

СОВМЕСТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Mo, Ni, Co, V, Fe КАРБИДАМИ КАЛЬЦИЯ И КРЕМНИЯ

В.М.Шевко, Н.Б.Бадирова, Б.А.Капсаямов
ЮКГУ им. М. Ауезова, г. Шымкент

В современной теории металлургических процессов, несмотря на многочисленные исследования индивидуального восстановления металлов в [1-4], имеется ограниченное число публикаций по совместному восстановлению элементов из оксидных поликомпонентных систем, содержащих редкие и тяжелые цветные металлы. Необходимость исследования закономерностей совместного восстановления металлов связана с современной тенденцией получения комплексных сплавов, обладающих одновременно раскисляющими и легирующими свойствами [5]. К категории поликомпонентного оксидного сырья для получения многофункциональных сплавов относятся отработанные катализаторы нефтехимического производства, содержащие Mo, Ni, Co, V, Fe, Al (а также Pb, Cu, P и C).

Цель настоящей работы заключалась в определении условий совместного восстановления Mo, Ni, Co, V, Fe в присутствии Al_2O_3 . В качестве восстановителя использовался не только углерод, но и карбид кальция и карбид кремния, обладающие достаточно высокими восстановительными свойствами [5-7]. Исследования проводили посредством расчета ΔG_T^0 по программе термодинамических расчетов HSC-05 компании «Outokumpu Research OU», а также с привлечением многоцелевого программного комплекса «Астра», предназначенного для моделирования равновесных состояний и процессов в высокотемпературных системах с химическими и фазовыми превращениями. Комплекс, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии, позволяет определить степень распределения элементов между участниками реакции, а также состав конденсированной и газовой фаз [8].

Таблица 1 – Влияние температуры и типа восстановителя на ΔG_T^0 образования Mo, Ni, Co, V и Fe

№ п.п.	Реакция	ΔG_T^0 (кДж/г-ат металла) при T, K						
		473	873	1273	1673	2073	2473	2873
1	$MoO_3 + 3C = Mo + 3CO$	+163,9	-43,5	-144,5	-322,6	-573,4	-741,2	-902,1
2	$MoO_3 + CaC_2 = Mo + CaO + 2CO$	-200,3	-317,6	-418,2	-503,2	-583,7	-662,0	-737,5
3	$MoO_3 + SiC = Mo + SiO_2 + CO$	-288,9	-354,5	-409,1	-450,3	-486,8	-525,4	-561,6
4	$MoO_3 + CaC_2 + Al_2O_3 =$ $= Mo + CaAl_2O_4 + 2CO$	-214,2	-334,3	-422,6	-495,2	-554,4	-595,9	-615,7
5	$2MoO_3 + 2CaC_2 + Al_2O_3 =$ $= 2Mo + Ca_2Al_2O_5 + 4CO$	-206,9	-324,8	-425,8	-512,2	-594,3	-670,1	-740,2
6	$MoO_3 + SiC + Al_2O_3 =$ $= Mo + Al_2SiO_5 + CO$	-394,4	-465,8	-522,9	-546,9	-589,7	-643,1	-660,7
7	$NiO + C = Ni + CO$	+42,4	-29,4	-99,5	-168,0	-239,4	-305,3	-367,1
8	$3NiO + CaC_2 = 3Ni + CaO + 2CO$	-70,3	-121,1	-160,9	-199,8	-241,7	-278,3	-311,4
9	$3NiO + SiC = 3Ni + SiO_2 + CO$	-108,3	-133,2	-157,6	-181,7	-209,3	-232,7	-252,8
10	$CoO + C = Co + CO$	-47,9	-16,8	-80,5	-142,8	-207,1	-260,8	-315,0
11	$3CoO + CaC_2 = 3Co + CaO + 2CO$	-73,7	-108,4	-141,3	-174,2	-209,2	-233,9	-258,5
12	$3CoO + SiC = 3Co + SiO_2 + CO$	-102,7	-120,6	-137,9	-156,1	-176,8	-188,3	-197,4
13	$V_2O_5 + 5C = 2V + 5CO$	+289,1	+112,6	-48,1	-201,6	-352,4	-503,8	-654,0
14	$3V_2O_5 + 5CaC_2 = 6V + 5CaO + 10CO$	-14,9	-116,4	-201,2	-280,3	-357,4	-436,3	-515,7
15	$3V_2O_5 + 5SiC = 6V + 5SiO_2 + 5CO$	-87,5	-146,4	-193,0	-235,1	-276,4	-322,1	-369,4
16	$FeO + C = Fe + CO$	+81,6	+18,5	-43,7	-101,7	-145,3	-204,9	-270,2
17	$3FeO + CaC_2 = 3Fe + CaO + 2CO$	-40,8	-73,2	-104,7	-135,3	-161,6	-188,2	-214,6
18	$3FeO + SiC = 3Fe + SiO_2 + CO$	-69,9	-85,4	-101,4	-117,2	-129,1	-142,5	-156,0

В таблице 1 приведена информация о влиянии температуры, типа восстановителя на ΔG_T^0 раздельного восстановления из оксидов Mo, Ni, Co, V, Fe, из которой следует, что при

низких и средних температурах CaC_2 и SiC обладают большей реакционной способностью, чем C всех 5 системах.

Так, для образования Mo в температурном интервале 473-1073 К изменение реакционной способности имеет вид: $\text{SiC} > \text{CaC}_2 > \text{C}$. В температурном интервале 1074-1793 К этот ряд имеет вид: $\text{CaC}_2 > \text{SiC} > \text{C}$. При $2183 \geq T > 1793$ К реакционная способность восстановителей изменяется в ряду: $\text{CaC}_2 > \text{C} > \text{SiC}$; при $T > 2183$ ряд имеет вид: $\text{C} > \text{CaC}_2 > \text{SiC}$. Подобный характер реакционной способности восстановителей сохраняется и для остальных элементов (таблица 2). Различие состоит в границах температурных интервалов.

Таблица 2 – Температурные границы реакционной способности восстановителей при получении элементных Ni , Co , V из оксидов

Элемент	Температурные границы рядов восстановителей			
	$\text{SiC} > \text{CaC}_2 > \text{C}$	$\text{CaC}_2 > \text{SiC} > \text{C}$	$\text{CaC}_2 > \text{C} > \text{SiC}$	$\text{C} > \text{CaC}_2 > \text{SiC}$
Ni	473-1088	1088-1823	1821-2173	>2173
Co	473-1078	1078-1783	1783-2079	>2079
V	473-1273	1273-1778	1778-2033	>2033

В катализаторах содержится от 40 до 70% Al_2O_3 . Исходя из таблицы 1, следует, что Al_2O_3 вступает во взаимодействие с CaO и SiO_2 (продукты, образующиеся при восстановлении оксидов CaC_2 и SiC), смещает равновесие реакции вправо, повышая реакционную способность CaC_2 и SiC . Особенно заметно смещается равновесие при добавлении Al_2O_3 к SiC с образованием $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. В этом случае система Al_2O_3 – SiC остается наиболее реакционноспособной по отношению к MoO_3 до $T=2062$ К (т.е. температурный предел эффективности использования SiC расширяется от 1073 до 2062К). Добавление Al_2O_3 к CaC_2 с образованием $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ менее эффективно, чем добавление Al_2O_3 к SiC .

Полученные результаты по равновесному индивидуальному восстановлению Mo , Ni , Co , V и Fe явились основой для проведения моделирования совместного восстановления Mo , Ni , Co , Cu , V , Pb , P и Fe из катализаторов с использованием SiC и CaC_2 . При составлении рабочего тела количество SiC и CaC_2 было взято, исходя из восстановления только вышеотмеченных металлов, в которые не входит Al . В работе было принято, что система на основе отработанного катализатора и CaC_2 (после выжигания углерода) содержала следующие компоненты: 15,3% MoO_3 ; 4,1% NiO ; 2,3% CoO ; 3,1% V_2O_5 ; 0,8 % FeO ; 2,6% P_2O_5 ; 0,14% PbO ; 0,02% Cu_2O ; 57,3% Al_2O_3 и 14,34% CaC_2 , а на основе катализатора и SiC – 16,1% MoO_3 ; 4,3% NiO ; 2,4% CoO ; 3,3% V_2O_5 ; 0,9 % FeO ; 2,7% P_2O_5 ; 0,15% PbO ; 0,02% Cu_2O ; 60,7% Al_2O_3 и 9,43% SiC .

Моделирование взаимодействия в системе катализатор– CaC_2 показало, что при $T=1600$ К Cu , Pb , Ni и Co восстановлены полностью. Железо при этом находится в виде Fe_3C , Mo – MoC_2 , V – VC . Образование элементного Mo в системе наблюдается при $T > 2000$ К, V – в температурной области 2500-3000 К (с максимумом при $T=2500$ -2600 К), Fe – $T > 2000$ К, P , P_2 , P_4 – $T > 2000$ К. Особенностью совместного восстановления является образование Ni_3Al и Ni_2Al_3 в температурной области 2200-2700К. Информация о распределении Mo , Ni , Co , V и Fe при $T \geq 2000$ К приведена на рисунках 1-5. Из полученных результатов следует, что при использовании карбида кальция можно получить сплав, состоящий только из металлов в температурном интервале 2500-2600К. Однако при этом потери Ni с газовой фазой составят 9,61-24,14%; Co – 35,42-77,39%; V – 1,27-3,24%; Fe – 100%. При $T=2400$ К потери Ni составят только 3,74%, Co – 14,35%, Fe – 6,25%. Однако в сплаве V будет присутствовать в виде VC . При $T=2400$ К прогнозируется получение сплава следующего состава: Mo – 38,56%, Ni – 20,79%, Co – 9,53%, V – 12,32%, C – 12,32%, Al – 9,06%, Fe – 1,49%. Шлаковая фаза при этом будет содержать 72,3% Al_2O_3 и 27,7% CaO и иметь $T_{\text{пл}} \approx 1970$ К [9]. При $T=2500$ К возможно получение сплава, не содержащего углерод и железо, следующего состава: Mo – 45,03%, Ni – 21%, Co – 8,39%, V – 14,19%, Al – 11,39%.

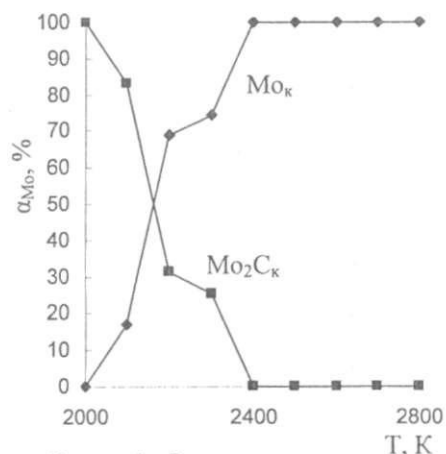


Рисунок 1 – Влияние температуры на степень распределения молибдена (α) в системе катализатор- CaC_2 при давлении 0,1 МПа

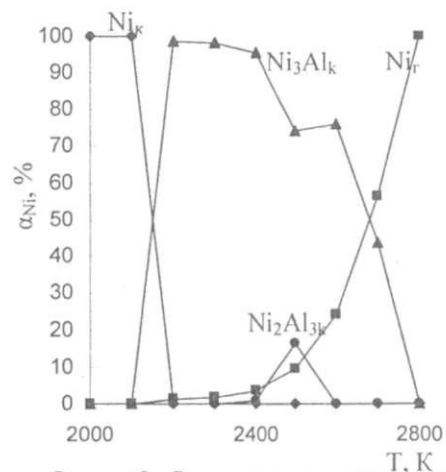


Рисунок 2 – Влияние температуры на степень распределения никеля (α) в системе катализатор- CaC_2 при давлении 0,1 МПа

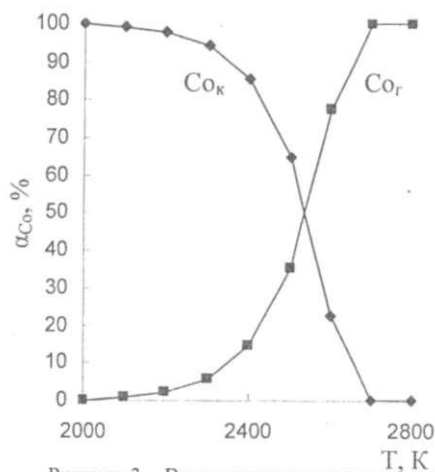


Рисунок 3 – Влияние температуры на степень распределения кобальта (α) в системе катализатор- CaC_2 при давлении 0,1 МПа

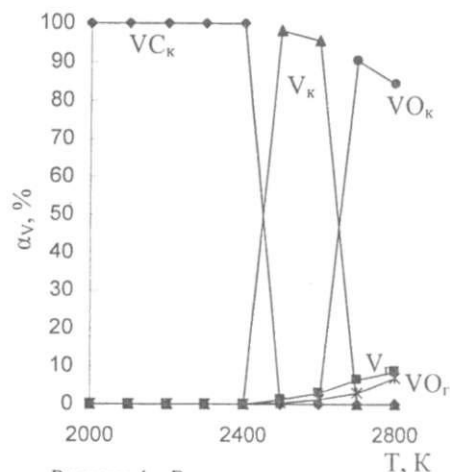


Рисунок 4 – Влияние температуры на степень распределения ванадия (α) в системе катализатор- CaC_2 при давлении 0,1 МПа

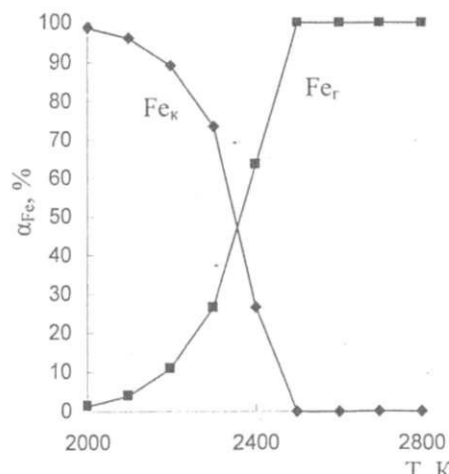


Рисунок 5 – Влияние температуры на степень распределения железа (α) в системе катализатор- CaC_2 при давлении 0,1 МПа

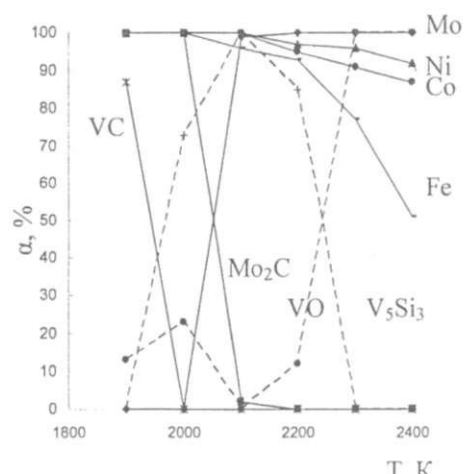


Рисунок 6 – Влияние температуры на степень распределения элементов (α) в системе катализатор- SiC при давлении 0,1 МПа

В системе катализатор – SiC при $T=1900\text{K}$ Ni, Co и Fe присутствуют в элементной форме (рисунок 6), Mo в виде Mo_2C , а V – в виде конденсированных VC (84,75%) и VO (15,25%). В рассматриваемой системе при $T=2100\text{K}$ складывается благоприятная ситуация для одновременного восстановления Mo, Ni, Co, V и Fe. V при этой температуре находится в виде V_5Si_3 на 100%, а Mo, Ni, Co и Fe переходят в элементное состояние соответственно на 100,00; 99,67; 99,46 и 97,27%. При меньшей температуре происходит неполное образование элементного Mo, а также образование VO_x . При большей температуре также происходит образование VO_x и увеличение перехода Ni, Co и Fe в газовую фазу (рисунок 6). При температуре 2100K возможно получение сплава, содержащего: Mo – 41,38%, Ni – 21,29%, Co – 11,88%, V – 13,27%, Si – 9,07% и Fe – 4,21%. Шлаковая фаза при этом будет состоять из мулита и Al_2O_3 и будет содержать 77,3% Al_2O_3 и 22,7% SiC_2 . Температура плавления такой системы составляет 2060-2080K [9].

Проведенные исследования по совместному восстановлению металлов из отработанных катализаторов позволяют сделать следующие выводы:

- при индивидуальном восстановлении Ni, Co, V и Fe из оксидов в температурной области 473-(1078-1273) K реакционная способность восстановителей изменяется в ряду: $\text{SiC} > \text{CaC}_2 > \text{C}$; по мере увеличения температуры более 2033-2173K в указанном ряду SiC и C меняются местами;
- добавление Al_2O_3 к системе $\text{MoO}_3\text{-SiC}$ значительно увеличивает его реакционную способность: при этом SiC является лучшим восстановителем до $T=2062\text{K}$;
- при совместном восстановлении металлов из отработанных катализаторов карбидом кальция в температурном интервале 2400-2500K возможно получение сплава, содержащего Mo – 38,56-45,03%, Ni – 20,79-21%, Co – 8,39-9,53%, V – 12,32-14,19%, Al – 9,06-11,39%, C – 0-12,32% и Fe – 0-1,49% с формированием шлаковой фазы на основе CaO и Al_2O_3 ;
- в присутствии SiC из катализаторов можно выплавить при $T=2100\text{K}$ сплав, содержащий Mo – 41,38%, Ni – 21,29%, Co – 11,88%, V – 13,27%, Si – 9,07% и Fe – 4,21% с формированием шлаковой фазы на основе Al_2O_3 и SiO_2 .

Литература

- 1 Сборник трудов ИМЕТ «Исследования процессов в металлургии цветных и редких металлов»/под ред. Д.М. Чижилова. - М.: Наука, 1969. – 238 с.
- 2 Сборник трудов ИМЕТ «Цветная металлургия (научные поиски, перспективы)» /под ред. Н.В. Агеева. - М.: Наука, 1976. – 312 с.
- 3 Сборник трудов ДМИ «Механизм и кинетика восстановления металлов»/ под ред. А.М. Самарана. - М.: Наука, 1969.- 248 с.
- 4 Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П. и др. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1989. – 352 с.
- 5 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
- 6 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1974. – 504с.
- 7 Шумаков В.В. Исследование процесса обеднения отвальных шлаков медеплавильного производства: автореф... канд. техн. наук. - Алма-Ата, 1971. – 26 с.
- 8 Синярев Б.Г., Ватолин Н.А и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982. - 263 с.
- 9 Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вязущих материалов. - М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.

Қорытынды

Мақалада катализатор- CaC_2 , катализатор-SiC жүйелеруі термодинамикалық моделдеу арқылы зерттелген қорытындысы келтірілген.

Summary

In the article were published the results of the thermodynamic simulation of systems catalyzer- CaC_2 , catalyzer-SiC.