крок інтегрування.

Вираз $mh^5 / 90 \cdot f^{IV}(\xi)$ для залишкового члену показує, що формула Сімпсона точна навіть якщо $f'(x)$ - багаточлен третього порядку.

$\Delta G,$
кДж



- + $VO + C = V + CO_2$
- $2VO + C = 2V + CO_2$
- - $VO + CO = V + CO_2$
- ● $1/2 VO_2 + C = 1/2 V + CO_2$
- ▲ $VO_2 + C = V + CO_2$
- ◆ $1/2 VO_2 + CO = 1/2 V + CO_2$
- ◆ $1/3 V_2O_5 + C = 2/3 V + CO_2$
- ◆ $2/3 V_2O_5 + C = 4/3 V + CO_2$
- ◆ $1/3 V_2O_5 + CO = 2/3 V + CO_2$
- ◆ $1/4 V_2O_5 + C = 1/2 V + CO_2$
- ◆ $1/2 V_2O_5 + C = V + CO_2$
- ◆ $1/4 V_2O_5 + CO = 1/2 V + CO_2$
- ◆ $1/5 V_2O_5 + C = 2/5 V + CO_2$
- ◆ $2/5 V_2O_5 + C = 4/5 V + CO_2$
- ◆ $1/5 V_2O_5 + CO = 2/5 V + CO_2$

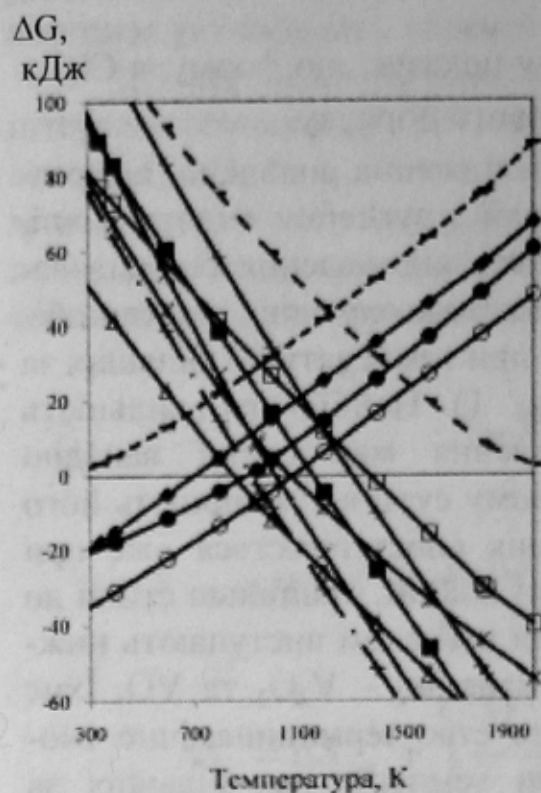
Рисунок 1 - Графік залежності вільної енергії Гіббса реакцій відновлення оксидів ванадію за участю С та СО від температури

Під час дослідження виявлено, що реакції взаємодії з вуглецем ендотермічні, та імовірність відновлення оксидів ванадію до чистого ванадію суттєво збільшується при температурах більших за 1200К (рис. 1). Найбільшу схильність до відновлення має оксид ванадію V_2O_5 , причому суттєва імовірність його перетворення спостерігається вже при температурі 1200К. Найбільш стійкі до відновлення вуглецем виступають нижчі оксиди ванадію – V_2O_3 та VO . Їхнє відновлення стає термодинамічно імовірним при температурах більших за 1700 та 1900К відповідно. Монооксид вуглецю в досліджуваній системі є продуктом реакції твердофазного відновлення оксидів ванадію на початкових стадіях процесу. Утворення CO в даній системі з підвищенням температури є термодинамічно вигіднішим, ніж CO_2 . Не виключається газифікація вуглецю вільним киснем.

Таким чином, поява продукту газифікації вуглецю CO неминуче призводить до його участі в послідовному відновленні ванадію з його оксидів. Імовірність його взаємодії та відновлення оксидів до чистого ванадію невелика, на що вказують криві реакцій на рисунку

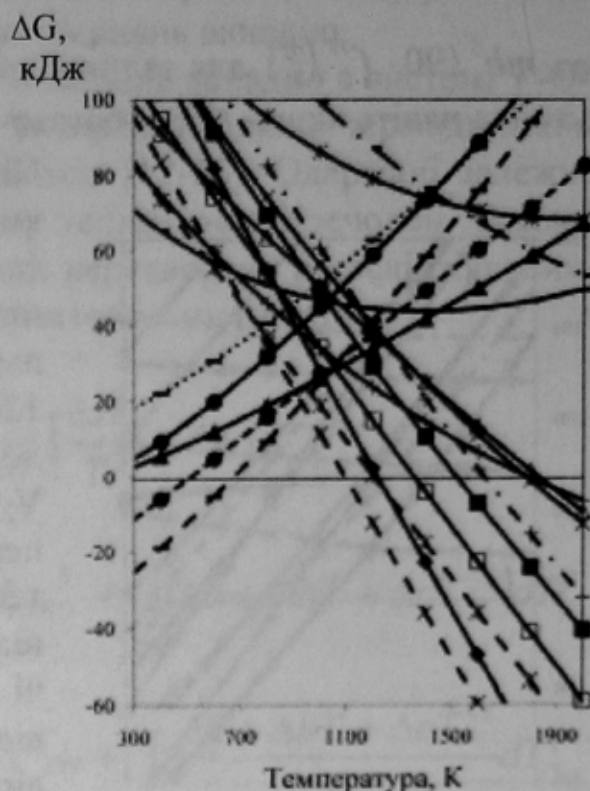
1, які знаходяться у додатній частині графіку. При цьому простежується аналогічна випадку з відновленням вуглецем стійкість оксидів до відновлення за допомогою CO, що збільшується від V_2O_5 до VO.

На рисунку 2 а,б зазначені криві реакцій з утворенням карбідів ванадію. ΔG^0_T набуває від'ємних значень в інтервалі температур 900-1500К, при дещо менших температурах ніж у випадку відновлення до чистого ванадію.є



- $1/5V_2O_5 + C = 1/5V_2C + 4/5CO$;
- - $1/3V_2O_5 + C = 1/3V_2C + 2/3CO_2$;
- - - $1/6V_2O_5 + CO = 1/6V_2C + 5/6CO_2$;
- $1/6V_2O_5 + C = 1/6V_2C + 5/6CO$;
- $2/7V_2O_5 + C = 2/7V_2C + 5/7CO_2$;
- $1/7V_2O_5 + CO = 2/7V_2C + 5/7CO_2$;
- $1/7V_2O_5 + C = 2/7V_2C + 5/7CO$;
- $2/9V_2O_5 + C = 4/9V_2C + 5/9CO_2$;
- $1/9V_2O_5 + CO = 2/9V_2C + 5/9CO_2$;
- $1/6V_2O_5 + C = 2/6V_2C + 4/6CO$;
- $1/4V_2O_5 + C = 1/2V_2C + 1/2CO_2$;
- $1/8V_2O_5 + CO = 1/4V_2C + 3/4CO_2$;

а



- $2/3VO_2 + C = 1/3V_2C + 2/3CO$;
- $VO + C = 1/2V_2C + 1/2CO_2$;
- $1/2VO_2 + CO = 1/4V_2C + 3/4CO_2$;
- $1/2VO_2 + C = 1/2V_2C + 1/2CO$;
- $2/3VO_2 + C = 2/3V_2C + 1/3CO_2$;
- $1/3VO_2 + CO = 1/3V_2C + 2/3CO_2$;
- $2/5VO_2 + C = 1/5V_2C + 4/5CO$;
- $2/3VO_2 + C = 1/3V_2C + 2/3CO_2$;
- $2/6VO_2 + CO = 1/6V_2C + 5/6CO_2$;
- $1/3VO_2 + C = 1/3V_2C + 2/3CO$;
- $1/2VO_2 + C = 1/2V_2C + 1/2CO_2$;
- $1/4VO_2 + CO = 1/4V_2C + 3/4CO_2$;
- $1/4VO_2 + C = 1/4V_2C + 3/4CO$;
- $2/5VO_2 + C = 2/5V_2C + 3/5CO_2$;
- $1/5V_2O_5 + CO = 1/5V_2C + 4/5CO_2$;
- $1/5V_2O_5 + C = 2/5V_2C + 3/5CO$;
- $2/7V_2O_5 + C = 4/7V_2C + 3/7CO_2$;
- $1/7V_2O_5 + CO = 2/7V_2C + 5/7CO_2$;

б

Рисунок 2 - Графік залежності вільної енергії Гіббса реакцій відновлення оксидів ванадію за участю С та CO від температури

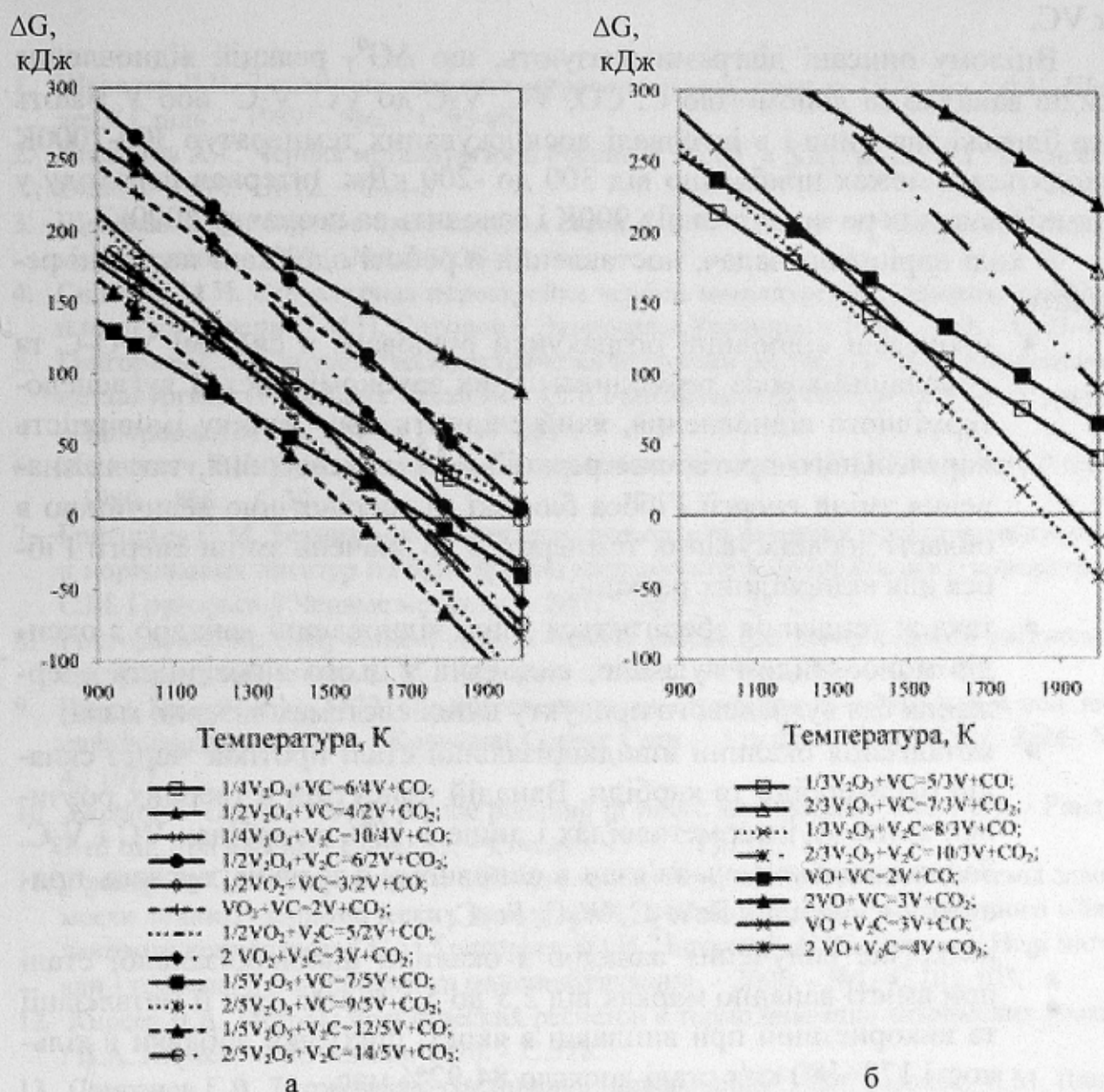


Рисунок 3 - Графік залежності вільної енергії Гіббса реакцій відновлення оксидів ванадію за участю VC та V_2C від температури

Також слід зазначити, що в даній системі існує більша імовірність утворення карбіду VC ніж V_2C і CO ніж CO_2 в якості продуктів реакції, що підтверджується відповідними кривими на рисунку 2 а,б.

На рисунку 3 а,б розглянуто реакції взаємодії оксидів ванадію з карбідами. Виявлено, що імовірність відновлення карбідами дещо менша, ніж вуглецем та монооксидом вуглецю. Якщо порівняти положення відповідних кривих на рисунку 1 та 3 виявляється, що відновлення V_2O_5 до V вуглецем набуває суттєву імовірність лише при температурах більших за 1600K, а VO – більших за 1900K з відновленням до CO. Слід також

зазначити, що карбід ванадію V_2C дає більшу імовірність до відновлення ніж VC .

Вцілому описані діаграми вказують, що ΔG^0_T реакцій відновлення оксидів ванадію за допомогою C , CO , VC , V_2C до VC , V_2C або V мають дуже близькі значення і в інтервалі досліджуваних температур 300-2000К знаходяться в межах приблизно від 300 до -200 кДж. Інтервал переходу у від'ємні значення починається від 900К і заходить за позначку 2000К.

В ході вирішення задач, поставлених в роботі одержані наступні результати:

- проведені відповідні розрахунки рівноваги в системі V-O-C та виконаний аналіз термодинамічних закономірностей вуглецево-термічного відновлення, який свідчить про велику імовірність паралельного протікання реакцій карбідоутворення, так як значення зміни енергії Гіббса близькі за абсолютною величиною в області досліджуваних температур до значень зміни енергії Гіббса для відповідних реакцій;
- така ж тенденція зберігається і при відновленні ванадію з оксидів монооксидом вуглецю, виходячи з цього вірогідність одержання без вуглецевого продукту в цих системах мізерно мала;
- металізація окалини швидкорізальної сталі протікає через складні оксикарбіди та карбіди. Ванадій присутній в твердих розчинах заліза та інтерметалоїдах і лише 5-10% в карбідах VC і V_2C . Залишковий кисень зв'язан в основному з залізом, вуглець присутній в карбідах FeW_2C , W_2C , Fe_3C ;
- наскрізне вилучення ванадію з окалини швидкорізальної сталі при вмісті ванадію марках від 2,5 до 5,5 % мас. при її металізації та використанні при виплавці в якості шихтової добавки в кількості 170÷180 кг/т сталі досягло 84-92% мас.

Дослідженнями термодинамічних закономірностей вуглецевотермічного відновлення оксидів ванадію в системі V-O-C встановлено, що процеси карбідизації провідного компонента протікають паралельно відновним процесам, так як зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу в інтервалі температур 300-2000К дуже близькі по своїм значенням. Вірогідність безвуглецевого одержання цільового продукту в досліджуваній системі мізерно мала. Підтверджена економічна доцільність використання металізованої окалини швидкорізальної сталі з вмістом ванадію до 5% мас. в якості шихтової добавки на марках сталі, де немає жорстких обмежень за вуглецем.

Список літератури

1. Шевелев Л.Н. Тенденции развития мирового рынка стали за 1988 год / Л.Н. Шевелев // Сталь. – 1989. - №6. – С.93-95.
2. Шалимов А.Г. Черная металлургия в России и в СНГ в XXI веке / А.Г. Шалимов // Сталь. – 1994. - №12. – С. 4-8.
3. Шевелев Л.Н. Мировое производство стали в 1997 году / Л.Н. Шевелев // Электрометаллургия. – 1998. - №0. – С.38-42.
4. Сидоров М.Н. Структурная перестройка черной металлургии: сущность, проблемы и пути их решения / М.Н. Сидоров // Экономика Украины. – 1994. - №2. – С.43-47.
5. Григорьев С.М. Экономическая стратегия и тактика ресурсо- и энергосбережения в металлургии тугоплавких металлов / С.М.Григорьев // В сб. “Металлургия”, вып. 1. – Запорожье, ЗГИА. – 1988. – С.17-23.
6. Мошкевич Е.И. Пути утилизации легированных отходов / Е.И. Мошкевич // Сталь. – 1989. - №6. – С.32-35.
7. Григорьев С.М. Техничко-економическіе показателі розвитку металургії губчатих і порошкових лігатур на приємері металізованного молибденового концентрата / С.М. Григорьев // Черные металлы. – 2005. - №3. – С.26-29.
8. Григорьев С.М. Получение и использование сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали / С.М. Григорьев // Сталь. – 1994. - №5. – С.45-48.
9. Patent Specification 1472118. Improvements in or relating to molybdenum and ferromolybdenum production / Kennecott Copper Corp. – London: Compl. Spec. Publ., May 4., 1977.
10. Eketarp S. Decisive factor for the planning in future steel plants / Eketarp S. / Practical 3-rd Int. Iron and steel Congress. – Chicago, 1978. - Pp. 181-185.
11. Григорьев С.М. Разработка и оптимизация многофункциональной системы зависимости технико-экономических показателей производства металлизированного молибденового концентрата / С.М.Григорьев, Ю.И. Нагорный, С.Ю. Былим // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2006. - №1.–С.101-103.
12. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – С.328.
13. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения (справочник)/ Г.В.Самсонов, И.М. Виницкий. – [2-е изд.]. – М.: Металлургия, 1976. – С.176.
14. 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. - С. 356.
15. Куликов. И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд./ Куликов И.С. – М.: Металлургия, 1986. – С.137.
16. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ/ М.Х. Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц - М.: Химия, 1968. - 470с.

Надійшла до редколегії 22.09.2009.

А. С. ПЕТРИЩЕВ, С. М. ГРИГОРЬЕВ
Запорожский национальный технический
университет

Термодинамика в системе V-O-C относительно углетермии металлооксидного сырья. Проведены расчеты равновесия в системе V-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углетермического восстановления, который свидетельствует о большой вероятности параллельного протекания реакций карбидообразования.

термодинамика, равновесие, реакция, углетермическое восстановление, сырье

A. S. PETRISCHEV, S. M. GRIGORYEV
Zaporozsky National Technical University

Thermodynamics at V-O-C in Relation with Carbothermic Process of Metal-Oxygen Raw Materials. Calculation of V-O-C system balance and the analysis of carbothermic processes have been carried out. The results of the research have confirmed the great probability of parallel reactions of carbide-formation.

thermodynamics, balance, reaction, carbothermic process, raw materials

© А. С. Петрищев, С. М. Григорьев, 2009