

## ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ V-O-C МЕТАЛІЗАЦІЇ ВАНАДІЙВМІСНОЇ ОКСИДНОЇ СИРОВИНИ

*Розроблено схему термодинамічної рівноваги в системі V-O-C стосовно до технології металізації ванадійвмісної оксидної сировини. Виконаний аналіз термодинамічних закономірностей вуглецевотермічного відновлення, який свідчить про велику ймовірність паралельного протікання реакцій карбідоутворення й підтверджує надто низьку ймовірність одержання безвуглецевого продукту в цих системах. При цьому не виключається можливість утилізувати ванадійвмісну металооксидну сировину при виготовленні марок сталі, де немає жорстких обмежень за вуглецем.*

**Ключові слова:** термодинамічний баланс, вуглецевотермічне відновлення, окалина, тугоплавкі легувальні елементи, ванадій.

### Вступ

Поглиблення досліджень технологічних параметрів вуглецевотермічного відновлення ванадійвмісної оксидної сировини спрямоване на підвищення ступеня наскрізного використання легуючого елемента й зниження безповоротних втрат при виробництві й використанні при виплавці сталей нового легуючого матеріалу.

Для цього виконані відповідні розрахунки, і аналіз термодинамічної рівноваги в системі V-O-C стосовно до технології металізації ванадійвмісної оксидної сировини.

Ванадій широко використовується для легування великої кількості виплавлувальних марок спеціальних сталей. Розширюється марочний склад швидкорізальних сталей, у яких концентрація ванадію постійно підвищується й становить 3-5% мас. [1].

Метод відновлення оксидів вуглецем є найбільш ефективним і економічним у тому випадку, якщо немає обмежень за вмістом вуглецю в металі або створені умови щодо запобігання його науглецювання [2].

Для прогнозування властивостей цільового продукту практичний інтерес має аналіз умов утворення карбідів і їх участі в реакціях відновлення оксидів ванадію в системі V-O-C. Термодинамічні розрахунки показують, що при одержанні тугоплавких металів процес карбідоутворення неминуче супроводжує відновлення оксиду вуглецем, у результаті чого утворюється не чистий, а вуглецевий продукт [2].

Відомо, що ванадій, як і інші тугоплавкі елементи, такі як молібден, вольфрам і хром, схильний у процесі його відновлення до інтенсивного карбідоутворення [3-7]. Тому, при розробці технологій металізації рудних концентратів ванадію й ванадійвмісних техногенних відходів, ці фактори необхідно враховувати.

### Матеріали та методика досліджень

За даними роботи [8] вірогідно встановленими можна вважати п'ять ванадійвмісних фаз: VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> і V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, однак у літературі приводиться значно більша кількість кисневих з'єднань ванадію.

Моноксид ванадію має структуру типу NaCl і стійкий у широкій області концентрацій. Також існують версії, що фаза VO має область гомогенності в межах VO<sub>0,80</sub> – VO<sub>1,20</sub> [9].

Фаза VO<sub>2</sub> існує у двох модифікаціях: нижче 70 °С – моноклінна, вище 70 °С – тетрагональна [8].

П'ятиокис ванадію V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> має температуру плавлення 675 °С і порівняно високу летючість [8]. Низька температура плавлення п'ятиокису ванадію не тільки є причиною катастрофічного окислення ванадію, але за її присутності в значній мірі прискорюється окислення заліза, нікелю, хрому, кобальту тощо. [9].

У таблиці 1 наведені температури плавлення найбільш стійких оксидів ванадію, вплив яких враховується при термодинамічних розрахунках реакцій відновлення [9, 10].

Наявні в літературі матеріали про взаємодію ванадію з киснем свідчать про те, що рівновага в системі V-O вивчена недостатньо.

Ванадій утворює 2 стійких карбіди VC і V<sub>2</sub>C. Карбіди ванадію плавляться при температурах 2165 K і 2700 K відповідно, мають широкі області гомогенності (особливо при високих температурах) і є стійкими до кімнатних температур [11]. В інших роботах уточнюється, що VC утворює з вуглецем евтектику, що плавиться при температурі 2170 ± 50 °С [12].

**Таблиця 1** – Температури плавлення найбільш стійких оксидів ванадію

Сполука	Температура плавлення, °С
VO	1830
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1970±20
VO <sub>2</sub>	1545
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (β)	1545±20
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	670-685

Карбід ванадію  $V_2C$  має меншу область гомогенності, чим  $VC$ , структура якого – кубічна ґратка типу  $NaCl$ . У системі  $V-C$  можливе утворення евтектики  $V+V_2C$ , яка має температуру плавлення  $1650 \pm 7^\circ C$ , а перетектична реакція утворення  $V_2C$  проходить при температурі  $2167 \pm 10^\circ C$  [9]. Також у даній роботі говориться, що карбід  $VC$  плавиться конгруентно при  $2648 \pm 12^\circ C$ .

Розчинність вуглецю у ванадії при  $1273 K$  становить 1 % (при атмосферному тиску) або 0,2 % (по масі), при кімнатній температурі ця розчинність не перевищує 0,5 % (ат.), або 0,1 % (по масі). Безпосередньо в рівновазі із твердим розчином  $\alpha$  перебуває карбід  $V_2C$  [33 % (ат.)], що має гексагональну ґратку з періодами:  $a = 0,29$  нм,  $c = 0,46$  нм,  $c/a = 1,576$ .

При вмісті вуглецю вище 0,3 % (по масі) у сплавах утворюється евтектика ( $\alpha + V_2C$ ), що містить 3,5 % (по масі)  $C$ ; її температура плавлення  $1923 K$ . Поява по границях зерен евтектики й прошарків крихкого карбиду  $V_2C$  порушує міжзеренний зв'язок і сприяє різкому зниженню пластичності [13].

Монокарбід  $VC$  має вигляд сірого металевого порошку. Згідно з даними більшості досліджень температура плавлення карбиду ванадію  $2830^\circ C$ .  $VC$  відрізняється високою твердістю – дряпає корунд [12].

Дослідження потрійної системи  $V-O-C$  при  $1300^\circ C$  показало, що між  $VC$  і  $VO$  відсутня значна область твердих розчинів. У монокарбіді ванадію розчиняється до 3,1 % (ат.)  $O_2$ , однак фаза  $\delta-V(C,O)$  співіснує з окислом  $V_2O_3$ , в окислі  $VO$  розчиняється деяка кількість вуглецю, при цьому фаза  $V(C,O)$  перебуває в рівновазі з  $\beta-V_2C$  [12].

Метою роботи була розробка технологій одержання губчастого ферованадію й утилізації ванадію з техногенних відходів виробництва металопродукції спеціальних сталей, а завдання даних досліджень полягало в побудові діаграми термодинамічної рівноваги в системі  $V-O-C$  і розробки схеми фазових перетворень при відновленні провідного елемента.

Із цією метою була розроблена загальна програма розрахунків  $\Delta G$ ,  $IgK_p$  і  $C_p$ . Для підвищення точності розрахунків використаний метод Симпсона з урахуванням впливу зміни теплоємності  $C_p$  матеріалу зі зміною температури й вплив поліморфних перетворень досліджуваних речовин на зазначені вище термодинамічні величини [5]. Результатом досліджень є діаграма термодинамічної рівноваги в системі  $V-O-C$  (рис. 1, 2), з якої можна чітко виділити кілька областей існування конденсованих фаз, які відображають положення системи в координатах парціальний тиск – температура ( $P_{CO}$  – температура). З діаграми випливає, що всі перетворення у системі протікають через утворення наступних фаз:  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO$ ,  $VC$ ,  $V_2C$ ,  $V$ . З рис. 1, 2 видно, що при температурах  $500 - 2000 K$  в системі при порівняно невеликому вмісті  $CO$  ( $< 10\%$ ) перебувають області з існуванням оксидів  $VO_2$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO$ , які були відновлені з

вищих оксидів. Дані області підтверджують попередньо розглянуті графіки (рис. 1, а, б), які вказують на більшу ймовірність протікання реакцій пониження оксидів.

У температурному інтервалі  $300-1100 K$  і концентрації більше 40 % (рис. 2) перебувають зони із присутністю карбідів ванадію. Паралельний вміст у даних зонах оксидів зменшується прямопропорційно підвищенню вмісту  $CO$  і температури, при цьому характер оксидів змінюється від вищих до нижчих. При наближенні вмісту  $CO$  у системі до 100 % наявність оксидів ванадію в зонах наближається до мінімальних значень, при цьому зростає частина карбідів і з'являється частина вільного ванадію. Також області на рис. 1, 2 вказують, що для утворення карбиду ванадію  $VC$  необхідна нижча температура й концентрація вуглецю.

Однак у реальних умовах прямого відновлення оксидів ванадію вуглецем при відносно низьких температурах підтримування концентрації  $CO$  в системі дуже ускладнене.

У зонах діаграми із вмістом  $CO$  в межах 90-100 % і в температурному інтервалі  $1300-2000 K$  поряд з утворенням карбідів ванадію максимально активуються процеси відновлення вищих оксидів ванадію до  $VO$  і вільного  $V$ . Це підтверджують зони на рис. 1, 2, із чого також випливає, що відновлення оксидів ванадію до ванадію металевого без присутності карбідів  $VC$  і  $V_2C$  і деякої частини невідновлених нижчих оксидів  $V_2O_3$  і  $VO$ , термодинамічно неможливо. Практичний інтерес мають області існування карбідів ванадію, деякої частини ванадію й мінімальної - оксидів. Діаграма залежності  $p_{CO}/p_{CO_2}$  від температури підтверджує наявність областей на рисунку 1. Відновлення оксидів ванадію в досліджуваній системі реакцій без появи рідких фаз можливе при температурах більш низьких, чим відомі в практиці способи металізації [3].

Для підтвердження ймовірності утворення фаз і з'єднань при відновленні окалини сталей  $P6M5\Phi3$  і  $P9M4 K8\Phi5$  проведені рентгеноструктурні дослідження за методикою, що описана в роботі [4]. На рис. 3 подані фрагменти дифрактограм вуглецевотермічного відновлення окалини швидкорізальної сталі марки  $P6M5\Phi3$ , що підтверджують наявність практично всіх фаз і з'єднань, встановлених термодинамічними дослідженнями.

З урахуванням виявлених у системі  $V-O-C$  термодинамічних особливостей вуглецевотермічного відновлення ангідридів ванадію загальну схему відновлення можна подати у такому виді (рис. 4).

Є всі передумови з високою ймовірністю вказати, що металізований ванадій містить залишковий кисень у формі нижчих з'єднань ванадію типу  $V_nO_n$ , які не мають помітну летючість при нагріванні, на відміну від вищих оксидів  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_4$ .

Останні при нагріванні мають високу пружність пари, що є причиною високих втрат ванадію при введенні їх у розплав сталі.

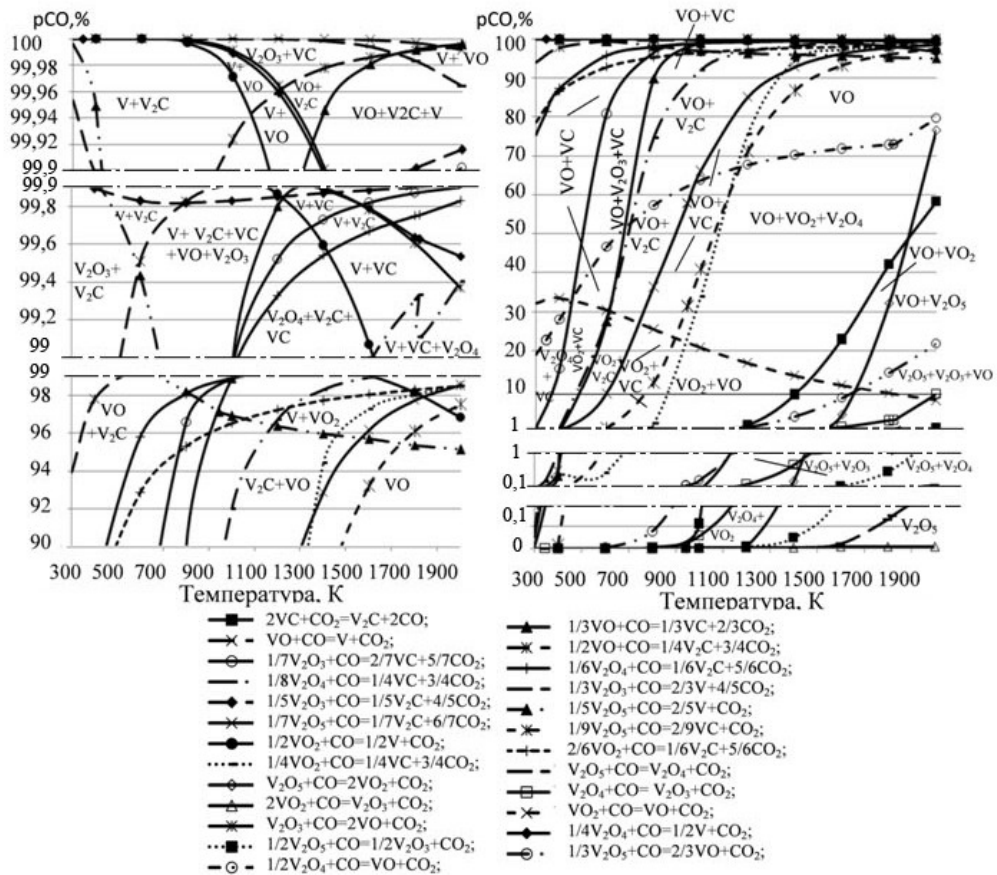


Рис. 1. Діаграма рівноваги в системі V-O-C

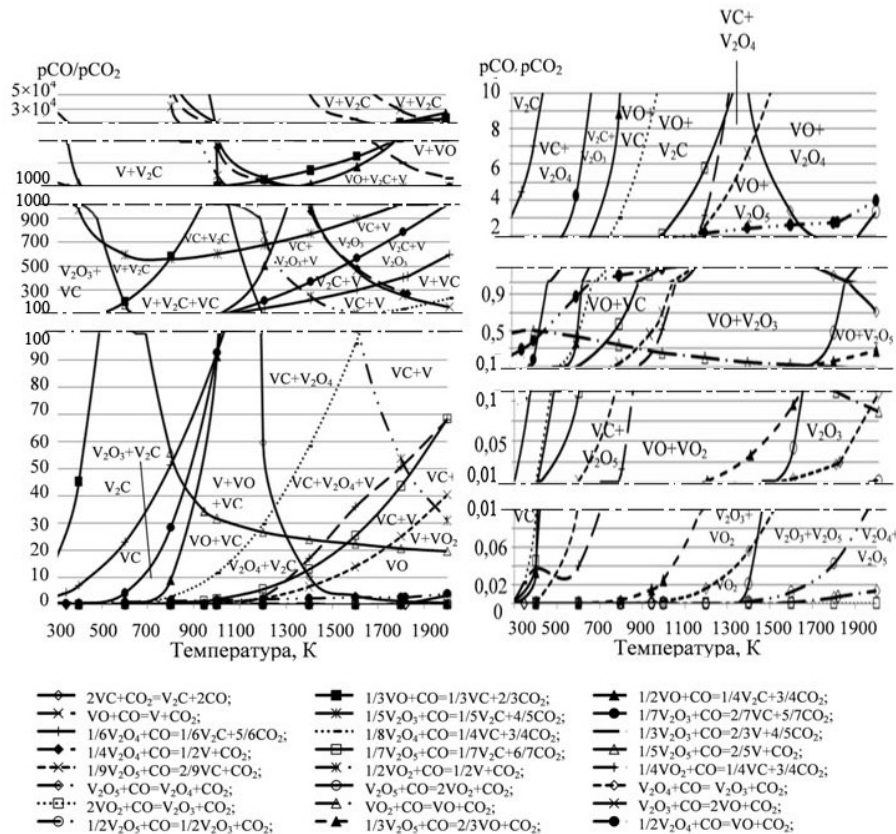


Рис. 2. Вплив температури й співвідношення парціальних тисків  $p_{CO}/p_{CO_2}$  на рівновагу реакцій у системі V-O-C відповідно рис. 1

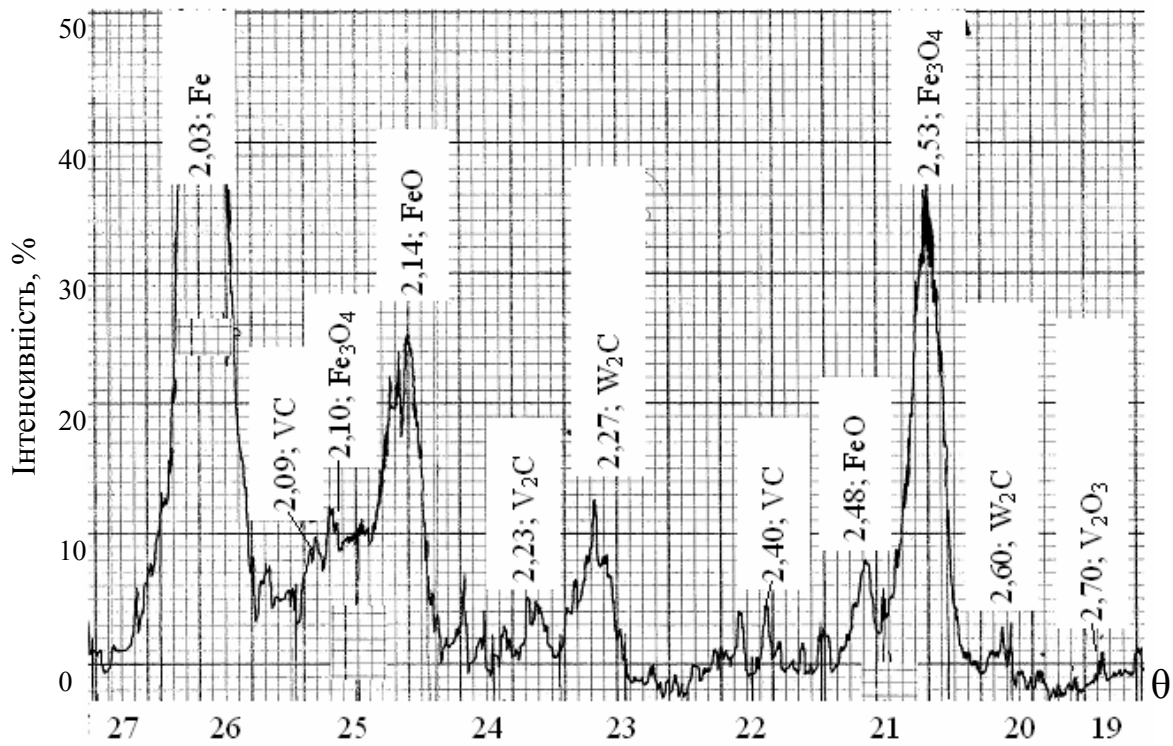


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми вуглецевотермічного відновлення окалини швидкорізальної сталі P6M5Ф3

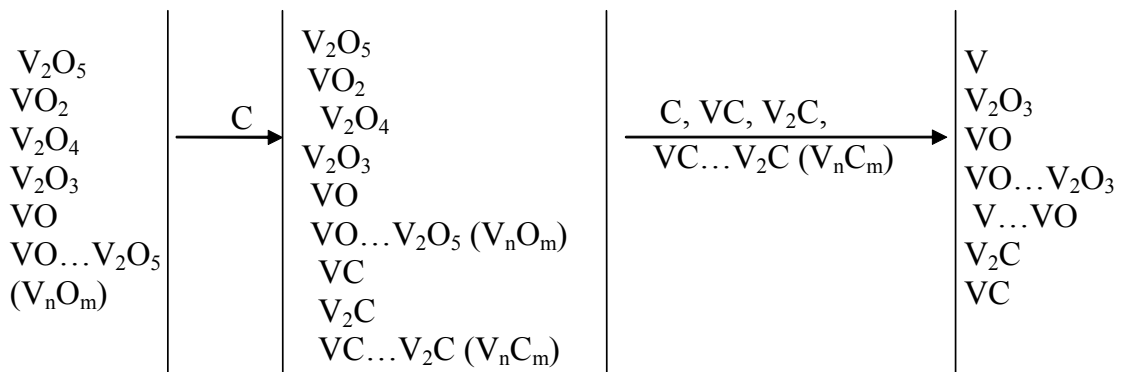


Рис. 4. Схема фазових перетворень при відновленні оксидів ванадію в системі V-O-C

Даними дослідженнями встановлено з високою ймовірністю, що процеси карбідоутворення мають більший розвиток, на відміну від процесів відновлення, тому ймовірність одержання безвуглецевого продукту в системі V-O-C мізерно мала. Залишковий вуглець у кінцевому продукті зв'язаний у карбіди VC і  $V_2C$ .

Отримані результати проведених досліджень покладені в основу початкового етапу роботи при розробці технології одержання губчастого ванадію в гетерогенній системі й утилізації його з металооксидних техногенних відходів [14].

### Висновки

Дослідженнями встановлені термодинамічні особливості відновлення ванадію в системі V-O-C з урахуванням впливу зміни теплоємності речовин і поліморфних перетворень від температури на протікання реакцій. В інтервалі температур 300–2000 K на початкових стадіях процесу реакції карбідоутворення ванадію переважають над реакціями відновлення. Процес протікає через стадію утворення стійких оксидів  $V_2O_3$  і VO і проміжних оксидних з'єднань типу  $V_nO_n$ . Переважаючий процес карбідоутворення проходить через стадії утворення карбідів ванадію VC і  $V_2C$  і їх

проміжних карбідів типу  $V_nC_m$ . Подальше відновлення ванадію здійснюється за участю як відновника знову утворених карбідів. Імовірність одержання безуглецевого продукту й наявності ванадію металевого в системі V-O-C є занадто малою.

#### Перелік посилань

1. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. – Д. : Областная книжная типография, 1998. – 587 с.
2. Елютин В. П. Высокотемпературные материалы. Ч. 1. / Елютин В. П., Павлов Ю. А. – М. : Металлургия, 1972. – 264 с.
3. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / [В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский, А. Н. Шуршанова и др.]. – М. : Металлургия, 1974. – 288 с.
4. Некоторые фазовые превращения при различных способах восстановления оксидных молибденовых концентратов / [С. М. Григорьев, П. Н. Острик, В. И. Бабенко и др.]. // Сталь. – 1988. – № 8. – С. 94–97.
5. Григорьев С. М. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / Григорьев С.М. // Сталь. – 1999. – № 11. – С. 33–36.
6. Григорьев С. М. Разработка ресурсосберегающей технологии получения хромосодержащих брикетов для легирования стали / Григорьев С. М., Карпунина М. С., Москаленко А. С. // Сталь. – 1999. – № 9. – С. 32–35.
7. Григорьев С. М. Механизм некоторых фазовых и вещественных превращений при углеродотермическом восстановлении окислы быстрорежущей стали / Григорьев С.М. // Сталь. – 1996. – № 3. – С. 55–59.
8. Ванадий в черной металлургии / [Н. П. Лякишев, Н. П. Слотвинский-Сидак, Ю. Л. Плинер, С. И. Лаппо]. – М. : Металлургия, 1983. – 192 с.
9. Корнилов И. И. Взаимодействие металлов переходных групп с кислородом / Корнилов И. И., Глазова В. В. – М. : Наука, 1967. – С. 105–121.
10. Физико-химические свойства окислов. Справочник / [Самсонов Г. В., Блрисова А. Л., Жидкова Т. Л. и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
11. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / [Дергунова В. С., Левинский Ю. В., Шуршаков А. Н., Кравецкий Г. А.]. – М. : Металлургия, 1974. – 288 с.
12. Косолапова Т. Я. Карбиды / Косолапова Т. Я. – М. : Металургия , 1968. – 300 с.
13. Вакуумная металлургия тугоплавких металлов / [М. В. Мальцев, Л. И. Клячко, Е. Д. Доронькин и др.]. – М. : Металургия. – 1981. – 272 с.
14. Григорьев С. М. Экономическая стратегия и тактика ресурсо- и энергосбережения в металлургии тугоплавких легированных материалов / Григорьев С. М. // Металлургия. – 1998. – № 1. – С. 17–23.

Одержано 13.10.2009

A. S. Petryshev, S. M. Grygor'ev

### THERMODYNAMIC BALANCE IN SYSTEM V-O-C OF VANADIUM-CONTAINING OXIDE RAW-MATERIALS METALLIZATION

*Разработана математическая модель термодинамического равновесия в системе V-O-C применительно к технологии металлзации ванадийсодержащего оксидного сырья. Выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления, который свидетельствует о большой вероятности параллельного протекания реакций карбидообразования и подтверждает про ничтожно низкую вероятность получения безуглеродистого продукта в этих системах. При этом не исключается возможность утилизировать ванадийсодержащее металлооксидное сырье при изготовлении марок стали, где нет жестких ограничений по углероду.*

**Ключевые слова:** термодинамический баланс, углеродотермическое восстановление, окислы, тугоплавкие легирующие элементы, ванадий.

*The mathematical model of thermodynamic balance in system V-O-C with reference to technology of metallization of vanadium-containing oxide raw materials is developed. The analysis of thermodynamic laws of carbothermic reduction which testifies high probability of parallel course of carbid-formation reactions is executed that confirms about high probability of carbon-free product formation in these systems. Thus the opportunity to utilize vanadium-containing oxide raw materials is not excluded at steel grades manufacture with no rigid restrictions on carbon.*

**Key words:** thermodynamic balance, carbothermic reduction, scale, refractory alloying elements, vanadium.