

МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 661.665

Г.В. Галевский, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ УТИЛИЗАЦИИ НЕРЕГЕНЕРИРУЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Введение

В настоящее время в химии, нефтехимии и нефтепереработке каждые три технологии из четырех являются каталитическими. При этом в качестве промышленных катализаторов широко используются двух-, трех-, четырехкомпонентные системы на основе оксидов цветных металлов, получаемые, как правило, соосаждением. Так, медь-цинк-алюминиевые катализаторы (система Си – Zn – Al – O) применяются в процессах низкотемпературной конверсии оксида углерода, никель-молибденовые (система Ni – Mo – O)

– в процессах синтеза морфолина и т. д. Около 70 % общего количества отработанных катализаторов по различным причинам не подлежит регенерации, накапливается, складируется и в силу этого может рассматриваться как перспективное техногенное металлургическое сырье для извлечения цветных металлов. Однако подобное сырье очень сильно отличается по химическому и фазовому составам, характеризуется относительно небольшими предлагаемыми объемами, что ставит под сомнение экономическую целесообразность его переработки по традиционным технологическим вариантам, чаще всего гидрометаллургическим. Поэтому представляется, что оно может быть вовлечено в переработку лишь при следующих условиях:

- создании достаточно универсальной технологии, обеспечивающей переработку нерегенерируемых катализаторов различных составов и назначения;
- создании универсального основного и вспомогательного металлургического оборудования;
- получении продуктов переработки в малотоннажных объемах в виде товарных материалов специального назначения, имеющих особые служебные свойства, устойчивый спрос, высокие стоимостные характеристики, конкурентоспособных на российском и мировом рынках, и, возможно, вводимых в обращение впервые.

По мнению авторов, основу такой технологии могут составить плазмотронные восстановительные процессы, позволяющие получать продукты переработки в нанодисперсном состоянии в виде композиций металлических порошков, на-

пример Ni – Mo, или композиций металлический порошок – карбид (борид), например Ni – ZrC (ZrB₂), и т. д. Приемлемая технологическая эффективность плазмотронных процессов может быть обеспечена за счет присущего всем промышленным катализаторам ценного технологического свойства, а именно высокой дисперсности: размер частиц оксидных катализаторов составляет менее 1 мкм. Получаемые нанодисперсные композиции могут быть использованы или рекомендованы к опробованию в следующих перспективных областях современного материаловедения:

- в технологии сверхтвердых композиционных материалов в качестве компонентов или инициаторов превращения;
- в составе модифицирующих комплексов для черных и цветных металлов и сплавов;
- в технологии композиционного электроосаждения в качестве упрочняющих компонентов.

1. Общая характеристика плазмотронных восстановительных процессов и современное состояние их теории и практики

Возможность проведения восстановительных процессов в условиях плазменных температур, появившаяся и ставшая реальной в нашей стране в конце 60-х – начале 70-х годов, привела к тому, что за относительно короткий период (порядка 10 лет) практически все процессы восстановления оксидов, применяемые в традиционной металлургии с целью получения металлов, их сплавов и соединений, были реализованы в плазмотронных вариантах. Повышенный интерес инженеров-металлургов и исследователей к вопросам применения низкотемпературной плазмы в процессах восстановления оксидов был обусловлен целым рядом причин, из которых в качестве основных могут быть названы следующие:

- стремление интенсифицировать известные металлургические процессы;
- стремление создать принципиально новые варианты аппаратурного оформления процессов восстановления оксидов, отвечающие современным техническим, технологическим и экологическим требованиям;

— стремление получить и ввести в обращение нанодисперсные порошки металлов и их соединений, т. е. порошки с размерами частиц менее 100 нм, не достижимыми при других способах получения.

Представляется, что последняя причина являлась определяющей, поскольку именно с использованием нанодисперсных металлов и сплавов отечественными (проф. Полак Л.С.) и зарубежными (проф. Киффер Р.) учеными связывалась возможность технической революции в современной металлургии. Действительно, в настоящее время группой исследовательских лабораторий и творческих коллективов показано, что наличие различных веществ в нанодисперсном состоянии значительно расширяет возможность их применения в современной технике. Так, если применение карбонитрида титана стандартной гранулометрии ограничивалось в основном использованием его в безвольфрамовых твердых сплавах, то нанодисперсные порошки могут быть эффективными модификаторами сплавов различного состава и назначения, инициатором превращения графита и нитрида бора в их кубические модификации, компонентами новых композиционных сверхтвердых материалов.

Однако, несмотря на очевидные преимущества применения плазменного нагрева в процессах восстановления оксидов и ожидаемый высокий практический спрос на продукты восстановления, результаты "плазменного бума" 70-х годов оказались весьма скромными. Принимая в качестве критерия завершенности исследования процесса его промышленное освоение, можно утверждать, что лишь процесс получения высокодисперсного порошка вольфрама, реализуемый в относительно простой системе W – O – H, совместными усилиями Института металлургии РАН и УЗКТЖМ был доведен до технологически приемлемого уровня [1]. Естественно, подобная ситуация может быть объяснена различного рода объективными трудностями: сложностью экспериментального изучения процессов ввиду их кратковременности и экстремальных технологических параметров, низкой для того времени надежностью работы используемого плазмотронического оборудования и др. В то же время для всех поставленных в данный период работ по плазмоструйному восстановлению оксидов характерен явно выраженный прикладной характер при полном отсутствии или далеко не достаточной физико-химической проработке изучаемых вопросов. Незнание основных термодинамических и кинетических закономерностей формирования металлов и их соединений в условиях плазмоструйного восстановления оксидов привели к тому, что эффективность реализации преимуществ нанодисперсного состояния полученных продуктов в различных областях, в частности в металлургии, оказалась недостаточной, так как обусловлена зави-

симостью не только от крупности частиц, но и от их морфологии, состояния поверхности, однородности фазового и химического составов и др. Поэтому полученные в большинстве исследований в целом негативные результаты позволяют ряду ученых рассматривать традиционное для металлургии оксидное сырье как бесперспективное для плазмоструйных процессов [1].

На кафедре металлургии цветных металлов и химической технологии Сибирского государственного индустриального университета в течение последних 25 лет реализован иной подход к изучению вопросов плазмоструйного восстановления оксидов, базирующийся на теоретическом (термодинамическом и кинетическом) анализе процессов, обобщении их закономерностей и формировании представлений о механизме. Результаты исследований высокотемпературных взаимодействий в системах Me – O – C – H – N (Me = W, Mo, Cr, V, Ti) изложены и обобщены в более чем 200 научных публикациях и монографиях. При этом наряду с научными и прикладными задачами решен и остававшийся до последнего времени дискуссионным вопрос о месте в структуре металлургических производств процессов плазмоструйного восстановления оксидов, доказательно охарактеризованных как малотоннажные, обеспечивающие современную металлургию нанодисперсными материалами специального назначения.

В настоящее время кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии располагает достаточным методологическим и экспериментальным опытом исследования процессов, реализуемых в условиях плазменных температур, а также необходимым оборудованием, позволяющим достаточно широко использовать такие методы исследования, как зондовая калориметрия и диагностика, метод теплового подобия, "константный" метод, математическое моделирование на ЭВМ, рентгенография, спектроскопия в инфракрасной области, химический анализ, высокотемпературная импульсная экстракция, термогравиметрия, хроматографический анализ, термодесорбционная масс-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция, турбидиметрия, электронная микроскопия, магнитометрия, измерение свойств. Имеющееся при кафедре экспериментальное производство обеспечивает решение вопросов полу-промышленного и промышленного освоения разрабатываемых процессов.

2. Решаемые задачи и основные результаты

Целью настоящей работы является исследование термодинамики, кинетики и механизма процессов совместного восстановления и карбидообразования при взаимодействии оксидов никеля и циркония с углеводородами в плазменном потоке азота при температуре 5500 – 2500 К, обобщение термодинамических и кинетических закономерностей процессов для изучения воз-

можности эффективной переработки нерегенерируемых оксидных катализаторов состава $ZrO_2 - NiO$ и направленного формирования у конечных продуктов восстановления и карбиообразования совокупности свойств, обеспечивающих возможность использования их в составе модифицирующих комплексов различного назначения в металлургии черных и цветных металлов.

В подобной постановке задача решается впервые, что предопределяет новизну полученных научных результатов и их практическую значимость, подтверждаемую чрезвычайно высокими требованиями, предъявляемыми к компонентам модифицирующих комплексов в технологии супензионного модифицирования и включающими следующие их основные характеристики:

- предельно достижимый уровень дисперсности, обычно не превышающий в настоящее время 0,01 – 0,1 мкм, предопределяющий образование в металлических расплавах устойчивой суспензии, равномерное распределение частиц по объему расплава, высокую диффузионную подвижность частиц и их активность по отношению к переходному слою; экспериментально показано [2], что модифицирование порошками тугоплавких металлов (вольфрамом, ниобием, молибденом) и частицами тугоплавких соединений, сформированных в лигатуре или вводимых в виде порошка с размером частиц 5 – 40 мкм и более, не обеспечивает их равномерного распределения по объему расплава;

- уровень плотности тугоплавкой частицы, близкий к плотности расплава при температуре процесса, что обеспечивает создание активированного слоя на поверхности экзогенной частицы, повышает устойчивость дисперской системы (НДП – металлический расплав) против коагуляции и растворения;

- фазовый состав и кристаллическая структура, в идеальном случае точно соответствующие фазовому составу и кристаллическому строению модифицируемой составляющей структуры, что устраняет энергетические трудности роста новой фазы;

- химический состав, предполагающий полное отсутствие или крайне ограниченное содержание оксидов, значительно ухудшающих механические свойства модифицированных сплавов, что обуславливает необходимость решения технологических вопросов их удаления; авторами [2] отмечается необходимость дополнительного, удаления оксидных включений при содержании в НДП карбонитрида титана оксидов титана в количестве уже 8 – 10 %;

- состояние поверхности частиц НДП, определяемое газонасыщенностью и оказывающее существенное влияние на развитие в расплаве-суспензии таких негативных процессов, как жидкостная коалесценция, приводящая к неудовлетворительному смачиванию частиц расплавом; авторы [2] указывают на необходимость дегазации

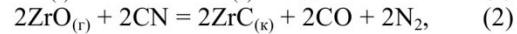
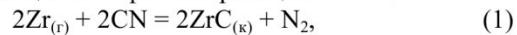
частиц НДП путем вакуумно-термической обработки, которая может быть осуществлена на стадии приготовления модифицирующей композиции;

- однородность частицы НДП по диаметру, предполагающая отсутствие на поверхности блокирующей частицу оксидной пленки, что обуславливает необходимость эффективной пассивации НДП уже на стадии синтеза;

- высокая термоокисленная устойчивость, не свойственная металлоподобным НДП, частицы которых интенсивно окисляются уже при 550 – 560 К [3]; это обуславливает необходимость выбора такого состава композиции, в котором обязательно присутствует защищающий НДП от окисления материал-протектор.

Термодинамический анализ системы $Zr - Ni - O - C - H - N$ проводился с целью выявления возможности образования карбида циркония и никеля по газофазным реакциям, обеспечивающим в условиях плазменного восстановительного синтеза с ограниченным временем пребывания реагентов в реакторе максимальные степени превращения сырья, прогнозирование оптимальных параметров восстановления и карбиообразования и определение равновесных показаний процессов. Необходимые для анализа равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов синтеза рассчитывались "константным" методом с реализацией решения системы соответствующих алгебраических нелинейных уравнений на ЭВМ. При расчетах рассматривалась область температур 2000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. В качестве исходных данных использовались константы равновесия реакций образования соединений из элементов. Следует отметить, что в связи с почти полным отсутствием термодинамических данных расчеты проводились без учета возможности образования твердых растворов и нестехиометрических соединений.

Установлено, что карбид циркония при стехиометрическом соотношении в системе углерода и циркония в интервале температур 2150 – 4000 К существует в конденсированном виде без примеси углерода. При этом же соотношении достигается полное превращение циркония в карбид. Образование карбида термодинамически возможно по следующим газофазным реакциям:



причем наиболее вероятной является реакция (1); степень превращения циркония в карбид достигает по этой реакции 0,985. Увеличение количества углерода в системе по сравнению со стехиометрическим приводит к конденсации его при температуре 2600 – 2800 К.

Восстановление оксида (II) никеля происходит в интервале температур 6000 – 4000 К. Степень превращения достигает 1. Переход никеля из паровой фазы в конденсированную осуществляется

ся в интервале температур 3350 – 2000 К. Проведенный термодинамический анализ исследуемой системы позволяет сделать следующие выводы и обобщения:

- возможно получение двухфазного продукта карбид циркония – никель с крайне низким содержанием свободного углерода, отсутствием примесей невосстановленных оксидов и соотношением фаз, зависящим от массового отношения ZrO_2/NiO в исходной шихте, например 80 % ZrC и 20 % Ni;
- возможно получение целевых продуктов в виде высокодисперсных порошков с преимущественно сферической формой частиц, что подтверждается характером изменения с температурой агрегатного состояния продуктов высокотемпературного взаимодействия компонентов системы, происходящего по схеме пар – расплав – твердое;
- возможно получение композиции ZrC – Ni в виде порошка с двухслойными частицами, содержащими карбидную подложку с осажденным на ней слоем никеля, что подтверждается сопоставлением интервалов образования и конденсации рассматриваемых фаз.

Установленная выше возможность достижения в исследуемых процессах равновесных степеней превращения оксидного сырья может быть реализована лишь при снятии с процессов кинетических ограничений, связанных главным образом с использованием твердого порошкообразного сырья. Учитывая известные трудности, возникающие при решении задач описания кинетики реакций восстановления и карбидообразования с участием конденсированной фазы, протекающих в турбулентных плазменных струях, ограничились математическим моделированием взаимодействия оксидного сырья с плазменным потоком, обеспечивающим прогнозирование гидродинамических и энергетических режимов его эффективной переработки в соответствии с возможностями реализуемой модели [4].

Исследования проводились для следующих экспериментально определенных режимов работы трехструйного прямоточного плазменного реактора: подведенной мощности, изменяющейся в пределах 25 – 75 кВт, массового расхода плазмообразующего газа, составляющего $4,64 \cdot 10^{-3}$ – $9,00 \cdot 10^{-3}$ кг/с, скорости ввода сырья в реактор, варьируемой в интервале 1 – 3 м/с.

Анализ результатов численного расчета процессов движения и нагрева частиц оксида (II) никеля показывает, что рабочие параметры реактора обеспечивают полное испарение частиц крупностью от 5 до 20 мкм, причем взаимодействие частиц с потоком происходит в условиях сопоставимых скоростей, составляющих дни частиц 5 мкм 32 – 60 м/с, а 10 мкм – 28 – 55 м/с за время соответственно $15 \cdot 10^{-5}$ – $11 \cdot 10^{-5}$ с и $54 \cdot 10^{-5}$ – $90 \cdot 10^{-5}$ с. При изменении размера частиц оксида (II) никеля

от 5 до 20 мкм массовая расходная концентрация снижается от 0,135 до 0,1 кг на 1 кг N_2 . Более высокая термическая устойчивость оксида циркония даже при экстремальных энергетических характеристиках потока ограничивает крупность частиц 3 мкм и массовую расходную концентрацию 0,1 кг на 1 кг N_2 .

Экспериментальное исследование плазменной восстановительной переработки нерегенерируемых катализаторов системы ZrO_2 – NiO проводилось на плазмотехнологическом комплексе с трехструйным реактором, подробно описанном в [5]. Технологические режимы переработки выбирались с учетом результатов термодинамического и кинетического анализа исследуемых процессов.

Установлено, что образование композиции карбид циркония – никель дня одноканального варианта, вытекающего из анализа температурной зависимости составов газообразных и конденсированных продуктов восстановления и результатов комплексного исследования фазового и химического составов, морфологических характеристик синтезированных продуктов, а также термодесорбированных с их поверхности частиц газообразных соединений и радикалов, может быть представлено в виде схемы, включающей наиболее высокотемпературную зону формирования реакционной смеси, ограниченную температурами 4000 – 5500 К, в которой протекают процессы испарения и восстановления оксидов циркония и никеля, пиролиза углеводородов, газификации углерода, и более низкотемпературную зону карбидообразования с температурой 2800 – 4000 К, в которой происходит науглероживание металлического аэрозоля, формирующегося при объемной конденсации паров циркония и никеля, газообразными углеродсодержащими соединениями, преимущественно циановодородом, кристаллизация расплава цирконий – углерод и осаждение на карбидных частотах никеля.

Проведенная комплексная аттестация физико-химических свойств синтезированной порошковой композиции карбид циркония – никель подтвердила нанодисперсное состояние ее компонентов, оцениваемое по среднему размеру частиц на уровне 30 – 40 нм, возможность регулирования их соотношения в пределах ZrC (80 – 90 %) – Ni (20 – 10 %), ограниченное содержание примесей (оксидов, свободного углерода, азота) в пределах 4 – 5 %, повышенную термоокислительную устойчивость плакированных никелем частиц карбида циркония, проявляющуюся в возрастании температуры начала окисления на воздухе с 560 ± 8 до 930 ± 10 К.

Выводы

1. Разработаны научные основы процесса плазмоструйной восстановительной переработки нерегенерируемых никель-циркониевых катализаторов, включающие термодинамический, ки-

нетический анализ и механизм высокотемпературных взаимодействий в исследуемой системе.

2. Реализован и освоен в условиях экспериментального производства технологический вариант исследуемого процесса, обеспечивающий получение нанодисперсной композиции карбид циркония – никель с комплексом свойств, позволяю-

щим эффективно использовать ее в составе модификаторов суспензионного модифицирования сплавов различного назначения.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.15.3 (2014 / К)."

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков Ю.В. Термическая плазма в нанотехнологиях / Ю.В. Цветков // Наука в России. – 2006. - № 2. – С. 4 – 9.
2. Крушенко Г.Г. Влияние нанопорошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов / Г.Г. Крушенко [и др.] // Инженер. Технолог. Рабочий. – 2004. - № 5 (41) – С. 21 – 25.
3. Руднева В.В. Исследование термоокислительной устойчивости нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. - № 2. – С. 59 – 63.
4. Ноздрин И.В. Модельно-математическое моделирование условий эффективной переработки хромсодержащего сырья в плазменном реакторе / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, М.А. Терентьева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. - № 2. – С. 13 – 18.
5. Ноздрин И.В. Исследование характеристик реактора для плазмолитического производства тугоплавких карбидов и боридов / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. - № 8. – С. 27 – 32.

Авторы статьи

Галевский

Геннадий Владиславович
доктор техн. наук, профессор, директор
Института металлургии и мате-
риаловедения СибГИУ
Тел. (3843) 784455

Протопопов

Евгений Валентинович
доктор техн. наук, профессор, ректор
СибГИУ
Email: rector@sibsiu.ru,
pr_com@sibsiu.ru

Темлянцев

Михаил Викторович
доктор техн. наук, профессор, про-
ректор по научной работе СибГИУ
Тел. (3843) 784455