

Термодинамический анализ металлотермического восстановления олова из оксидов

Магистрант Ковко О.Г., студенты гр.10405120 Форнель А.Д.,
гр.10405220 Меркуль И.Д., гр. 10405222 Кошелев Н.А.
Научные руководители – Слуцкий А.Г., Зык Н.В.
Белорусский национальный технический университет

Ранее выполненные экспериментальные исследования показали [1] перспективность металлургической переработки оловянной изгари, образующей на предприятии Белцветмета в результате плавки чушкового олова в процессе изготовления литых анодов для гальванического покрытия пищевой жести. Указанные отходы содержат в своем составе значительное количество олова как в чистом виде, так и в оксидной фазе. Известно, что соединения олова с кислородом могут быть в виде монооксида SnO (порошок темного цвета) и двуокиси SnO₂ (порошок белого цвета).

Одним из вариантов использования шлака от первичной переработки изгари является довосстановление олова, что обеспечит более полное извлечения данного металла из отходов. В практике металлургического производства, наряду с другими, широко используется металлотермическое восстановление металлов и сплавов

По правилу, сформулированному С.Ф.Жемчужным, для успешного течения алюмотермического процесса без внешнего подогрева необходимо, чтобы приход тепла составлял не менее 2300 Дж на 1 г смеси [2]. Допустив независимость тепловых эффектов от температуры, удельное количество тепла, приходящегося на 1 г смеси (термичность), можно найти из уравнения:

$$q = -\frac{\Delta H^{\circ}}{\sum M_{исх.в-в}}, \text{ Дж /г} \quad (1)$$

где $\sum M_{исх.в-в}$ – сумма молекулярных и атомных весов исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, г/моль;

ΔH° – тепловой эффект энтальпии реакции, Дж/моль.

Например, процесс восстановления олова из монооксида за счет алюминия, идет по следующей реакции:



Термодинамические расчеты проводили на 1 моль кислорода. Значения теплового эффекта (ΔH) и энтропии (ΔS) для элементов и их соединений брали из справочных таблиц и определяли энергию Гиббса (ΔG). Установлено, что по всем металлотермическим реакциям восстановления различных оксидов олова за счет алюминия, магния и кремния значения энергии Гиббса отрицательные, что свидетельствует о возможности протекания процессов в прямом направлении. Важным показателем металлотермического восстановления является термичность, которую необходимо учитывать при подборе состава смесей. Результаты расчетов приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 Результаты термодинамических расчетов для металлотермических восстановительных реакций.

№	Реакция	ΔH кДж/моль	Термичность кДж/г	Состав восстановительной смеси на 100 г
---	---------	------------------------	----------------------	---

1	$\text{SnO} + \frac{2}{3}\text{Al} = \text{Sn} + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	-273	1,78 (1780 Дж/г)	SnO – 113,4 г Al – 15,1 г
2	$\text{SnO}_2 + \frac{4}{3}\text{Al} = \text{Sn} + \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	-536	2,88 (2876 Дж/г)	SnO ₂ – 127 г Al – 30,3 г
3	$\text{SnO} + \text{Mg} = \text{Sn} + \text{MgO}$	-316	1,98 (1987 Дж/г)	SnO – 113,4 г Mg – 20,2 г
4	$\frac{1}{2}\text{SnO}_2 + \text{Mg} = \frac{1}{2}\text{Sn} + \text{MgO}$	-311	3,12 (3126 Дж/г)	SnO ₂ – 127 г Mg – 40,3 г
5	$\text{SnO} + \frac{1}{2}\text{Si} = \text{Sn} + \frac{1}{2}\text{SiO}_2$	-170	1,14 (1140 Дж/г)	SnO – 113,4 г Si – 11,76 г
6	$\text{SnO}_2 + \text{Si} = \text{Sn} + \text{SiO}_2$	-165	1,88 (1880 Дж/г)	SnO ₂ – 127 г Si – 23,53 г

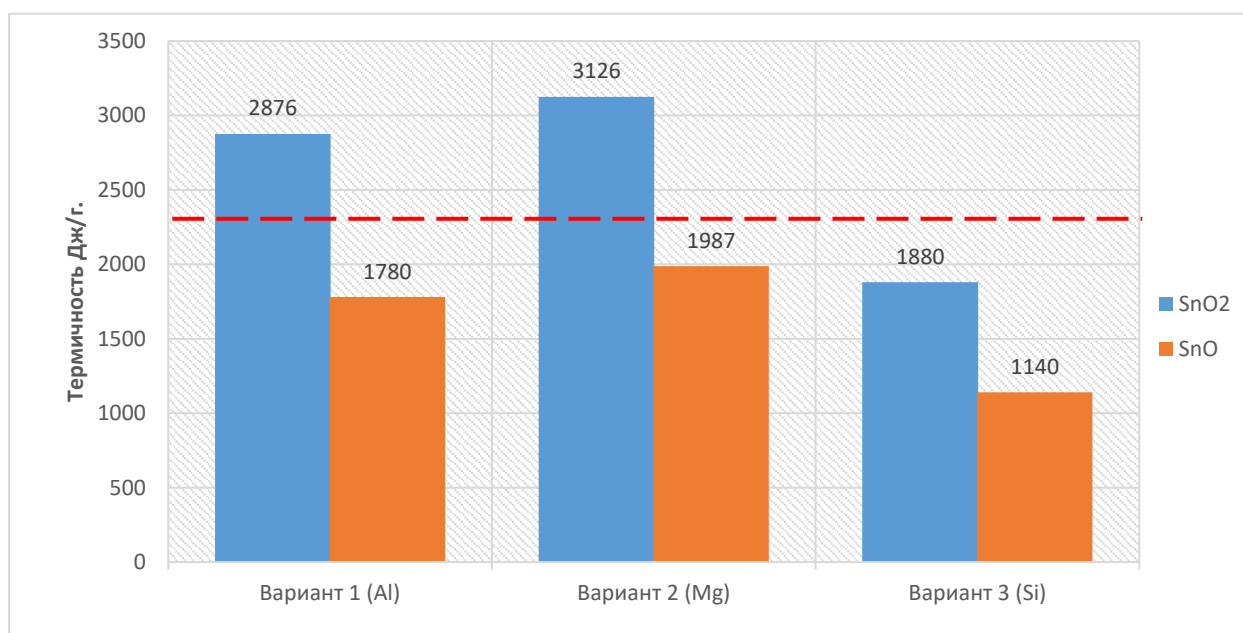


Рисунок 1 – Термичность восстановительных смесей на основе различных оксидов олова

Установлено, что термичность смесей на основе оксидов олова изменяется в широких пределах (от 3126 до 1140 Дж/моль) и зависит как от вида оксида олова, так и от типа восстановителя. Пунктирная линия на диаграмме (рисунок 1) соответствует значению термичности 2300 Дж/г. Ниже этой линии требуется, подогрев восстановительной смеси, а выше-процесс можно вести без внешнего подогрева. Видно, что по двуокиси олова с алюминием и магнием этот показатель составляет соответственно 2876 Дж/г и 3126 Дж/г, что дает возможность его восстановления. Для смеси на основе монооксида олова с алюминием, магнием и кремнием термичность существенно ниже, что требует предварительного ее подогрева для инициирования реакции. Следует также отметить, что из всех восстановителей кремний менее эффективный.

На следующем этапе провели экспериментальную восстановительную плавку с использованием дисперсной фракции шлака от переплава изгари и порошкового алюминия в качестве восстановителя. Смесь состояла из 120г. шлака, 25г алюминия (с избытком) 10г оксида кальция и 5гр селитры. (всего 160 г). Эксперименты по алюминотермическому восстановлению олова проводили в лабораторных условиях по методике, представленной на рисунке 2.



Рисунок 2 – Методика проведения и результаты восстановительной плавки олова.
 а – тигель с восстановительной смесью; б – начало плавки; в – окончание процесса; г – продукты плавки;

Навески дисперсного шлака изгари, восстановителя-алюминия, оксида кальция и селитры тщательно перемешивались и засыпались в специально изготовленный тигель (рисунок 2а), который затем устанавливался под зонт вытяжной вентиляции. Для начала процесса восстановления смесь поджигалась с использованием порошка магния и велось наблюдение (рисунок 2б). Восстановительный процесс протекал очень бурно, с выделением большого количества дыма. По завершению процесса (рисунок 2 в) на стенках тигля образовался налет из белого порошка характерного для двуоксида олова, что свидетельствует о вторичном его окислении. Образовалось 157 г продуктов восстановительной плавки, но при этом слиток олова не получен (рисунок 2г). После измельчения было обнаружено значительное количество восстановленного олова в виде мелких вкраплений. Последующий повторный переплав на инверторе позволил получить слиток олова, но с невысоким металлургическим выходом при этом в шлаковой части содержались вкрапления корольков чистого олова. (рисунок 3в).

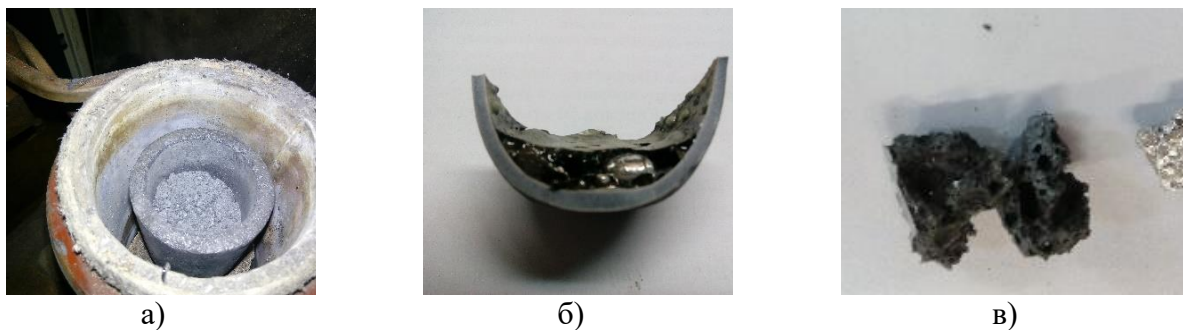


Рисунок 3 - Результаты повторного переплава продуктов СВС.
 а- начало плавки на инверторе; б-после завершения процесса; результаты плавки;

Таким образом в результате термодинамических расчетов и экспериментально подтверждена возможность алюминотермического восстановления олова из оксидной фазы. Это позволит при металлургической переработке изгари от плавки олова максимально извлекать данный металл и обеспечить его потребность при производстве качественных литейных сплавов.

Список использованных источников

1. Металлургическая переработка оловянной изгари / Магистрант Ковко О.Г. гр.10405120 Форнель, Гулецкий Н.А / Научные руководители – Слуцкий А.Г. Шейнерт В.А. / Белорусский национальный технический университет г. Минск / студ.Тезисы ноябрь 22г.
2. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.