

РЕСУРСО- ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ НА ПІДПРИЄМСТВАХ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ГАЛУЗІ І У ЛИВАРНИХ ЦЕХАХ

ISSN 2077-1304. Met. lit'e Ukr., vol. 31, 2023, № 1 (332), 69-76

<https://doi.org/10.15407/steelcast2023.01.069>

УДК 669.15'28-198

А.С. Петрищев¹, канд. техн. наук, доц., доц. кафедри, e-mail: kafedrales@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-2631-1723>

Ю.О. Смірнов², канд. екон. наук, доц., ст. наук. співр., e-mail: smirnoff.yuriy@gmail.com

С.В. Семірягін³, канд. техн. наук, доц., заст. ген. директора, e-mail: td.destal@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-8733-3216>

¹Національний університет «Запорізька політехніка» (Запоріжжя, Україна)

²Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

³ТОВ НВП «Дніпроенергосталь» (Запоріжжя, Україна)

Побудова діаграми термодинамічної рівноваги реакцій в системі Ni-Cr-Mo-W-O-C стосовно екологічно спрямованої переробки металургійних відходів для підвищення рівня безпеки та гігієни праці

Статтю присвячено побудові діаграми термодинамічної рівноваги реакцій в системі Ni-Cr-Mo-W-O-C щодо переробки техногенних відходів, що стосується підвищення рівня екологічної складової, а також безпеки та гігієни праці в металургійному виробництві. Для досягнення цієї мети було розраховано умови термодинамічної рівноваги відновлення залежно від температури процесу та концентрації монооксиду вуглецю, що вказує на можливість протікання реакцій. Завдяки успішно проведеним етапам досліджень отримано суттєві результати з визначенням температурних умов при певних концентраціях монооксиду вуглецю в зоні реакції, що дають можливість утворення елементів у вільному стані та карбідів. На побудованій діаграмі показано області рівноваги реакцій, які вказують на стадійність перетворень із пониженням вищих оксидних з'єднань до нижчих з послідовним довідновленням. Також видно, що ділянки діаграми зі зміщенням рівноваги в сторону карбідоутворення знаходяться при відносно низьких температурах. Для зміщення рівноваги реакцій у бік відновлення до металів у вільному стані необхідно забезпечити підвищення температури та концентрації монооксиду вуглецю. Тобто отримання продуктів відновлення без вмісту карбідів є малоімовірним. Врахування зміни теплоємності компонентів реакцій та фазових переходів зі зміною температури дало можливість отримати більш точні результати. Значна кількість розглянутих реакцій і відповідних областей рівноваги на побудованій діаграмі в широкому температурному діапазоні висвітлює більш повну картину можливих перетворень в процесі відновлення легованих техногенних відходів. Разом з переробкою і поверненням у виробництво металургійних техногенних відходів із вмістом тугоплавких елементів забезпечується зниження екологічного напруження та поліпшення рівня безпеки та гігієни праці у промислових зонах.

Ключові слова: діаграми термодинамічної рівноваги, оксидні техногенні відходи, переробка, екологічне напруження, безпека.

Вступ. Переробка та повернення у виробництво техногенних відходів є одним із шляхів отримання легуючих матеріалів тугоплавких елементів, ціни на які мають тенденцію до зростання [1]. Одним із шляхів ресурсозбереження є отримання легуючих матеріалів з вмістом молібдену, вольфраму, хрому, нікелю шляхом переробки і повернення у виробництво легованих техногенних відходів. Суттєву частку складають оксидні та дрібнодисперсні відходи – шліфувальний пил, окалина. Ефективна переробка таких відходів ускладнена. Це викликає проблеми у за-

безпеченні технологічності виробництва і прийнятної собівартості продукції [2]. Специфічна особливість відходів полягає в присутності легуючих елементів у вигляді оксидних і комплексних сполук. Це обумовлює необхідність врахування складного характеру фізико-хімічної взаємодії елементів при розробці технологічних умов переробки [3]. При цьому зберігання оксидних та дрібнодисперсних техногенних відходів супроводжується небезпекою потрапляння важких металів у ґрунти, водойми та атмосферу. Це негативно впливає на екологічний стан навколишнього

середовища, а також на безпеку та гігієну праці в промислових зонах.

Виходячи із зазначеного, актуальною є проблема розвитку ресурсозбереження при екологічно спрямованій переробці легованих металургійних відходів із підвищенням рівня безпеки та гігієни праці в промислових зонах.

Постановка задачі. Сучасний стан металургійного виробництва характеризується утворенням значної кількості відходів, які накопичуються у відвалах, займаючи площі можливих оброблювальних земель та забруднюючи прилеглі території [4]. Особливо небезпечним для навколишнього середовища є присутність у відходах важких металів, до яких належать Cr та Ni, що забруднюють ґрунти [5] та підземні води [6]. Cr та Ni за ступенем небезпеки впливу на живі організми належать до 2-го класу небезпеки (помірно небезпечні) [7]. Гранично допустимі концентрації в ґрунті Cr та Ni в такій країні Євросоюзу, як Болгарія, в житлових районах складають відповідно 200 та 100 мг/кг. На промислових територіях – 300 та 250 мг/кг відповідно [8]. В Німеччині дещо інша ситуація. В житлових зонах там гранично допустимі концентрації Cr та Ni складають 400 та 140 мг/кг, а на промислових об'єктах – 1000 та 900 мг/кг відповідно [7]. Потрапляючи в організм людини Cr та Ni викликають отруєння. Токсичність Cr залежить від його валентності. Cr тривалентний має відносно невисоку отруйну дію [9]. При цьому Cr шестивалентний чинить гостру токсичну дію і є канцерогеном та мутагеном [10]. Про отруйну канцерогенну дію Ni та Cr було також зазначено авторами в роботі [11]. При цьому там відмічалася спричинення дії Ni та Cr на організм людини з виникненням також захворювань серцево-судинної та нервової систем. З вищезазначеного випливає, що утилізація хром-нікельвмісних відходів металургійного виробництва дозволяє попередити забруднення земельних та водних ресурсів важкими отруйними елементами. При цьому попереджається виникнення у людей, які б контактували з забрудненим середовищем, захворювань серцево-судинної, нервової систем та раку.

Щодо об'ємів утворюваних відходів можна відмітити, що згідно з дослідженнями роботи [12] при виробництві 1 т прокату сталі утворюється 0,043 т окалини і шламу. При обробці в машинах вогневої зачистки витрати металу складають від 5 % до 15 %. Як приклад, на Магнітогорському металургійному комбінаті за рік утворюється 404,4 тис. т окалини, а на Челябінському металургійному комбінаті – 244,9 тис. т відповідно.

Авторами роботи [13] було досліджено відновлення оксидів у системі Fe-Cr-O-C при різному співвідношенні вуглецю до заліза та температурах 1373–1523 К. Підвищення температури призводило до збільшення утворення карбідів, залишок яких неминуче присутній у продуктах відновлення [14]. Ступінь вилучення Cr підвищувався з 9,6 % до 74,3 % зі збільшенням C:Fe з 0,8 до 1,4. Разом із цим зросло утворення карбідів. Частина карбідів розчинялася у фазі заліза [13]. Авторами робіт [15, 16] виявлено можливість утворення карбідів Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 при температурах 1273–1773 К. Встановлено

можливість утворення залізо-хромвмісних матеріалів з обмеженим вмістом вуглецю, що дає можливість розширення сфер використання, у тому числі для легування жароміцних сталей. Недоліком є відсутність можливості простежити вплив на процес відновлення та карбідоутворення Ni та інших тугоплавких елементів, які в комплексі присутні в оксидних відходах складнолегованих сталей та сплавів.

Авторами роботи [17] було досліджено відновлення вуглецем нікель-залізвмісних латеритних руд. Після обробки протягом 60 хв при 1623 К і молярному співвідношенні C:O 1,4 ступінь вилучення Ni і Fe склав 96,6 % і 97,9 % відповідно. При цьому кількість Ni та Fe у продукті становила 9,4 % та 87,5 % відповідно. Схожі дослідження з латеритними рудами було проведено авторами роботи [18]. Обробкою при 1773 К протягом 90 хв при співвідношенні C:O 1,0 було отримано продукт з 8,33 %мас. Ni та 84,71 %мас. Fe. Авторами роботи [19] виконано дослідження відновлювальних реакцій за участю оксидів і вуглецю в системі Fe-Ni-O при температурах до 1373 К. З підвищенням температури обробки продукти відновлення виявлялися в наступній послідовності: $Fe_3O_4 + NiO \rightarrow Fe_3O_4 + Ni \rightarrow FeO + Fe_xNi_y \rightarrow Fe_xNi_y + Fe(Fe_nC_m)$. Тобто спостерігалася відносно велика схильність до відновлення оксиду Ni, ніж оксидів Fe. На окремих етапах простежувалося утворення металевих Ni та Fe. Вказано можливість присутності карбідів Fe та залізо-нікельвмісної фази Fe_xNi_y , які також можуть утворюватися при відновленні оксидних легованих відходів. Тобто підтверджено можливість відновлення залізо-нікелевої складової з відносно високим ступенем вилучення цільових елементів із оксидів. Недоліком є відсутність відновлення комплексних оксидних сполук, які можуть бути у складі техногенної сировини. Це може зумовити можливі відмінності під час відновлювальних реакцій.

У роботі [20] авторами показано, що відновлення оксидів у системі W-O-C відбувається з переходом триоксиду вольфраму до $WO_{2,72}$, діоксиду вольфраму та W з утворенням карбідів. Подібні результати наведено також у роботі [21]. Процес відновлення у системі Mo-O-C, який було досліджено авторами роботи [22], також характеризувався утворенням проміжного продукту – діоксиду молібдену. MoO_2 надалі переходив у молібден та карбідну складову. Недоліком є те, що форма присутності вольфрам- і молібденвмісних сполук в оксидних відходах високолегованих сталей може бути складнішою і відрізнятися від чистих окремих оксидів. Невирішені частини проблеми полягають у визначенні умов відновлення оксидної складнолегованої сировини з отриманням продуктів без сполук та фаз, схильних до сублімації. Це виключить необхідність створення спеціальних умов, що запобігають випаровуванню та втраті тугоплавких легуючих елементів з газовою фазою.

Із проаналізованих джерел видно значимі результати дослідження особливостей відновлення вуглецем окремо взятих оксидів тугоплавких елементів або в комплексі із залізом. Однак недостатньо висвітлено особливості термодинамічної рівноваги відновних та

карбідоутворюючих процесів в комплексній системі за участю Cr, Ni, Mo, W. За допомогою представлення та аналізу таких даних можна визначити показники, що забезпечують зміщення термодинамічної рівноваги в бік відновлення або карбідоутворення при зміні температури процесу та концентрації монооксиду вуглецю в зоні реакцій. Це дає можливість уточнити найбільш прийнятні технологічні параметри вуглецевотермії комплексно легованої техногенної сировини та з деякою вірогідністю передбачити фазовий склад продуктів відновлення. Розвиток досліджень в цій площині може забезпечити зниження втрат тугоплавких елементів під час відновних процесів та при використанні отриманої легуючої добавки. Спираючись на аналіз джерел інформації, доцільними є термодинамічні дослідження з побудовою діаграми термодинамічної рівноваги реакцій в системі Ni-Cr-Mo-W-O-C відповідно щодо відновних реакцій.

Мета роботи. Метою цієї роботи була розробка основних технологічних параметрів відновлення металооксидних техногенних відходів, легованих тугоплавкими елементами, а конкретні завдання цього етапу досліджень полягали у побудові діаграми термодинамічної рівноваги реакцій в системі Ni-Cr-Mo-W-O-C.

Об'єкт і методика досліджень. Для порівняльної оцінки ймовірності проходження відновлювальних реакцій в системі Ni-Cr-Mo-W-O-C при температурах 300–2000 K були використані дані термодинамічних величин ентальпії (ΔH), ентропії (S) і теплоємності (C_p), які взяті з довідників [23–26]. Для більш точних розрахунків використовувалася методика з урахуванням впливу зміни теплоємності C_p і проходження поліморфних перетворень у вихідних компонентах і продуктах реакцій зі зміною температури на зазначені вище термодинамічні величини [23].

Результати досліджень. При відновленні при температурах до 1100 K та вмісті CO від 0 до 100 % отримати безвуглецевий продукт термодинамічно не представляється можливим (рисунок). Проте в реальних умовах при прямому відновленні оксидів вольфраму вуглецем при відносно низьких температурах підтримка концентрацій в системі дуже ускладнена. Зі збільшенням температури в областях VIII–XI нижче кривих 12 та 13 термодинамічна ймовірність отримання безвуглецевого продукту збільшується.

Область I обмежена кривими 7 і 8, розташована в зоні температур 300–850 K і концентрацій CO від 0 до 40 % (рисунок). З точки зору термодинаміки у цій області можливе проходження реакцій 8–16, криві яких із зниженням температури до 300 K прагнуть досягти горизонтальної осі. Зі збільшенням температури до 400–1000 K в інтервалі концентрації CO від 0 до 45 % в областях, обмежених кривими 8–10, утворення Mo_2C з MoO_3 стає термодинамічно малоімовірним.

Область IV розташована в температурному інтервалі 600–1200 K у межах концентрації CO від 0 до 17 % (рисунок). У цій області термодинамічно можливий перебіг реакцій 12–16: реакції відновлення триоксиду молібдену та оксиду нікелю.

Досить велика у представленій діаграмі область VIII, що займає температурний інтервал 900–2000 K в

межах концентрацій CO від 0 до 65 % (рисунок). У цій області можливий перебіг реакції відновлення оксиду нікелю до нікелю вільного. До температури 1400 K вище кривих 14 і 13 вірогідні реакції відновлення триоксиду молібдену до Mo та Mo_2C .

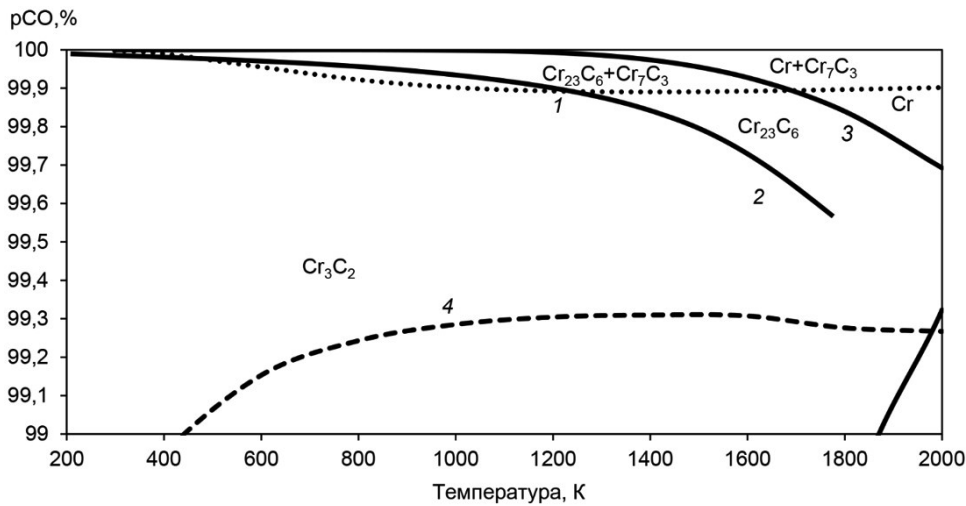
Також необхідно звернути увагу, що в температурному інтервалі до 1400 K (рисунок) досить низька концентрація CO (близько 0,1 %), необхідна для реакції пониження триоксиду молібдену до діоксиду (реакція 16). Ця обставина свідчить про високу ймовірність перебігу такої реакції у вищезазначеному температурному інтервалі.

В області IX, розташованій в температурному інтервалі 1200–2000 K з концентрацією CO від 18 до 63 % (рисунок), крім реакцій, протікання яких вірогідне в області VIII, можливим стає процес пониження триоксиду вольфраму WO_3 до діоксиду WO_2 . Аналогічна реакція набуває імовірності в області V, розташованій вище кривої 11, на відміну від області IV.

З підвищенням концентрації монооксиду вуглецю в системі кривими реакцій 7, 6 і 5 в концентраційному інтервалі 16–96 % CO можна виділити області II, VI і X (рисунок). Розташування цих областей вище кривої 7 робить термодинамічно ймовірним перебіг реакції відновлення триоксиду вольфраму WO_3 до вольфраму. Схожа картина простежується з підвищенням концентрації CO у системі до 64–97 %. Вище кривих реакцій 5 і 6 на діаграмі можна відмітити області III, VII та XI, розташовані у температурному інтервалі 300–2000 K. У цих областях реакції 5 і 6 стає можливим з термодинамічної точки зору перебіг реакцій відновлення діоксиду молібдену MoO_2 і вольфраму WO_2 до молібдену і вольфраму вільного. При цьому необхідно відмітити, що з підвищенням концентрації CO, крім появи можливості протікання нових реакцій, ймовірність реакцій, криві яких розташовані на діаграмі в зоні значно нижчих концентрацій монооксиду вуглецю, посилюється.

Обговорення результатів. З отриманих результатів побудови діаграми термодинамічної рівноваги в системі Ni-Cr-Mo-W-O-C (рисунок) витікає, що найбільш цікавими з практичної точки зору є області, розташовані вище кривих 5, 6, в яких є висока термодинамічна ймовірність утворення чистих нікелю, молібдену та вольфраму, а також їх карбідних сполук. Це додатково обумовлює мізерно малу вірогідність отримання безвуглецевого продукту. Причому зі збільшенням температури та переходом з області III в області VII та XI ймовірність утворення карбідних сполук знижується з переважаанням металевої складової у продуктах реакцій. Відновлення оксидних сполук хрому в досліджуваному температурному інтервалі з достатньою ймовірністю потребує концентрації монооксиду вуглецю вище 99 % (рисунок, а), що значно перевищує необхідну концентрацію для забезпечення високої ймовірності відновлення Mo, W і Ni (рисунок, б, в).

В цілому можна відмітити, що найбільшу ймовірність відновлення у розглянутій системі мають триоксид молібдену MoO_3 та оксид нікелю NiO. При цьому як у випадку з триоксидом молібдену MoO_3 , так

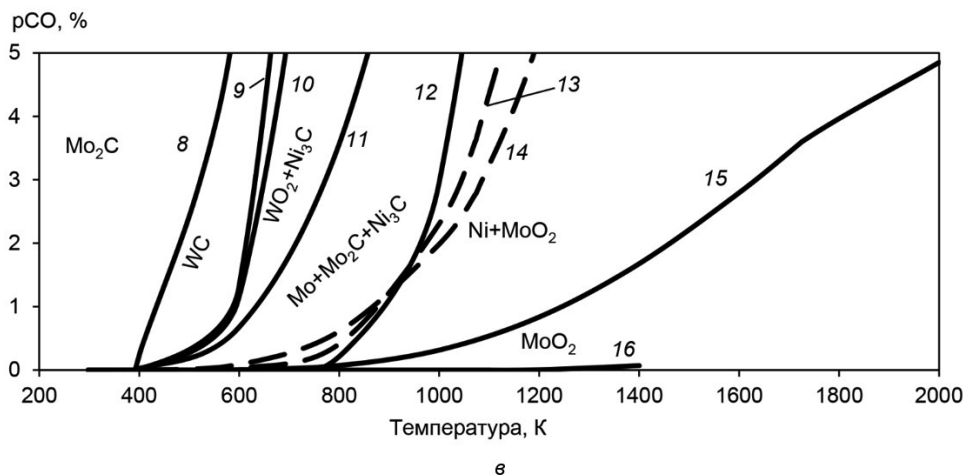
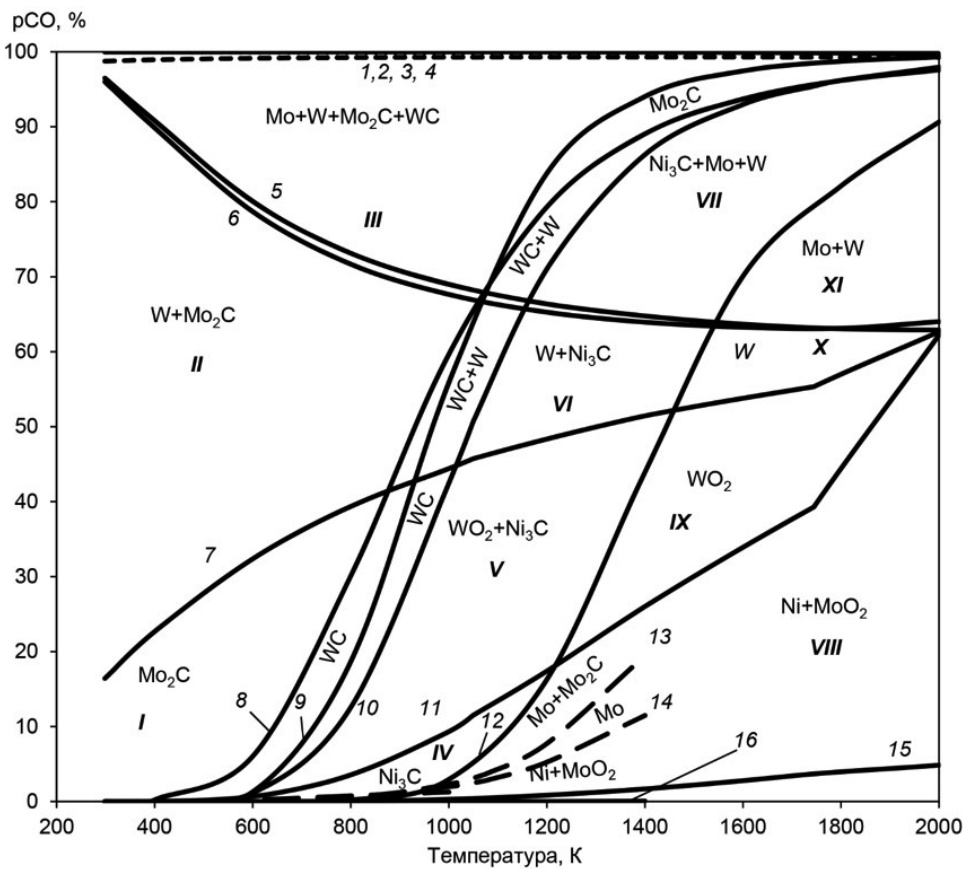


1. $7/33\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/33\text{Cr}_7\text{C}_3 + 27/33\text{CO}_2$;
2. $23/93\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/93\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 81/93\text{CO}_2$;
3. $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/3\text{Cr} + \text{CO}$;
4. $3/17\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/17\text{Cr}_3\text{C}_2 + 13/17\text{CO}_2$;
5. $1/2\text{WO}_2 + \text{CO} = 1/2\text{W} + \text{CO}_2$;
6. $1/2\text{MoO}_2 + \text{CO} = 1/2\text{Mo} + \text{CO}_2$;
7. $1/3\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{W} + \text{CO}_2$;
8. $1/3\text{MoO}_2 + \text{CO} = 1/6\text{Mo}_2\text{C} + 5/6\text{CO}_2$;
9. $1/4\text{WO}_2 + \text{CO} + 1/4\text{WC} + 3/4\text{CO}_2$;
10. $1/5\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/5\text{WC} + 4/5\text{CO}_2$;
11. $\text{WO}_3 + \text{CO} = \text{WO}_2 + \text{CO}_2$;
12. $3/5\text{NiO} + \text{CO} = 1/5\text{Ni}_3\text{C} + 4/5\text{CO}_2$;
13. $1/4\text{MoO}_3 + \text{CO} = 1/8\text{Mo}_2\text{C} + 7/8\text{CO}_2$;
14. $1/3\text{MoO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{Mo} + \text{CO}_2$;
15. $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$;
16. $\text{MoO}_3 + \text{CO} = \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$

Діаграма термодинамічної рівноваги у системі Ni-Cr-Mo-W-O-C: а – в інтервалі парціального тиску p_{CO} 99–100 %; б – в інтервалі парціального тиску p_{CO} 0–100 %; в – в інтервалі парціального тиску p_{CO} 0–5 %

і триоксиду вольфраму WO_3 , першочерговими виступають реакції пониження вищезгаданих оксидів до MoO_2 і WO_2 , що підтверджує описаний у роботах [20–22] двостадійний процес відновлення вищих оксидів молибдену і вольфраму вуглецевотермічним способом.

Найменшу ймовірність відновлення в розглянутій системі мають оксид хрому Cr_2O_3 (рисунок, а), відновлення якого з термодинамічної точки зору стає можливим при концентраціях CO вище 98–99 %. При цьому у випадку із хромом найбільш вірогідна реакція карбідизації Cr_2O_3 до Cr_3C_2 (крива 4). На другому місці за ймовірністю перебігу знаходиться реакція карбідизації до Cr_{23}C_6 (крива 2), що вимагає підвищення температури та концентрації CO у системі. Найбільш висока температура і концентрація монооксиду вуглецю (>99,7 %) в даній системі з точки зору термодинаміки по-



трібна для реакцій переходу Cr_2O_3 у Cr_7C_3 і Cr (криві 1 і 3).

Врахування зміни теплоємності компонентів реакцій та фазових переходів зі зміною температури дало можливість отримати більш точні результати. Значна кількість розглянутих реакцій і відповідних областей рівноваги на побудованій діаграмі в широкому температурному діапазоні висвітлює більш повну картину можливих перетворень в процесі відновлення легованих техногенних відходів.

Разом з переробкою і поверненням у виробництво металургійних техногенних відходів із вмістом тугоплавких елементів забезпечується зниження екологічного напруження та поліпшення рівня безпеки та гігієни праці у промислових зонах. Утворення та зберігання оксидних дрібнодисперсних відходів виробництва супроводжується низкою небезпек як для працівників металургійних підприємств, так і для мешканців прилеглих територій. При зберіганні на відкритому повітрі у звалищах дрібнодисперсна природа утворених відходів сприяє розповсюдженню вітром. При цьому можливе потрапляння піднятих вітром мікрочасток в органи дихання та на інші слизові оболонки працівників. Це може спричинити погіршення стану здоров'я з розвитком захворювань дихальних шляхів. Такі елементи, як нікель та хром, разом з цим мають канцерогенну дію на організм людини. Тому, окрім подразнювальної дії слизових оболонок частками пилу, можлива і токсична дія присутніми в складі елементами.

Окрім цього зберігання утворюваних відходів може супроводжуватися забрудненням прилеглих ґрунтів та ґрунтових вод. Разом із ґрунтовими водами шкідливі токсичні елементи з відходів можуть потрапити у джерела питної води, що може спричинити захворювання у населення прилеглих територій.

Одним із варіантів зниження шкідливої дії утворених оксидних відходів є удосконалення оснащення місць зберігання із усуненням контакту із ґрунтами та опадами. Це можуть бути криті площадки або склади. Також можливе використання діжок або інших ємностей.

Зазначені вище заходи є тимчасовими і додатково потребують витрат зберігання та обслуговування. В

цьому ключі переробка утворених оксидних відходів у власному виробництві є принципово якісним рішенням існуючої проблеми.

Тому удосконалення технологічних параметрів переробки техногенних відходів забезпечує не тільки розвиток ресурсозбереження, а й покращення санітарних умов праці та підвищення рівня безпеки мешканців прилеглих територій.

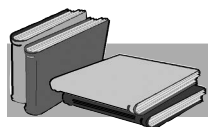
Висновки і перспективи досліджень

Побудовано діаграму термодинамічної рівноваги в системі Ni-Cr-Mo-W-O-C , стосовно відновлення оксидної техногенної сировини, що дало задовільне уявлення про утворювані продукти реакцій залежно від температури та концентрації монооксиду вуглецю.

Визначено умови, що забезпечують зміщення рівноваги реакцій у бік утворення карбідів та елементів у вільному стані при відновленні монооксидом вуглецю. При цьому з підвищенням температури спостерігається зміщення рівноваги у бік від карбідів до металів у вільному стані. Схильність до протікання реакцій відновлення зменшується наступною черговою: NiO , MoO_3 , WO_3 , MoO_2 , WO_2 , Cr_2O_3 . Визначено більшу імовірність протікання реакцій відновлення вищих оксидів, ніж нижчих, що вказує на двостадійність процесу. При цьому отримання відновленого продукту без вмісту карбідів є малоімовірним.

Разом з переробкою і поверненням у виробництво металургійних техногенних відходів із вмістом тугоплавких елементів забезпечується зниження екологічного напруження та поліпшення рівня безпеки та гігієни праці у промислових зонах.

Перспективи досліджень в даному напрямі можливі в бік розрахунків та побудови діаграми рівноваги реакцій для більш складних систем з виявленням утворених областей. При цьому можна буде визначити найбільш прийнятні умови існування фаз залежно від зміни температури та концентрації CO , відповідно до різного складу техногенних відходів. Побудовані діаграми можна буде використовувати в сфері технологій отримання металізованих матеріалів з відходів різних класів легованих сталей та сплавів.

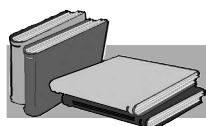


ЛІТЕРАТУРА

1. Henckens M.L.C.M., Van Ierland E.C., Driessen P.P.J., Worrell E. Mineral resources: Geological scarcity, market price trends, and future generations. *Resources Policy*. 2016. Vol. 49. P. 102–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.04.012>
2. Смірнов О.М., Петрищев А.С. Дослідження структури ресурсозберігаючого легуючого сплаву з вмістом Fe, Ni, Cr, W, Mo, Nb, Ti, отриманого з техногенних відходів, для підвищення безпеки життєдіяльності. *Метал та лиття України*. 2021. № 1 (29). С. 87–93. DOI: <https://doi.org/10.15407/steelcast2021.01.087>
3. Смирнов А.Н., Петрищев А.С., Семирягин С.В. Особенности структурно-фазовых превращений при восстановительной плавке отходов коррозионностойких сталей. *Сталь*. 2021. № 7. С. 55–60.
4. Puchol R.Q., Sosa E.R., González L.O., Castañeda Y.P., Sierra L.Y. New conception of the reutilization of solid waste from Cuban nickeliferous hydrometallurgical industry. *Centro Azúcar Journal*. 2016. Vol. 43. № 4. P. 1–15.

5. Pincovski I., Neacsu N., Modroga C. The Adsorption of Lead, Copper, Chrome and Nickel Ions from Waste Waters in Agricultural Argillaceous Soils. *Revista de Chimie*. 2017. Vol. 68. Iss. 4. P. 635–638. DOI: <https://doi.org/10.37358/RC.17.4.5520>
6. Madebwe V., Madebwe C., Munodawafa A., Mugabe F. Analysis of the Spatial and Temporal Variability of Toxic Heavy Metal Concentrations in Ground Water Resources in Upper Sanyati Catchment, Midlands Province, Zimbabwe. *IARD International Journal of Geography and Environmental Management*. 2017. Vol. 3. № 1. P. 23–37.
7. Рубежнюк І.Г. Порівняльна оцінка нормативів забруднення ґрунтів важкими металами в Україні та країнах ЄС. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Біологія, біотехнологія, екологія*. 2016. Том 234. С. 228–238.
8. Eastmond D.A., MacGregor J.T., Slesinski R.S. Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement. *Critical Reviews in Toxicology*. 2008. Vol. 38. Iss. 3. P. 173–190. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408440701845401>
9. Itankar N., Patil Y. Management of Hexavalent Chromium from Industrial Waste Using Low-cost Waste Biomass. *Procedia – Social and Behavioral Sciences*. 2014. Vol. 133. No. 5. P. 219–224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2014.04.187>
10. Chervona Y., Arita A., Costa M. Carcinogenic metals and the epigenome: understanding the effect of nickel, arsenic, and chromium. *Metallomics*. 2012. Vol. 4. Iss. 7. P. 619–627. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2mt20033c>
11. Atanasov I. New bulgarian soil pollution standards. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 2008. Vol. 14. P. 68–75.
12. Максимов Е.А., Васильев В.И. Утилизация и переработка отходов прокатных и трубoproкатных цехов металлургических заводов. *Бюллетень «Черная металлургия»*. 2016. № 3. С. 99–106.
13. Zhao L., Wang L., Chen D., Zhao H., Liu Y., Qi T. Behaviors of vanadium and chromium in coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates followed by magnetic separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1325–1333. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63731-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63731-1)
14. Ryabchikov I.V., Belov B.F., Mizin V.G. Reactions of Metal Oxides with Carbon. *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44. Iss. 5. P. 368–373. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0967091214050118>
15. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon: Part 1. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. No. 6. P. 425–429. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029513060153>
16. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon: Part 2. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. No. 6. P. 430–434. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029513060165>
17. Huang D.H., Zhang J.L., Lin C.C., Mao R. Production of ferronickel granules from nickel laterite ore/coal composite briquettes by direct reduction. *Chinese Journal of Engineering*. 2011. Vol. 33. No. 12. P. 1442–1447. DOI: <https://doi.org/10.13374/j.issn1001-053x.2011.12.015>
18. Wang L.W., Lü X.M., Liu M., You Z.X., Lü X.W., Bai C.G. Preparation of ferronickel from nickel laterite via coal-based reduction followed by magnetic separation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2018. Vol. 25. No. 7. P. 744–751. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1622-7>
19. Zhang Y., Wei W., Yang X., Wei F. Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems. *Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy*. 2013. Vol. 49. Iss. 1. P. 13–20. DOI: <https://doi.org/10.2298/JMMB120208038Z>
20. Shveikin G.P., Kedin N.A. Products of carbothermal reduction of tungsten oxides in argon flow. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 59 (3). P. 153–158. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023614030206>
21. Smirnyagina N.N., Khaltanova V.M., Kim T.B., Milonov A.S. Thermodynamic modeling of the formation of borides and carbides of tungsten, synthesis, structure and phase composition of the coatings based on them, formed by electron-beam treatment in vacuum. *Izvestia vysshikh uchebnykh zavedenii: Fizika*. 2012. Vol. 55. No. 12 (3). P. 159–163.
22. Zhu H.Y., Li Z.B., Yang H.S., Luo L.G. Carbothermic Reduction of MoO_3 for Direct Alloying Process. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2013. Vol. 20. No. 10. P. 51–56.
23. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Москва: Химия, 1970. 328 с.
24. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения (справочник). [2-е изд.]. Москва: Металлургия, 1976. 176 с.
25. Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С., Фишер А.Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических систем. Москва: Государственное научно-техническое издание литературы по черной и цветной металлургии, 1963. 356 с.
26. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Москва: Химия, 1968. 470 с.

Надійшла 28.12.2022



REFERENCES

1. Henckens, M.L.C.M., Van Ierland, E.C., Driessen, P.P.J., Worrell, E. (2016). Mineral resources: Geological scarcity, market price trends, and future generations. *Resources Policy*, vol. 49, pp. 102–111, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.04.012>
2. Smirnov, O.M., Petryshchev, A.S. (2021). Study of the structure of a resource-saving alloying alloy containing Fe, Ni, Cr, W, Mo, Nb, Ti obtained of technogenic waste for improving the life safety. *Met. lit'e Ukr.*, no. 1 (29), pp. 87–93, doi: <https://doi.org/10.15407/steelcast2021.01.087> [in Ukrainian].
3. Smirnov, A.N., Petryshchev, A.S., Semiriagin, S.V. (2021). Features of structural-phase transformations during the reduction melting of corrosion-resistant steel waste. *Stal*, no. 7, pp. 55–60 [in Russian].
4. Puchol, R.Q., Sosa, E.R., González, L.O., Castañeda, Y.P., Sierra, L.Y. (2016). New conception of the reutilization of solid waste from Cuban nickeliferous hydrometallurgical industry. *Centro Azúcar Journal*, vol. 43, no. 4, pp. 1–15.
5. Pincovski, I., Neacsu, N., Modroga, C. (2017). The Adsorption of Lead, Copper, Chrome and Nickel Ions from Waste Waters in Agricultural Argillaceous Soils. *Revista de Chimie*, vol. 68, iss. 4, pp. 635–638, doi: <https://doi.org/10.37358/RC.17.4.5520>
6. Madebwe, V., Madebwe, C., Munodawafa, A., Mugabe, F. (2017). Analysis of the Spatial and Temporal Variability of Toxic Heavy Metal Concentrations in Ground Water Resources in Upper Sanyati Catchment, Midlands Province, Zimbabwe. *IJAR International Journal of Geography and Environmental Management*, vol. 3, no. 1, pp. 23–37.
7. Rubezhniak, I.G. (2016). Comparative assessment of soil pollution standards with heavy metals in Ukraine and the EU countries. *Scientific Bulletin of the National University of Bioresources and nature management of Ukraine. Seria: Biologia, biotekhnologia, ekologiya*, vol. 234, pp. 228–238 [in Ukrainian].
8. Eastmond, D.A., MacGregor, J.T., Slesinski, R.S. (2008). Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement. *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 38, iss. 3, pp. 173–190, doi: <https://doi.org/10.1080/10408440701845401>
9. Itankar, N., Patil, Y. (2014). Management of Hexavalent Chromium from Industrial Waste Using Low-cost Waste Biomass. *Procedia – Social and Behavioral Sciences*, vol. 133, no. 5, pp. 219–224, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2014.04.187>
10. Chervona, Y., Arita, A., Costa, M. (2012). Carcinogenic metals and the epigenome: understanding the effect of nickel, arsenic, and chromium. *Metallomics*, vol. 4, iss. 7, pp. 619–627, doi: <https://doi.org/10.1039/c2mt20033c>
11. Atanassov, I. (2008). New bulgarian soil pollution standards. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, vol. 14, pp. 68–75.
12. Maksimov, E.A., Vasilev, V.I. (2016). Recycling and recycling of waste from rolling and pipe rolling shops of metallurgical plants. *Bulleten "Chernaya metallurgiya"*, no. 3, pp. 99–106 [in Russian].
13. Zhao, L., Wang, L., Chen, D., Zhao, H., Liu, Y., Qi, T. (2015). Behaviors of vanadium and chromium in coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates followed by magnetic separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, iss. 4, pp. 1325–1333, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63731-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63731-1)
14. Ryabchikov, I.V., Belov, B.F., Mizin, V.G. (2014). Reactions of Metal Oxides with Carbon. *Steel in Translation*, vol. 44, iss. 5, pp. 368–373, doi: <https://doi.org/10.3103/S0967091214050118>
15. Simonov, V.K., Grishin, A.M. (2013). Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon: Part 1. *Russian Metallurgy (Metally)*, no. 6, pp. 425–429, doi: <https://doi.org/10.1134/S0036029513060153>
16. Simonov, V.K., Grishin, A.M. (2013). Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon: Part 2. *Russian Metallurgy (Metally)*, no. 6, pp. 430–434, doi: <https://doi.org/10.1134/S0036029513060165>
17. Huang, D.H., Zhang, J.L., Lin, C.C., Mao, R. (2011). Production of ferronickel granules from nickel laterite ore/coal composite briquettes by direct reduction. *Chinese Journal of Engineering*, vol. 33, no. 12, pp. 1442–1447, doi: <https://doi.org/10.13374/j.issn1001-053x.2011.12.015>
18. Wang, L.W., Lü, X.M., Liu, M., You, Z.X., Lü, X.W., Bai, C.G. (2018). Preparation of ferronickel from nickel laterite via coal-based reduction followed by magnetic separation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 25, no. 7, pp. 744–751, doi: <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1622-7>
19. Zhang, Y., Wei, W., Yang, X., Wei, F. (2013). Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems. *Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy*, vol. 49, iss. 1, pp. 13–20, doi: <https://doi.org/10.2298/JMMB120208038Z>
20. Shveikin, G.P., Kedin, N.A. (2014). Products of carbothermal reduction of tungsten oxides in argon flow. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 59 (3), pp. 153–158, doi: <https://doi.org/10.1134/S0036023614030206>
21. Smirnyagina, N.N., Khaltanova, V.M., Kim, T.B., Milonov, A.S. (2012). Thermodynamic modeling of the formation of borides and carbides of tungsten, synthesis, structure and phase composition of the coatings based on them, formed by electron-beam treatment in vacuum. *Izvestia vysshikh uchebnykh zavedenii: Fizika*, vol. 55, no. 12 (3), pp. 159–163.
22. Zhu, H.Y., Li, Z.B., Yang, H.S., Luo, L.G. (2013). Carbothermic Reduction of MoO_3 for Direct Alloying Process. *Journal of Iron and Steel Research, International*, vol. 20, no. 10, pp. 51–56.
23. Kireev, V.A. (1970). Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions. Moscow: Khimiya, 328 p. [in Russian].
24. Samsonov, G.V. (1976). Refractory compounds (handbook). [2nd ed.]. Moscow: Metallurgiya, 176 p. [in Russian].

25. Krestovnikov, A.N., Vladimirov, L.P., Gulyanitsky, B.S., Fischer A.Ya. (1963). Handbook of calculations of equilibria of metallurgical systems. Moscow: State scientific and technical publication of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy, 356 p. [in Russian].
26. Karapetyants, M.Kh., Karapetyants, M.L. (1968). Basic thermodynamic constants of inorganic and organic substances. Moscow: Khimiya, 470 p. [in Russian].

Received 28.12.2022

Summary

A.S. Petryshchev¹, PhD (Engin.), Associate Professor, Associate Professor of the Department, e-mail: kafedrales@ukr.net,

<https://orcid.org/0000-0003-2631-1723>

Yu.O. Smirnov², PhD in Economics, Associate Professor, Senior Researcher, e-mail: smirnoff.yuriy@gmail.com

S.V. Semiriagin³, PhD (Engin.), Associate Professor, Deputy CEO, e-mail: td.destal@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-8733-3216>

¹National University "Zaporizhzhia Polytechnic" (Zaporizhzhia, Ukraine)

²Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

³LTD Scientific and Manufacturing Enterprise Dneproenergostal (Zaporizhzhia, Ukraine)

Construction of a diagram of the thermodynamic equilibrium of reactions in the Ni-Cr-Mo-W-O-C system in relation to environmentally oriented processing of metallurgical waste to increase the level of job safety and hygiene

The article is devoted to the construction of a diagram of the thermodynamic equilibrium of reactions in the Ni-Cr-Mo-W-O-C system regarding the processing of man-made waste, which is related to increasing the level of the ecological component, as well as occupational safety and hygiene in metallurgical production. To achieve this goal, the conditions of the thermodynamic equilibrium of recovery were calculated depending on the temperature of the process and the concentration of carbon monoxide, which indicates the possibility of reactions. Thanks to the successfully conducted stages of research, significant results were obtained with the determination of temperature conditions at certain concentrations of carbon monoxide in the reaction zone, which enable the formation of elements in the free state and carbides. The constructed diagram shows the regions of equilibrium of the reactions, which indicate the stepwise transformations with the reduction of higher oxide compounds to lower ones with subsequent reduction. It can also be seen that the sections of the diagram with a shift in the equilibrium towards carbide formation are at relatively low temperatures. To shift the balance of reactions towards the reduction to metals in the free state, it is necessary to ensure an increase in temperature and concentration of carbon monoxide. That is, obtaining recovery products without the content of carbides is unlikely. Taking into account the change in the heat capacity of reaction components and phase transitions with temperature changes made it possible to obtain more accurate results. A significant number of considered reactions and corresponding regions of equilibrium on the constructed diagram in a wide temperature range illuminate a more complete picture of possible transformations in the process of recovery of doped man-made waste. Together with the processing and return to production of metallurgical man-made waste containing refractory elements, a reduction in environmental stress and an improvement in the level of safety and occupational hygiene in industrial zones is ensured.

Keywords

Diagrams of thermodynamic equilibrium, oxide man-made waste, processing, environmental stress, safety.