

Термодинамический анализ процессов восстановления легирующих элементов из соединений

Студенты гр.104128 Шульга А.В., гр. 104110 Свиридов С.А., Дик А.Б.
Научный руководитель – Слуцкий А.Г.
Белорусский национальный технический университет
г. Минск

В промышленных условиях металлы и лигатуры получают с использованием восстановительных процессов. В качестве восстановителей используются газы и твёрдые вещества, такие как углерод либо металлы.

В общем виде процесс восстановления газами (косвенное восстановление) протекает по следующей реакции:



Для обеспечения полного восстановления металла необходимо определённое количество CO, но при этом состав газовой смеси должен быть восстановительным. Условием полного косвенного восстановления соответствует выражение для константы реакции (1):

$$K_1 = \frac{\%CO_2}{\%CO} = \frac{1}{n_{min}-1} \quad (2)$$

$$n_{min} = 1 + \frac{1}{K_1} \quad (3)$$

где n_{min} – минимальное количество молей восстановителя CO.

Анализ данного условия показывает, что методом косвенного восстановления можно получать металлы из оксидов первой и второй групп. Для третьей группы (трудновосстановимые) невозможно создать условия для получения равновесного состава газовой фазы, которая содержала бы 100% CO.

Произвели расчёты равновесного состава газовой фазы на примере косвенного восстановления никеля и молибдена при температуре 1873 К (таблица 1).

Таблица 1 – Расчёты равновесного состава газовой фазы на примере косвенного восстановления Ni и Mo

№, п/п	Восстановительная реакция	$lgK = \frac{A}{T} + B$	lgK1	K1	Количество восстановителя CO, %
1.	$NiO + CO = Ni + CO_2$	$lgK_1 = -\frac{2254}{T} + 0,42$	0,7	5,01	16
2.	$MoO_3 + 3CO = Mo + 3CO_2$	$lgK_2 = -\frac{5364}{T} + 0,01$	-2,87	$1,5 \cdot 10^{-3}$	99,8

Анализ полученных результатов свидетельствует, что никель относится к первой группе оксидов, а молибден третьей группе.

Полученная закономерность подтверждается результатами расчётов температуры начала восстановления этих элементов твёрдым углеродом графическим методом (рисунок 1).

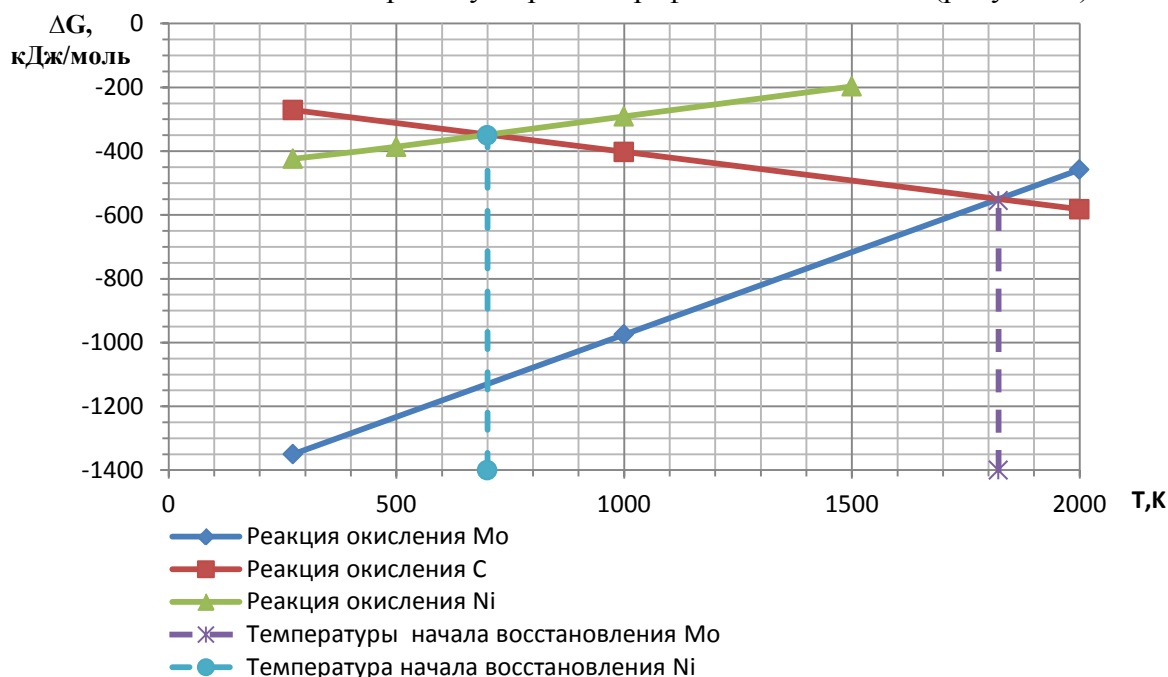


Рисунок 1 – График температуры начала восстановления молибдена и никеля твёрдым углеродом

В металлургии широко используется процесс восстановления металлов твёрдым углеродом, который протекает через газовую фазу по следующим реакциям:



Температура, при которой реакция (4) находится в равновесии имеет строго определенное значение. Она называется температурой начала восстановления ($T_{нв}$) металла из оксида твёрдым углеродом. Один из методов расчёта основан на том, что температура начала восстановления металла соответствует температуре, при которой химическое сродство восстанавливаемого металла углерода к кислороду одинаковы. На рисунке 1 представлены результаты термодинамических расчётов из которых следует, что температура начала восстановления никеля составляет 700 К, а молибдена в несколько раз выше – 1800 К. Полученные расчётные данные согласуются с результатами по косвенному восстановлению, например, молибдена.

Одним из методов извлечения легирующих элементов из соединения является металлотермическое восстановление. В качестве восстановителей используются элементы, имеющие более высокое сродство к кислороду (алюминий, магний, кальций и др.). Процесс сопровождается выделением значительного количества тепла, за счёт которого обеспечивается формирование слитка восстановленного металла либо сплава. Например, для успешного течения алюминотермического процесса без внешнего подогрева необходимо, чтобы приход тепла составлял не менее 2300 Дж на 1 г смеси. Расчёты показали, что термичность восстановительной смеси на основе оксида молибдена и алюминия высокая и составляет 4700 Дж на 1 г. Это означает, что данный процесс не требует внешнего подогрева компонентов смеси.

Проведённые термодинамические расчёты показали, что для таких металлов как молибден рациональной технологией его восстановления является выпечной способ металлотермии.