

УДК 669.046.46

*Петрищев А.С.,
Григорьев Д.С.
(ЗНТУ, Запорожский завод “Запорожтрансформатор”,
г. Запорожье, Украина, e-mail: kafedrales@ukr.net)*

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УГЛЕРОДОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Проведено дослідження і аналіз механізму відновлення вольфраму в системі W-O-C відносно технології одержання металізованих рудних концентратів вольфраму і техногенних оксидних вольфрамівмісних відходів. Розглянуто загальні термодинамічні закономірності, фазові і структурні перетворення, що протікають при вуглецевотермічному відновленні вольфрамівмісної оксидної сировини.

Ключові слова: *термодинамічний аналіз, вірогідність протікання реакцій, фазові перетворення, вуглецевотермічне відновлення, карбідизація.*

Проведены исследования и анализ механизма восстановления вольфрама в системе W-O-C применительно к технологии получения металлизированных рудных концентратов вольфрама и техногенных оксидных вольфрамосодержащих отходов. Рассмотрены общие термодинамические закономерности, фазовые и структурные превращения, протекающие при углеродотермическом восстановлении вольфрамосодержащего оксидного сырья.

Ключевые слова: *термодинамический анализ, вероятность реакций, фазовые превращения, углеродотермическое восстановление, карбидизация.*

В последние годы на мировом рынке повышается спрос на сталь, легированную редкими и тугоплавкими элементами. Однако используемые для получения этих элементов сырьевые ресурсы имеют ограниченные запасы, а промышленно значимые поставки редких металлов осуществляются из-за рубежа. Одним из представителей данных элементов является вольфрам.

Традиционные технологии (углеродосилико- и алюмотермическая плавки) получения легирующих металлов на основе вольфрама трансформируются в современные методы порошковой металлургии и имеют

дальнейшее развитие [1]. Получаемые продукты того же назначения обладают качественно новыми потребительскими свойствами. Совершенствуются технологические параметры получения губчатых вольфрамсодержащих легирующих материалов и их качественные характеристики. Их высокая экономическая эффективность получения и использования подтверждены при производстве специальных сталей [2], что свидетельствует о необходимости развития данного направления в металлургии редких и тугоплавких легирующих материалов.

Цель работы – исследование и анализ механизма восстановления вольфрама в системе W-O-C применительно к технологии получения металлизированных рудных концентратов вольфрама и техногенных оксидных вольфрамсодержащих отходов, расчет термодинамических закономерностей, анализ фазовых и структурных превращений, протекающих при углеродотермическом восстановлении вольфрамсодержащего оксидного сырья.

Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработки при температурах 1073-1473K в течении 1 часа. В качестве исходного материала образцов для получения более полной картины исследований и последующего сравнения результатов использовали технически чистый оксид вольфрама WO_3 и шеелитовый концентрат (КШИ) с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение O/C=1,33). С целью приближения состава образцов на основе технически чистого WO_3 к химическому и минералогическому составу рудного сырья разработан состав шихтовых компонентов, который позволяет регулировать сопутствующие оксидные примеси, присутствующие в рудном сырье. Одним из таковых является флюс АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003). Исследования проводились по методике, которая использовалась и подробно описана в работе [3].

Выполненные расчеты и их анализ показали высокую вероятность параллельного участия в реакциях восстановления оксидных соединений вольфрама карбида вольфрама и монооксида углерода. Подтверждается конкурентоспособность их участия наряду с реакциями восстановления свободным углеродом.

Поскольку большее количество реакций в системе W-O-C протекает с участием CO и CO_2 , то изменение давления и температуры в зоне реакции оказывает смещение равновесия в сторону выхода тех или иных продуктов реакции. Наличие в системе двух газообразных компонентов позволяет построить диаграмму равновесия и с достаточной достоверностью предусмотреть области существования фаз в зависимости от двух взаимосвязанных факторов: температуры и парциального давления CO (рис1, а). Соотношение парциальных

давлений CO и CO₂ в зависимости от температуры дает дополнительные данные о расположении равновесных кривых реакций (рис.1, б).

В температурном интервале 1000...2000К при концентрации CO между кривыми 8 и 9 равновесие смещается в сторону восстановления триоксида вольфрама до диоксида, выше кривой 8 – до вольфрама свободного (рис.1, а). Следовательно, в данных областях в равновесии будут находиться соединения WO₂ и W соответственно. При пониженных температурах в областях, ограниченных кривыми реакций 4 и 7 повышается вероятность карбидообразования WC. При этом повышение парциального давления CO смещает равновесие в сторону восстановления до W.

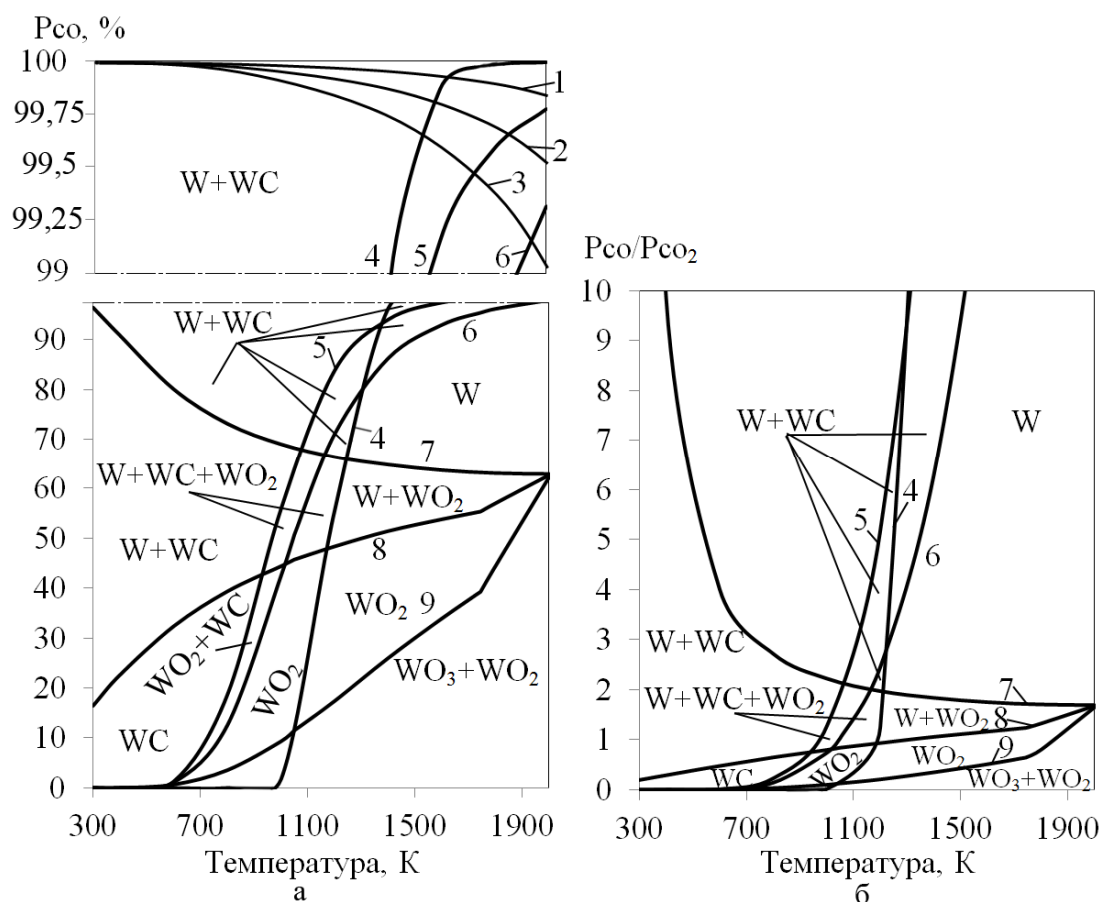


Рисунок 1 - Влияние температуры, парциального давления CO (а) и соотношения парциальных давлений газовой фазы CO/CO₂ (б) на состав продуктов реакций углетермического восстановления оксидов вольфрама и вольфрамата кальция:

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. $1/3CaWO_4+CO=1/3CaO+1/3W+CO_2$; | 6. $1/5WO_3+CO=1/5WC+4/5CO_2$; |
| 2. $1/5CaWO_4+CO=1/5CaO+1/5WC+4/5CO_2$; | 7. $1/2WO_2+CO=1/2W+CO_2$; |
| 3. $CaWO_4+CO=CaO+WO_2+CO_2$; | 8. $1/3WO_3+CO=1/3W+CO_2$; |
| 4. $W+2CO=WC+CO_2$; | 9. $WO_3+CO=WO_2+CO_2$ |
| 5. $1/4WO_2+CO=1/4WC+3/4CO_2$; | |

Для повышения вероятности протекания реакций восстановления вольфрамата кальция необходимы повышенное давление CO и температура. Исходя из построенных термодинамических зависимостей (рис. 1, а, реакции 1-3) восстановление CaWO_4 монооксидом углерода в исследуемом температурном интервале маловероятно.

Поднятие парциального давления CO выше кривой 7 переводит равновесие в сторону восстановления WO_2 до W (рис.1). При этом поднятие температуры выше 1200K смещает равновесие в сторону снижения вероятности образования карбидов, в качестве продуктов реакции. Следовательно, в области между кривыми 4,6 и 7 при температуре выше 1200K в равновесии находится вольфрам свободный.

Области выше кривой 7 представляют высокий практический интерес с точки зрения направления снижения угара вольфрама при производстве и использовании вольфрамсодержащих легирующих материалов для выплавки стали (рис.1). Карбид WC и W обладают существенно низшей упругостью паров, по сравнению с оксидами вольфрама, что снижает безвозвратные потери вольфрама сублимацией при повышении температуры.

Полученные закономерности фазовых превращений при проведении серии экспериментов углеродотермического восстановления вольфрамсодержащих таблеток на основе технически чистого оксида WO_3 в температурном интервале 1073-1473K подтверждают и дополняют термодинамические расчеты (рис.2).

Таблица 1 - Количественное соотношение основных фаз: $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, WO_2 , W_2C , WC, W в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	100	0	0	0	0
WO_2	0	69	0	0	0
W_2C	0	8	11	13	9
WC	0	0	6	8	14
W	0	23	83	79	77

Образец на основе WO_3 , восстановленный при 1073K, в основном состоит из оксида $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, который занимает промежуточную позицию по содержанию кислорода между WO_3 и WO_2 (рис.2,а). Образование WO_2 , карбидообразование и восстановление до вольфрама металлического в данном случае затруднено.

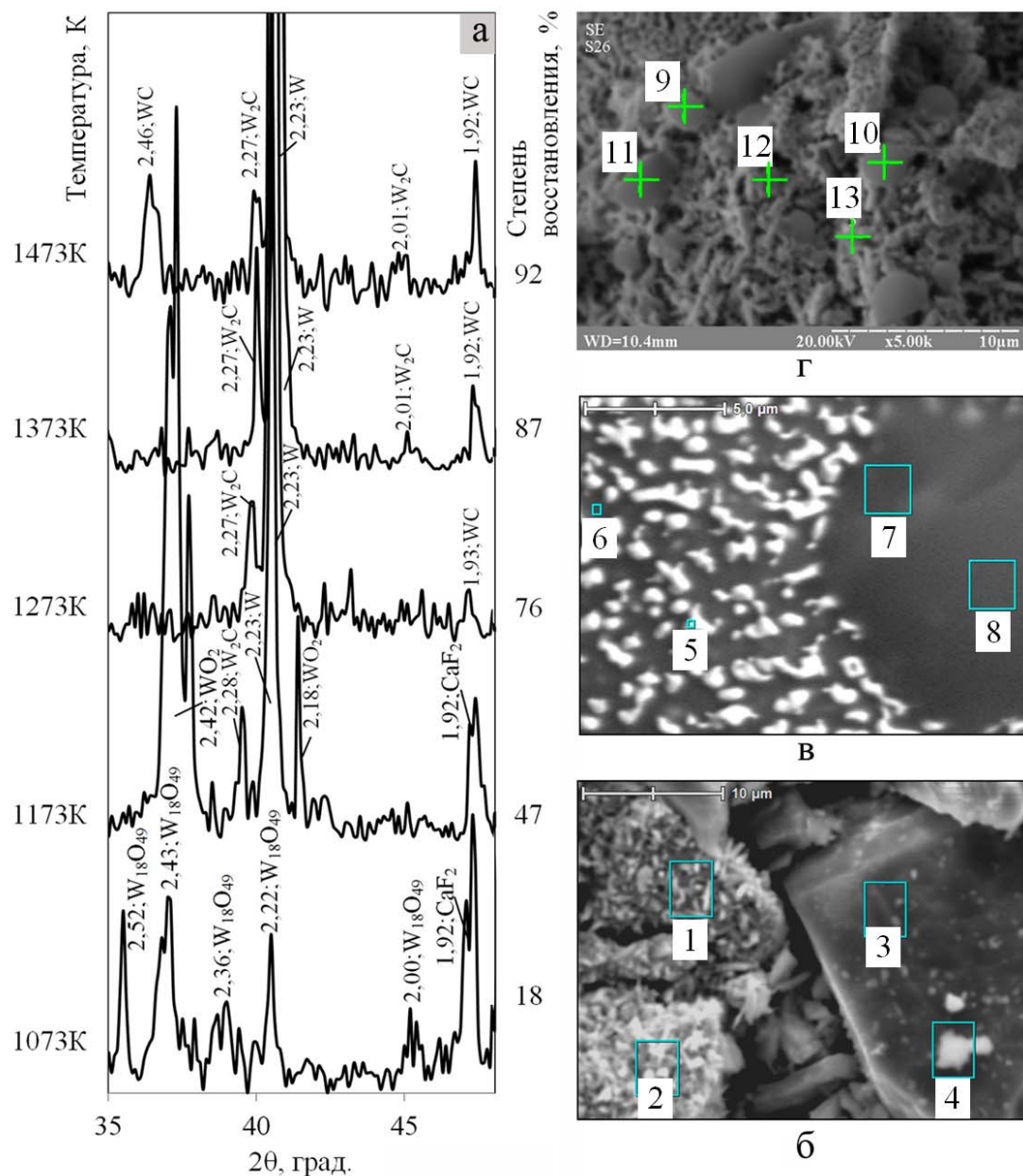


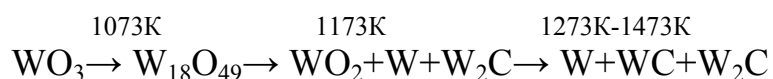
Рисунок 2 - Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе WO_3 с увеличением $\times 4000$ (б), $\times 8000$ (в), $\times 5000$ (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073К; в – 1273К; г – 1473К.

После тепловой обработки при 1173К в образцах из вольфрамсодержащих соединений выявлены оксид WO_2 , W и карбид W_2C в относительно небольшом количестве (табл. 1). Дальнейшее повышение температур тепловой обработки до 1273К, 1373К и 1473К приводит к появлению и постепенному повышению содержания в составе карбида WC с 6 до 14%. Содержание карбида W_2C повышается до 13% в

образцах после тепловой обработки при 1373К, с последующим понижением до 9% в образцах, восстановленных при 1473К.

Повышение количества карбидов вольфрама в образцах после тепловой обработки при 1273К, 1373К и 1473К, по-видимому, связано с образованием более плотной спеченной или оплавленной структуры образцов с проявлением явления импеданса, что затрудняло отвод газообразных продуктов реакций восстановления СО и СО₂, [4]. Также следует учесть, что при данных температурах восстановления в составе парогазовой фазы над реагентами преобладает монооксид углерода [4]. Одной из причин этого является активация процесса газификации углерода по реакции $C+CO_2=2CO$. Повышенное парциальное давление СО в зоне реакции, судя из построенной диаграммы равновесия (рис. 1), а также по результатам работы [4] смещает равновесие в сторону карбидизированных продуктов реакций. Пониженное же парциальное давление СО, обеспечиваемое отводом газообразных продуктов реакции, приводит к смещению равновесия в сторону образования обезуглероженных соединений. Полученная дифракционная картина хорошо согласовывается с проведенными термодинамическими расчетами (рис. 1). Также на всем исследуемом температурном интервале в образцах выявлены примеси, внесенные флюсом АН-295.

Углеродотермическое восстановление вольфрамсодержащих таблеток на основе WO₃ проходит по схеме:



Из рис. 2,б видно, что после восстановления при 1073К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядочено расположенных частичек. Отчетливо выделяются частицы с относительно высоким содержанием вольфрама (спектры 1, 2, табл. 2) и частицы примеси (спектры 3, 4, табл. 2). Частицы примесей имеют кристаллическую форму с отчетливо выраженными гранями и углами. Поверхность вольфрамсодержащих частиц покрыта более мелкими пластинчатыми образованиями, появление которых, по-видимому, вызвано осаждением с паро-газовой фазы молекул оксидов вольфрама на обогащенных углеродистым восстановителем частицах с образованием W₁₈O₄₉.

Таблица 2 - Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % мас.							Итог
	O	F	Mg	Al	Si	Ca	W	
1073К								
1	5,55	0	0	0	14,48	0	79,97	100
2	6,59	0	0	0	15,29	0	78,12	100
3	5,80	0	0	0	94,20	0	0	100
4	6,27	0	0	0	93,73	0	0	100
1273К								
5	2,02	0	0	0	16,54	4,16	77,28	100
6	10,20	0	0	0	41,08	1,19	47,53	100
7	20,42	7,17	0	1,49	20,86	50,06	0	100
8	16,32	3,44	0,19	3,40	17,89	58,76	0	100
1473К								
11	23,09	0	0	2,17	21,25	43,34	10,15	100
13	5,38	0	0	0	4,74	2,47	87,41	100

С повышением температуры тепловой обработки до 1273К наблюдается повышение степени спекания структуры (рис.2, в). Выявлено светлые микровключения (спектр 5) размерами до 5 мкм рассредоточенные в темной матрице (спектры 7, 8). Судя по относительно низкому содержанию примесей и повышенному - вольфрама (табл.2) и учитывая результаты фазовых исследований, светлые частицы с высокой достоверностью являются включениями восстановленного вольфрама металлического и карбидов вольфрама. А более темная матрица, по-видимому, представлена оксидными и фторидными примесными соединениями элементов, таких как Si, Ca, Al, Mg.

После тепловой обработки при 1473К структура образцов плотноспеченная (рис.2, г). Поверхность образцов микропористая со светлым сетчатым узором (спектр 13) на темной матрице. Также выявлены округлые темные образования (спектр 11). На основе полученных результатов можно отметить, что с повышением температуры тепловой обработки с 1273К до 1473К прослеживается увеличение количества восстановленных частиц, которые практически полностью заполняют поверхность образца. Соединения примесей же в основном сосредоточены в темной матрице и округлых образованиях (спектр 11), природа образования которых, по-видимому, связана с оплавлением отдельных участков образца.

Следовательно, углеродотермическое восстановление оксидного вольфрамсодержащего сырья в исследуемом температурном интервале дает возможность перевести оксидные соединения вольфрама в вольфрам свободный и карбидные соединения, обладающие повышенным восстановительным потенциалом, не склонным к сублимации [5]. Присутствие остаточного углерода позволяет пройти довосстановлению оксидной вольфрамсодержащей составляющей непосредственно в жидкой ванне в процессе легирования, обеспечивая при этом дополнительную защиту от вторичного окисления. Описанные выше процессы могут быть использованы при разработке и оптимизации технологических решений по повышению степени усвоения и снижению потерь вольфрама и других легирующих элементов в результате угара при введении полученного материала как легирующей добавки в сталь.

С целью снижения потерь вольфрама первая стадия восстановления брикетированного шеелитового концентрата осуществлялась при относительно низких температурах (973-1223К) в течение 4-9 ч. Для достижения требуемой степени восстановления вторую стадию проводили при тепловой обработке брикетов в интервале температур 1273-1723К в течение 2-6 ч с последующим охлаждением в среде защитного газа до 273-303К. В состав шихты для регулирования содержания ведущего элемента в целевом продукте, кроме углеродистого восстановителя, вводили измельченные добавки железа в количестве 4,51-25,71% от массы шихты. Такой способ легирования обеспечил снижение угара легирующих элементов. Применение металлизированного концентрата для легирования вольфрамом стали Р6М5К5 в дуговой печи ДСП-18 повысило усваиваемость вольфрама на 4-7 % за счет сокращения времени его растворения в расплаве металла до 25-40 мин. Уменьшение длительности плавки позволило снизить также угар и других элементов в расплаве (молибдена, хрома и ванадия) на 4-10 % [2,6].

Выводы

Термодинамический анализ системы W-O-C и построение диаграмм равновесия влияния парциального давления CO и CO₂ на протекание реакций в температурном интервале 300-2000К позволили выявить вероятность первоочередных реакций восстановления WO₃ до WO₂ и WC с повышением температуры.

Восстановление оксидного вольфрамсодержащего сырья углеродом в температурном интервале 1073-1473К в гетерогенной системе сопровождается параллельным протеканием карбидообразования и появлением вольфрама свободного. Карбиды

вольфрама впоследствии вместе со свободным углеродом и монооксидом углерода принимает активное участие в реакциях восстановления оксидов вольфрама. Продукты восстановления имеют “губчатое” (пористое) строение. В исследованных условиях получить безуглеродистый продукт не представляется возможным, так как углеродотермическое восстановление оксидов вольфрама сопровождается интенсивным карбидообразованием.

Библиографический список

1. *Острик П.Н. Металлургия губчатых и порошковых лигатур / П.Н. Острик, М.М. Гасик, В.Д. Пирог. - К.: Техника, 1992. – 128 с.*

2. *Григорьев С.М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / С.М. Григорьев, Д.С. Григорьев, М.С. Карпунина // Черные металлы. - 2006. - № 2. - С. 49-55.*

3. *Григорьев С.М. Совершенствование метода определения степени восстановления ванадийсодержащего оксидного сырья / С.М. Григорьев, А.С. Петрищев // Сборник научных трудов ДонГТУ. – 2011. – № 35. – С. 123 - 130.*

4. *Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.М. Шеболдаев. - М.: Металлургия. - 1976. – 360 с.*

5. *Григорьев С.М. Снижение потерь редких элементов рудных материалов и концентратов в процессе тепловой обработки / С.М. Григорьев, А.С. Петрищев // Процессы литья. – 2011. – № 5. – С. 72-79.*

6. *А.с. (СССР) №977510. Способ получения металлизированных молибден- и/или вольфрамсодержащих концентратов / П.Н. Острик, А.Н. Попов, С.М. Григорьев [и др.]. - 1982. - Бюл. № 44. - С. 12.*

Рекомендована к печати к.т.н., доц. Куберским С.В.