

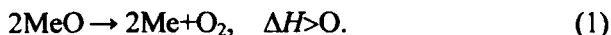
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
В.А. СМЕТКИН, канд. техн. наук,
А.С. ПАНАСЮГИН, канд. хим. наук,
Д.П. МИХАЛАП (БНТУ)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ

Железоуглеродистые сплавы (сталь и чугун) являются наиболее распространенными конструкционными материалами и составляют основу современных машин и механизмов. В связи с возрастающими требованиями к надежности, повышению удельной энергонасыщенности техники и одновременному снижению их материалоемкости ужесточаются требования к эксплуатационным характеристикам. Решение данной проблемы сдерживается экономическими и ресурсными факторами, роль которых особенно ощутима в настоящий момент. Несмотря на значительные запасы цветных металлов вследствие их низкого содержания в исходных рудных минералах, существенно возросли материальные и энергетические затраты на их извлечение и получение кондиционных легирующих материалов, что повышает соответственно их стоимость. В то же время в процессе производства образуется значительное количество шлаков, отработанных катализаторов и гальваношламов, в которых содержание соединений цветных металлов гораздо выше, чем в исходных рудах, используемых для их получения. Данное обстоятельство обуславливает интерес к процессам переработки и повторного использования вышеуказанных материалов в качестве основы для получения легирующих материалов.

Целью работы является проведение термодинамической оценки эффективности легирования через шлаковую фазу и расчет степени восстановления соединений таких металлов как Cu, Ni, Cr, Zn и Sn.

Большинство металлов в природе существуют в виде оксидов. Наиболее простым способом удаления кислорода является термическая диссоциация по реакции



Константа реакции (1) через активности компонентов равна

$$K_1 = \frac{\alpha_{\text{Me}} \cdot P_{\text{O}_2}}{\alpha_{\text{MeO}}^2}. \quad (2)$$

При условии, что MeO и Me – чистые конденсированные фазы с активностью, равной единице, формула (2) упрощается:

$$K_1 = P_{\text{O}_2}, \quad (3)$$

где P_{O_2} – равновесное парциальное давление O_2 или упругость диссоциации.

Упругость диссоциации является критерием оценки прочности оксида, и с ростом температуры P_{O_2} возрастает. В реальных условиях процессы термической диссоциации протекают в атмосфере воздуха при $P_{\text{O}_2} > P'_{\text{O}_2}$, где P'_{O_2} – парциальное давление O_2 .

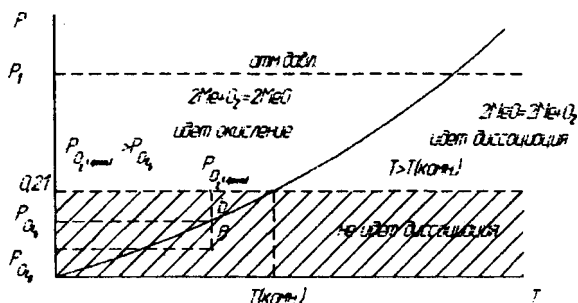


Рисунок 1 – Температурная зависимость упругости диссоциации

Из рисунка 1 видно, что фактическое давление в точке B ($P_{\text{O}_2_b} = 0,21$), а равновесное ($P_{\text{O}_2_b}$) меньше во всей заштрихованной области, и процесс диссоциации оксида не идет. Он возможен при температуре системы выше $T_{\text{комн}}$ [1].

Одной из характеристик прочности оксидов является стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG°). На рисунке 2 представлена зависимость энергии Гиббса образования оксидов от температуры. Видно, что положительное значение ΔG имеет при очень высоких температурах ($> 2000\text{K}$), а это означает, что получение в промышленных условиях металлов путем термической диссоциации затруднительно.

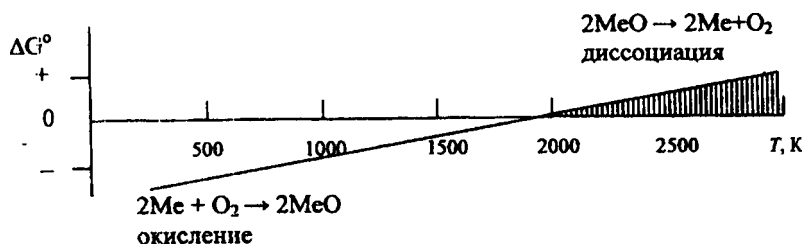
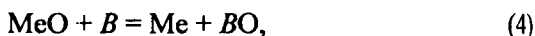


Рисунок 2 – Зависимость ΔG° от T для реакции образования оксидов металлов

В связи с этим в промышленных условиях металлы и лигатуры получают с использованием восстановительных процессов. Одним из методов извлечения легирующих элементов из соединения является металлотермическое восстановление. Данный процесс широко используется в металлургии для получения ферросплавов на основе трудновосстановимых оксидов титана, вольфрама, ниобия, хрома и др. В качестве восстановителей используются элементы, имеющие более высокое сродство к кислороду (алюминий, магний, кальций и др.). Реакция металлотермического восстановления имеет вид:



где MeO – исходный оксид; B – восстановитель.

Процесс сопровождается выделением значительного количества теплоты, за счет которого обеспечивается формирование слитка восстановленного металла либо сплава. Важным показателем процесса является термичность смеси, которая определяется по формуле

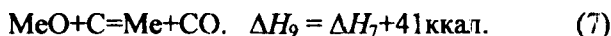
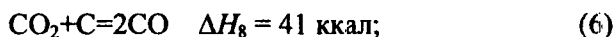
$$g = -\frac{\Delta H}{\sum M_{\text{исх.вещ.}}},$$

где g – термичность, кал/г; ΔH – тепловой эффект реакции (4) кал/моль; $\sum M_{\text{исх.вещ.}}$ – сумма атомных и молекулярных весов исходных веществ, г/моль.

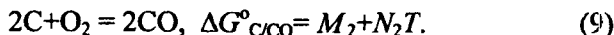
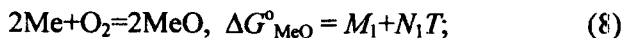
Для успешного протекания металлотермического восстановления без внешнего подогрева термичность смеси должна быть не ниже 550 кал/г [2].

Ранее проведенные термодинамические расчеты и экспериментальные исследования показали реальную возможность получения алюмотермическим способом ряда лигатур, содержащих в своем составе хром, медь, никель и другие элементы.

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



Условием уравнения реакции (6) является одинаковый состав газовой смеси $\text{CO}_2 - \text{CO}$ в данной системе. Температура, при которой реакция (6) находится в равновесии и имеет строго определенное значение, называется температурой начала восстановления ($T_{\text{нв}}$) металла из оксида твердым углеродом [2]. Используют несколько методов расчета $T_{\text{нв}}$, одним из которых является аналитический. Он основан на том, что температура начала восстановления металла соответствует температуре, при которой химическое сродство восстанавливаемого металла углерода к кислороду одинаково:



При условии, когда $\Delta G_{\text{MeO}}^{\circ} = \Delta G_{\text{C/CO}}^{\circ}$, температура начала восстановления металла ($T_{\text{нв}}$) определяется по формуле

$$T_{\text{н.в.}} = (M_2 - M_1) / (N_1 - N_2). \quad (10)$$

Значения коэффициентов M_1 , M_2 , N_1 и N_2 берутся из таблиц температурной зависимости ΔG_0 для соответствующих реакций.

В таблице 1 представлены результаты расчета температуры начала восстановления ряда легирующих элементов твердым углеродом.

Таблица 1 – Расчетные значения $T_{\text{нв}}$

Легирующий элемент	Медь	Никель	Цинк	Олово	Хром
$T_{\text{нв}}$, К	363	748	1210	945	1505

Полученные результаты свидетельствуют о возможности эффективного восстановления меди и никеля твердым углеродом, что позволит использовать легирующие смеси на основе медьсодержащих шлаков отработанных катализаторов и обогащенных гальваношламов.

Для отходов, содержащих трудновосстановимые элементы (хром, ванадий, титан и др.), одним из вариантов их применения является легирование через шлаковую фазу по схеме, представленной на рисунке 3.

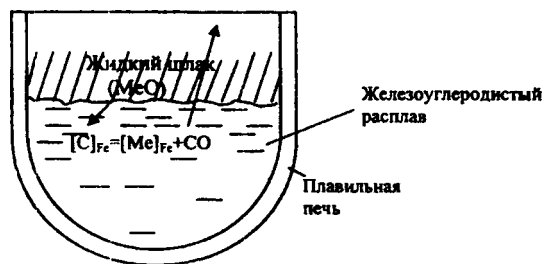
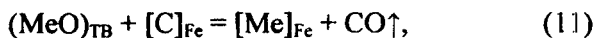


Рисунок 3 – Схема процесса легирования через шлаковую фазу

Жидкие стали и чугуны ввиду высоких температур и наличия активных к кислороду элементов (C, Si, Mn) могут эффективно восстанавливать в ходе плавки элементы шлаковой фазы. В общем виде процесс протекает по реакции:



где (MeO) – оксид легирующего элемента; $[\text{C}]_{\text{Fe}}$ – углерод, растворенный в железе; $[\text{Me}]_{\text{Fe}}$ – восстановленный элемент, растворенный в железе.

Константа реакции 11 связана с ΔG^0 следующим образом:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{19,2T}. \quad (12)$$

Если выразить K через активности согласно формуле:

$$K = \frac{\alpha_{[\text{Me}]_{\text{Fe}}} \cdot P_{\text{CO}}}{\alpha_{(\text{MeO})} \cdot \alpha_{[\text{C}]_{\text{Fe}}}}, \quad (13)$$

где $\alpha_{[\text{Me}]_{\text{Fe}}}$ и $\alpha_{(\text{MeO})}$ – активности легирующего элемента соответственно в металле и шлаке, запишем

$$K = \frac{f_{[\text{Me}]_{\text{Fe}}} \cdot [\% \text{Me}]}{\gamma_{\text{MeO}} \cdot X_{\text{MeO}}}. \quad (14)$$

При условии $P_{\text{CO}} = 1$ и $\alpha_{[\text{C}]_{\text{Fe}}} = 1$ константа определяется уравнением (14), где $f_{[\text{Me}]}$ – коэффициент активности элемента в расплаве; $\gamma_{(\text{MeO})}$ – коэффициент активности оксида в шлаке; $[\% \text{Me}]$ – концентрация восстановленного элемента; X_{MeO} – мольная доля оксида в шлаке. Отношение $\frac{X_{\text{MeO}}}{[\% \text{Me}]}$ является коэффициентом распределения $L_{[\text{Me}]}$. Тогда из (14) имеем

$$L_{\text{Me}} = \frac{X_{\text{MeO}}}{[\% \text{Me}]} = \frac{f_{[\text{Me}]_{\text{Fe}}}}{K \cdot \gamma_{\text{MeO}}}. \quad (15)$$

Значения $\gamma_{(\text{MeO})}$ берутся из таблиц, а $f_{[\text{Me}]_{\text{Fe}}}$ рассчитываются по формуле:

$$\lg f_{[\text{Me}]} = e_{\text{Me}}^{\text{Me}} [\% \text{Me}] + e_{\text{Me}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{Me}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Me}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}], \quad (16)$$

где $e_{\text{Me}}^{\text{Me}}$; e_{Me}^{C} ; $e_{\text{Me}}^{\text{Si}}$; $e_{\text{Me}}^{\text{Mn}}$ – табличные значения параметров взаимодействия примесей расплава с легирующими элементами.

Важным показателем процесса легирования через шлаковую фазу является степень восстановления элемента Φ , которая определяется по формуле:

$$\Phi = \frac{1}{1 + kL_{\text{Me}}} \cdot 100\%, \quad (17)$$

где L_{Me} – коэффициент распределения, а k – кратность шлака, которая определяется из выражения:

$$k = \frac{Q_{\text{шл}}}{Q_{\text{Me}}}. \quad (18)$$

Здесь $Q_{\text{шл}}$ – количество шлака; Q_{Me} – количество металла.

По данной методике были проведены термодинамические расчеты процесса восстановления через шлаковую фазу оксидов хрома, никеля, меди, титана и ванадия при получении легированных чугунов для температур до 1673 К (табл. 2).

Анализ полученных результатов свидетельствует, что в процессе плавки чугунов можно осуществлять эффективное легирование через шлаковую фазу такими элементами, как никель, медь, ванадий, хром. Расчетная степень восстановления исследуемых элементов составляет от 30 до 100%.

Таблица 2 – Результаты термодинамических расчетов для T= 1673 К

Реакция Восстановления элемента через шлаковую фазу	ΔG , Дж/моль	Кон- станта реак- ции, К	Кoeffи- циент рас- преде- ления, L	Степень восстанов- ления Ф, %
$\text{Cr}_2\text{O}_{3\text{тн}} + 3[\text{C}]^{\text{Fe}} = 2[\text{Cr}]^{\text{Fe}} + 3\text{CO}_{\text{г}}$	753783– 4487	0,041	25	37,0
$\text{NiO}_{\text{тн}} + [\text{C}]^{\text{Fe}} = [\text{Ni}]^{\text{Fe}} + \text{CO}_{\text{г}}$	98186– 1737	$8,9 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	99,9
$\text{CuO}_{\text{тн}} + [\text{C}]^{\text{Fe}} = [\text{Cu}]^{\text{Fe}} + \text{CO}_{\text{г}}$	8197– 1797	$5,7 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	99,9
$\text{TiO}_{2\text{тн}} + 2[\text{C}]^{\text{Fe}} = [\text{Ti}]^{\text{Fe}} + 2\text{CO}_{\text{г}}$	608038– 3017	0,005	568	2,5
$\text{V}_2\text{O}_{5\text{тн}} + 3[\text{C}]^{\text{Fe}} = 2[\text{V}]^{\text{Fe}} + 3\text{CO}_{\text{г}}$	753783– 4487	0,69	3,6	73,5

Таким образом, проведенные термодинамические исследования позволяют разработать способы использования отходов для получения металлов лигатур и экономнолегированных сплавов.

Литература

1. Попель, С. И. Теория металлургических процессов / С. И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Вороненков. – М.: Металлургия, 1986 – 463 с.
2. Казачков, Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е. А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
3. Слуцкий, А. Г. Теория металлургических процессов: метод. указания к лаб. работам / А. Г. Слуцкий. – Минск: БНТУ, 2007.