

УДК 669.168

В.М. ШЕВКО, Б.А. КАПСАЛЯМОВ

ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОГИПСА

В статье приведены результаты исследований механизма образования редкоземельных элементов при электротермической переработке фосфогипса.

Фосфогипс, отход производства экстракционной фосфорной кислоты в своем составе содержит ряд ценных компонентов, в том числе редкоземельные элементы и преобладающих в них элементов Nd, Ce и La [1], обладающих исключительными свойствами. В частности в металлургии присадки лантана, церия увеличивают ударную вязкость, жаропрочность, улучшают литейные свойства; ниобий увеличивает пластичность и коррозийную стойкость нержавеющих и жаропрочных сталей, повышает их свариваемость. В предложенных методах электротермической переработки фосфогипса [2-4] не рассматриваются процессы восстановления РЗЭ. Учитывая, что образуемый ферросилиций при электротермической переработке фосфогипса должен играть роль своеобразного экстрагента редкоземельных элементов из состава фосфогипса, представляет теоретический и практический интерес изучения их поведения.

Для определения вероятности поведения редкоземельных элементов при электротермической переработке фосфогипса в присутствии восстановителей нами проведен расчет равновесия получения из La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 металлов в элементном состоянии, а также в виде карбидов и силицидов.

Первоначально при помощи программного комплекса «Астра» [5] была проверена возмож-

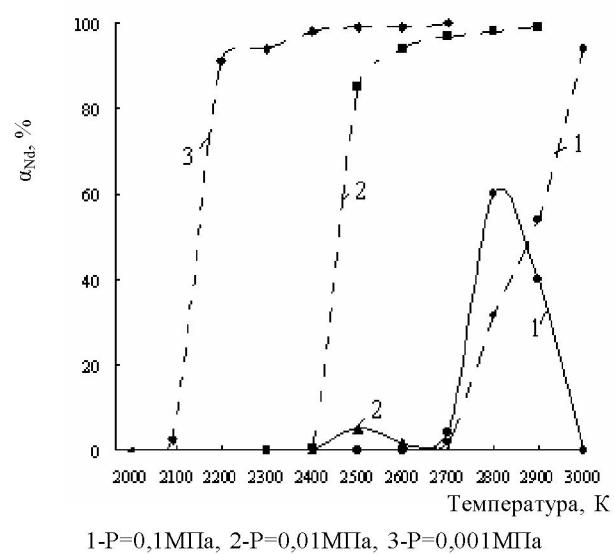


Рис. 1. Влияние температуры и давления на степень перехода Nd в элементное состояние в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-C}$
 1- $P=0,1\text{ MPa}$, 2- $P=0,01\text{ MPa}$, 3- $P=0,001\text{ MPa}$
 (—) Nd конденсированный; (----) Nd газообразный

ность образования элементных Nd, Ce и La из систем $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-C}$. Результаты исследований приведены на рисунках 1-3, из которых следует, что при давлении 0,1 МПа восстановление металлов начинается (по температуре 1%-го образования) в температурном интервале 2620 (La) – 2710 (Ce) К. Причем, по мере развития процесса (при увеличении температуры) становится заметен переход металлов в газообразное состояние, особенно для ниодима и в меньшей мере для церия.

Таблица 1. Влияние температуры (К) и давления на состав газовой фазы системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-3C}$

Компоненты	Давление, МПа	Содержание в газовой фазе, об.% при температуре (К)							
		2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700
CO	0,01	0,00	100	64,57	62,38	69,74	59,47	59,00	59,43
	0,001	64,02	59,30	58,49	59,28	59,64	59,81	59,88	59,88
Nd	0,01	0,00	0,00	35,45	32,59	24,98	36,30	38,55	39,15
	0,001	35,98	37,14	37,74	38,92	39,46	39,71	39,83	39,86
NdO	0,01	0,00	0,00	0,00	5,03	5,28	4,22	2,41	1,33
	0,001	0,00	3,56	3,75	1,79	0,89	0,46	0,25	0,19

Таблица 2. Влияние температуры на ΔG_T° восстановления редкоземельных элементов до элементного состояния и карбидов при $P=0,101\text{ МПа}$

Элемент	Реакция	ΔG_T° , кДж/моль оксида									T_h , К
		1573К	1673К	2073К	2173К	2273К	2373К	2673К	2773К	2873К	
La	$\text{La}_2\text{O}_3+3\text{C}=2\text{La}+3\text{CO}$	+597,7	+543,9	+330,8	+278	+223,6	+173,4	+18,0	33,3	-84,0	2708
	$\text{La}_2\text{O}_3+7\text{C}=2\text{LaC}_2+3\text{CO}$	+348,0	+286,3	+38,9	-22,9	-84,7	-146,5	-332,0	-393,3	-455,6	2136
Ce	$\text{Ce}_2\text{O}_3+3\text{C}=2\text{Ce}+3\text{CO}$	+618,2	+565	+359,5	+309	+259,1	+209,0	+67,8	+23,8	-19,9	2828
	$\text{Ce}_2\text{O}_3+7\text{C}=2\text{CeC}_2+3\text{CO}$	+459,9	+401,9	+166,3	+106,3	+45,8	-15,1	-194,4	-252,9	-311,9	2348
Nd	$\text{Nd}_2\text{O}_3+3\text{C}=2\text{Nd}+3\text{CO}$	+614,8	+560,2	346,2	+293	+240,1	+188,0	+30,0	-22,1	-77,9	2771
	$\text{Nd}_2\text{O}_3+7\text{C}=2\text{NdC}_2+3\text{CO}$	+59,0	-22,2	-345,6	-426,2	-306,6	-587,5	-827,5	-907,5	-987,8	1645

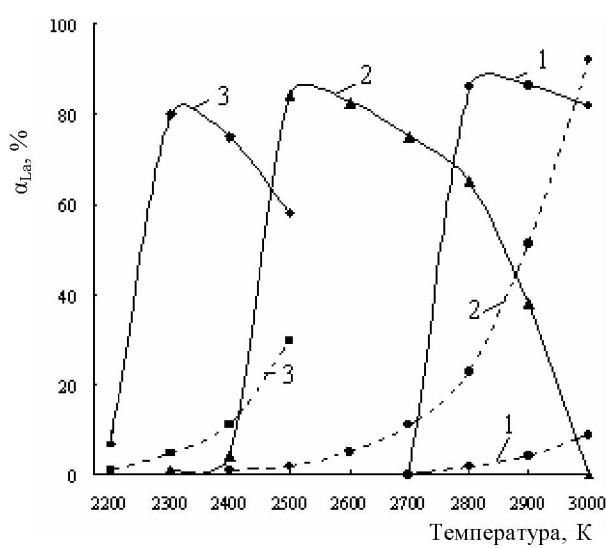
Таблица 3. Влияние температуры на ΔG_T° получения CeSi_2 из Ce_2O_3

Реакция	ΔG_T° , кДж/моль силицида					
	1773К	1873К	1973К	2073К	2173К	2373К
$\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+11\text{C}=2\text{CeSi}_2+11\text{CO}$	+216,1	+124,9	+38,5	-62,5	-145,5	-323,2
$2\text{CeC}_2+\text{SiO}_2+2\text{C}=\text{CeSi}_2+4\text{CO}$	+44,3	-17,8	-79,4	-139,6	-198,9	-315,6

Уменьшение давления до 0,001 МПа позволяет извлечь в элементное (конденсированное) состояние до 80,7% La (при $T=2300$) и 87,1% Ce при $T=2200\text{K}$. Несмотря на то, что эти условия близки к производственным, они не обеспечивают перевод всех РЗЭ в один продукт, т.к. при этом 91,9-95,6% ниодима переходит в газообразное состояние, рисунок 1. Об этом свидетельствует и состав газовой фазы (табл.1) системы $\text{Nd}_2\text{O}_3-3\text{C}$, содержащей, например при $T=2300\text{K}$ и $P=0,01\text{МПа}$: 62,38%-CO; 32,59%-Nd; 5,03%-NdO.

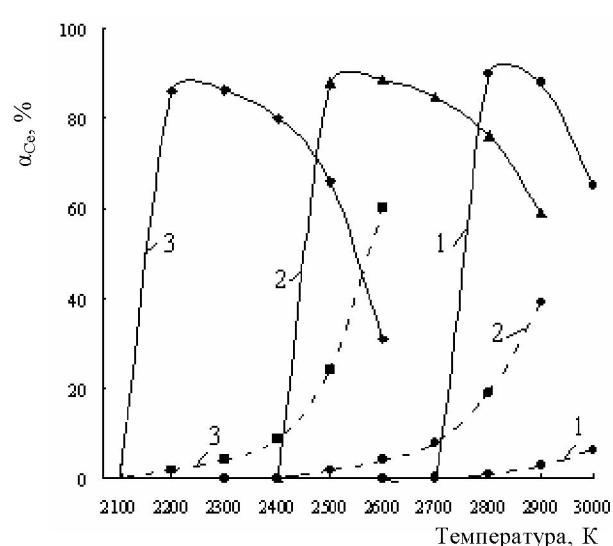
При помощи программы компании «Outokumpu Research Oy» были проведены расчеты изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_T°) образования элементных La, Ce и Nd и их карбидов. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 следует, что из оксидов РЗЭ начало восстановления металлов до элементного состояния происходит в температурном интервале 2708-2827 К. При этом по способности восстанавливаться до элементного состояния (по температуре начала процесса- T_h) металлы об-



1-P=0,1МПа, 2-P=0,01МПа, 3-P=0,001МПа
 (—)-La конденсированный; (- - -)-La газообразный

Рис. 2. Влияние температуры и давления на степень перехода La в элементное состояние в системе $\text{La}_2\text{O}_3-3\text{C}$



1-P=0,1МПа, 2-P=0,01МПа, 3-P=0,001МПа
 (—)-Ce конденсированный; (- - -)-Ce газообразный

Рис. 3. Влияние температуры и давления на степень перехода Ce в элементное состояние в системе $\text{Ce}_2\text{O}_3-3\text{C}$

разуют ряд: Nd > La > Ce. Из таблицы 2 видно, что карбиды начинают формироваться в температурной области 1645-2348К, т.е. при гораздо меньшей температуре (особенно NdC₂) по сравнению с восстановлением до металлов.

В составе шихтовых компонентов электроплавки фосфогипса в карбид кальция присутствует SiO₂ (в фосфогипсе-6,7%, в коксе-4,9%). Поэтому представляет интерес получения силицидов РЗЭ при переработке фосфогипса. В таблице 2 приведена информация о возможности получения силицида церия (наиболее трудновосстанавливаемого металла) из Ce₂O₃.

Из таблицы 3 следует, что из шихты, содержащей Ce₂O₃, образование CeSi₂ возможно при T>2034К (P=0,101МПа). Из карбида церия его силицид может быть получен уже при T>1845К. Однако при T > 1862К вероятность образования CeSi₂ из Ce₂O₃ и из CeC₂ характеризуется одинаковой степенью вероятности.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что при взаимодействии оксидов РЗЭ (La₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃) с углеродом наиболее предпочтительно образование их карбидов, которые в присутствии SiO₂ образуют силициды РЗЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фосфогипс и его использование. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А., Стонис С.Н., Эвенчик С.Д., Яковлев М.Е. М.: Химия. 1990. 224 с.
2. Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Калашников Е.Я. Получение карбида кальция из фосфогипса / Труды международной научно-практической конференции «М. Ауезов. Гений нового времени». Шымкент 2007. С. 122-127.
3. Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Калашников Е.Я., Колесников А.С. Заключение о выдаче инновационного патента на изобретение №2007/1314.1 Способ переработки фосфогипса электротермической плавкой.
4. Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Калашников Е.Я. Электротермическая переработка фосфогипса на карбид кальция // Матеріалі ІІІ міжнародної науково практичної конференції “Сучасні проблеми неорганічних речовин” Дніпропетровськ, 2006, с.155.
5. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов – М.: Наука, 1982 – 263 с.

Резюме

Фосфогипсті электротермиялық жолмен өндөу кезінде сирек кездесетін элементтердің пайда болу механизмін зерттеу нәтижелері көрсетілген.