

А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,  
А.С. КАЛИНИЧЕНКО, д-р техн. наук,  
А.А. АНДРИЦ, канд. техн. наук,  
А.Б. ЧАНОВ (БНТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛИГАТУР МЕТОДОМ ВНЕПЕЧНОЙ МЕТАЛЛОТЕРМИИ

Металлотермическим восстановлением называют процесс восстановления металлов из оксидов с помощью других металлов. Принципиально восстановителем может быть любой металл, обладающий более высоким химическим средством к кислороду, чем восстанавливаемый металл. Однако для практической реализации этого процесса необходимо, чтобы выбранные металлы имели достаточно большое различие в средстве к кислороду.

В металлотермии в качестве восстановителей обычно используют два элемента: алюминий и кремний. В соответствии с этим различают алюминотермические и силикотермические процессы.

Основное значение металлотермии состоит в получении безуглеродистых металлов и сплавов, необходимых в ряде производств. Реакции восстановления кремнием (особенно алюминием) сопровождаются выделением значительного количества теплоты. Однако при использовании кремния этой теплоты обычно недостаточно для внепечного осуществления процесса, и плавку ведут в электрической печи. Применение алюминия в качестве восстановителя позволяет осуществлять процесс в большинстве случаев без внешнего подогрева.

Термодинамическая возможность осуществления реакции может характеризоваться стандартным изменением изобарного термодинамического потенциала.

В первом приближении величину энергии Гиббса при различных температурах можно определить из уравнения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (1)$$

где  $\Delta G^0$  – энергия Гиббса, Дж/моль;  $\Delta H^0$  – энтальпия, Дж/моль;  $\Delta S^0$  – энтропия, Дж/(моль·град).

Это уравнение является одним из основных уравнений химической термодинамики. Знак «минус» в нем отражает противоположное влияние энтальпийного и энтропийного факторов, равнодействующей для которых является величина  $\Delta G$  (максимальная полезная работа).

Процессы металлотермического восстановления осуществляются в области весьма высоких температур, поэтому при ориентировочном расчете величины  $\Delta G$  по уравнению (1) следует принять  $T = 2000$  К.

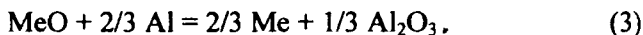
По правилу, сформулированному С. Ф. Жемчужным, для успешного течения алюминотермического процесса без внешнего подогрева необходимо, чтобы приход теплоты составлял не менее 2300 Дж на 1 г шихты. Допустив независимость тепловых эффектов от температуры, удельное количество теплоты, приходящегося на 1 г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

$$q = -\frac{\Delta H^0}{\sum M_{\text{исх}}}, \quad (2)$$

где  $q$  – термичность смеси, Дж/г,  $\sum M_{\text{исх}}$  – сумма молекулярных (атомных) весов реагирующих веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, г/моль;  $\Delta H^0$  – тепловой эффект реакции, Дж/моль.

В случае присутствия в шихте двух или нескольких оксидов удельное количество теплоты для смеси находится на основании величин для отдельных оксидов. При этом соответственно должны быть учтены массовые соотношения оксидов.

Процесс алюминотермического восстановления протекает по следующей реакции:



Для расчета энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) вначале определяли тепловой эффект  $\Delta H^0$  реакции (3) и энтропию  $\Delta S^0$ . Для этого использо-

вали следствие из закона Гесса [1], согласно которому тепловой эффект реакции (3) равен:

$$\Delta H_3^0 = 1/3\Delta H_{Al_2O_3}^0 - 3/4\Delta H_{MeO}^0. \quad (4)$$

Аналогично для энтропии запишем: –

$$\Delta S_3^0 = 2/3\Delta S_{MeO}^0 + 1/3\Delta S_{Al_2O_3}^0 - (\Delta S_{MeO} + 2/3\Delta S_{Al}). \quad (5)$$

Значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  для элементов и их соединений взяты из работы [1].

Была разработана система расчета энергии Гиббса и термичности смесей по вводимым значениям энтальпии, энтропии, молекулярной массы и температуры.

В таблице 1 представлены результаты расчета энергии Гиббса и термичности для алюминотермического восстановления ряда металлов, используемых в литейном производстве и металлургии.

Таблица 1 – Результаты расчетов реакций алюминотермического восстановления

Реакция восстановления	$\Delta G$ , Дж/моль	$q$ , Дж/г
$2/3Fe_2O_3 + 4/3Al = 2/3 Al_2O_3 + 4/3Fe$	-517600	4029
$2/3Cr_2O_3 + 4/3Al = 2/3 Al_2O_3 + 4/3Cr$	-304200	1730
$TiO_2 + 4/3Al = 2/3 Al_2O_3 + Ti$	-126167	1492
$2NiO + 4/3Al = 2/3 Al_2O_3 + 2Ni$	-597867	3442
$2ZnO + 4/3Al = 2/3 Al_2O_3 + 2Zn$	-221000	2093
$SiO_2 + 4/3Al = 2/3 Al_2O_3 + Si$	-142267	2148
$3/5V_2O_5 + 2Al = Al_2O_3 + 6/5V$	-645420	4564
$CuO + 2/3Al = 1/3 Al_2O_3 + Cu$	-374023	4069
$1/3MoO_3 + 2/3Al = 1/3 Al_2O_3 + 1/3Mo$	-273467	4701
$1/3WO_3 + 2/3Al = 1/3 Al_2O_3 + 1/3W$	-245133	2916
$1/3B_2O_3 + 2/3Al = 1/3 Al_2O_3 + 2/3B$	-90857	3414
$MnO + 2/3Al = 1/3 Al_2O_3 + Mn$	-110583	1950
$PbO + 2/3Al = 1/3 Al_2O_3 + PbO$	-33309	1408

Анализ полученных результатов показал, что энергия Гиббса для всех реакций имеет отрицательные значения. Это свидетельствует о возможности восстановления этих металлов за счет алюминия. В отношении термичности установлено, что ее значения колеблются от 1408 Дж/г для реакций восстановления свинца до 4700 Дж/г для молибдена.

Сопоставляя расчетные значения этого показателя с рекомендациями Жемчужного (2300 Дж/г) можно сделать вывод о том, что без внешнего подогрева можно восстановить из оксидной фазы за счет алюминия такие металлы как Fe, Ni, V, Cu, Mo, W, B. Что касается Cr, Ti, Zn, Si, Mn, Pb, то для их эффективного алюминотермического восстановления требуется предварительный подогрев смеси.

С целью проверки полученных расчетных данных были проведены эксперименты по восстановлению Fe, Ni, Cu, Cr, Si из оксидов. В качестве восстановителя использовали порошок алюминия. Исходные компоненты в соответствии с расчетом тщательно перемешивались и засыпались в графито-шамотный тигель. Для начала процесса восстановления смесь поджигали запалом и вели наблюдение за ходом реакции. Затем полученный металл взвешивался на аналитических весах и производился расчет металлургического выхода. Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

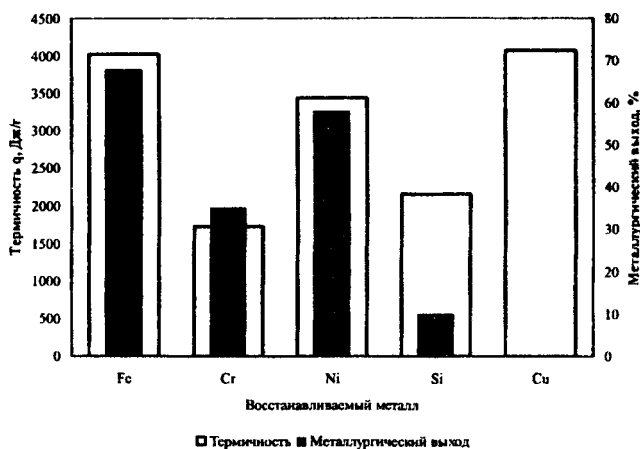


Рисунок 1 – Результаты экспериментов алюминотермического восстановления металлов

Таблица 2 – Зависимость металлургического выхода от состава смеси

Содержание в смеси, %		Термичность, Дж/г	Характер протекания реакции	Количество металла, г		Металлур- гический выход, %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al	CuO+Al			расч.	факт.	
100	0	1730	Неактивно	20	–	–
90	10	1964	Неактивно	20	33,6*	–
80	20	2198	Активно	20	32,7*	–
70	30	2432	Активно	20	34*	–
60	40	2666	Очень активно	20	16	80
50	50	2900	Бурно	20	16,4	82
40	60	3134	Очень бурно	20	3**	–

Примечание. \* - металл вместе со шлаковой фазой;

\*\* - металл, оставшийся в тигле.

Анализ полученных данных показал, что процесс восстановления железа, никеля, и особенно меди протекал очень бурно, при этом наблюдался выброс продуктов реакции за пределы тигля, что, в свою очередь, отразилось на металлургическом выходе.

Ввиду невысокой термичности смеси процесс восстановления титана и кремния не был осуществлен, а по хрому реакция протекала не очень активно, что не позволило получить слиток металла.

На следующем этапе исследований были рассчитаны термичности смесей различных комбинаций трудно- и легковосстанавливаемых оксидов и проведены эксперименты по алюминотермическому получению безжелезистых лигатур системы хром-медь (табл. 2).

Анализ полученных результатов показал, что при содержании в смеси до 30% оксида меди выделить металлическую фазу из продуктов металлотермической реакции не представилось возможным, из-за недостаточно высокой термичности. На рисунке 2, *а* представлены продукты реакции восстановления при содержании в смеси 90% оксида хрома и 10% оксида меди. Видно, что наряду с продуктами реакции часть смеси даже не вступила в реакцию. Несколько лучшая картина имела место при содержании в смеси 80% оксида хрома и 20 % оксида меди (рис. 2, *б*). При наличии в составе смеси 40 – 50 % оксида меди удалось получить в тигле металлическую лигатуру хром-медь (рис.2, *в*), при этом процесс восстановления протекал очень активно, что позволило обеспечить достаточно высокий металлургический выход (80-82 %). Дальнейшее увеличение в составе смеси оксида меди не позволило получить лигатуру из-за взрывоопасного характера восстановительного процесса, при котором имел место практически 100% выброс продуктов реакции за пределы тигля.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов и анализа характера протекания восстановительных процессов установлено, что оптимальное процентное соотношение оксида хрома и оксида меди в алюминотермической смеси, обеспечивающее максимальный металлургический выход, должно составлять соответственно 60:40.

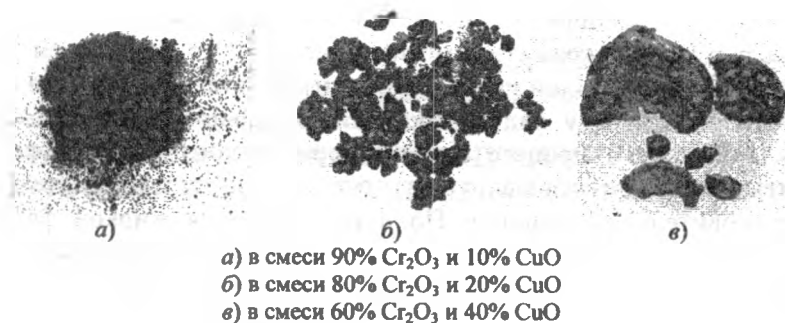
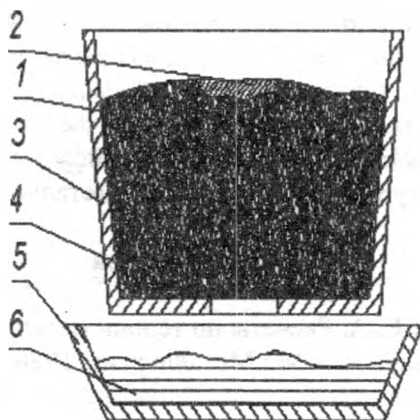


Рисунок 2 – Продукты алюминотермического процесса получения лигатуры хром-медь при различном соотношении оксидов

Безжелезистые лигатуры являются перспективным материалом для получения различных сплавов. С этой целью в лабораторных условиях был изготовлен опытный образец лигатуры системы хром-медь.

На рисунке 3 представлена схема получения опытной партии лигатуры хром-медь в лабораторных условиях.



1 – исходная смесь; 2 – запальная смесь; 3 – графитошамотный тигель с отверстием в донной части; 4 – алюминиевая пластина; 5 – изложница; 6 – полученная лигатура

Рисунок 3 – Схема получения безжелезистой лигатуры

Расчетное количество смеси оксидов хрома и меди с алюминием загружалось в графитошамотный тигель (1) с отверстием диаметром 14 мм в донной части. Затем тигель устанавливался на специальную подставку над изложницей. Запальная смесь поджигалась, после чего процесс алюминотермического восстановления протекал самопроизвольно за счет теплоты окислительно-восстановительной реакции. По мере появления жидкой фазы в донной части тигля происходило проплавление алюминиевой пластины, и полученная лигатура через отверстие вытекала в изложницу. Результаты опытной плавки лигатуры представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты опытной выплавки лигатуры

Лигатура	Состав шихты, г			Масса, г		Металлургический выход, %	Ход процесса
	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	расч.	факт.		
Cr-Cu 60:40	200	350	170	400	318	80	Активно без выбросов

В результате наблюдения установлено, что процесс алюминотермического восстановления протекал активно и практически без выбросов продуктов реакции за пределы тигля при этом металлургический выход по лигатуре составил 80 %.

Таким образом, проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали реальную возможность получения безжелезистых лигатур методом внепечной металлотермии.

## Литература

1. Казачков, Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е. А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.