

Рецензенты: кафедра технологии редких и рассеянных элементов
Ленинградского технологического института им. Ленсовета;
заслуженный деятель науки и техники, проф., докт. хим. наук С.С. Коровин.

УДК 536.74 : 669.018

Введение в металлотермию. Соколов И.П., Пономарев Н.Л.: Учеб. пособие для вузов/Под ред. Чекмарева А.М. М.: Металлургия, 1990. 135 с.

Рассмотрены основные типы металлотермических процессов, области их применения и аппараты для их осуществления, а также физико-химические свойства металлов-восстановителей, способы их получения, рафинирования, измельчения. Описаны методики проведения термодинамического анализа металлотермических реакций, дано математическое описание основных стадий процессов. Приведены обобщенные технологические схемы, применяемые в металлотермии, рассмотрено влияние технологических параметров на показатели металлотермических процессов.

Предназначена в качестве учебного пособия для студентов металлургических и химико-технологических специальностей вузов. Ил. 51. Табл. 4. Библиогр. список: 15 назв.

С 2608000000 - 183
040 (01) - 90 58-90

ISBN 5-229-00520-3

© Соколов И.П., Пономарев Н.Л.,
издательство "Металлургия", 1990

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава первая. Области применения металлотермических процессов ..	6
I. Общие сведения	6
II. Металлотермические способы получения редких металлов	7
1. Уран, плутоний, торий	7
2. Титан, цирконий, гафний	9
3. Ванадий, ниобий, тантал	12
4. Скандий и редкоземельные металлы	13
5. Бериллий	15
III. Аллюминотермическое получение цветных металлов и ферросплавов ..	15
1. Цветные металлы	16
2. Легирующие сплавы с редкими металлами	17
IV. Термитная сварка	22
V. Получение огнеупорных материалов	22
VI. Высокотемпературные процессы	23
Глава вторая. Металлы-восстановители	24
I. Способы получения	24
1. Алюминий	24
2. Магний	24
3. Кальций	25
4. Натрий	26
II. Рафинирование	27
III. Измельчение	28
IV. Физические свойства	31
V. Химические свойства	33
Глава третья. Получение слитков металлов в результате металлотермической реакции	34
I. Термодинамический анализ условий получения металла в виде слитка ..	35
II. Технологические аспекты проведения восстановительной плавки ..	47
III. Аппаратурное оформление металлотермических процессов	53
IV. Основные стадии металлотермического процесса	57
1. Предварительный нагрев шихты	57
2. Иницирование металлотермической реакции и горение шихты ..	61
3. Расплавление металлической и шлаковой фаз	66
4. Охлаждение и кристаллизация продуктов восстановительной плавки ..	68
V. Влияние технологических параметров на выход металла в слиток ..	71
Глава четвертая. Получение сплавов в компактном виде	74
I. Термодинамический анализ условий получения сплавов в виде слитка ..	74
II. Технологические приемы получения компактных сплавов	79
III. Характерные особенности стадий металлотермического процесса ..	83
IV. Влияние технологических параметров на извлечение компонентов сплава в слиток	84
1. Содержание восстановителя в металлотермической шихте	84
2. Соотношение компонентов металлотермической шихты	86
3. Температура нагрева металлотермической шихты	87
4. Способ иницирования металлотермической реакции	88
Глава пятая. Получение металлов в виде губки	89
I. Термодинамический анализ многостадийной металлотермической реакции	89

II. Технологические схемы получения губчатых металлов	93
III. Аппараты для получения металлотермической губки	99
IV. Стадии металлотермического процесса	102
1. Плавление и сублимация исходных реагентов	102
2. Механизм формирования губки металла	104
3. Спекание частиц губки	105
4. Слив шлака из реактора	106
V. Влияние технологических параметров на показатели металлотермического процесса	107
VI. Источники загрязнения металлотермической губки	109
Глава шестая. Получение металлов в дисперсном виде	111
I. Термодинамические условия получения металлов	112
II. Особенности аппаратурно-технологических схем получения дисперсных металлов металлотермическим способом	114
III. Физико-химические аспекты протекания металлотермических реакций в конденсированных системах	118
Глава седьмая. Получение слитков металлов и сплавов при использовании внешнего нагрева продуктов металлотермических реакций	121
I. Термодинамические ограничения при получении металлов в компактном виде	121
II. Особенности проведения металлотермических процессов с перегревом жидких продуктов	123
III. Особенности затвердевания металлов и сплавов	126
Глава восьмая. Вакуумная металлотермия	127
I. Термодинамический анализ реакций, протекающих в вакууме	128
II. Технологические особенности проведения процессов	129
III. Стадии протекания процесса	130
IV. Влияние технологических параметров на показатели процесса	132
Рекомендуемый библиографический список	134

ПРЕДИСЛОВИЕ

Металлотермические процессы широко используются в промышленности для получения цветных металлов из их соединений. Особенности, присущие металлотермическим реакциям, обуславливают их применение не только в металлургии, но и в других областях техники.

Достижение высоких технико-экономических показателей существующих и создаваемых металлотермических производств невозможно без подготовки высококвалифицированных специалистов.

Для повышения эффективности подготовки специалистов в области металлотермии в учебном пособии авторы в сжатой форме изложили основные закономерности металлотермических процессов, позволяющие в короткий срок освоить современный уровень металлотермических производств, а также творчески использовать приемы металлотермии для усовершенствования близких по физико-химической сущности химических и металлургических процессов.

При написании пособия авторы брали за основу классификацию металлотермических процессов по типу получаемого продукта (компактный металл, губка, порошок), определяющему выбор последующей переработки металла методами литья или порошковой металлургии.

Для раскрытия физико-химической сущности каждого типа металлотермических процессов в предлагаемом пособии придерживались следующей последовательности изложения материала: от термодинамической возможности протекания реакции к анализу математического описания стадий процесса и на основе этого — к выявлению характера влияния технологических параметров на выход продукта.

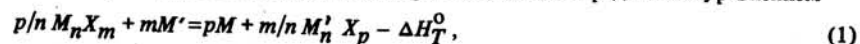
Авторы выражают искреннюю благодарность заслуженному деятелю науки и техники, проф., докт. хим. наук С.С. Коровину и заведующему кафедрой технологии редких элементов ЛТИ им. Ленсовета докт. хим. наук А.А. Копырину, канд. хим. наук Г.Н. Седовой, а также всему коллективу кафедры за ценные замечания, сделанные при рецензировании рукописи. Авторы будут признательны читателям за замечания и предложения по усовершенствованию предлагаемого учебного пособия.

Глава первая. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Возникновение и развитие металлотермии произошло на стыке химии и металлургии. Металлотермические процессы — это процессы восстановления металлов из их соединений более активными металлами, протекающие с выделением тепла. Основа металлотермического процесса — окислительно-восстановительные реакции. Однако для его проведения применяются металлургические приемы, что нашло отражение и в терминологии. Так, металлотермический процесс, в результате проведения которого образуются жидкие продукты, в металлургии принято называть восстановительной плавкой.

В общем виде металлотермическую реакцию можно представить уравнением



где $M_n X_m$ — восстанавливаемое соединение; M' — металл-восстановитель; $M_n' X_p$ — образующееся по реакции соединение, которое в практике металлотермических процессов называется шлаком; m, n, p — стехиометрические коэффициенты; $-\Delta H_T^0$ — экзотермический эффект реакции при температуре T .

Смесь $M_n X_m$ и M' , загружаемая в аппарат для проведения процесса, называется металлотермической шихтой. В состав шихты могут входить флюсы, тепло выделяющие и сплавобразующие добавки. Флюсы — это соединения, предназначенные для изменения температуры плавления, вязкости и других свойств шлака. В качестве тепло выделяющих добавок используют соединения или вещества в элементарном состоянии, способные взаимодействовать с большим экзотермическим эффектом, чем при протекании основной реакции. Сплавобразующими добавками являются металлические частицы или соединения металлов, восстанавливаемые до металлов в металлотермическом процессе. Они служат для образования сплава с основным продуктом металлотермической реакции.

Процесс восстановления железа углеродом освоен человечеством примерно с середины 2-го тысячелетия до н.э. Использование же в качестве восстановителей активных металлов началось лишь со второй половины прошлого столетия. К этому времени английским ученым Г. Дэви были получены металлические натрий (1807 г.), калий (1807 г.), магний (1808 г.), кальций (1808 г.), стронций (1808 г.), барий (1808 г.). В 1825 г. датский ученый Х.К. Эрстед выделил металлический алюминий. Вследствие высокой химической активности этих металлов все они были впервые получены методом электролиза.

По мере изучения физико-химических свойств указанные металлы стали использоваться при проведении химических исследований, в том числе для выделения открываемых элементов из их соединений. Первое систематическое исследование металлотермических реакций было проведено в 60-х годах прошлого века русским физико-химиком Н.Н. Бекетовым, который изучал закономерности вытеснения одних металлов другими из солей и оксидов. Промышленное освоение металлотермических процессов началось в конце XIX века. В этот период исследовали возможности применения различных металлов-восстановителей, разрабатывали способы получения индивидуальных металлов и сплавов, изучали металлургические особенности проведения восстановительных плавов.

Новый импульс в развитии металлотермии был обусловлен необходимостью производства сталей с повышенными прочностными характеристиками. Ранее в состав сталей вводили ферросплавы, получаемые в процессах с использованием угля в качестве восстановителя. Для достижения поставленных целей требовались сплавы с пониженным содержанием углерода. Создание в 40-х годах текущего

столетия атомной промышленности стимулировало производство редких (в том числе и радиоактивных) металлов ядерной степени чистоты, используемых в качестве ядерного топлива, отражателей нейтронов, конструкционных материалов ядерных реакторов. Уникальные свойства чистых редких металлов способствовали их широкому применению в ряде отраслей народного хозяйства: в производстве специальных сталей, жаропрочных и антикоррозионных сплавов, в радиоэлектронике и квантовой электронике, авиа- и ракетостроении и др. Многие редкие металлы были впервые получены методом металлотермии. Металлотермические способы нашли промышленное применение в производстве урана, титана, циркония, бериллия, редкоземельных и других редких металлов.

В настоящее время металлотермические реакции применяются не только при получении металлов и сплавов, но и в производстве огнеупорных материалов, сварке и пайке металлических изделий, в пиро- и электротехнике. Промышленностью освоены экологически чистые, малоотходные металлотермические процессы с комплексной переработкой используемых веществ.

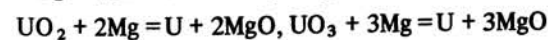
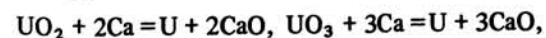
II. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. Уран, плутоний, торий

Наиболее распространенными способами получения металлического урана являются металлотермическое восстановление оксидов и тетрафторида урана. Для восстановления урана из его оксидов возможно использование кальция или магния, при использовании же в качестве восстановителя алюминия образуется сплав, а не чистый металл. Восстанавливать уран из его тетрафторида, помимо кальция и магния, можно также и натрием, однако натрий значительно более опасен в обращении, чем магний или кальций. Кроме того, температура кипения натрия значительно ниже температуры плавления урана, что создает дополнительные трудности при практическом осуществлении металлотермического процесса. Менее удобен для практических целей по сравнению с оксидами и тетрафторидом — тетрахлорид урана. Он менее устойчив, легче окисляется, гидролизует, поглощает влагу из воздуха, более летуч, чем тетрафторид урана.

Таким образом, оптимальными исходными веществами для получения металлического урана можно считать: в качестве восстанавливаемых соединений — оксиды или тетрафторид урана, а в качестве восстановителей — кальций или магний.

Кальций и магний практически нерастворимы в уране, его оксиды и фториды — термически устойчивые вещества. При восстановлении оксидов урана кальцием или магнием тепловые эффекты реакций:



достаточны только для расплавления урана. Образующийся по реакциям шлак находится в твердом состоянии. В этих условиях уран получается в виде мелких гранул. Шлак отделяют от урана посредством растворения в слабоконцентрированной кислоте.

Напротив, температура продуктов металлургических реакций $UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2$, $UF_4 + 2Mg = U + 2MgF_2$ превышает не только температуру плавления урана, но и шлака. Благодаря этому обеспечивается полнота расщепления металлической и шлаковой фаз, что позволяет получать уран в виде компактного слитка. Восстановительные плавки урана проводят в футерованных металлических тиглях.

Металлотермические процессы получения урана продолжают совершенствоваться. Так, в литературе описан способ непрерывного получения урана в результате металлургического процесса, который осуществляют в цилиндрическом графитовом реакторе, предварительно нагретом выше температур плавления металла и шлака. Шихту, состоящую из брикетированной смеси тетрафторида урана и кальция, загружают сверху в реактор. Восстановление ведется непрерывно в атмосфере гелия или аргона. Расплавленный металл выпускают через отверстие в дне реактора, а шлак сливают через выпускное отверстие в стенке реактора. Металл с небольшим количеством шлака сливают в графитовую изложницу, где происходит их кристаллизация и охлаждение. Шлак легко отделяется от слитка металла.

Способы восстановления тетрафторида урана кальцием и магнием являются конкурентоспособными. Стоимость магния, а также его удельный расход на единицу массы получаемого урана ниже, чем кальция. Однако при кальциетермическом процессе, как правило, выше выход урана в слиток и проще извлечение металла из шлака. Кроме этого, получение слитка урана при использовании в качестве восстановителя магния возможно только при условии предварительного нагрева шихты, а высокое давление паров магния делает необходимым проведение металлургического процесса в герметичном реакторе. Напротив, кальциетермический процесс можно осуществлять в аппарате открытого типа без предварительного нагрева шихты, т.е. выпечным способом.

По аналогии с ураном получают и металлический плутоний. В качестве восстановителя используют кальций; восстанавливают диоксид или тетрафторид плутония.

По реакции $PuO_2 + 2Ca = Pu + 2CaO$ получают гранулы плутония, а по реакции $PuF_4 + 2Ca = Pu + 2CaF_2$ — плутоний в компактном виде.

При получении плутония, а также урана, обогащенного изотопами ^{235}U и ^{233}U во избежание протекания цепной реакции деления ядер необходимо соблюдать условия, исключающие образование критической массы делящегося вещества.

Кальциетермическим восстановлением диоксида и тетрафторида тория получают и металлический торий. С целью увеличения размера

частиц тория, образующихся в результате восстановления его диоксида, в металлургическую шихту (как и при восстановлении оксидов урана и плутония) добавляют хлорид кальция, который в расплавленном состоянии растворяет с поверхности металлических частиц тугоплавкий оксид кальция, тем самым способствуя их укрупнению. Суммарное уравнение реакции в этом случае имеет вид: $ThO_2 + 2Ca + xCaCl_2 = Th + 2CaO + xCaCl_2$.

В отличие от кальциетермического восстановления тетрафторидов урана и плутония тепловой эффект реакции $ThF_4 + 2Ca = Th + 2CaF_2$ недостаточен для расплавления тугоплавкого тория и получения его в виде слитка. С целью понижения температуры плавления металла и повышения теплового эффекта процесса в металлургическую шихту добавляют хлорид цинка. Образующийся в результате протекания восстановительной плавки по реакции $ThF_4 + (2+x)Ca + xZnCl_2 = Th + xZn + 2CaF_2 + xCaCl_2$ сплав тория с 6–7 % цинка нагревают в вакууме для отгонки легколетучего цинка; торий при этом остается в виде губки, которую переплавляют для получения компактного металла.

2. Титан, цирконий, гафний

Основными промышленными способами производства металлического титана являются магниетермическое (метод Кролля) и натриетермическое (метод Хантера) восстановление тетрахлорида титана.

Магниетермическое восстановление тетрахлорида титана проводят в герметичном металлическом реакторе в атмосфере инертного газа. В реактор загружают расплавленный магний и сверху подают жидкий тетрахлорид титана. Реакция восстановления идет ступенчато — через образование низших хлоридов титана. Суммарное уравнение реакции имеет вид: $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$.

Стенки реактора во избежание их взаимодействия с продуктами металлургической реакции охлаждают. Жидкий шлак периодически сливают из реактора.

После прохождения металлургического процесса в реакторе остается блок реакционной массы, состоящей из титановой губки, пропитанной хлоридом магния, избыточным количеством металлического магния и небольшим количеством низших хлоридов титана. Для отделения легколетучих магния и его хлорида от титановой губки применяют вакуумную дистилляцию. Продукты реакции можно также отделить гидрометаллургическим методом, заключающимся в выщелачивании реакционной массы разбавленной хлористоводородной кислотой. С целью получения компактного металла отделенную от шлака титановую губку переплавляют в электродуговых печах.

В качестве восстановителя тетрахлорида титана нашел промышленное применение и натрий, который обладает рядом преимуществ перед

магнием. Вследствие растворения натрия и низших хлоридов титана в хлориде натрия уменьшается их переход в газовую фазу, в связи с чем степень использования натрия достигает 98–99,5 %, что позволяет проводить процесс без избытка металла-восстановителя. Вследствие низкой температуры плавления натрия упрощается его подача в реактор по сравнению с подачей магния. Образующийся по реакции хлорид натрия в отличие от хлорида магния не гидролизует, что позволяет отделять титан от шлака посредством растворения последнего в воде. Натриетермический метод имеет перспективы применения в полунепрерывных и непрерывных процессах восстановления тетрахлорида титана.

Однако натриетермическому способу получения титана присущи и следующие недостатки. Температурный интервал, в котором проводится процесс, невелик, что обусловлено близостью температур плавления хлорида натрия (801 °C) и кипения натрия (883 °C), а тепловой эффект при восстановлении тетрахлорида титана натрием больше, чем магнием. В связи с этим поддержание температуры стенок реактора на заданном уровне усложняется, поскольку при интенсивном протекании реакции велика вероятность перегрева стенок, ведущего к испарению восстановителя и взаимодействию продуктов с материалом, из которого сделан реактор. При затухании же реакции начинается кристаллизация шлака. Негативным моментом является также то, что при использовании натрия на 1 атом получаемого титана по реакции образуется 4 моля хлорида натрия, тогда как при использовании магния — 2 моля хлорида магния. Большой по сравнению с магниетермическим способом объем шлака требует большей емкости аппаратуры для получения заданного количества титана. Кроме того, применение в качестве восстановителя натрия требует соблюдения повышенных мер предосторожности и обеспечения надежности работы аппаратуры и коммуникаций, по которым его транспортируют в расплавленном состоянии.

Натриетермическое восстановление проводят в одну или две стадии. В последнем случае на первой стадии получают расплав солей: $\text{TiCl}_4 + 2\text{Na} = \text{TiCl}_2 + 2\text{NaCl}$, который транспортируют в другой аппарат, где происходит восстановление до металла.

Проведение натриетермического процесса в две стадии позволяет снизить уровень тепловыделения в каждом аппарате, т.е. облегчается отвод тепла от их стенок. Другое преимущество двухстадийного процесса состоит в том, что на второй стадии создаются благоприятные условия для роста крупных кристаллов титана. Размеры образующихся дендритов титана достигают 25–100 мм.

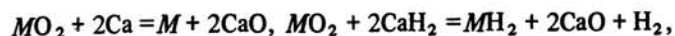
Реакционную массу, содержащую дендриты титана, хлорид натрия и некоторое количество натрия и низших хлоридов титана, перерабатывают гидрометаллургическим методом.

По аналогии с титаном производство губчатого циркония ядерной степени чистоты или губчатого гафния осуществляется по методу Кролля.

Особенностью магниетермического восстановления тетрахлоридов циркония и гафния является загрузка восстанавливаемого соединения в твердом виде сразу на весь процесс. Восстановление начинается после расплавления магния в нижней части герметичного реактора и испарения хлорида из стакана, расположенного над восстановителем. Как и при получении титановой губки, реакции восстановления отличаются многостадийностью. Суммарные уравнения реакций имеют вид: $\text{ZrCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Zr} + 2\text{MgCl}_2$, $\text{HfCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Hf} + 2\text{MgCl}_2$.

Циркониевая и, в особенности, гафниева губки более пиррофорны, чем титановая. Вместе с тем циркониевая губка менее пористая, чем титановая, поэтому сепарация ее затруднена. После вакуумной дистилляции губку переплавляют для получения компактного металла.

Титан и цирконий получают также в виде мелкозернистых порошков посредством восстановления их диоксидов кальцием или гидридом кальция:



где M — Zr или Hf.

Для протекания реакции металлотермическую шихту нагревают в атмосфере аргона в герметичном стальном аппарате. Продукты взаимодействия измельчают, обрабатывают водой и разбавленной HCl для удаления оксида кальция. Полученные порошки промывают водой, высушивают в вакууме и направляют на получение компактных заготовок и изделий методом порошковой металлургии.

Порошок циркония, к которому не предъявляются высокие требования по чистоте (например, используемый в пиротехнике или электровакуумной технике), может быть получен по реакции $\text{K}_2\text{ZrF}_6 + 4\text{Na} = \text{Zr} + 4\text{NaF} + 2\text{KF}$.

В литературе описаны и другие металлотермические способы получения титана и циркония. Так, по реакциям $\text{TiF}_4 + 2\text{Ca} = \text{Ti} + 2\text{CaF}_2$ и $\text{ZrF}_4 + 2\text{Ca} = \text{Zr} + 2\text{CaF}_2$, характеризующимся значительными тепловыми эффектами, титан и цирконий были получены в виде слитка непосредственно в аппарате восстановления.

Разрабатывается процесс извлечения титана из ильменитовой руды, включающий ее контакт с фторсиликатом щелочного металла и получение фторидов титана с последующим их восстановлением алюминием в присутствии цинка до металла и отгонкой алюминия и цинка из титана в вакууме. Преимуществом процесса является возможность получения титановой губки из дешевого сырья в непрерывном режиме.

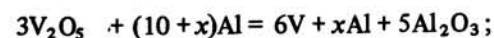
В настоящее время поиск новых эффективных путей производства титановой губки ведется в направлении создания непрерывных, малопередельных, дешевых, полностью автоматизированных процессов (в том числе, плазменных) восстановления титана из его тетрахлорида, диоксида, а также ильменитового концентрата.

3. Ванадий, ниобий, тантал

Металлический ванадий можно получать в результате восстановления его оксидов и галогенидов кальцием, алюминием, литием, натрием, калием, цирконием. Наиболее распространены кальциотермический и алюминотермический способы восстановления ванадия (V) оксида.

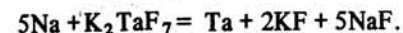
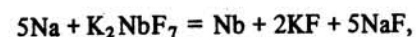
Тепловой эффект реакции $V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO$ достаточен для расплавления образующегося ванадия. С целью получения крупных корольков ванадия в металлотермическую шихту добавляют флюс — хлорид кальция. Процесс проводят в печи в герметичном футерованном тигле.

В результате алюминотермического восстановления V_2O_5 образуется сплав ванадия с алюминием:



алюминий можно отогнать из ванадия посредством выдержки расплава в вакууме.

Первым промышленным способом получения металлических ниобия и тантала было натриотермическое восстановление их комплексных фторидов:



Этот способ применяется в промышленности до настоящего времени. Восстановление ведут в стальном тигле; сверху металлотермическую шихту засыпают слоем хлорида натрия, который образует со шлаком легкоплавкую смесь, защищающую металлический порошок от окисления. При таком внепечном процессе получают тонкодисперсные порошки металлов. Более крупнозернистый порошок металлов с меньшим содержанием кислорода образуется после нагрева тигля с продуктами взаимодействия в печи.

После охлаждения продуктов металлотермической реакции их выбивают из тигля и измельчают шлак с вкраплениями частиц металла. Затем шлак и избыточное количество металла-восстановителя переводят в водный раствор, а металлический порошок промывают, фильтруют и высушивают. Компактные ниобий и тантал получают из порошков, используя методы порошковой металлургии, дуговой, индукционной или электронно-лучевой плавки.

Более высокие технико-экономические показатели присущи процессу алюминотермического восстановления ниобия (V) оксида. Восстановительную плавку ниобия проводят внепечным способом в стальном футерованном тигле в атмосфере аргона. В результате протекания реакции $3Nb_2O_5 + (10 + x)Al = 6Nb + xAl + 5Al_2O_3$ получают компактный

слиток сплава ниобия с алюминием. После отгонки алюминия при нагреве сплава в вакууме ниобий подвергают рафинирующему электронно-лучевому переплаву.

Алюминотермический способ принципиально возможен и для получения тантала из его оксида (V) Ta_2O_5 . Однако вследствие более высокой (по сравнению с ниобием) температуры плавления тантала и его сплавов с алюминием для получения металла в виде слитка необходим дополнительный подвод тепла. Это достигается посредством нагрева металлотермической шихты и добавления в нее тепловыделяющих добавок — оксида железа и бертолетовой соли.

4. Скандий и редкоземельные металлы

Легкоплавкие редкоземельные металлы получают посредством кальциотермического восстановления их хлоридов $2LnCl_3 + 3Ca = 2Ln + 3CaCl_2$.

Восстановительную плавку проводят в стальных футерованных тиглях в атмосфере аргона. Металлургическую шихту нагревают до инициирования реакции. При проведении процесса в малом масштабе в шихту добавляют иод, который служит тепловыделяющей добавкой, а образующийся по реакции $Ca + I_2 = CaI_2$ — иодид кальция выполняет функции флюса.

Редкоземельные металлы получают по этому способу в виде плотного слитка, хорошо отделяющегося от шлака. Содержащийся в них калий (до 2 %) удаляют посредством переплава металлов в вакууме.

Высокая летучесть хлоридов является препятствием для формирования слитков более тугоплавких металлов. Скандий и тугоплавкие редкоземельные металлы (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) получают в компактном виде в результате кальциотермического восстановления их фторидов, имеющих более высокие температуры кипения, чем хлориды. Металлотермический процесс осуществляют в танталовом тигле в атмосфере аргона. Тепловой эффект реакции: $2LnF_3 + 3Ca = 2Ln + 3CaF_2$ недостаточен для расплавления образующихся продуктов. Поэтому после протекания реакции осуществляют нагрев тигля в печи и выдержку металла и шлака в жидком состоянии для обеспечения полноты расслаивания фаз.

При охлаждении продуктов восстановительных плавки редкоземельные металлы плотно пристают к танталовому тиглю, что делает необходимым его механическое отделение от полученного слитка. Для продления срока службы танталового тигля расплавленные продукты металлотермической реакции сливают из тигля в приемную емкость (изложницу).

Получаемые в танталовых тиглях тугоплавкие редкоземельные металлы содержат до 0,1–0,5 % тантала. В скандии тантал растворяется в большей степени, и его содержание в продукте восстановительной плавки достигает 3 %.

Кальциотермическое восстановление фторида применяют также для производства иттрия через $Y - Mg$ -сплав. По этому способу для снижения температур плавления металла и шлака применяют соответственно магний и хлорид кальция. Процесс осуществляют следующим образом. В тигле в атмосфере аргона расплавляют кальций и магний, после чего на расплав порциями подают смесь YF_3 и $CaCl_2$. Продукты взаимодействия выдерживают в печи для формирования слитка сплава. Сравнительно низкие температуры плавления сплава и шлака позволяют использовать в качестве материала тигля менее дорогостоящие, чем тантал, титан или цирконий. Магний и кальций, присутствующие в сплаве, отгоняют из иттрия посредством вакуумной дистилляции. В результате дистилляции иттрий получается в тигле в виде губки, которую переплавляют для получения компактного металла.

В отличие от перечисленных редкоземельных металлов хлориды и фториды самария, европия и иттербия восстанавливаются кальцием только до двухвалентного состояния, например: $2SmF_3 + Ca = 2SmF_2 + CaF_2$.

Металлические самарий, европий и иттербий получают в результате восстановления их оксидов лантаном: $Sm_2O_3 + La = Sm + La_2O_3$. Способ основан на значительно более высоком давлении паров этих металлов, чем лантана, что позволяет сдвигать равновесие металлотермической реакции в сторону образования требуемого продукта. Процесс проводят в вакууме в танталовом реакторе. Нижняя часть реактора, нагреваемая в печи, служит зоной реакции. В верхней части реактора происходит конденсация паров получаемого металла.

Вместо лантана в качестве восстановителя оксидов самария, европия и иттербия можно использовать церий или мишметалл — смесь редкоземельных металлов цериевой группы.

Оксиды самария, европия, иттербия, а также других редкоземельных металлов можно восстановить до металлов и кальцием, если в состав шихты ввести металл, образующий с ними сплав. Так, описан способ получения самарий-кобальтового сплава по реакции $Sm_2O_3 + xCo + 3Ca = 2Sm + xCo + 3CaO$. Вследствие высокой температуры плавления шлака продуктами взаимодействия являются мелкие частицы сплава.

Компоненты сплавов с редкоземельными металлами могут входить в шихту и в виде соединений, которые одновременно выполняют роль тепловыделяющих добавок. Например, по реакции $xLnF_3 + yFeF_3 + 3(x+y)Ca = xLn + yFe + 3/2(x+y)CaF_2$ были получены слитки сплавов редкоземельных металлов с железом.

5. Бериллий

Промышленным способом получения металлического бериллия является магниотермическое восстановление его фторида. Процесс восстановления ведут в атмосфере аргона в графитовых тиглях, нагреваемых в индукционных печах. Содержание восстановителя в металлотермической шихте составляет всего лишь 75 % от количества, необходимого по стехиометрии реакции $BeF_2 + Mg = Be + MgF_2$. Это связано со стремлением к достижению полноты использования магния, который при температурах протекания металлотермической реакции обладает высоким давлением паров. Избыточное количество фторида бериллия выполняет функции флюса.

В результате протекания реакции бериллий образуется в твердом состоянии, поэтому по ее завершении продукты восстановительной плавки нагревают в печи для расплавления бериллия. Менее плотные, чем шлак, корочки бериллия плавятся, всплывают на поверхность шлака и формируют на ней слиток ("линзу") металла. При охлаждении тигля металл кристаллизуется раньше шлака, что позволяет извлекать слиток бериллия из расплава солей. Шлак в расплавленном состоянии сливают из тигля в графитовую изложницу.

Соли с поверхности слитка бериллия растворяют в воде. Фторид бериллия извлекают из шлака в процессе выщелачивания раствором фторида аммония. Получаемый раствор поступает на стадию производства фторида бериллия. Нерастворимый осадок, состоящий из фторида магния, после переработки используют в качестве флюса в процессе восстановления. Получаемый в металлотермическом процессе бериллий рафинируют от магния и других примесей посредством переплава слитков в вакууме.

III. АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ФЕРРОСПЛАВОВ

Характерной особенностью металлотермических процессов получения цветных металлов, ферросплавов и лигатур, используемых для легирования стали, является (в отличие от производства редких металлов) восстановление не чистых солей, а, как правило, рудных концентратов, содержащих, помимо ценных компонентов, значительное количество примесей. Наиболее широкое распространение в качестве восстановителя в производстве цветных металлов и ферросплавов получил алюминий. Это обусловлено сравнительно невысокой стоимостью металла, относительной простотой производства и хранения алюминиевого порошка, возможностью получения продуктов с пониженным содержанием (по сравнению с углетермическим или силикотермическим восстановле-

нием) неметаллических примесей. Аллюминотермические реакции, как правило, сопровождаются значительными тепловыми эффектами, что позволяет получать цветные металлы и ферросплавы в виде компактных слитков.

1. Цветные металлы

Хром

Основным материалом для производства металлического хрома аллюминотермическим способом является оксид хрома (III) — продукт химической переработки хромовых руд. Для проведения восстановительных плавов используют оксид хрома с содержанием не менее 98 % Cr_2O_3 .

Хром в компактном виде получают внепечным способом. В этом случае в состав металлотермической шихты входят предварительно просушенные оксиды кальция (флюс) и натриевая селитра (тепловыделяющая добавка). Внепечную восстановительную плавку хрома осуществляют следующим образом. Шихту в количестве 10–15 % от ее общей массы загружают в футерованный реактор (плавильный горн) и помещают на нее запальную смесь. После зажигания запальной смеси и начала протекания металлотермической реакции на поверхность образующегося расплава постепенно загружают остальную часть шихты.

Если металлотермическую смесь нагревать в печи, то можно не использовать тепловыделяющую добавку. При этом перегрев продуктов реакции $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + x\text{CaO} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{CaO}$ выше температур их плавления достаточен для получения хрома в виде слитка.

Более эффективным является способ получения хрома со сливом расплава продуктов из реактора. Промышленные плавки хрома проводят в футерованном реакторе со сливным носком. Наклоняя реактор, продукты восстановительной плавки сливают в футерованную изложницу. Освобожденный таким образом реактор с еще горячими или охлажденными стенками используют для проведения последующей восстановительной плавки.

Дальнейшее совершенствование производства металлического хрома связано с разработкой электропечного способа проведения восстановительной плавки. По этому способу в начале аллюминотермического процесса на дно футерованного тигля загружают металлотермическую смесь (запальную часть шихты), состав которой не отличается от шихты для внепечной плавки хрома и которая содержит 10 % от всего количества алюминия и оксида хрома. После зажигания смеси и протекания реакции в расплавленный шлак опускают электроды электропечного агрегата и загружают смесь (рудную часть шихты), состоящую из 20 % от общей массы оксида хрома (III) и всего количества флюсов. По завершении расплавления соединений с помощью электрической дуги

электроды удаляют из реактора, а на поверхность расплава подают смесь из оставшегося количества алюминия и оксида хрома (восстановительная часть шихты).

В результате протекания реакции $(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})_{\text{ж}} + (\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3)_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{Cr}_{\text{ж}} + (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})_{\text{ж}}$ образующиеся металлы и шлак находятся в расплавленном состоянии.

Аллюминотермический процесс получения слитков хрома электропечным способом может быть осуществлен как без слива, так и со сливом металла и шлака из реактора. Предварительное плавление оксидов позволяет повысить температуру продуктов восстановительной плавки, что способствует увеличению выхода металла в слиток. Такая организация процесса не требует использования значительных количеств тепловыделяющей добавки, а, в принципе, позволяет даже исключить ее из состава шихты. Существенным преимуществом электропечного металлотермического процесса является также повышение безопасности производства и обусловленное этим упрощение схемы подготовки и транспортировки реакционной смеси, так как рудная часть шихты не имеет в своем составе восстановителя, а восстановительная часть содержит его в таком избытке, что в обычных условиях она не возгорается.

Марганец

Металлический марганец получают внепечным аллюминотермическим способом. Исходным материалом для восстановительной плавки служат пероксидные руды, содержащие всего 84–94 % MnO_2 . Поэтому металлотермический способ получения марганца применяют в тех случаях, когда переходящие в металл примеси не являются препятствием для его использования. Если же восстанавливать химически чистый оксид марганца, то в результате можно получить металл, содержащий 99,5 % Mn .

Тепловой эффект реакции между оксидом марганца (IV) и алюминием настолько велик, что обуславливает бурное протекание металлотермического процесса, приводящее к выбросам шихты из реактора. Поэтому пероксидные руды предварительно подвергают восстановительному обжигу для перевода MnO_2 в низшие оксиды марганца.

Для получения марганца с содержанием алюминия не более 0,5 % количество восстановителя в шихте не должно превышать 90 % от значения, необходимого по стехиометрии реакции $x\text{Mn}_2\text{O}_3 + y\text{Mn}_3\text{O}_4 + (2x + 8/3y)\text{Al} = (2x + 3y)\text{Mn} + (x + 4/3y)\text{Al}_2\text{O}_3$. В качестве флюсов используют известь (CaO) и плавиковый шпат (CaF_2).

2. Легирующие сплавы с редкими металлами

Леггирующие сплавы предназначены для введения в состав металлов и сплавов легирующих элементов, улучшающих свойства материала. В качестве легирующих элементов широко применяются редкие металлы.

Для лучшего усвоения легирующего элемента его вводят в основной материал в виде вспомогательных сплавов (лигатур). В черной металлургии собственно лигатуры отличают от ферросплавов, используемых не только для легирования, но и для раскисления металлов.

Феррониобий

Основными ниобийсодержащими материалами для проведения восстановительной плавки феррониобия являются пирохлоровый концентрат и технический оксид ниобия (V).

Пирохлоровый концентрат состоит из минерала пирохлора, который имеет химический состав $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})$. Содержание суммы оксидов Nb_2O_5 и сопутствующего ему Ta_2O_5 в техническом оксиде ниобия (V), используемом для проведения алюминотермического процесса, должно быть не менее 85 %.

Для получения сплава ниобия с железом заданного состава и улучшения тепловых условий проведения процесса применяют железную руду, которая взаимодействует с алюминием с большим тепловым эффектом.

В промышленных условиях феррониобий получают из технического оксида ниобия (V) в наклоняющемся футерованном реакторе. При этом шихту, содержащую флюсы, постепенно загружают на образующийся по реакции $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{CaO} + \text{MgO} \rightarrow (\text{Nb} + \text{Fe}) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})$ расплав продуктов. Содержание ниобия в получаемом сплаве достигает 70 %.

В отличие от технического оксида ниобия (V) пирохлоровый концентрат содержит повышенное количество соединений (теплого балласта), на нагрев которых затрачивается тепло. Поэтому восстановительные плавки феррониобия с применением пирохлорового концентрата проводят электропечным методом. Внешний нагрев позволяет исключить загрузку в шихту тепловыделяющих добавок — окислителей.

На первой стадии электропечного процесса на дно реактора загружают железотермитную смесь, состоящую из железной руды, алюминия и извести. Опуская в смесь электроды и зажигая между ними электрическую дугу, инициируют металлургическую реакцию и выдерживают образующиеся продукты в расплавленном состоянии.

На второй стадии на поверхность расплава загружают шихту, состоящую из пирохлорового концентрата, алюминиевого порошка, железной руды и частиц металлического железа. По окончании процесса продукты восстановительной плавки выдерживают в расплавленном состоянии для доосаждения металлических капель в слиток и сливают из реактора в изложницу.

Феррониобий, получаемый при алюминотермическом восстановлении пирохлорового концентрата, содержит: 56–62 % (Nb + Ta), 10–13 % Si, 2–6 % Al, 3–8 % Ti. Для снижения содержания кремния в получаемом сплаве предложен способ, включающий дополнительную стадию окисле-

ния продукта плавки. По этому способу после окончания восстановительного процесса шлак сливают из реактора, а на поверхность расплавленного металла загружают смесь извести и ниобиевого концентрата, после чего барботируют через жидкий металл кислород. В результате продувки расплава кислородом образуется преимущественно оксид кремния (IV), который переходит в шлак. Однако при этом происходит и частичное окисление ниобия.

Для снижения степени окисления ниобия продувку ведут при небольшой скорости подачи кислорода. В процессе барботирования происходит охлаждение расплава. Поэтому периодически подачу кислорода прекращают во избежание кристаллизации металла.

Рассмотренный технический прием позволяет уменьшить отношение содержания кремния к ниобию в феррониобии до 0,01 при дополнительных потерях ниобия из сплава, составляющих 8–10 %.

Ферротитан

При алюминотермическом производстве ферротитана в качестве титансодержащего сырья применяют ильменитовый концентрат с содержанием минерала ильменита (FeTiO_3) не менее 96,5 %. Помимо ильменита, в состав шихты для получения ферротитана входят: железная руда, поваренная соль, известь, а также кварцит и ферросилиций. Повышение содержания кремния в алюминотермической шихте способствует увеличению извлечения титана в сплав. Это обусловлено тем, что титан образует с кремнием более прочные соединения, чем с алюминием.

Шихтование компонентов для проведения восстановительной плавки ферротитана характеризуется следующими особенностями. Во-первых, для улучшения теплового баланса металлургического процесса ильменитовый концентрат подают на стадию шихтования непосредственно после окислительного обжига с температурой 300–450 °C. Во-вторых, операция шихтования совмещена с операцией измельчения металла-восстановителя. Согласно разработанному способу, во вращающуюся смесительную машину с загруженным в нее ильменитовым концентратом под давлением нагнетают жидкий алюминий. Измельчение алюминия происходит в результате истирания между вращающимися слоями концентрата.

Восстановительную плавку титана ведут внепечным способом. Вначале на дно реактора загружают и зажигают запальную часть шихты, состоящую из железной руды, алюминия, ферросилиция, извести. На образующийся расплав порциями подают основную часть шихты. По завершении процесса в реактор вводят смесь железной руды, алюминиевого порошка и извести (железотермитный осадитель). При этом образующиеся по реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \text{CaO} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ капли железа, опускаясь в жидком шлаке, коалесцируют с более легкими каплями сплава, тем

самым облегчая их переход в формирующийся слиток. После выдержки продуктов в расплавленном состоянии для достижения полноты их раскисления металл сливают в емкость с находящимися в ней нагретыми до 100–150 °С отходами титановых сплавов для получения ферротитана заданного состава. Шлак, оставшийся в реакторе, сливают в изложницу или используют для довосстановления содержащегося в нем оксида титана (IV).

В получаемом ферротитане содержится 26–35 % Ti. Отношение содержания алюминия и кремния к содержанию титана в сплаве составляет: Al : Ti = 0,07÷0,4; Si : Ti = 0,012÷0,28. Шлак восстановительной плавки ферротитана содержит 12–16 % TiO₂.

Ферротитан является одним из немногих сплавов, получаемых алюминотермическим способом, в структуре себестоимости которого наибольший удельный вес имеет стоимость восстановителя. В связи с этим в промышленности нашел применение электропечной способ получения ферротитана, позволяющий уменьшить количество применяемой железной руды (или вообще исключить ее из состава основной части шихты), а следовательно, и снизить расход алюминия на ее восстановление.

Электропечной процесс начинают с получения на дне реактора жидкой ванны. Для этого в электропечи плавят частицы железа, используя расплав от предыдущей восстановительной плавки или зажигают металлотермическую смесь, состав которой идентичен описанному выше железотермитному осадителю. Затем на поверхности жидкой ванны расплавляют рудную часть шихты, состоящую из ильменитового концентрата и извести, после чего электроды поднимают из расплава и дозированно загружая основную часть шихты на поверхность расплава, проводят восстановительную плавку. В завершающей стадии процесса для достижения полноты раскисления металла и шлака используют железотермитный осадитель и выдерживают шлак в электропечи в расплавленном состоянии.

Ферровольфрам

Для получения ферровольфрама алюминотермическим способом используют шеелитовый концентрат с содержанием WO₃ не менее 55 %; основным минералом в этом концентрате является шеелит CaWO₃.

В состав металлотермической шихты входят также оксиды железа (железная окалина) и частицы железа (отходы гвоздильного производства — "железная обсежка"). Вследствие малого размера частиц шеелитового концентрата (менее 0,05 мм) при проведении восстановительной плавки из реактора может уноситься до 10 % концентрата в виде пыли. С целью уменьшения потерь вольфрама с пылью шихтовые материалы, содержащие 1,5–2,6 % влаги, перед плавкой брикетируют и высушивают.

Ферровольфрам получают электропечным способом, так как тепло-

вой эффект протекающих реакций недостаточен для обеспечения полноты раскисления металла и шлака. Восстановительную плавку проводят в реакторе с угольной футеровкой. Вначале зажигают часть шихты на дне реактора, затем на образующийся расплав дозированно подают остальное ее количество. В ходе протекания металлотермического процесса также переплавляют металлические отходы от предыдущих восстановительных плавов, содержащие вольфрам.

После окончания восстановительного процесса со стенок реактора удаляют образовавшиеся настывы (закристаллизовавшийся и неслитый металл), а на поверхность жидкого шлака небольшими порциями загружают алюминиевый порошок для довосстановления соединений вольфрама.

Слиток сплава неоднороден по составу. Слой сплава с повышенным содержанием таких элементов, как молибден (6–10 %), кремний (2,3–4,5 %), алюминий (5–8 %), отделяют от слитка и подвергают рафинированию с целью снижения содержания в нем кремния и алюминия. В зависимости от получаемой марки в ферровольфраме содержится 71–86 % W; 1,7–6 % Al; 0,3–7 % Mo.

Грейнал

Одним из комплексных сплавов, применение которого позволяет повысить эффективность легирования стали, является грейнал. В этом сплаве содержится: $\geq 10\%$ Ti; $\geq 1,5\%$ Zr; $\geq 1\%$ V; $\geq 15\%$ Al; $\geq 6\%$ Si.

Исходными материалами для получения грейнала служат металлосодержащая смесь (ферробор, силикоцирконий, титановые отходы) и алюминотермическая шихта (железная руда, известь и алюминий).

Промышленные плавки грейнала проводят в футерованном реакторе методом металлотермического переплава. По этому способу измельченную металлосодержащую смесь нагревают и помещают на дно реактора. На нее загружают алюминотермическую шихту и сверху инициируют реакцию. Образующееся по реакции расплавленное железо растворяет легирующие элементы с образованием сплава. Слой расплавленного шлака над сплавом металлов предохраняет его от окисления.

При получении грейнала методом металлотермического переплава толщина получаемого слитка не должна превышать 100 мм, так как в противном случае наблюдается ликвация легирующих элементов, т.е. разделение металлов по слоям в соответствии с их плотностями. Увеличить массу слитка грейнала без ухудшения его качества можно за счет увеличения поверхности расплава при проведении восстановительной плавки в наклоняющемся реакторе с последующим сливом из него металла и шлака.

Изложенные в данном разделе технические приемы используют также при алюминотермическом получении других ферросплавов и лигатур.

IV. ТЕРМИТНАЯ СВАРКА

Металлотермические реакции широко используют для сваривания металлов термитным способом. По этому способу нагрев свариваемых изделий осуществляется за счет теплового эффекта, сопровождающего горение термитной смеси, состоящей из оксида железа Fe_2O_3 и алюминия или магния. Вместо оксида железа в состав термитной смеси могут входить оксиды других металлов.

Наибольшее распространение получил железоалюминиевый термит. Температура его возгорания составляет около 1300°C . Образующиеся по реакции $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{Al} = 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ железо и шлак нагреваются до 2400°C . В ряде случаев в состав железного термита входят частицы железа, легирующие присадки и флюсы.

Термитную сварку проводят следующим образом. Соединяемые детали помещают в термитную смесь и изолируют огнеупорным материалом. Затем зажигают запальную смесь и осуществляют металлотермическую реакцию. Образующееся по реакции жидкое железо, сплавляясь с материалом свариваемых изделий, обеспечивает их прочное соединение. Сварку термитом, содержащим алюминий в качестве металла-восстановителя, применяют для соединения стальных и чугунных деталей: стыковки рельсов и труб, заварки трещин и наплавки поверхности при ремонте изделий.

Термит, в состав которого входит магний, используют для соединения телефонных и телеграфных проводов, а также жил кабелей. При этом из термитной смеси изготавливают цилиндрические шашки с осевым каналом для провода и выемкой с торца для запала. Подлежащие сварке концы проводов заводят в шашку и зажигают ее. Жидкий металл, образующийся в результате протекания металлотермической реакции, контактирует с проводами и сваривает их. Термит на основе магния может быть использован также для сварки труб небольших диаметров.

Металлотермические смеси применяют и для высокотемпературной пайки изделий. Основными преимуществами этого метода являются высокая экономичность, простота исполнения, возможность производства работ при расположении швов в труднодоступных местах.

V. ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С целью улучшения свойств огнеупорных изделий в ряде случаев применяют алюминотермическое восстановление оксидов. При введении в шихту для получения огнеупорных материалов металлического алюминия протекают металлотермические реакции, продукты которых изменяют фазовый состав и структуру изделий. Так, обнаружено, что при нагреве шихты для получения высокоогнеупорного бетона протекают следующие реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4 + \text{Al} \rightarrow \text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4 + \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4 + \text{Al} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Вследствие последующего окисления образующихся по реакциям металлов и взаимодействия оксидов между собой с получением соединений сложного состава бетонная масса превращается в прочный термостойкий монолит. При этом положительная роль алюминотермических процессов заключается в формировании в бетоне высококачественной керамической связи.

Высокоглиноземистые цементы получены при алюминотермическом довосстановлении шлаков от восстановительных плавок хрома и ферротитана. Снижение в результате протекания металлотермических реакций содержания оксидов титана и хрома в шлаках и добавление в них извести способствуют достижению высокого качества продукта.

Металлотермические реакции могут использоваться и для получения плавящихся неорганических материалов. Например, описан способ изготовления корундовых огнеупоров по реакции между алюминием и оксидом железа.

VI. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Возможность восстановления металлов из их соединений другими металлами необходимо учитывать при проведении ряда высокотемпературных процессов. В особенности это касается процессов, протекающих в условиях вакуума, когда газообразный продукт может покидать зону реакции.

Так, металлотермические реакции имеют место при эксплуатации электронных ламп, масс-спектрометрической аппаратуры, при создании композиционных материалов с использованием реакций типа металл-оксид металла и в других технологических процессах. Например, в вакуумных лампах оксид бария, применяющийся в качестве эмиттирующего электроны покрытия катодов, может взаимодействовать с тугоплавкими металлами, находящимися с ним в контакте, образуя газообразный барий; в эффузионной камере масс-спектрометра реакция между танталом и оксидом алюминия ведет к выделению паров алюминия и т.д.

Наиболее широкое применение в качестве восстановителей при проведении металлургических процессов нашли следующие химически активные металлы: алюминий, магний, кальций, натрий.

1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Алюминий

В промышленности алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 при температуре около $950^\circ C$. Рабочий объем электролизной ванны заполняется расплавленным электролитом, состоящим из 6–8 % глинозема и 92–94 % криолита (обычно с добавками AlF_3 и смеси фторидов калия и магния). Катодом служит подина ванны, анодом — погруженные в электролит угольные электроды. При прохождении тока через электролит на катоде выделяется расплавленный алюминий, который накапливается на подине электролизера. На аноде выделяется кислород, образующий при взаимодействии с угольным анодом CO и CO_2 .

Из ванны алюминий извлекают с помощью вакуум-ковша. Расплавленный алюминий разливают в формы.

К глинозему — основному расходуемому материалу предъявляются высокие требования к чистоте и размерам частиц. Присутствие в нем оксидов более электроположительных элементов, чем алюминий, ведет к загрязнению получаемого металла.

Разрабатываются и другие способы получения алюминия. С целью усовершенствования электролитического процесса исследована возможность применения в качестве расходного материала хлорида или сульфида алюминия, использования нерасходуемых анодов и сплавов $Ni-Fe$, Ni — ферриты и др. Оценены перспективы получения алюминия посредством восстановления глинозема углеродом в доменных печах или метаном в плазменных установках, а также хлорида алюминия марганцем. Изучены реакции диспропорционирования Al_2S_3 и $AlCl_3$ до металла. Однако промышленное освоение рассмотренных процессов сдерживается рядом нерешенных технологических и аппаратурных проблем, а также отсутствием экономических преимуществ перед существующим способом получения алюминия.

2. Магний

Основными способами производства металлического магния являются электролитическое и силикотермическое восстановление его соединений.

Электролитический метод получения магния эффективен при крупном масштабе производства, что обусловлено достаточно сложной

подготовкой электролита, высокими требованиями к управлению работой электролизеров, относительно большими затратами на утилизацию продуктов электролиза (шлама, хлорсодержащих газов и др.). Экономичное решение этих задач доступно лишь мощному предприятию.

В СССР магний получают электролизом $MgCl_2$, находящегося в расплаве хлоридов KCl и $NaCl$. В качестве исходного сырья применяют обезвоженный карналлит $KCl \cdot MgCl_2$. Для получения магния используют и шлак титанового производства, содержащий в основном $MgCl_2$.

В случае применения карналлита электролит содержит 10 % $MgCl_2$, 75–80 % KCl , 8–13 % $NaCl$. Состав электролита при использовании шлака, образующегося при получении титановой губки, следующий: 10 % $MgCl_2$, 45–50 % $NaCl$, 35–40 % KCl . В электролит добавляют также 2–4 % $CaCl_2$, 0,2–0,3 % CaF_2 .

При электролизе на катодах образуется жидкий магний, а на анодах — газообразный хлор. Плотность расплавленного магния меньше плотности электролита, поэтому капли металла и пузырьки хлора движутся в одном направлении. Для устранения их взаимодействия применяли диафрагмы (перегородки), помещенные между катодами и анодами. Создание в СССР нового типа магниевого электролизера — бездиафрагменного позволило резко увеличить единичную мощность аппарата, снизить энергетические затраты, радикально улучшить условия труда и заложить технологические основы для создания непрерывного и автоматизированного процесса.

Силикотермический способ получения магния рационален для маломасштабного производства. Он требует меньших энергетических затрат и капитальных вложений на охрану природы по сравнению с электролитическим процессом. Наиболее распространенным вариантом силикотермического восстановления магния является процесс *Magnetterm*. Исходными веществами для проведения силикотермического процесса являются доломит $MgCa(CO_3)_2$, боксит Al_2O_3 (используемый в качестве флюса) и ферросилиций с содержанием кремния не менее 75 %.

Процесс осуществляют в футерованном графитом аппарате в вакууме при температуре свыше $1600^\circ C$. Шихту нагревают посредством пропускания через нее электрического тока. Образующиеся по реакции $2MgO + Si = 2Mg + SiO_2$ пары магния поступают в конденсатор, откуда жидкий металл стекает в водоохлаждаемый тигель.

3. Кальций

В промышленности металлический кальций получают электролизом расплава хлоридов или алюминотермическим восстановлением оксида кальция. Процесс электролиза ведут с применением жидкого катода, в качестве которого используют сплав кальция с медью. Получаемый сплав характеризуется низкой температурой плавления. Его плотность превышает плотность расплавленного электролита, вследствие чего он

находится на дне ванны. При температурах дистилляции медь обладает малой упругостью паров и не загрязняет кальций.

Электролизер для получения медно-кальциевого сплава представляет собой чугунную ванну, замурованную в кладку из огнеупорного кирпича и соединенную с отрицательным полюсом источника тока. На дне ванны расплавляют электролитную медь или обедненный медно-кальциевый сплав. В качестве анодов служат пакеты из графитовых блоков.

Электролит содержит 80–85 % CaCl_2 и 15–20 % KCl . В процессе электролиза содержание кальция в сплаве повышается до 62–65 %. Хлор, образующийся на анодах, выводится из ванны. Процесс ведут при 680–720 °C. Ниже 650 °C электролиз протекает с малым выходом по току; выше 750 °C – резко возрастает растворимость кальция в электролите.

Жидкий сплав кальция с медью извлекают из ванны вакуум-ковшом. Дистилляцию кальция осуществляют в вакууме при температуре около 1200 °C. В процессе дистилляции содержание кальция в сплаве снижается до 30–35 %. По завершении процесса сплав направляют на электролиз. Пары кальция конденсируются в верхней части реторты при 300–700 °C; содержание активного кальция в дистиллированном металле составляет не менее 98 %.

Металлический кальций получают также восстановлением оксида кальция алюминием. Исходными веществами для получения кальция алюминотермическим способом служат обожженный известняк и алюминиевый порошок, взятые в соотношении $\text{CaO} : \text{Al} = 3,5 : 1$. Компоненты шихты тщательно перемешивают и подвергают сухому брикетированию. Брикеты укладывают в реторту из высоколегированной хромоникелевой стали. После вакуумирования реторту устанавливают в печь.

Восстановление оксида кальция протекает при 1170–1200 °C в соответствии с уравнением $6\text{CaO} + 2\text{Al} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca}$; в качестве промежуточного продукта может образоваться алюминид кальция состава CaAl_3 .

Кристаллы кальция, образующиеся в конденсаторе, характеризуются высокой плотностью и прочностью, что делает возможным их прессование. Чистота кальция, получаемого алюминотермическим способом, составляет 98–99 %.

4. Натрий

Основным промышленным способом получения металлического натрия является электролиз расплава поваренной соли NaCl , содержащего добавки KCl , NaF , CaCl_2 и некоторых других компонентов, которые снижают температуру плавления электролита до 575–585 °C. Электролиз поваренной соли без использования добавок привел бы к большим потерям металла в газовую фазу из-за близости температур кипения натрия и плавления хлорида натрия.

Процесс осуществляют в электролизерах с катодами, выполненными из железа или меди; аноды изготовлены из графита. Одновременно с натрием в процессе электролиза получают хлор.

Металлический натрий получают также посредством электролиза расплавленного едкого натра NaOH , который значительно дороже NaCl , однако электролитически разлагается при более низкой температуре (320–330 °C), чем поваренная соль.

II. РАФИНИРОВАНИЕ

Содержание примесей в металлах, получаемых методами металлотермии, определяется их содержанием в исходных материалах, в том числе, в восстановителях. В связи с этим требования, предъявляемые к чистоте металла-восстановителя, должны соотноситься с количеством примесей в восстанавливаемом соединении, а также с ограничениями содержания примесей в получаемом металле. Например, в соответствии с нормативами, разработанными на алюминиевый порошок, используемый при восстановлении металлов из рудных концентратов, в зависимости от марки алюминиевого порошка содержание основного компонента в нем может изменяться от 83 до 96,9 %, а суммарное содержание примесей составлять от 3 до 14 %.

Значительно более высокие требования по содержанию примесей предъявляют при получении продуктов из индивидуальных соединений к металлам-восстановителям, что делает необходимым их рафинирование. Рассмотрим основные технологические приемы, применяемые для рафинирования металлов-восстановителей.

Распространенным способом очистки кальция, а также магния и натрия является вакуумная дистилляция. Этот метод основан на различии давления паров рафинируемого металла и примесей. Он пригоден как для отгонки из металла более летучих примесей, так и для возгонки самого металла. В последнем случае в остатке будут концентрироваться менее летучие примеси.

В результате вакуумной дистилляции получают кальций с содержанием не менее 99,5 % Ca , магний с содержанием 99,99 % Mg . Чистота металлов может быть повышена, если их подвергнуть повторной дистилляции.

Для получения осробоистого алюминия применяют дистилляцию через субфторид алюминия. Метод основан на протекании обратимой реакции $\text{AlF}_3 + 2\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{AlF}$. Образующийся по реакции газообразный субфторид алюминия переносится в конденсатор, где распадается с образованием чистого алюминия. В оптимальных условиях этим способом может быть получен металл с содержанием 99,999–99,9999 % Al .

К другой группе процессов относится электролитическое рафинирование алюминия и магния. Сущность этого метода заключается в анодном растворении алюминия или магния из сплавов, содержащих исходные металлы, и выделении чистых металлов на катоде. При этом более электроположительные элементы накапливаются в анодном сплаве, не растворяясь в электролите, а менее электроположительные переходят в электролит, не разряжаясь на катоде.

В результате электролитического рафинирования могут быть получены алюминий с содержанием 99,995—99,999 % Al и магний, по чистоте не уступающий дистиллированному металлу.

Для рафинирования магния широко применяют его переплав с флюсами, содержащими хлорид магния. В состав флюсов входят также хлориды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Хлорид магния взаимодействует с такими примесями, как натрий и калий, переводя их в солевой расплав, который наряду с этим адсорбирует из металла неметаллические примеси.

С целью очистки магния от металлических примесей и кремния применяют контактирование расплавленного металла с хлоридами титана и циркония или с такими металлами, как марганец, титан, цирконий. В результате протекания реакций в системе образуются интерметаллиды активных металлов и примесей, которые малорастворимы в магнии и выводятся из него.

Разработаны и другие способы рафинирования рассматриваемых металлов. Например, жидкий алюминий продувают хлором; при этом образующиеся газообразные хлориды обволакивают и выносят на поверхность металла частицы неметаллических примесей. Для глубокой очистки металлов применяют метод зонной кристаллизации, основанный на различии в распределении примесей между жидкой и твердой фазами металла, и др.

III. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

С целью улучшения контакта между компонентами шихты, повышения однородности ее состава металл-восстановители используют в металлотермических процессах в измельченном виде. Уменьшение размера частиц металла-восстановителя способствует повышению плотности шихты и, следовательно, позволяет увеличить количество металлотермической смеси, загружаемой в аппарат.

Вместе с тем уменьшение размера частиц активных металлов приводит к увеличению степени их поверхностного окисления, имеющего место в процессе измельчения, при хранении и шихтовке. Оксидная пленка на поверхности металла-восстановителя обуславливает снижение скорости протекания металлотермической реакции и способствует

увеличению степени загрязнения получаемого металла кислородом. При этом чем более химически активен металл-восстановитель по отношению к кислороду, тем больше критический размер частиц, до которого его целесообразно измельчать. Поэтому, если алюминий обычно используют в металлотермических процессах в виде порошка, то магний или кальций, как правило, в виде гранул или стружки.

В практике металлотермических процессов применяют различные способы измельчения химически активных металлов. Рассмотрим наиболее характерные из них.

Методы измельчения металлов-восстановителей можно разделить на две основные группы: механическое измельчение и диспергирование расплавов. Диспергирование расплавленных металлов используют для получения их порошков и гранул.

Широкое распространение получил метод распыления расплава металлов газом с помощью форсунок. По этому способу расплавленный металл под давлением подают в распыливающую форсунку. На выходе из форсунки струя металла разбивается на мелкие капли потоком воздуха или инертного газа. Капли быстро кристаллизуются и охлаждаются. Полученный порошок пневмотранспортом подается на рассевание по фракциям. Размер образующихся частиц металла зависит от вязкости, поверхностного натяжения расплава и энергии газового потока. С целью уменьшения металла в случае проведения процесса диспергирования на воздухе на поверхность расплава загружают флюсы, состоящие из смеси KCl, NaCl, CaF₂.

Описанный способ является типичным в производстве порошка алюминия. Согласно техническим условиям на алюминиевый порошок, используемый при получении ферросплавов, его гранулометрический состав должен удовлетворять следующим требованиям:

Фракция, мм	0,1	0,1—1,0	1,0—3,0
Содержание, %:			
I сорт.	20	70	15
II сорт.	25	65	20

Процесс распыления расплава осуществляют и под действием центробежных сил при сливе струи металла во вращающийся с большой скоростью перфорированный стакан или на дисковое устройство. На размер образующихся капель влияют скорость вращения и размер отверстий в стакане. Наиболее чистые порошки алюминия и магния получают в результате центробежного распыления металла из оплавляемых вращающихся цилиндрических заготовок в инертной среде или высоком вакууме.

Разработан способ получения гранул магния посредством центробежного дробления струи расплава с введением в него солевой добавки для исключения возгорания металла. Для достижения необходимого качества гранулированного магния требуется точная дозировка металла

и солевой добавки. Чрезмерное уменьшение солевой составляющей приводит к появлению недопустимого количества частиц игловидной формы, которые образуются из капель металла, не защищенных солевой оболочкой. При транспортировке гранул с помощью пневмонасоса происходит истирание хрупкой солевой оболочки, что делает возможным частичное отделение ее от магния.

Помимо магния, в виде гранул получают и кальций. Размеры применяемых в металлургических процессах гранул кальция составляют 3–4 мм.

Диспергирование расплавленного алюминия в процессе шихтования материалов для восстановительной плавки ферротитана описано ранее.

Рассмотрим далее механические способы измельчения твердых металлов-восстановителей.

Магний и кальций достаточно хорошо обрабатываются резанием. Поэтому при проведении ряда металлургических процессов они используются в виде стружки различных типов и размеров. Стружку металлов-восстановителей готовят на токарных и фрезерных станках; во избежание ее окисления операцию осуществляют в инертной атмосфере. Натрий является пластичным металлом, в связи с чем его нарезают на кусочки специальными ножницами. Для измельчения магния и кальция применяют также операции дробления и помола в мельницах.

Известен следующий способ измельчения магния. Магний, полученный после дистилляции, дробят молотом. Полученные куски разрезают на гильотинных ножницах и измельчают в мельницах. Измельченный продукт пропускают через сито для отсева пыли. Ситовый анализ частиц магния следующий:

Размер отверстия сита, мм	2	0,84	0,59	0,42	0,25
Количество продукта, прошедшего через сито, %	90–99	25–55	10–35	2–15	0–1

Такой магниевый порошок имеет насыпную массу около 0,22 г/см³, а после утряски — 0,25 г/см³.

Измельчение кальция осуществляют во вращающейся молотковой дробилке. Механическими способами получают и мелкодисперсные порошки магния и кальция. Например, магний размером частиц 220 мкм образуется в результате царапания компактного металла стальной щеткой в виде ленты. При этом царапающую ленту укрепляют на вращающемся барабане, а пластину магния прижимают к ней и придают пластине возвратно-поступательное движение. Порошок магния размером частиц 90 мкм получают на фрезерных станках специальной конструкции. Известен способ получения кальция с размером частиц около 250 мкм, заключающийся в виброистирании кусков металла в модифицированной шаровой мельнице в атмосфере аргона.

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Условия проведения металлургических реакций в значительной степени определяются физическими свойствами металлов-восстановителей. В частности, теплопроводность металлургических шихт и, следовательно, характер их нагрева в печи восстановления зависят от теплопроводности металлов-восстановителей. Переход металлов-восстановителей в расплав интенсифицирует протекание металлургической реакции, а их испарение является существенным фактором, влияющим как на скорость горения металлургической смеси, так и на условия раскисления металла и шлака. Плотность металлов-восстановителей обуславливает количество шихты, загружаемой в аппарат восстановления, и т.д.

К основным физическим свойствам металлов-восстановителей, которые необходимо учитывать при анализе металлургических реакций, относятся следующие:

	Al	Mg	Ca	Na
Плотность при 20 °С, г/см ³	2,70	1,74	1,54	0,97
Плотность расплавленного металла, г/см ³	2,38	1,59	1,36	0,93
Коэффициент теплопроводности при 20 °С, Вт/(м·К)	238	167	125	128
Вязкость расплавленного металла, мПа·с	1,24	1,32	1,22	0,68

Таблица 1. Температура (t) и энтальпия (ΔH) фазовых превращений алюминия, магния, кальция, натрия и некоторых их соединений

Вещество	Плавление		Кипение	
	t, °С	ΔH, кДж/моль	t, °С	ΔH, кДж/моль
Al	659	10,47	2450	291,0
Mg	650	8,79	1105	127,7
Ca	843	8,37	1483	150,7
Na	98	2,64	882	99,2
Al ₂ O ₃	2051	107,60	Разлагается	
MgO	2825	77,5	3260	474,8
CaO	2615	79,5	3560	—
MgF ₂	1263	58,2	2332	273,4
CaF ₂	1418	29,7	2510	312,3
NaF	992	33,5	1710	216,9
MgCl ₂	714	43,1	1418	136,9
CaCl ₂	772	28,5	2000	235,3
NaCl	801	28,1	1465	170,4

400 °С, с азотом — при 500 °С, с водородом — при 400–500 °С. В результате контакта расплавленного магния с влажной атмосферой выделяется водород, который поглощается магнием. Однако при застывании металла водород почти полностью удаляется из него.

Кальций является более активным металлом, чем магний. При комнатной температуре кальций легко взаимодействует с кислородом, влагой воздуха, поэтому его хранят в герметичных емкостях в инертной атмосфере. При нагревании на воздухе кальций воспламеняется, образуя оксид CaO. Взаимодействие кальция с азотом имеет место при 500 °С, а с водородом — при 300–400 °С; продуктами взаимодействия являются соответственно нитрид и гидрид кальция состава Ca_3N_2 и CaH_2 .

Еще более химически активным металлом является натрий. При непосредственном взаимодействии натрия с кислородом в зависимости от условий образуются Na_2O или Na_2O_2 . Реакция натрия с водой приводит к выделению водорода и может сопровождаться взрывом. При 200 °С натрий реагирует с водородом с образованием гидрида NaH. Вследствие высокой химической активности натрия его хранят под слоем керосина.

В связи с вышеизложенным следует отметить, что высокую химическую активность металлов-восстановителей необходимо учитывать и при разгрузке недостаточно охлажденных продуктов металлургического процесса, поскольку присутствующее в них избыточное количество металла-восстановителя способно самовозгораться при контакте с воздухом.

Глава третья. ПОЛУЧЕНИЕ СЛИТКОВ МЕТАЛЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

За исключением особых случаев, наиболее желательным продуктом восстановительной плавки является компактный слиток металла. Получение металла в компактном виде позволяет сократить цикл металлургического процесса, существенно упростить такую операцию, как отделение металла от шлака, и исключить стадию сплавливания части металла. Малая удельная поверхность компактного металла способствует уменьшению поверхностного загрязнения получаемого продукта и препятствует его самовозгоранию.

Слиток металла формируется в том случае, если выделяющегося в ходе металлургической реакции тепла достаточно для расплавления и расслаивания металлической и шлаковой фаз в условиях интенсивного теплоотвода через стенки, дно тигля и с открытой поверхности расплава.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛА В ВИДЕ СЛИТКА

В связи с тем что моделирование металлургического процесса сопряжено со значительными трудностями, обычно условия проведения восстановительных плавок определяют на основании термодинамического анализа металлургических реакций. Термодинамический анализ показывает принципиальную возможность (или невозможность) получения металлов в результате проведения металлургического процесса, а также область допустимых значений параметров, в которой эта возможность реализуется. Выход за пределы области допустимых значений параметров однозначно указывает на невозможность получения продукта по рассматриваемому способу. В случае его принципиальной возможности для определения оптимального режима процесса наряду с термодинамическим анализом необходимы и другие методы исследования.

Термодинамический анализ позволяет определить температуру продуктов металлургической реакции в зависимости от температуры нагрева металлургической смеси, соотношения в ней компонентов, выход продуктов, но все это — только применительно к адиабатическим условиям протекания процесса восстановления. Протекание реальных металлургических процессов всегда сопровождается тепловыми потерями, снижающими температуру продуктов восстановительной плавки. Величина тепловых потерь зависит от ряда факторов (объема шихты, формы тигля, способа ведения плавки и др.) и может составлять 10–30 % и даже более от общего теплового эффекта металлургической реакции. Поэтому для определения оптимальных условий проведения металлургических процессов результаты термодинамического анализа корректируют с учетом тепловых потерь на всех стадиях протекания восстановительной плавки.

Таким образом, термодинамический анализ без учета явлений, возникающих в реальных системах, дает лишь приблизительное представление о протекающих процессах. Однако даже приблизительная оценка часто позволяет сделать определенные выводы о наилучших условиях проведения металлургических процессов или о наиболее перспективном направлении поиска оптимальных режимов восстановительных плавок. При этом следует отметить, что повышение скорости протекания металлургического процесса и увеличение масштаба восстановительных плавок приводят к уменьшению удельных тепловых потерь и приближают условия проведения процесса к адиабатическим. Соответственно, при этом повышается и достоверность результатов термодинамического анализа.

В общем виде металлургическую реакцию между M_nX_m и M' , протекающую с образованием M'_nX_p и M , можно представить уравнением (1), приведенным в первой главе.

Протекание металлургической реакции возможно при условии

$$\Delta G_T^0 = [m/n \Delta G_T^0(M'_nX_p) - p/n \Delta G_T^0(M_nX_m)] < 0, \quad (2)$$

где $\Delta G_T^0(i)$ — стандартные изобарные потенциалы (энергия Гиббса) реакций образования соединений из простых веществ при температуре протекания металлургической реакции, кДж/моль.

В уравнение (2) не входят $\Delta G_T^0(M)$ и $\Delta G_T^0(M')$, так как они равны нулю.

Восстановление металлов при $\Delta G_T^0 > 0$ невозможно без создания специальных условий, сдвигающих равновесие металлургических реакций. Сдвиг величины ΔG_T^0 в нужную сторону можно осуществить при проведении металлургического процесса в вакууме или в результате химического связывания образующихся продуктов с помощью соответствующих добавок, загружаемых в шихту.

Чем больше в уравнении (2) значение $m/n \Delta G_T^0(M'_nX_p)$ по сравнению с $p/n \Delta G_T^0(M_nX_m)$, тем более устойчиво соединение M'_nX_p и тем сильнее восстановительная способность металла M' , входящего в это соединение.

Так как металлургическая реакция сопровождается экзотермическим эффектом, то, в соответствии с принципом Ле-Шателье, повышение температуры приводит к уменьшению абсолютной величины ΔG_T° , что свидетельствует об уменьшении прочности соединений, стремлении их к диссоциации.

Зависимость энергии Гиббса от температуры описывается уравнением

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta c_p dT + JT, \quad (1)$$

где ΔH_0° — экстраполяционная константа, равная тепловому эффекту реакции при его экстраполяции к температуре, равной абсолютному нулю, кДж/моль; T — температура, К; Δc_p — изменение удельной теплоемкости, Дж/(моль · К); J — константа интегрирования, Дж/(моль · К).

Изменение удельной теплоемкости с повышением температуры в общем виде можно записать в виде степенного ряда: $c_p = a + bT + cT^2 + d/T^2$.

Рассмотрим характер зависимости энергии Гиббса от температуры на примере образующегося по металлургической реакции (1) соединения M_nX_p .

Реакция образования этого соединения из элементарных веществ описывается уравнением



Изменение теплоемкости системы в результате протекания реакции (4) с повышением температуры составит: $\Delta c_p = c_p(M_nX_p) - nc_p(M') - pc_p(X) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 - \Delta d/T^2$.

Тогда для интервала температур, в котором отсутствуют фазовые превращения компонентов реакции (4), решение уравнения (3) можно записать в виде

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) - \Delta a(T \ln T - 298 \ln 298) - \\ - 1/2 \Delta b(T^2 - 298^2) - 1/6(T^3 - 298^3) + 1/2 \Delta d(1/298 - 1/T). \quad (3)$$

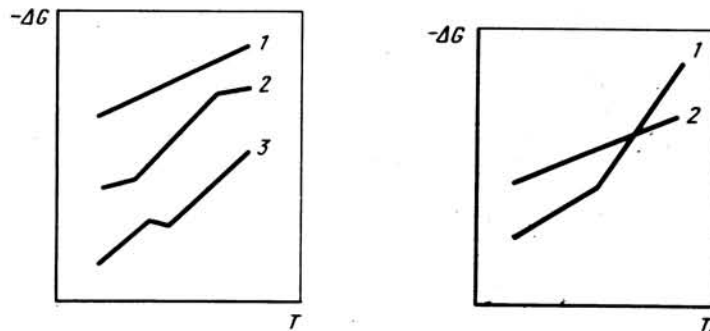


Рис. 1. Типы зависимостей энергии Гиббса от температуры

Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса, приведенной к 1 моль, для соединений M_nX_p (1) и M_nX_m (2) от температуры

На графике зависимостей энергии Гиббса от температуры уравнению (5) обычно соответствует линия, приближающаяся к прямой (линия 1, рис. 1). В точках фазовых переходов как исходных реагентов (M' , X), так и продукта реакции (M_nX_p) наклон линии зависимости энергии Гиббса от температуры претерпевает изменение. При этом тангенс угла наклона увеличивается в случае эндотермического превращения исходных компонентов (линия 2, рис. 1) и уменьшается в результате экзотермического превращения продукта взаимодействия (линия 3, рис. 1). Изломы наиболее существенны в точках кипения (из-за резкого изменения энтропии системы при образовании газовой фазы), в меньшей степени — в точках плавления компонентов реакции. В точках их полиморфных превращений изломы на линии зависимости энергии Гиббса от температуры незначительны.

Сравнение хода линий температурной зависимости энергии Гиббса (приведенной к 1 моль X) для восстанавливаемого соединения M_nX_m и соединений металла-восстановителя M_nX_p позволяет определить, возможна ли металлургическая реакция. Если линии зависимости энергии Гиббса от температуры не пересекаются и значения энергии Гиббса для M_nX_p более отрицательны, чем для M_nX_m , то реакция (1) идет в сторону образования продуктов во всем рассматриваемом интервале температур. В противном случае, когда энергия Гиббса для M_nX_m более отрицательна, чем для M_nX_p , металлургическая реакция невозможна.

Если же линии пересекаются (рис. 2), то выше температуры, соответствующей их пересечению, реакция идет в сторону выделения металла, который при более низких температурах был восстановителем. При этом следует отметить, что в пределах существования твердого и жидкого состояний металлов и их соединений углы наклона линий температурной зависимости энергии Гиббса чаще всего близки, вследствие чего в этом температурном интервале линии пересекаются редко. Следовательно, вплоть до температур кипения металлов и их соединений повышение температуры, как правило, не изменяет последовательности вытеснения одних металлов другими. Но эта последовательность может изменяться при температуре выше точек кипения компонентов металлургической реакции.

Зная энергию Гиббса, можно рассчитать константу равновесия K металлургической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

В случае протекания металлургической реакции в конденсированной системе константа равновесия равна

$$K = a_M^p a_{M_nX_p}^{m/n} / (a_{M'}^m a_{M_nX_m}^{p/n}),$$

где a_i — активности компонентов металлургической реакции (1).

Если компоненты практически не растворимы друг в друге, то реакция будет протекать нацело во всем рассматриваемом интервале температур. При повышенных температурах компоненты металлургической смеси могут находиться в газообразном состоянии. Применительно к получению слитков металлов следует отметить, что для большинства процессов температуры кипения продуктов металлургических реакций превышают температуры кипения исходных веществ (в особенности металлов-восстановителей). В этих случаях константы равновесия можно записать в виде

$$K = 1/p_{M'}^m, \quad K = 1/(p_{M'}^m p_{M_nX_m}^{p/n}).$$

а степень равновесного превращения α определить из соотношений

$$K = \frac{1}{m^m (1-\alpha)^m} \left[\frac{P}{m(1-\alpha) + n_{\text{ин}}} \right]^{-m},$$

$$K = \frac{1}{m^m (p/n)^{p/n} (1-\alpha)^{m+pn}} \left[\frac{P}{(m+p/n)(1-\alpha) + n_{\text{ин}}} \right]^{-(m+p/n)},$$

где P — общее давление в системе; p_i — парциальное давление газообразных компонентов металлтермической реакции (1); $n_{\text{ин}}$ — число молей инертного газа в системе.

Определив равновесный состав продуктов металлтермической реакции, можно рассчитать их температуру применительно к адиабатическим условиям проведения процесса. Для определения температуры продуктов металлтермической реакции ($T_{\text{пр}}$) составляют тепловой баланс процесса, который условно можно записать в виде

$$-\alpha T_0 \Delta H_{T_0}^0 = [\alpha T_{\text{пр}} c_p(\text{пр}) + (1-\alpha T_{\text{пр}}) c_p(\text{исх})] (T_{\text{пр}} - T_0),$$

где α — степень равновесного превращения, соответственно, при температуре шихты T_0 и температуре продуктов реакции $T_{\text{пр}}$; $-\Delta H_{T_0}^0$ — тепловой эффект реакции при температуре T_0 , Дж/моль; $c_p(\text{пр})$ — суммарная удельная теплоемкость продуктов реакции, Дж/(моль · К); $c_p(\text{исх})$ — суммарная удельная теплоемкость непрореагировавших компонентов, Дж/(моль · К).

Для достаточно большого числа металлтермических реакций, имеющих практическое значение, константы равновесия настолько велики, что эти реакции можно считать практически необратимыми. В этом случае (при использовании стехиометрического соотношения компонентов и нагреве шихты до температуры ее самовозгорания) тепловой эффект реакции будет полностью расходоваться на нагрев образующихся продуктов взаимодействия.

Самораспространяющаяся металлтермическая реакция в реальных условиях имеет место при локальном нагреве смеси до температуры ее самовозгорания. При этом тепловой эффект при температуре самовозгорания ($T_{\text{Г}}$) металлтермической смеси будет расходоваться как на нагрев последующих слоев шихты до $T_{\text{Г}}$, так и на нагрев образующихся продуктов взаимодействия, начиная с $T_{\text{Г}}$. Учитывая, что обычно область, в которой достигнута $T_{\text{Г}}$, пренебрежительно мала по сравнению со всем объемом металлтермической смеси, для металлтермической реакции, протекающей по уравнению (1), можно записать:

$$\begin{aligned} -\Delta H_{T_{\text{Г}}}^0 &= -[m/n \Delta H_{T_{\text{Г}}}^0 (M'_n X_p) - p/n \Delta H_{T_{\text{Г}}}^0 (M_n X_m)] = \\ &= \int_{T_{\text{ш}}}^{T_{\text{Г}}} [p/n c_p (M_n X_m) + m c_p (M')] dT + p/n \Sigma \Delta H_{\text{ф.п}} (M_n X_m) + \\ &+ m \Sigma \Delta H_{\text{ф.п}} (M') + \int_{T_{\text{Г}}}^{T_{\text{пр}}} [m/n c_p (M'_n X_p) + p c_p (M)] dT + \\ &+ m/n \Sigma \Delta H_{\text{ф.п}} (M'_n X_p) + p \Sigma \Delta H_{\text{ф.п}} (M). \end{aligned}$$

В уравнении (6) значения тепловых эффектов превращений $\Delta H_{\text{ф.п}}$ и изобарных удельных теплоемкостей c_p исходных реагентов соответствуют интервалу температур $T_{\text{ш}} - T_{\text{Г}}$, продуктов $T_{\text{Г}} - T_{\text{пр}}$, где $T_{\text{ш}}$ — температура предварительного нагрева шихты за счет внешнего источника тепла; $T_{\text{пр}}$ — температура, достигаемая продуктами взаимодействия.

Тепловой эффект реакции (1) при температуре самовозгорания металлтермической смеси определяют по формуле

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{\text{Г}}}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{Г}}} [m/n c_p (M'_n X_p) + p c_p (M) - p/n c_p (M_n X_m) - \\ &- m c_p (M')] dT + [m/n \Delta H_{\text{ф.п}} (M'_n X_p) + p \Delta H_{\text{ф.п}} (M)] - \\ &- [p/n \Delta H_{\text{ф.п}} (M_n X_m) + m \Delta H_{\text{ф.п}} (M')], \end{aligned} \quad (7)$$

в которой учитываются значения $\Delta H_{\text{ф.п}}$, попадающие в интервал температур $(298 - T_{\text{Г}})$ К.

Уравнения (6) и (7) решают с целью определения зависимости температуры продуктов металлтермической реакции от температуры нагрева шихты методом последовательных приближений или графическим способом. Рассмотрим схему расчета температуры продуктов металлтермической реакции для наиболее простого случая, когда выполняются следующие допущения.

Пусть металлтермическая реакция протекает по уравнению (1); при этом значения стехиометрических коэффициентов равны $n = m = p = 1$, а температура плавления шлака выше, чем получаемого металла. Далее считаем, что весь объем шихты нагрет до температуры самовозгорания, продукты взаимодействия не претерпевают полиморфных превращений, а тепловой эффект реакции достаточен для их расплавления.

После расчета теплового эффекта реакции при температуре самовозгорания шихты $\Delta H_{T_{\text{Г}}}^0$ последовательно вычитаем из него:

1) количество тепла, необходимое для нагрева продуктов взаимодействия до температуры плавления получаемого металла

$$\Delta H_1 = \Delta H_{T_{\text{Г}}}^0 - \int_{T_{\text{Г}}}^{T_{\text{пл}}(M)} [c_p (M' X_{\text{ТВ}}) + c_p (M_{\text{ТВ}})] dT;$$

2) тепловой эффект плавления металла $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_{\text{пл}}(M)$;

3) количество тепла, необходимое для нагрева жидкого металла и твердого шлака до температуры плавления шлака

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \int_{T_{\text{пл}}(M)}^{T_{\text{пл}}(M'X)} [c_p (M' X_{\text{ТВ}}) + c_p (M_{\text{ж}})] dT;$$

4) тепловой эффект плавления шлака $\Delta H_4 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{пл}}(M'X)$.

Далее, учитывая, что теплоемкость расплавленных продуктов, как правило, практически не зависит от температуры, записываем тепловой баланс:

$$\Delta H_4 = \int_{T_{\text{пл}}(M'X)}^{T_{\text{пр}}} [c_p (M' X_{\text{ж}}) + c_p (M_{\text{ж}})] dT = \int_{T_{\text{пл}}(M'X)}^{T_{\text{пр}}} \Sigma c_p^* dT,$$

откуда

$$T_{пр} = \frac{\Delta H_4 + \Sigma c_p^* T_{пл}(M'X)}{\Sigma c_p^*}$$

Если бы выполнялось неравенство $\Delta H_3 < \Delta H_4 < \Delta H_3 + \Delta H_{пл}(M'X)$, то это означало бы, что искомая температура продуктов равна температуре плавления шлага, а в продуктах взаимодействия наряду с жидким металлом находится частично расплавленный шлаг.

Необходимым условием получения слитка металла металлургическим способом является превышение температуры продуктов металлургической реакции над температурой кристаллизации наиболее тугоплавкого компонента образующейся системы. С другой стороны, на практике формирование слитка затруднено, когда температура продуктов горения металлургической шихты близка к температуре кипения наиболее летучего компонента, образующегося в ходе протекания восстановительной плавки. Таким образом, область возможного получения слитка металла металлургическим способом ограничена температурой плавления наиболее тугоплавкого и температурой кипения наиболее летучего продуктов металлургической реакции. Анализ уравнений (6) и (7) показывает, что в этой области температур могут иметь место несколько типов зависимостей температуры продуктов металлургической реакции от температуры нагрева шихты (рис. 3).

Температура продуктов металлургической реакции может быть равна температуре кипения наиболее летучего компонента во всем интервале нагрева шихты — от комнатной температуры до температуры самовозгорания металлургической смеси (рис. 3, а) или достигать ее лишь при нагреве шихты до определенной температуры (рис. 3, б и в). В последнем случае температура продуктов может превысить температуру плавления наиболее тугоплавких компонентов как при инициировании реакции в ненагретой шихте (см. рис. 3, б), так и при условии ее нагрева до температуры, превышающей критическое значение (см. рис. 3, в).

Для ряда металлургических процессов тепловой эффект реакции недостаточен

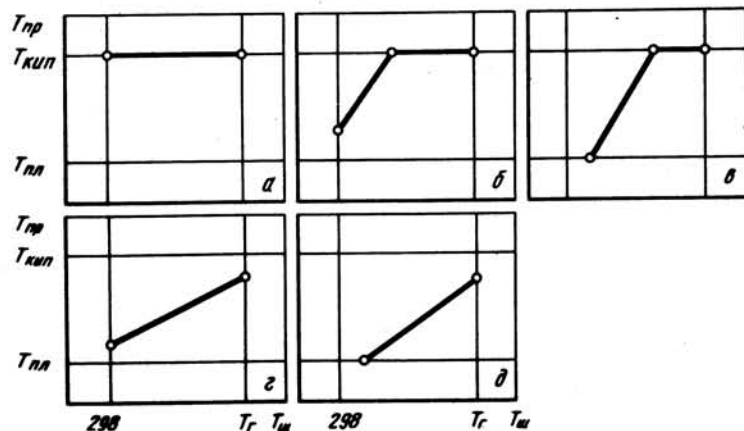


Рис. 3. Основные типы диаграмм зависимостей температуры продуктов металлургической реакции от температуры нагрева шихты

для нагрева продуктов до температуры кипения получаемого металла или шлага вне зависимости от температуры нагрева шихты. В соответствии с вышеизложенным и здесь возможны случаи, когда температура продуктов может превышать температуру плавления наиболее тугоплавкого компонента уже при комнатной температуре шихты (рис. 3, г) или только при нагреве шихты до определенной температуры (рис. 3, д).

Линии на рис. 3 с достаточной для практических расчетов точностью можно считать прямыми. Это связано как с возможностью линейной аппроксимации зависимости теплового эффекта реакции от температуры для сравнительно небольшого интервала ее варьирования ($298 - T_r$), так и с тем, что в большинстве случаев теплоемкость жидких продуктов металлургических реакций не зависит от температуры.

Рассмотренные типы диаграмм характерны и для зависимости температуры продуктов от температуры самовозгорания металлургической смеси. Вместе с тем, если в интервале температур нагрева шихты исходные компоненты металлургической смеси или продукты металлургической реакции претерпевают фазовые превращения, то это приводит к изломам прямых на диаграммах зависимости температуры продуктов металлургической реакции от температуры самовозгорания шихты. При этом фазовые превращения (с зондотермическим эффектом) продуктов реакции приводят к скачкообразному понижению (типы г, д), а исходных веществ — к скачкообразному повышению (типы а, б, в) температуры жидких продуктов металлургической реакции (рис. 4).

Таким образом, согласно уравнениям (6) и (7), зависимость температуры продуктов металлургической реакции от температуры самовозгорания шихты графически представляет собой ломаную линию, горизонтальные участки которой соответствуют фазовым превращениям продуктов взаимодействия, а вертикальные обусловлены фазовыми превращениями в шихте в процессе ее предварительного нагрева.

Обычно расчет температуры продуктов металлургической реакции в зависимости от температуры нагрева шихты осуществляют для ряда значений температуры шихты, которые изменяют с задаваемым шагом. Более целесообразным является рассмотрение только характерных точек на диаграммах зависимости температуры продуктов металлургических реакций от температуры нагрева или само-

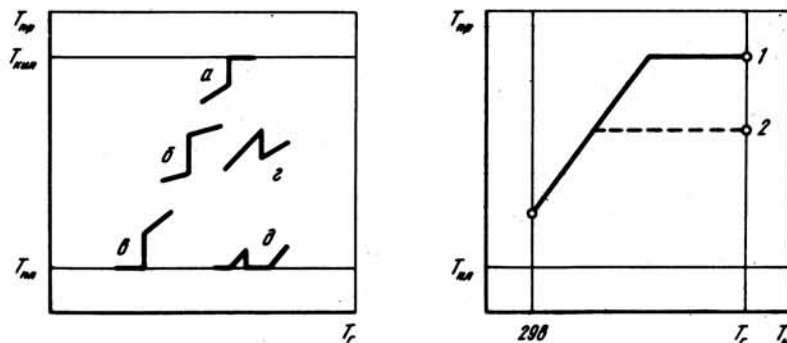


Рис. 4. Возможные типы изломов на диаграммах зависимости температуры продуктов от температуры самовозгорания шихты

Рис. 5. Влияние давления в системе на снижение температуры продуктов металлургической реакции ($P_1 > P_2$)

возгорания шихты, что значительно уменьшает объем вычислений, не сказываясь на правильности выводов, вытекающих из термодинамического анализа.

Исходной для термодинамических расчетов температурой шихты является температура ее самовозгорания. Если при этой температуре шихты температура продуктов металлургической реакции не превысит температуры их плавления, то получение слитка металла посредством нагрева металлургической шихты не представляется возможным, в связи с чем термодинамические расчеты можно не продолжать.

В противном случае определяют характерные точки, соответствующие температурам продуктов взаимодействия, при последовательном снижении температуры шихты, а именно: рассчитывают минимальную температуру шихты, при которой температура продуктов равна температуре кипения наиболее летучего компонента; максимальную температуру шихты, при которой температура продуктов равна температуре плавления наиболее тугоплавкого компонента; температуру продуктов при температуре шихты, равной 298 К.

В связи с тем что температура кипения зависит от давления, проведение металлургического процесса в вакууме приводит к ухудшению условий получения слитка металла вследствие уменьшения перегрева жидких продуктов металлургической реакции выше температур их кристаллизации. При этом снижение давления в системе приводит к понижению температуры шихты, при которой температура продуктов реакции равна температуре кипения наиболее летучего компонента (рис. 5).

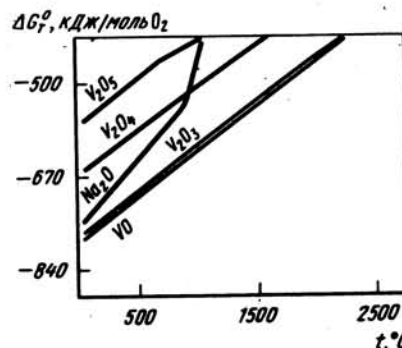
В соответствии с результатами проведенного анализа, предварительной стадией проверки возможности получения слитка металла в результате протекания металлургической реакции является сравнение температуры плавления наиболее тугоплавкого и температуры кипения наиболее летучего из образующихся продуктов. Если температура плавления одного из получаемых продуктов металлургической реакции превышает температуру кипения другого, то получение слитка металла невозможно, а проведение термодинамического анализа излишне. Слиток металла не образуется и в случае, если температура кипения хотя бы одного из компонентов шихты превышает температуру самовозгорания металлургической смеси, так как это приведет к пространственному разделению восстановителя и восстанавливаемого соединения, к обусловленному этим увеличению времени протекания взаимодействия, а следовательно, и к резкому увеличению тепловых потерь продуктами реакции.

После определения типа диаграммы зависимости температуры продуктов металлургической реакции от температуры нагрева выбирают условия для проведения металлургического процесса. Например, если тип диаграммы соответствует случаю, изображенному на рис. 3, а, нагревать шихту нецелесообразно, поскольку это не приведет к повышению температуры продуктов металлургической реакции. Если тепловые потери не слишком значительны, процесс предпочтительно проводить по методу внепечной металлургии. При этом следует отметить, что избыток восстановителя, обычно применяемый на практике, приводит не только к снижению температуры продуктов вследствие затрат тепла на его нагрев, но и к изменению температуры их плавления и кипения. Поэтому при проведении термодинамических расчетов с учетом влияния избытка восстановителя требуется знание диаграмм состояния, описывающих зависимость температуры фазовых превращений от состава системы.

При детальном проведении термодинамического анализа необходимо также учитывать процессы диссоциации, ассоциации, ионизации газообразных металлов и соединений, которые могут иметь место при высоких температурах.

Таким образом, на основании результатов термодинамического анализа можно оценить целесообразность использования того или иного восстановителя или восстанавливаемого соединения применительно к получению металла в требуемом виде. Рассмотрим схему выбора восстановителя на конкретных примерах.

Рис. 6. Зависимость энергии Гиббса образования оксидов ванадия и натрия от температуры



Исходной информацией при выборе восстановителя является сравнение температурных зависимостей приведенных значений энергии Гиббса восстанавливаемого соединения и соединений металлов-восстановителей, предполагаемых для использования. Пусть, например, требуется определить восстановитель, который можно использовать для получения металлического ванадия из его оксида (V). Для этого на один график наносят температурные зависимости энергии Гиббса оксидов интересующих нас металлов, приведенных к одному молю O_2 (рис. 6). Из рис. 6 следует, что натрий будет восстанавливать V_2O_5 только до низших оксидов, так как значения энергии Гиббса V_2O_3 и VO более отрицательны, чем у Na_2O . Напротив, у оксидов алюминия, магния, кальция значения энергии Гиббса по абсолютной величине больше, чем у оксидов ванадия, поэтому эти металлы могут быть использованы для получения металлического ванадия. Действительно, в первой главе отмечено, что кальций и алюминий нашли применение в процессах восстановления ванадия из его оксида (V).

Следующим этапом является выделение из числа предварительно отобранных восстановителей таких, применение которых позволяет получать металл в компактном виде. Для этого сравнивают температуру получаемых продуктов с их температурами плавления и кипения, а последние величины между собой. В частности, не проводя расчета температур продуктов реакции пентахлорида тантала с наиболее энергичным восстановителем — кальцием, можно утверждать, что в результате взаимодействия нельзя получить тантал в виде слитка, так как температура плавления тантала ($3015^\circ C$) превышает температуру кипения хлорида кальция ($2000^\circ C$).

Результаты расчета температур продуктов металлургической реакции используют далее для оценки условий получения металла в компактном виде, а в случае возможности использования нескольких восстановителей — и для сравнения условий проведения восстановительных плавок. В качестве примера проведем расчет температуры продуктов реакции $UF_4 + 2Mg = U + 2MgF_2$.

Реакция между магнием и тетрафторидом урана начинается около $550^\circ C$ ($823 K$). Термодинамические данные, необходимые для выполнения расчета, приведены в табл. 1–4.

Тепловой эффект реакции при $298 K$ равен:

$$\Delta H_{298}^0 = 2(-1\,124\,200) - (-1\,899\,600) = -348\,800 \text{ Дж.}$$

По формуле (7) определяем тепловой эффект реакции при $823 K$:

$$\Delta H_{823}^0 = -348\,800 + \int_{298}^{823} [(10,93 + 2 \cdot 70,88 - 107,6 - 2 \cdot 22,32) +$$

Т а б л и ц а 3. Температуры t и энтальпии ΔH фазовых превращений некоторых металлов и их соединений, получаемых и используемых в металлургических процессах

Вещество	Полиморфное превращение		Плавление		Кипение	
	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
Ce	725	2,9	795	5,2	3470	414,5
CeCl ₃	—	—	817	53,6	1731	284,3
Fe	760	5,1	1536	13,8	2860	350,0
	914	0,7				
	1391	0,8				
Fe ₂ O ₃	680	0,7	1594			
	780					
MnO	720	2,2	1244	14,7	2060	220,6
	1090	2,2				
	1136	1,8				
Mn ₃ O ₄	1172	20,9	1560			
Nb	—	—	2468	29,3	4750	680,6
Nb ₂ O ₅	—	—	1512	103,0	Разл.	
Ti	882	3,3	1667	14,7	3285	425,8
TiCl ₄	—	—	— 25	9,4	137	36,2
TiO ₂	—	—	1870	67,0	—	—
U	668	2,9	1130	12,6	3930	417,4
	775	4,8				
UF ₄	—	—	1036	42,7	1457	221,9
V	—	—	1902	16,7	3350	
V ₂ O ₅	—	—	670	65,3	Разл.	
W	—	—	3410	35,2	5500	824,8
WO ₃	780	—	1472	73,5	—	—
Y	1485	5,0	1530	11,5	3300	367,6
YF ₃	1077	32,4	1155	28,1	2230	251,2

$$+ (37,47 + 2 \cdot 10,55 - 29,31 - 2 \cdot 10,26) \cdot 10^{-3} T + (4,90 - 2 \cdot 9,21 +$$

$$+ 0,25 + 2 \cdot 0,431) \cdot 10^5 T^{-2} dT = -348\,800 + 0,45 \cdot (823 - 298) +$$

$$+ 1/2 \cdot 8,74 \cdot 10^{-3} (823^2 - 298^2) - 12,408 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{823} \right) =$$

$$= -348\,649 \text{ Дж.}$$

Вначале проведем расчет температуры продуктов применительно к случаю, когда весь объем шихты нагрет до 823 К. Для этого используем формулу (6).

Количество тепла, необходимое для нагрева продуктов в интервале между температурами из фазовых превращений и осуществления этих превращений, равно:

$$Q_1 = \int_{823}^{941} [(10,93 + 2 \cdot 70,88) + (37,47 + 2 \cdot 10,55) \cdot 10^{-3} T +$$

Т а б л и ц а 4. Энергии Гиббса, теплоты образования, теплоемкости некоторых металлов и их соединений, получаемых и используемых в металлургических процессах

Вещество	$\Delta G_{298}^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{298}^0, \text{кДж/моль}$	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$				T, К
			a	b	c	d	
Ce	0	0	23,501	10,404	—	4,06	298–998
			37,64	—	—	—	998–1068
			37,72	—	—	—	1068–1500
CeCl ₃	— 984,6	— 1058,4	118,57	6,82	— 0,29	—	298–1090
			134,0	—	—	—	1090–2004
Fe	0		37,149	6,171	—	—	298–1187
			24,49	8,46	—	—	1187–1674
			41,87	—	—	—	1809–1873
Fe ₂ O ₃	— 740,3	— 821,9	98,35	77,87	— 14,86	—	298–953
			150,7	—	—	—	953–1053
			132,72	7,37	—	—	1053–1750
Mn	0	0	23,86	14,15	— 1,570	—	298–993
			34,88	2,76	—	—	993–1363
			25,25	14,91	— 1,855	—	1363–1409
			46,47	—	—	—	1409–1517
			46,05	—	—	—	1517–2333
Mn ₃ O ₄	— 1282,9	— 1387,5	145,03	45,30	— 9,21	—	298–1445
			210,18	—	—	—	1445–1800
Nb	0	0	23,70	4,02	—	—	298–2741
			33,49	—	—	—	2741–3500
Nb ₂ O ₅	— 1764,0	— 1900,8	162,28	14,82	— 30,65	—	298–1700
			242,42	—	—	—	1785–1810
Ti	0	0	22,11	10,05	—	—	298–1155
			19,85	7,95	—	—	1155–1940
			35,59	—	—	—	1940–3558
TiCl ₄	— 738,2	— 804,7	149,5	—	—	—	298–410
TiO ₂	— 888,6	— 945,3	75,24	1,17	— 18,21	—	298–1800
U	0	0	10,93	37,47	4,90	—	298–941
			41,9	—	—	—	941–1048
			38,1	—	—	—	1048–1403
			38,31	—	—	—	1403–4203
UF ₄	— 1777,7	— 1899,6	107,6	29,31	— 0,25	—	298–1309
V	0	0	20,52	10,80	0,8	—	298–2175
			47,52	—	—	—	2175–2600
V ₂ O ₅	— 1421,3	— 1551,6	194,85	— 16,33	— 55,35	—	298–943
W	0	0	19,7	6,3	—	—	298–2400
			42,9	—	—	—	3683–5773
WO ₃	— 763,9	— 843,43	73,19	28,43	—	—	298–1550
Y	0	0	23,95	7,557	0,335	—	298–1758
			35,04	—	—	—	1758–1803
			39,82	—	—	—	1803–2360
YF ₃	— 1655,2	— 1719,5	99,48	7,45	— 5,69	—	298–1350
			— 319,66	212,94	2819,8	—	1350–1428
			133,81	— 0,025	— 0,481	—	1428–1873

$$+ (4,90 - 2 \cdot 9,21) \cdot 10^5 T^{-2}] dT = 23\,907 \text{ Дж}; Q_2 = 2\,900 \text{ Дж};$$

$$Q_3 = \int_{941}^{1048} [(41,9 + 2 \cdot 70,88) + 2 \cdot 10,55 \cdot 10^{-3} T - 2 \cdot 9,21 \cdot 10^5 T^{-2}] dT =$$

$$= 21\,696 \text{ Дж}; Q_4 = 4\,800 \text{ Дж};$$

$$Q_5 = \int_{1048}^{1403} [(38,1 + 2 \cdot 70,88) + 2 \cdot 10,55 \cdot 10^{-3} T - 2 \cdot 9,21 \cdot 10^5 T^{-2}] dT =$$

$$= 72\,586 \text{ Дж}; Q_6 = 12\,600 \text{ Дж};$$

$$Q_7 = \int_{1403}^{1536} [(38,31 + 2 \cdot 70,88) + 2 \cdot 10,55 \cdot 10^{-3} T - 2 \cdot 9,21 \cdot 10^5 T^{-2}] dT =$$

$$= 27\,959 \text{ Дж}; Q_8 = 2 \cdot 58\,200 = 116\,400 \text{ Дж}.$$

Таким образом, для нагрева продуктов от температуры протекания реакции до полного их расплавления необходимо:

$$\sum_{i=1}^8 Q_i = 282\,848 \text{ Дж}.$$

Эта величина меньше теплового эффекта реакции. Полученная разность будет обеспечивать нагрев жидких продуктов выше их температуры плавления:

$$Q_p - \sum_{i=1}^8 Q_i = 348\,649 - 282\,848 = \int_{1536}^{T_{\text{пр}}} (38,31 + 2 \cdot 94,62) dT =$$

$$= 54,35 (T_{\text{пр}} - 1536).$$

Отсюда определяем $T_{\text{пр}} = 1825 \text{ К}$. Это значение меньше температуры кипения наиболее летучего продукта — фторида магния (2605 К) и на 289 К превышает температуру его кристаллизации.

Определим далее координаты второй характерной точки, а именно: рассчитаем температуру продуктов применительно к случаю зажигания ненагретой шихты.

Для нагрева шихты до начала протекания реакции потребуется:

$$Q_9 = \int_{298}^{823} [(107,6 + 2 \cdot 22,32) + (29,31 + 2 \cdot 10,26) \cdot 10^{-3} T +$$

$$+ (-0,25 - 2 \cdot 0,431) \cdot 10^5 T^{-2}] dT = 94\,351 \text{ Дж}.$$

$$\text{Сумма } \sum_{i=1}^9 Q_i = 377\,199 \text{ Дж превышает тепловой эффект реакции. Отсюда следует}$$

что внепечной процесс нельзя применять для получения урана в компактном виде.

Чтобы определить температуру продуктов во внепечном процессе, будем после-

довательно вычитать из полученной суммы значения Q_6 , Q_7 и т.д. и сравнивать полученные значения с величиной теплового эффекта реакции. Так, уже после

$$\text{первого вычитания получаем значение: } \sum_{i=1}^9 Q_i - Q_6 = 260\,799 \text{ Дж, которое меньше}$$

теплового эффекта реакции. Это означает, что при зажигании ненагретой шихты температура продуктов достигнет температуры плавления фторида магния, при этом он будет частично расплавлен. Согласно полученным данным, искомая зависимость температуры продуктов от температуры нагрева шихты соответствует типу диаграммы, изображенной на рис. 3, д.

Далее остается определить температуру шихты, при которой температура жидких продуктов равняется температуре плавления фторида магния. Для этого составим тепловой баланс:

$$Q_p - \sum_{i=1}^8 Q_i = \int_{T_{\text{ш}}}^{823} [(107,6 + 2 \cdot 22,32) + (29,31 + 2 \cdot 10,26) \cdot 10^{-3} T +$$

$$+ (-0,25 - 2 \cdot 0,431) \cdot 10^5 T^{-2}] dT,$$

откуда получим

$$152,24 T_{\text{ш}} + 23,915 \cdot 10^{-3} T_{\text{ш}}^2 + 1,112 \cdot 10^5 \frac{1}{T_{\text{ш}}} = 76\,504.$$

Решив это уравнение методом подбора значений, определим $T_{\text{ш}} = 468 \text{ К}$ (195°С). Таким образом, для получения продуктов реакции в жидком состоянии шихту необходимо нагревать до температуры свыше 195°С .

Если выполнить аналогичный расчет при замене магния на кальций, то можно убедиться, что и в этом случае имеется возможность получения урана в виде слитка, причем зависимость температуры продуктов от температуры шихты соответствует типу диаграммы, изображенной на рис. 3, г. Отсюда следует, что при использовании кальция слиток урана можно получать во внепечном процессе.

Дальнейший выбор металлов-восстановителей определяется их технико-экономическими преимуществами. Применительно к получению урана металлургическим способом эти аспекты были уже рассмотрены в первой главе (II, 1).

Рассмотренная схема в равной степени относится и к выбору восстанавливаемого соединения. Например, натрий непригоден для восстановления тантала из его оксида (V), поэтому для этой цели используют комплексный фторид тантала (там же, II, 3). Уран нельзя получить в виде слитка при восстановлении магнием или кальцием его оксидов, однако это становится возможным при их замене на фторид (там же, II, 1). Оптимальные условия для получения марганца алюминотермическим способом создаются при восстановлении не MnO_2 , а смеси Mn_2O_3 и Mn_2O_4 (там же, III, 1) и т.д.

II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

Существует несколько разновидностей металлургических процессов получения слитков металлов. Внепечной процесс проводят в необогреваемых тиглях в тех случаях, когда тепла, выделяющегося во время протекания реакции восстановления, достаточно для получения продук-



Рис. 7. Общая схема получения слитков металлов металлургическим способом

тов взаимодействия в жидком состоянии и достижения полноты расщепления металлической и шлаковой фаз. Внепечные восстановительные плавки нашли применение в производстве хрома, марганца и урана. Печной процесс применяют тогда, когда выделяющегося по реакции тепла недостаточно для расплавления и необходимого перегрева жидких продуктов восстановительной плавки. В этом случае дополнительное тепло подводят посредством нагрева исходных компонентов за счет внешних источников тепла. Таким образом получают уран, легкоплавкие РЗМ.

Общая принципиальная схема получения слитков металлов металлургическим способом показана на рис. 7. Изображенная на рис. 7 схема (как и приведенные далее в тексте) может использоваться полностью или частично в зависимости от конкретного технологического процесса.

Металлотермические процессы, в результате осуществления которых получают слитки металлов, обычно осуществляют в жаропрочных металлических тиглях, футерованных изнутри огнеупорным материалом. Футеровка защищает тигель от "проплавления" и предотвращает взаимодействие продуктов реакции с материалом тигля. Материал, из которого выполнена футеровка, не должен загрязнять продукты восстановительной плавки.

В ряде случаев вместо металлических применяют тигли, выполненные из графита. Графитовые тигли обычно не футеруют. Применение графитовых тиглей оправдано, если к получаемому металлу не предъявляют повышенных требований по содержанию углерода.

Футерование осуществляют с помощью вкладыша, устанавливаемого концентрически по оси тигля. Объем между внутренней стенкой тигля и наружной стенкой вкладыша заполняют порошком футеровочного материала заданного фракционного состава. В качестве футеровочного материала используют не содержащие нежелательных примесей туго-

плавкие оксиды или фториды. Порошок в кольцевом зазоре виброуплотняют или прессуют. Футерованный тигель нагревают на воздухе или в вакууме для удаления газовых примесей и спекания футеровки. После охлаждения (на воздухе или в среде инертного газа) футерованный тигель пригоден для проведения металлургического процесса. Схема футерования тигля для проведения восстановительной плавки показана на рис. 8.

Большое внимание при проведении металлургических процессов уделяют подготовке исходных компонентов и созданию однородной по составу металлургической смеси. При получении чистых металлов повышенные требования предъявляют к содержанию примесей в компонентах металлургической шихты.

Для проведения восстановительной плавки используют: стружку, гранулы, порошок металла-восстановителя и порошок восстанавливаемого соединения определенного фракционного состава. Поэтому предварительно проводят операции измельчения исходных материалов: гранулирование из расплава, нарезание стружки на станках, дробление, помол и классификацию порошков.

Подготовленные таким образом металл-восстановитель и восстанавливаемое соединение тщательно перемешивают в определенных соотношениях для получения однородной по составу шихты. Для улучшения технологических показателей, повышения выхода продукта в металлургическую шихту можно добавлять кондиционные металлические отходы, полученные на стадиях переработки чернового слитка.



Рис. 8. Схема футерования тигля

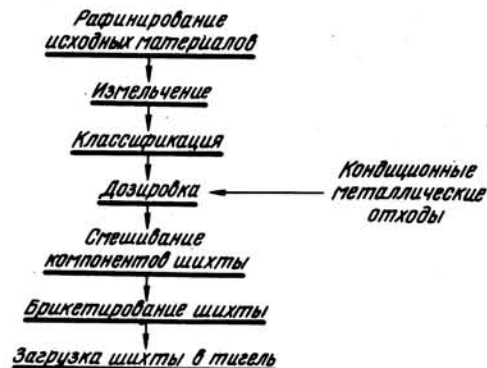


Рис. 9. Схема приготовления металлургической шихты

С целью улучшения контакта между компонентами металлотермической смеси, уменьшения удельной поверхности теплообмена в процессе протекания металлотермической реакции и на стадии обмена охлажденными жидкими продуктами взаимодействия, а также для увеличения массы загружаемой в тигель металлотермической смеси в ряде случаев используют брикетирование шихты. При этом все операции с участием химических активных материалов осуществляют в инертной атмосфере. Схема приготовления металлотермической шихты показана на рис. 9.

В процессах получения чистых металлов после загрузки шихты в тигель его устанавливают в герметичную металлическую реторту. Для удаления сорбированных газовых примесей с поверхности исходных веществ и футеровки тигель с шихтой вакуумируют на холоду или после нагрева до определенной температуры, после чего создают в системе инертную атмосферу. Затем нагревают шихту до заданной температуры, изменение которой контролируют с помощью термопар, и инициируют металлотермическую реакцию.

Для предварительного нагрева шихты применяют электрические печи сопротивления, а также газовые и индукционные печи. Зажигание металлотермической смеси проводят с помощью электрического или химического запального устройства, либо посредством нагрева шихты до начала самопроизвольного протекания металлотермической реакции.

После завершения металлотермической реакции, о чем судят по изменению температуры в тигле или изменению давления в системе, продукты реакции охлаждают до температуры, исключающей окисление или азотирование металла при контакте с воздухом, и выгружают из тигля. Принципиальная схема получения слитка металла с низким содержанием примесей показана на рис. 10.

Вакуумирование тигля с шихтой

Заполнение системы инертным газом

Нагрев шихты

Термовакуумная обработка шихты

Нагрев шихты

Иницирование реакции

Охлаждение продуктов

Выгрузка продуктов из тигля

Разделение металла и шлака

Представленная на рис. 10 последовательность операций является типичной в технологии редких металлов.

Для металлотермических процессов, проводимых на воздухе и характеризующихся значительными тепловыми эффектами, шихту в виде смеси порошков или брикетов догружают в тигель по мере протекания металлотермической реакции.

По этому способу часть шихты загружают на дно тигля и электрическим запалом инициируют металлотермическую реакцию. Затем на образующийся расплав продуктов с определенной скоростью порциями загружают остальную часть шихты. При этом тепло жидкого шлака утилизируется на нагрев контактирующих с ним слоев металлотермической смеси. В свою очередь, тепловыделение при сгорании шихты поддерживает образованный слой продуктов в расплавленном состоянии, что необходимо для осаждения капель металла. Такая организация процесса нашла применение в производстве цветных металлов.

В связи с тем что объем металлотермической шихты превышает объем продуктов восстановительной плавки, рассматриваемым способом возможно получить слиток металла большей массы, чем при полной загрузке тигля шихтой и инициировании реакции. Получаемый металл, к тому же, защищен от контакта с воздухом слоем шлака.

Слиток металла можно получить металлотермическим способом и в результате сгорания струи, состоящей из жидких или газообразных реагентов. Например, известен следующий способ. Процесс осуществляют в герметичном реакторе, в верхней части которого расположена форсунка. Через форсунку подают восстановитель и восстанавливаемое соединение, которые на выходе из нее контактируют и вступают во взаимодействие. Температура исходных компонентов по этому способу может превышать температуру самовозгорания металлотермической смеси, что позволяет достичь более высоких температур продуктов, чем при совместном нагреве восстановителя и восстанавливаемого соединения. Образующиеся в результате реакции жидкие продукты частично кристаллизуются на стенке реакционной камеры, образуя так называемый гарнисаж. Основная масса жидких продуктов сливается в приемную емкость, где происходит расслаивание металлической и шлаковой фаз и формирование слитка металла. Для исключения загрязнения продуктов конструкционным материалом стенки реакционной камеры и приемной емкости охлаждают циркулирующей водой.

В результате протекания восстановительной плавки может происходить (в зависимости от природы металлотермической системы и условий проведения процесса) практически полное разделение металла и шлака, образование металлического "гарнисажа" на стенках тигля, распределение некоторого количества металла в виде порошка или корешков в объеме шлака. Для отделения металла от шлака применяют механические и химические методы. Так называемый "черновой" слиток металла с поверхности часто загрязнен шлаковыми включениями. Поверхностные загрязнения удаляют посредством снятия стружки на станках или травления в растворах кислот.

Черновой слиток переплавляют в дуговых, индукционных, электронно-лучевых печах с целью уменьшения содержания примесей, усреднения содержания примесей по объему металла и получения заготовок задан-

Рис. 10. Схема восстановительной плавки

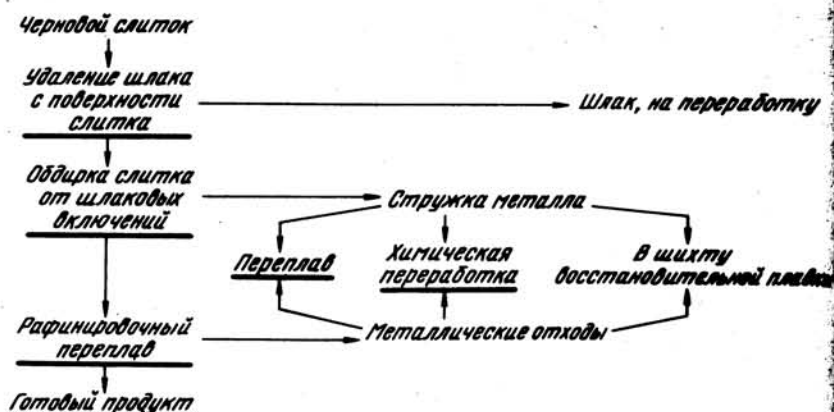


Рис. 11. Схема переработки чернового слитка металла

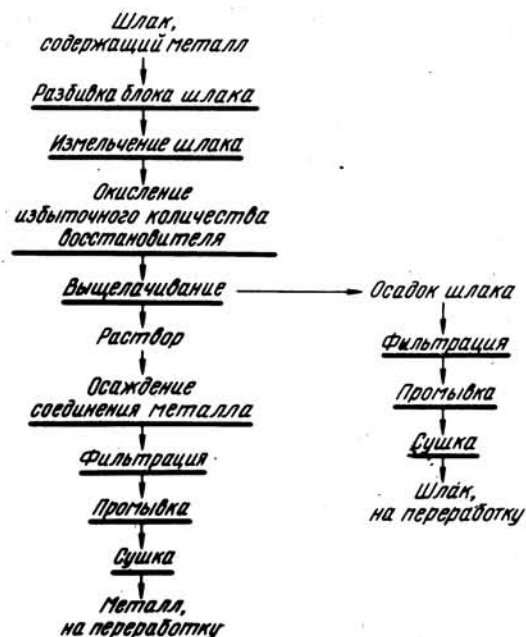


Рис. 12. Схема извлечения редкого металла из шлака

ных размеров. Металлические отходы (гарнисаж, стружку) подвергают переплаву или химической переработке. Как было указано выше, кондиционные по содержанию примесей металлические отходы можно также добавлять в шихту для восстановительной плавки. Схема переработки чернового слитка металла показана на рис. 11.

Шлак от восстановительной плавки представляет собой в основном соединение металла-восстановителя, металл-восстановитель (применяемый в избытке по отношению к стехиометрическому количеству), а также восстановленный металл в виде диспергированных в шлаке частичек, не успевших достичь слитка, соединений восстановленного металла и примесей.

Шлак от восстановительной плавки можно перерабатывать с целью извлечения ценных компонентов (рис. 12), а также непосредственно использовать для футерования тигля или применять в ряде отраслей промышленности: для известкования кислых почв, в качестве флюсов в металлургическом производстве и т.д.

Число стадий металлотермического процесса можно сократить за счет достижения высокого выхода металла в слиток, повышения времени выдержки продуктов металлотермической реакции в расплавленном состоянии для удаления из слитка шлаковых включений и ряда примесей, достижения однородной структуры металла. Это относится как к уменьшению числа операций по переработке чернового слитка, так и к схеме переработки шлака от восстановительной плавки.

III. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Как уже было сказано, в зависимости от теплового баланса металлотермического процесса металлы можно получать методами печной или внепечной металлургии. При этом в соответствии с требованиями, предъявляемыми к чистоте получаемых металлов, восстановительные плавки проводят на воздухе или в среде инертного газа. Рассмотрим вначале аппаратное оформление металлотермических процессов, проводимых методом печной металлургии в инертной среде.

Предварительный нагрев шихты часто осуществляют в электрических печах сопротивления. Схема трехсекционной печи сопротивления показана на рис. 13.

Печь сопротивления представляет собой металлический кожух с крышкой. Нагревательные элементы отделены от стенок тепло- и электроизоляционными слоями и соединены с источником электрического тока. Подъем температуры печи можно регулировать автоматически для каждой зоны нагрева. Одну печь можно использовать для проведения нескольких восстановительных плавов. В этом случае реактор после прохождения реакции вынимают из печи для охлаждения, а в

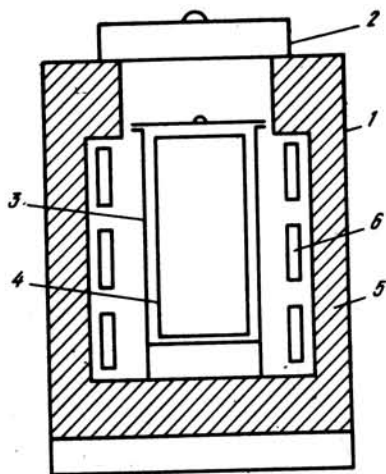


Рис. 13. Схема трехсекционной печи сопротивления:
1 — металлический корпус; 2 — крышка;
3 — металлическая реторта; 4 — тигель;
5 — изоляция; 6 — нагревательные элементы

печь помещают новый, предварительно подготовленный для проведения металлургического процесса.

Предварительный нагрев можно осуществлять также в индукционных и газовых печах. Основным элементом индукционной печи, которая может быть выполнена в герметичном варианте, является индуктор. Индуктор представляет собой многовитковую катушку индуктивности, питаемую переменным током. Высокочастотный ток в индукторе создает переменный по времени магнитный поток, который возбуждает в проводящем теле переменную э.д.с. Под воздействием э.д.с. по проводнику протекают вихревые токи, в результате чего в нем выделяется тепло.

Газовые печи содержат газовые горелки, в которых сгорают горючие компоненты (природный газ, мазут и т.п.). Образующиеся в результате сгорания горячие газы нагревают аппарат восстановления.

Для получения химически активных металлов или используют герметичные металлические тигли, или тигли помещают в герметичные металлические реторты (см. рис. 13). На крышке герметичного тигля и реторты располагаются штуцеры для вакуумирования системы и создания инертной атмосферы, а также предохранительный клапан для "страхования" избыточного давления, сопровождающего протекание металлургической реакции, и в случае необходимости — герметичные токовводы запального устройства. Через крышку тигля вводят и термометр для контроля за изменением температуры шихты.

Основные типы аппаратов, применяющихся при получении слитков редких металлов металлургическим способом, показаны на рис. 14.

Простейшим типом аппарата для проведения металлургического процесса является футерованный тигель, показанный на рис. 14,

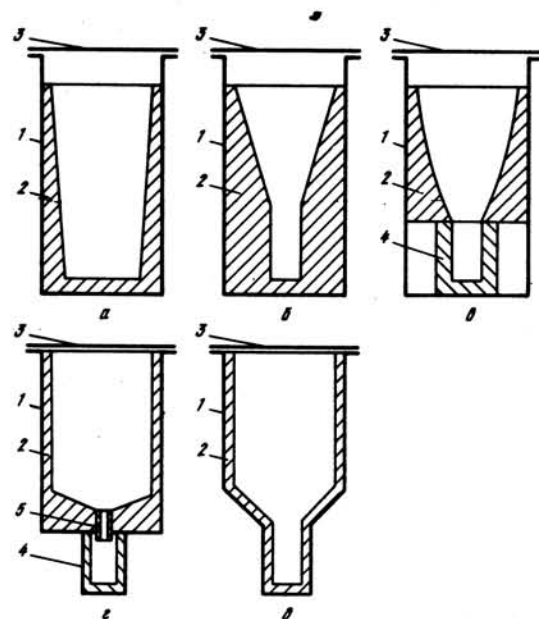


Рис. 14. Типы аппаратов для получения слитков металлов металлургическим способом:

1 — металлический корпус; 2 — футеровка; 3 — крышка; 4 — металлоприемник; 5 — сливная летка

Футеровка обычно имеет форму усеченного конуса для лучшего выбивания продуктов металлургической реакции из тигля. На дне тигля футеровку обычно набивают вручную и утрамбовывают. Для футеровки внутренней поверхности тигля в него при строгом совмещении осевых линий устанавливают металлический вкладыш. Диаметр вкладыша у дна несколько меньше, чем в верхней части тигля. Такая конусность вкладыша позволяет достаточно легко удалять его из тигля без нарушения футеровки. Свободный объем между стенкой тигля и вкладышем заполняют футеровочным порошком. Уплотнение порошка осуществляют на вибрационном столе, после чего футеровку прессуют, например, при помощи металлического кольца, помещенного между стенкой тигля и вкладышем.

С целью создания минимальной поверхности теплообмена при охлаждении жидкого металла в ряде аппаратов предусмотрены сборники металла. Они могут быть расположены как непосредственно в футеровке тигля (рис. 14, б), так и в нижней части футерованного тигля (рис. 14, в), причем для лучшего расслаивания металлической и шлаковой фаз в этом случае применен нелинейный профиль футеровки тигля.

Известны также сборные конструкции тигля, состоящие из собственного тигля и приемника металла (рис. 14, з). На дне такого тигля находится специальный клапан или прогорающая пробка для выпуска расплавленного металла. Схема аппарата, совмещающего с одним целым тигель и металлоприемник, показана на рис. 14, д.

Применение аппарата последнего типа при большом масштабе металлургического процесса (получение слитков урана массой до 1650 кг) и иницировании реакции в нижней части шихты позволило получить слитки металла, по качеству и геометрическим размерам пригодные для непосредственного изготовления из них изделий. Эта технология (так называемый "дингот-процесс") сделала возможным исключение вакуумной переплавки металла и отливки его в слитки.

Рассмотренные типы аппаратов можно применять и для проведения внепечных металлургических процессов. При этом в качестве запального устройства используют запальные смеси, состоящие, например, из магния и селитры и т.п. Часто металлургическую реакцию иницируют посредством пропускания электрического тока по проводнику, заглубленному в шихту, или с помощью электрической дуги между погруженными в шихту электродами.

Аппаратура, применяемая для проведения металлургических процессов на воздухе, характеризуется относительной простотой и надежностью при эксплуатации. Принципиальная схема установки для получения слитков цветных металлов металлургическим способом без создания инертной атмосферы показана на рис. 15. Реактор (тигель) для проведения восстановительной плавки представляет собой передвижную емкость, футерованную огнеупорным материалом, например, магнезитовым кирпичом. Исходные компоненты для проведения восстановительной плавки загружают в бункер, откуда они поступают во вращающийся смеситель для создания однородной по составу шихты. Один из распространенных типов смесителей — барабанный. На внутренней поверхности барабана имеются наклонные лопасти, обеспечивающие перемещение смешиваемых материалов вдоль оси барабана. В ряде случаев, например, при значительном различии размеров частиц металла восстановителя и восстанавливаемого соединения или при малом масштабе процесса перемешивание порций материалов осуществляют вручную.

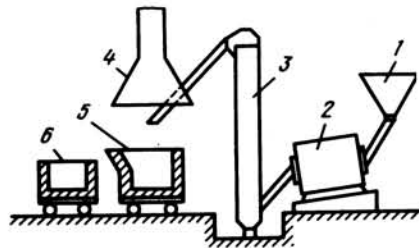


Рис. 15. Схема установки для внепечной выплавки металла:
1 — бункер для загрузки исходных компонентов; 2 — барабанный смеситель; 3 — элеватор; 4 — система вентиляции и газоочистки; 5 — тигель (горн) со сливным носиком; 6 — изложница для приема расплава

Полученную таким образом шихту загружают с помощью загрузочного устройства (например, элеватора) или вручную в тигель. Пыль, образующуюся при загрузке шихты в тигель, улавливают и направляют на газоочистку. Компоненты металлургической системы нагревают с помощью электропечи: в шихту опускают электроды и зажигают электрическую дугу. Аналогичным образом можно иницировать металлургическую реакцию. По мере протекания реакции сверху в тигель можно догружать шихту. По окончании восстановительной плавки тигель приподнимают и через носик сливают продукты в подвижную футерованную изложницу, которую передвигают в соответствующее помещение для охлаждения продуктов реакции. Футеровку тигля осматривают после слива продуктов плавки и в случае нарушения ее целостности заменяют новой. Подготовленный тигель используют в новом цикле процесса.

Совершенствование аппаратуры для проведения металлургических процессов идет по пути повышения производительности и надежности оборудования и снижения загрязнения получаемого металла материалом тигля.

IV. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

1. Предварительный нагрев шихты

При проведении большинства металлургических процессов используют предварительный нагрев исходных компонентов металлургической смеси. В отличие от нагрева шихты за счет тепла реакции, предварительный нагрев осуществляют с помощью внешних источников тепла. В электрических печах сопротивления, газовых печах шихта нагревается за счет теплопроводности от стенки тигля. При этом для создания оптимального температурного профиля по высоте шихты часто используют секционирование зон нагрева.

Процессы теплопроводности в отсутствие внутренних источников тепла описываются уравнением Фурье—Кирхгофа:

$$c_V \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (8)$$

В уравнении (8): c_V — изохорическая теплоемкость, Дж/(г · К); ρ — плотность, г/см³; λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К); T — температура, К; τ — время, с; x, y, z — пространственные координаты, м.

Это уравнение устанавливает связь между временным и пространственным изменением температуры в любой точке нагреваемого тела.

При $\lambda = \text{const}$ уравнение (8) упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (9)$$

где $a = \lambda / c_p \rho$ — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$.

Коэффициент температуропроводности является теплофизическим параметром и характеризует способность вещества выравнивать температуру. Тела, имеющие больший коэффициент температуропроводности, нагреваются (охлаждаются) быстрее по сравнению с телами, имеющими меньший коэффициент температуропроводности.

Уравнения (8) и (9) описывают множество явлений теплопроводности. Для того чтобы дать математическое описание конкретного случая нагрева, к дифференциальному уравнению теплопроводности необходимо добавить условия однозначности, которые содержат геометрические, физические, временные и граничные условия. Для решения дифференциальных уравнений теплопроводности разработаны как точные методы, в результате применения которых получают (для ограниченного числа моделей) решение в аналитическом виде, так и приближенные, позволяющие получить решение практически для любой задачи с достаточной для инженерных расчетов точностью.

Нагрев шихты за счет теплопроводности является нестационарным процессом. Для определения температуры шихты в любой точке ее объема и в любой рассматриваемый момент времени можно использовать следующий подход. Шихта рассматривается как однородное тело с эффективным коэффициентом температуропроводности. При этом значение коэффициента температуропроводности зависит от природы и соотношения исходных компонентов, плотности шихты и природы газовой среды, в которой происходит нагрев шихты. Например, коэффициент температуропроводности шихты, состоящей из магния и тетрафторида урана, при ее плотности 3 г/см^3 и температуре 150°C составляет на воздухе $\sim 3 \text{ см}^2/\text{с}$, в атмосфере аргона $\sim 1,5 \text{ см}^2/\text{с}$, в атмосфере гелия $\sim 8 \text{ см}^2/\text{с}$. Повышение температуры и плотности рассматриваемой шихты приводит к возрастанию коэффициента температуропроводности. Решение дифференциального уравнения теплопроводности при заданных условиях однозначности вначале находят для моделей бесконечного цилиндра и неограниченной пластины. Определение температурного поля цилиндра конечной длины осуществляют перемножением решений, полученных для этих двух моделей.

Рассмотрим изменение температурного поля в шихте при опускании тигля в горячую печь. В этом случае решениями уравнения теплопроводности будут:

для модели бесконечного цилиндра

$$\theta_{\text{ц}} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2J(n_i)}{n_i [J_0^2(n_i) + J_1^2(n_i)]} J_0\left(n_i \frac{r}{R}\right) \exp(-n_i^2 F_0); \quad (10)$$

для неограниченной пластины

$$\theta_{\text{пл}} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \sin n_i}{n_i + \sin n_i \cdot \cos n_i} \cos\left(n_i \frac{x}{h}\right) \exp(-n_i^2 F_0). \quad (11)$$

В формулах (10) и (11) использованы следующие обозначения: $\theta = T_{\text{п}} - T / (T_{\text{п}} - T_0)$, где $T_{\text{п}}$ — температура печи, $^\circ\text{C}$; T_0 — начальная температура шихты, $^\circ\text{C}$; T — искомая температура, $^\circ\text{C}$; R и h — радиус тигля и высота загрузки шихты, м; r и x — пространственные координаты, м; $F_0 = at/l^2$ — безразмерное число Фурье, в которое входит время нагрева шихты; l — длина (соответственно r или x); J_0, J_1 — табулированные функции Бесселя нулевого и первого порядка, значения которых для заданных аргументов приведены в соответствующих справочных изданиях.

Значения n_i находят из уравнения

$$n/Bi = \text{ctg } n, \quad (12)$$

в котором $Bi = \alpha/\lambda$ — безразмерное число Био; α — коэффициент теплоотдачи к шихте, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Уравнение (12) называется характеристическим. Его можно решить графическим способом, находя точки пересечения прямой $y_1 = n/Bi$ с котангенсоидами $y_2 = \text{ctg } n$ на графике с координатами $y - n$. Уравнение (12) имеет бесчисленное множество решений n_i . Значения n_i называют собственными числами задачи.

Если $F_0 \geq 0,25$ для модели бесконечного цилиндра или $F_0 \geq 0,3$ для модели неограниченной пластины, то ряды в уравнениях (10) и (11) становятся быстросходящимися и могут быть (с достаточной точностью) заменены первыми членами рядов.

Перемножением решений, описываемых формулами (10) и (11), находят безразмерную температуру $\theta = \theta_{\text{ц}} \theta_{\text{пл}}$, зная которую, определяют температуру в любой точке шихты, характеризуемой параметрами r и x , в заданный момент времени τ : $T = T_{\text{п}} - \theta (T_{\text{п}} - T_0)$.

Полученное решение справедливо для случая, когда толщина стенки тигля мала, а материал, из которого он сделан, имеет большой коэффициент температуропроводности. В случае применения футеровки, а также когда влиянием стенки тигля нельзя пренебречь, необходимо учитывать их термическое сопротивление.

При помещении тигля в холодную печь и последующем нагреве кривые распределения температуры по сечению шихты в любой момент времени удовлетворительно описываются параболой, уравнения которых имеют вид

$$T = T_c + v\tau + \frac{1}{2a} v^2 \tau^2, \quad (13)$$

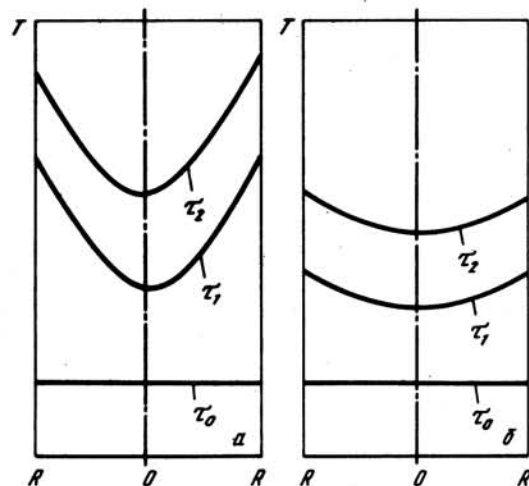


Рис. 16. Изменение температурного профиля по сечению шихты и во времени при нагреве посредством теплопроводности с большой (а) и малой (б) скоростью

где T_c — константа, имеющая размерность температуры; v — скорость нагрева, $^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Согласно уравнению (13), повышение скорости нагрева приводит к увеличению градиента температуры по сечению шихты (рис. 16, а). При этом температура у стенки тигля может достичь температуры начала взаимодействия компонентов в тот момент, когда центральная часть шихты будет иметь низкую температуру. Особенно это скажется при увеличении радиуса тигля, т.е. при увеличении масштаба восстановительной плавки. Уменьшение скорости нагрева шихты приводит к более равномерному ее нагреву, однако при этом увеличивается время нагрева до заданной температуры (рис. 16, б).

Аналогичным образом оказывает влияние и заданный уровень температуры печи при опускании в нее холодного тигля с шихтой. При высокой температуре печи скорость нагрева увеличивается, при низкой (вследствие уменьшения разности температур печи и тигля) — уменьшается.

При индукционном нагреве тепло выделяется непосредственно в нагреваемом теле, благодаря чему обеспечивается высокая скорость нагрева, значительно превышающая скорость нагрева посредством теплопроводности. Такой способ нагрева нашел применение в производстве РЗМ. Индукционный нагрев характеризуется неравномерным выделением мощности в нагреваемом объекте. Плотность тока убывает от поверхности к центру загрузки по экспоненциальному закону (рис. 17). Неравномерное распределение мощности электромагнитного

поля в нагреваемом объекте называется поверхностным эффектом. В поверхностном слое толщиной Δ выделяется 86 % всей мощности, приходящей на нагрев тела. Величина Δ называется глубиной проникновения тока и определяется по формуле $\Delta = K\sqrt{\rho/(\mu f)}$, где K — постоянный коэффициент; ρ — удельное электрическое сопротивление; μ — относительная магнитная проницаемость; f — частота электромагнитного поля.

При проведении расчета индукционного нагрева условно считают, что весь ток протекает в пределах толщины слоя Δ , причем распределяется в этом слое равномерно. Протекание тока сопровождается нагревом проводника. Поэтому, зная силу тока, рассчитывают количество тепла, выделяющегося в слое толщиной Δ . Рост температуры последующих слоев нагреваемого тела, по которым не протекает электрический ток, будет осуществляться посредством теплопроводности.



Рис. 17. Изменение плотности тока (i) по сечению загрузки при индукционном нагреве

2. Иницирование металлотермической реакции и горение шихты

Металлотермические реакции сопровождаются значительными тепловыми эффектами. Горение шихты наступает тогда, когда выделившегося по реакции тепла становится достаточно для нагрева непрореагировавшей части шихты (в зоне горения) до температуры самопроизвольного взаимодействия компонентов. В противном случае тепло отводится из зоны горения до распространения реакции по всему объему шихты. Критические явления, препятствующие зажиганию шихты, могут возникнуть при импульсном подводе тепла, когда источник тепла действует на шихту только в течение ограниченного промежутка времени, или при непрерывном подводе тепла от источника, запас тепла в котором ограничен.

Обычно металлотермическую реакцию инициируют с помощью специальных запальных устройств. Помещая запальное устройство в определенную часть шихты, можно создать направленное движение фронта реакции. При проведении ряда металлотермических процессов запальное устройство не используют; горение начинается в наиболее прогретом

тых частях шихты по достижении температуры самопроизвольного взаимодействия компонентов. Температура самовозгорания зависит как от теплофизических свойств шихты и кинетических констант реакции, так и от условий теплообмена с окружающей средой. Для металлургических систем, применяемых на практике, температура самовозгорания смесей изменяется в достаточно широком интервале от 550 до 1250 °С. Так, переход реакции между алюминием и оксидами металлов в режим горения происходит на воздухе в области температуры 800–1250 °С, между кальцием и фторидами РЗМ в атмосфере аргона — при 800–1000 °С. Самовозгорание смеси магния с тетрафторидом урана может иметь место, начиная с 550 °С.

Характер тепловых процессов, сопровождающих горение шихты, можно представить графически в координатах: скорость выделения (отвода) тепла — температура (рис. 18).

Кривая 1 на рис. 18 иллюстрирует зависимость скорости выделения тепла в ходе протекания металлургической реакции ($\frac{dQ_1}{d\tau}$) от температуры. С увеличением температуры скорость протекания реакции увеличивается по закону, близкому к экспоненциальному. Кривые 2, 3, 4 изображают скорость теплоотвода от стенок тигля ($\frac{dQ_2}{d\tau}$)

зависимости от температуры в реакционном пространстве для различных значений температуры окружающей среды. Кривые теплоотдачи имеют меньшую кривизну, чем кривая тепловыделения, и в первом приближении их можно считать прямыми.

Согласно рис. 18, возможны три режима взаимодействия компонентов шихты. Если $\frac{dQ_1}{d\tau} < \frac{dQ_2}{d\tau}$, то с течением времени скорость взаимодействия уменьшается. Вследствие рассеяния тепла реакция в режиме взаимодействия компонентов приближается к изотермическому, и горение не происходит. Рассмотренный режим является нежелательным для проведения металлургического процесса, поскольку нагрев продуктов незначителен и разделение фаз продуктов затруднено.

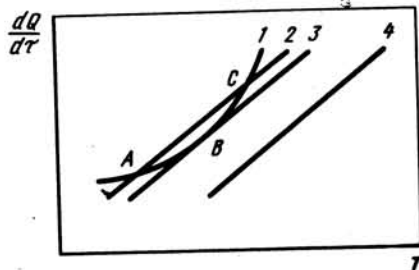


Рис. 18. Соотношение скоростей тепловыделения (1) и теплоотвода (2, 3, 4) в зависимости от температуры

но. Если $\frac{dQ_1}{d\tau} > \frac{dQ_2}{d\tau}$, то это приводит к саморазогреву реагентов и увеличению скорости реакции. Явление перехода реакции к нестационарному, прогрессивно ускоряющемуся горению реакционной смеси получило название теплового взрыва. Для ряда металлургических процессов протекание реакции в режиме теплового взрыва нежелательно, так как при этом может произойти выброс продуктов взаимодействия из тигля.

При соблюдении условия $\frac{dQ_1}{d\tau} = \frac{dQ_2}{d\tau}$ горение протекает в стационарном режиме с постоянной скоростью. Как видно из рис. 18, таких стационарных состояний может быть два (точки А и С), одно (точка В) или ни одного. Число стационарных состояний зависит от температуры окружающей среды T_0 . Если повышать температуру окружающей среды, то путем параллельного переноса можно перевести кривую 1 в положение 2 или 3. В случае, когда возможны два стационарных состояния системы, устойчивому равновесию будет соответствовать только одно из них, а именно А. Состояние С является состоянием неустойчивого равновесия.

Так, если состояние системы будет характеризоваться точками, расположенными ниже точки С, то тепловыделение будет меньше, чем теплоотдача, и реакционная система будет охлаждаться. В случае, когда состояние системы будет характеризоваться точками, расположенными выше точки С, тепловыделение превысит теплоотдачу, и система будет разогреваться.

Если повысить температуру окружающей среды от $T_0(1)$ до $T_0(2)$, то для системы будет возможно только одно стационарное состояние, отвечающее точке В. Условие, соответствующее точке В, называют критическим условием воспламенения. При дальнейшем повышении температуры окружающей среды металлургическая реакция будет протекать только в нестационарном режиме.

Рассмотрим, как протекает металлургический процесс при сравнительно низких температурах, когда выгорание реакционной смеси незначительно. В этом случае скорость тепловыделения в результате протекания реакции можно записать в виде

$$q_1 = \frac{dQ_1}{d\tau} = B e^{-E/(RT)}, \quad (14)$$

где B — константа, Вт; E — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Скорость теплоотдачи от продуктов взаимодействия

$$q_2 = \frac{dQ_2}{d\tau} = \alpha S (T - T_0), \quad (15)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К); S — поверхность теплоотдачи, м².

В точке B должны выполняться условия

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_2, \\ \frac{dq_1}{dT} &= \frac{dq_2}{dT} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Решая систему (16) с учетом уравнений (14) и (15), получим

$$T_B^2 - \frac{E}{R} T_B + \frac{E}{R} T_0 = 0.$$

Из последнего уравнения находим значение температуры, при которой горение шихты протекает в стационарном режиме:

$$T_B = \frac{E}{2R} [1 - \sqrt{1 - 4R/(ET_0)}] \quad (17)$$

Из формулы (17) следует, что горение шихты в стационарном режиме может иметь место в ограниченном диапазоне температур окружающей среды: $0 < T_0 \leq E/(4R)$.

Максимальное значение температуры, при которой горение может протекать в стационарном режиме, соответствует $T_{B\max} = E/(4R)$.

При температуре окружающей среды выше $T_B = E/(4R)$, независимо от условий теплоотдачи, реакция протекает в режиме теплового взрыва, т.е. стационарное течение реакции при таких температурах окружающей среды невозможно.

Теоретический расчет скорости распространения фронта металлотормической реакции в стационарном режиме базируется на решении уравнения

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - cu \frac{dT}{dx} + Q\rho u \frac{d\alpha}{dx} = 0, \quad (18)$$

где

$$u \frac{d\alpha}{dx} = K_0 \exp[-E/(RT)] \varphi(\alpha). \quad (19)$$

В уравнениях (18) и (19): u — линейная скорость распространения фронта реакции, м/с; Q — тепловой эффект реакции, Дж/моль; $\alpha, \varphi(\alpha)$ — степень превращения исходных компонентов в продукты и кинетическая функция; K_0 — предэкспоненциальный множитель в кинетическом уравнении.

Уравнение (18) описывает тепловой баланс металлотормической реакции: тепло, выделяющееся в ходе реакции, идет на нагрев продуктов взаимодействия и прилегающих к зоне реакции слоев шихты. Уравнение (18) можно расширить, вводя в него слагаемые, учитывающие тепловые потери продуктами реакции, нагрев шихты посредством теплового излучения и т.п. Систему уравнений (18) и (19) решают приближенными методами при соответствующих условиях однозначности.

Влияние параметров на скорость распространения фронта металлотормической реакции изучено также экспериментальными методами. Помимо линейной скорости распространения фронта металлотормической реакции (u , см/с), в теории и практике металлотормических процессов определяют также удельную скорость расходования реагентов [$v = u\rho$, г/(см² · с)]. Удельная скорость распространения фронта реакции в зависимости от условий ее проведения и природы металлотормической системы может изменяться в диапазоне $10^{-1} - 10^{-2}$ г/(см² · с). Например, при проведении процесса алюминотермического восстановления оксида хрома удельная скорость реакции составляет 0,2 г/(см² · с). При повышении температуры шихты скорость распространения фронта реакции растет в экспоненциальной зависимости. Поэтому в логарифмических координатах зависимость скорости от температуры близка к прямой (рис. 19). По мере увеличения избытка восстановителя сверх его стехиометрического количества скорость горения металлотормической смеси, как правило, растет вследствие увеличения поверхности соприкосновения реагентов, а затем уменьшается, поскольку на нагрев избытка восстановителя расходуется тепло реакции. Это приводит к

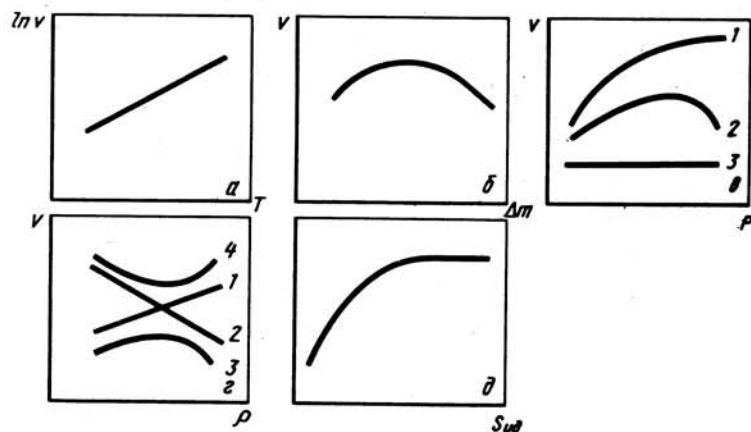


Рис. 19. Зависимость скорости горения от температуры шихты (а), избытка восстановителя (б), давления (в), плотности шихты (г), удельной поверхности компонентов (д)

появлению максимума не кривой зависимости скорости распространения фронта реакции от избытка восстановителя (рис. 19, б).

Вид зависимости скорости горения шихты от давления определяется природой металлургической системы. При увеличении давления скорость распространения фронта реакции может возрастать, стремясь к некоторому постоянному значению (кривая 1 на рис. 19, в), проходить через максимум (кривая 2 на рис. 19, в) или оставаться постоянной во всем диапазоне изменения давления (прямая 3 на рис. 19, в).

Возможные случаи влияния плотности металлургической шихты на скорость ее горения показаны на рис. 19, г. В зависимости от рассматриваемого интервала плотности шихты и природы металлургической системы скорость горения может увеличиваться (кривая 1), уменьшаться (кривая 2), проходить через максимум (кривая 3) или минимум (кривая 4).

Характер изменения скорости горения от удельной поверхности металла-восстановителя и восстанавливаемого соединения имеет вид, изображенный на рис. 19, д. Скорость горения вначале возрастает при увеличении $S_{уд}$, дальнейшее измельчение компонентов шихты слабо влияет на скорость горения металлургической смеси.

3. РАССЛАИВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ШЛАКОВОЙ ФАЗ

Если в результате протекания металлургической реакции продукты взаимодействия находятся в жидком состоянии, то происходит расслаивание металлической и шлаковой фаз. В начальный период времени сплошной фазой обычно является шлаковая, в которой движутся капли расплавленного металла. По мере формирования слитка металла через него могут проходить капли шлаковых включений. Направление движения фаз определяется их плотностью. Если полученный металл более тяжелый, чем шлак, то капли металла опускаются в шлак. В противном случае они поднимаются на поверхность жидкого шлака. Для большинства применяемых металлургических систем плотность полученного металла превышает плотность шлака. Например, плотность расплавленного хрома составляет 6,4 г/см³, урана 16,6 г/см³, а жидкий шлаков, в основном, 2–3 г/см³. В качестве исключения можно привести бериллий с плотностью в жидком состоянии ~1,8 г/см³. В связи с тем, что закономерности подъема и опускания капель в сплошной среде одинаковы, можно ограничиться рассмотрением скорости осаждения металлических капель в процессе формирования ими слитка металла.

Металлическая капля, опускающаяся под действием силы тяжести в расплавленном шлаке, в начале пути движется ускоренно. Затем вследствие увеличения сопротивления вязкой среды движение капли становится равномерным, с постоянной скоростью. Однако в связи с тем, что период ускоренного движения капли в расплавленном шлаке

мал, скорость осаждения капли можно рассматривать как постоянную величину.

Скорость осаждения капли зависит от гидродинамического режима движения: ламинарного [$10^{-4} \leq (Re = \frac{wd\rho}{\mu}) \leq 2$], переходного ($2 \leq Re \leq 500$) или турбулентного ($500 \leq Re \leq 2 \cdot 10^5$).

Для ламинарного режима движения скорость осаждения капли определяют по формуле

$$w = 2d^2(\rho_1 - \rho_2)/(9\mu g), \quad (20)$$

где w — скорость осаждения, м/с; d — диаметр капли, м; ρ_1, ρ_2 — плотность металла и шлака, г/м³; μ — вязкость шлака, Па · с; g — ускорение силы тяжести, м/с².

Из формулы (20) следует, что скорость осаждения прямо пропорциональна разности плотностей металла и шлака. Вследствие этого более благоприятные условия для расслаивания металлической и шлаковой фаз создаются при получении тяжелых металлов.

Образующиеся в результате протекания металлургической реакции капли металла имеют различный диаметр в зависимости от размера исходных компонентов. В реальных условиях размер капель образующегося металла не остается постоянным во время их прохождения через расплавленный шлак. Коалесценция капель приводит к их укрупнению и, следовательно, к увеличению скорости осаждения.

Рассмотрим учет коалесценции капель на примере бидисперсных систем, т.е. когда в шлаке находятся капли металлов только двух размеров. Один из методов расчета скорости ортокинетической коалесценции (определяемой падением капель под действием силы тяжести) бидисперсных систем основан на предположении о наличии цилиндрического аттракционного пространства возле крупных капель радиуса R . Ось каждого аттракционного цилиндра совпадает с направлением падения капель. Его наружная поверхность описана радиусом $(R + r)$, где r — радиус мелких капель; внутренняя — радиусом R ; высота цилиндра L соответствует относительной скорости капель радиусом R и r .

Так, согласно уравнению (1), для ламинарного режима движения капель можно записать

$$L = \frac{2}{9} \frac{g(R^2 - r^2)(\rho_1 - \rho_2)}{\mu}.$$

Объем аттракционного цилиндра для крупной капли (в котором происходит захват капли меньшего размера) определяется уравнением

$$V_i = \pi[(R + r)^2 - R^2] \frac{2}{9} \frac{g(R^2 - r^2)(\rho_1 - \rho_2)}{\mu} =$$

$$= KrR^3 (2 + r/R - 2r^2/R^2 - r^3/R^3), \quad (21)$$

где

$$K = \frac{2}{9} \frac{\pi g (\rho_1 - \rho_2)}{\mu}.$$

Сумма объемов аттракционных цилиндров для всех крупных капель находящихся в единице объема расплава, равна $V = NV_i$, где N — число крупных капель в единице объема расплава.

Анализ уравнения (21) показывает, что в интервале значений r/R от 0 до 0,4 величина V остается практически постоянной.

Пусть в начальный период времени в объеме V содержится $n_0 V$ капель радиусом r , где n_0 — число малых капель в единице объема расплава. Тогда уменьшение числа малых капель в единице объема расплава за бесконечно малый отрезок времени составит $-dn = nVd\tau$.

Считая величину V постоянной, после интегрирования получим

$$n = n_0 e^{-V\tau}. \quad (22)$$

Уравнение (22) описывает скорость уменьшения числа капель радиусом r за счет их поглощения каплями радиусом R . Это уравнение является справедливым, если каждое соударение капель радиусом R и r вызывает их коалесценцию. При невыполнении этого условия необходимо вводить соответствующие поправочные коэффициенты.

Помимо этого, радиус мелких капель не должен быть слишком малым. При осаждении капли в вязкой среде вокруг нее происходит течение жидкости сплошной фазы, снижающее коалесцирующий эффект так как часть мелких фракций отклоняется от траектории движения крупной капли. Минимальный размер капли, на которую течение шлака не оказывает заметного влияния, определяется по уравнению $r_{\min} = \sqrt{2,2KT/(\pi\rho_1 g)}$, где K — постоянная Больцмана.

Капли размером меньше, чем r_{\min} , не будут коалесцировать с более крупными каплями в процессе осаждения металла.

Для полидисперсных систем математическое описание осаждения капель с учетом их коалесценции выглядит значительно сложнее, чем для бидисперсных систем, и задачи по расслаиванию фаз в этом случае решают обычно с помощью численных методов на ЭВМ.

4. ОХЛАЖДЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

В реальных процессах температура продуктов металлургической реакции значительно превышает температуру окружающей среды, поэтому расслаивание металлической и шлаковой фаз протекает в условиях интенсивного охлаждения. В случае использования футеровки теп-

выделяющееся в результате протекания металлургической реакции, расходуется также на ее нагрев и частичное плавление.

При высоких температурах, реализуемых в металлургических процессах, основной вклад в тепловые потери жидкими продуктами реакции вносят потери тепла лучеиспусканием, определяемые по уравнению

$$Q_{\text{изл}} = \frac{\sigma}{1/\epsilon_1 + 1/(\epsilon_2 - 1)} \left[\left(\frac{T_{\text{пр}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_0}{100} \right)^4 \right] S\tau, \quad (23)$$

где σ — константа закона Стефана—Больцмана, Вт/(м² · К⁴); ϵ_1, ϵ_2 — степень черноты расплава и внутренней поверхности тигля; S — поверхность излучения, м².

Как следует из уравнения (23), снизить тепловые потери от продуктов восстановительной плавки можно посредством минимизации поверхности теплообмена. Так, минимальная поверхность теплообмена при охлаждении расплавленных продуктов (в процессе расслаивания фаз) реализуется в том случае, когда высота расплава равна диаметру тигля: $H_p = 2R$. При этом следует отметить, что газообразные компоненты, выходящие из расплава, увеличивают его высоту, а следовательно, и поверхность теплообмена.

Для сформировавшегося слитка металла минимальная поверхность теплообмена соответствует равенству $H_M = R$. Действительно, пренебрегая тепловыми потерями от металла к шлаку, можно записать

$$S = 2\pi RH_M + \pi R^2. \quad (24)$$

Выразим высоту слитка через его массу:

$$H_M = M/(\pi R^2 \rho). \quad (25)$$

Подставим (25) в (24) и, продифференцировав полученную функцию, приравняем ее к нулю:

$$\frac{dS}{dR} = \frac{2M}{\rho} \left(-\frac{1}{R^2} \right) + 2\pi R = 0. \quad (26)$$

Из (26) следует, что минимальная поверхность теплообмена в рассматриваемом случае имеет место при

$$M = \pi \rho R^3. \quad (27)$$

Подставив (27) в (25), получим искомое соотношение $H_M = R$.

Если температура кристаллизации металла превышает температуру кристаллизации шлака, то в процессе расслаивания фаз внутренняя поверхность тигля будет покрываться гарнисажом, представляющим собой слой закристаллизовавшегося металла со шлаковыми включениями. Гарнисаж, оказывая тепловое сопротивление, уменьшает тепло-

вые потери от продуктов реакции. Толщина слоя гарнисажа зависит от условий проведения восстановительной плавки и в особенности — от скорости охлаждения продуктов реакции. При увеличении времени контакта металлических капель с холодной стенкой тигля (или, соответственно, с внутренним слоем футеровки) слой гарнисажа увеличивается. Поэтому толщина гарнисажа непрерывно растет от верхнего уровня загрузки шихты до слитка на дне тигля.

Скорость нарастания слоя гарнисажа можно оценить по формуле

$$\tau = \frac{0,5 \Delta H_{кр} \rho D}{\alpha \Delta t} \left(\frac{x}{D} \right)^{0,8},$$

где τ — время формирования гарнисажа, с; $\Delta H_{кр}$ — теплота кристаллизации металла, Дж/г-ат; ρ — плотность расплавленного металла, г/м³; α — коэффициент теплоотдачи от металла, Вт/(м² · К); Δt — разность температур кристаллизации металла и контактирующей с ним поверхности, К; x — толщина слоя гарнисажа, м; D — внутренний диаметр тигля, м.

Образование гарнисажа является нежелательным процессом, поскольку это приводит к снижению выхода металла в слиток. После отделения от слитка гарнисажа можно переплавлять, добавлять в шихту для восстановительной плавки или перерабатывать химическими способами.

Слившийся на дно тигля расплавленный металл, контактируя с холодными стенками металлоприемника, переохлаждается, что приводит к массовому зарождению и одновременному росту кристаллов в пограничном слое. По мере отвода тепла слой закристаллизовавшегося металла растет, а температура жидкого металла в центре снижается вплоть до температуры его кристаллизации. Аналогичные процессы происходят при кристаллизации шлака.

Время затвердевания интенсивно охлаждаемого расплава, находящегося при температуре его кристаллизации, можно оценить по формуле

$$\tau = \frac{R^2 c \rho}{6 \lambda} \left(- \frac{\Delta H_{кр}}{c \Delta t} + \frac{5}{6} \right),$$

где значения теплоемкости, теплопроводности и плотности относятся к закристаллизовавшемуся веществу.

В процессе кристаллизации происходит изменение объема продуктов восстановительной плавки, что может сопровождаться появлением пустот и пор как в шлаке, так и (в некоторых случаях) в получаемом металле.

После завершения кристаллизации происходит охлаждение твердых продуктов восстановительной плавки. Закономерности охлаждения продуктов металлургической реакции посредством теплопроводности

аналогичны рассмотренным в разд. IV, 1 данной главы. Задачи охлаждения двухслойного продукта (металла и шлака), каждый слой которого обладает различными теплофизическими характеристиками, решают приближенными методами с использованием ЭВМ.

V. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВЫХОД МЕТАЛЛА В СЛИТОК

В предыдущем разделе рассмотрено влияние различных физико-химических параметров на характер протекания отдельных стадий металлургического процесса. Показано, что каждый технологический параметр (температура, избыток восстановителя и др.) в различной степени изменяет скорость конкретных стадий процесса. Это приводит к тому, что оптимальные условия для одной стадии могут не соответствовать оптимальным условиям проведения других стадий и в общем случае — оптимальным условиям получения конечного продукта. Например, известны случаи, когда с увеличением количества добавляемых в металлургическую шихту флюсующих добавок скорость протекания реакции монотонно снижалась, в то время как выход металла в слиток проходил через экстремум (рис. 20).

К настоящему времени накоплен достаточно большой опыт по проведению металлургических процессов. В результате отработки режимов восстановительных плавок были выявлены эмпирические зависимости выхода продукта от технологических параметров процесса. В подавляющем большинстве случаев при проведении восстановительных плавок используют избыток восстановителя. Избыток восстановителя сверх его стехиометрического значения необходим для обеспечения протекания реакций. Растворяясь в шлаке, металл-восстановитель изменяет

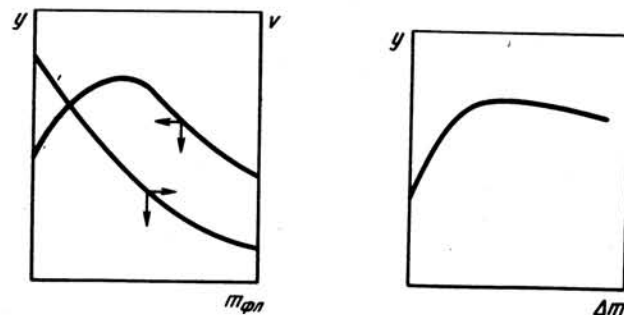


Рис. 20. Зависимость выхода металла (y) и скорости горения (v) от количества флюсующих добавок $m_{фл}$

Рис. 21. Зависимость выхода металла в слиток (y) от избытка восстановителя Δm

его плотность, вязкость, температуру плавления. За счет испарения легколетучего восстановителя в системе повышается давление. Значительный избыток восстановителя нежелателен, поскольку для его нагрева расходуется тепло, выделяющееся в ходе протекания реакции.

Типичная зависимость выхода металла в слиток от избытка восстановителя показана на рис. 21. Максимум выхода в ряде случаев соответствует избытку восстановителя 5–7 %. При меньших значениях выход в слиток достаточно резко снижается. После прохождения максимума кривая зависимости выхода металла в слиток от избытка восстановителя сравнительно медленно снижается.

Для повышения температуры продуктов металлургической реакции часто используют предварительный нагрев шихты. Максимальная температура, до которой можно нагреть шихту, соответствует температуре начала взаимодействия компонентов в режиме горения. Однако если исходные материалы или продукты взаимодействия содержат легколетучие компоненты, то оптимальная температура нагрева должна быть меньше максимально возможного значения. Это обусловлено тем, что при температуре нагрева шихты выше определенного значения металлургическая реакция может протекать в нестационарном режиме с разбрызгиванием продуктов, что приводит к снижению выхода металла в слиток. Кроме того, в реальных условиях температурное поле в объеме шихты к моменту инициирования реакции характеризуется неоднородностью. При этом уменьшение скорости нагрева способствует более равномерному нагреву шихты, а увеличение — появлению значительного градиента температуры в объеме загрузки. На практике это приводит к тому, что в случае помещения тигля с шихтой в горячую печь наблюдается экстремальная зависимость выхода металла в слиток от температуры печи (рис. 22). При снижении температуры печи, несмотря на более равномерный нагрев шихты, уменьшается ее средняя температура

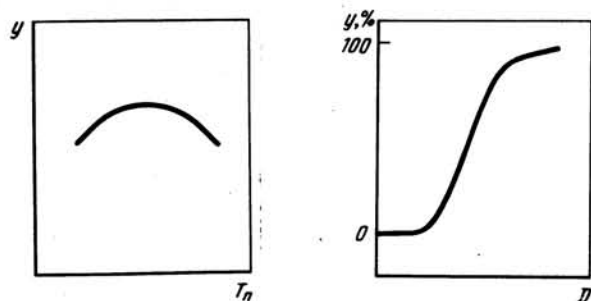


Рис. 22. Зависимость выхода металла в слиток (y) от температуры печи (T_n)

Рис. 23. Зависимость выхода металла в слиток (y) от диаметра тигля (D)

Повышение температуры печи приводит к преждевременному инициированию реакции вблизи стенки тигля, в то время когда центральная часть загрузки еще недостаточно нагрета. Оптимальный температурный профиль, создаваемый к моменту инициирования реакции, находят посредством варьирования скорости нагрева или изменения числа зон нагрева по высоте шихты.

С целью снижения диффузионных затруднений и увеличения поверхности контакта исходные компоненты для восстановительной плавки измельчают. Для каждого размера стружки или гранул металла-восстановителя существует свое оптимальное распределение частиц восстанавливаемого соединения по крупности. Это связано как со степенью заполнения пустот между (как правило) более крупными частицами металла-восстановителя, так и с неизбежным расслоением дисперсных материалов. Переизмельчение исходных компонентов нежелательно, поскольку оно приводит к загрязнению реагентов с высокой удельной поверхностью примесями. Применение мелкодисперсных порошков металлов-восстановителей к тому же опасно из-за возможности их самовозгорания и взрыва.

Зависимость выхода металла в слиток от плотности шихты в общем случае характеризуется экстремумом. Снижение выхода с уменьшением плотности шихты обусловлено увеличением тепловых потерь вследствие увеличения поверхности теплообмена на единицу массы загрузки. При сильном уплотнении шихты падает скорость продвижения фронта реакции, а следовательно, уменьшается скорость тепловыделения. Однако для ряда разработанных металлургических процессов уплотнение шихты способствует повышению выхода металла в слиток. Это связано с тем, что реальные значения насыпной плотности шихт в рассматриваемых случаях соответствуют восходящей экстремальной зависимости. В ряде случаев шихту брикетируют, используя полученные брикеты при проведении восстановительной плавки.

Увеличение масштаба восстановительной плавки способствует повышению выхода металла в слиток. Характерная зависимость выхода продукта от диаметра тигля показана на рис. 23. Для тигля с малым диаметром тепловые потери так велики, что капли металла кристаллизуются в объеме шлака, и слиток не образуется. С увеличением диаметра тигля удельные тепловые потери уменьшаются, а выход в слиток соответственно растет, причем скорость роста постепенно замедляется и выход металла в слиток приближается к постоянному значению. Аналогичным образом увеличение диаметра тигля сказывается и на потере металла в гарнисаж: с увеличением масштаба восстановительной плавки относительные потери металла в гарнисаж снижаются.

Изменение геометрии тигля приводит к изменению поверхности теплоотдачи, что, естественно, сказывается на выходе продукта в металлургическом процессе. Поэтому для тигля заданного диаметра существует своя оптимальная высота загрузки металлургической шихты.

Глава четвертая. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ В КОМПАКТНОМ ВИДЕ

Металлические сплавы можно получать металлургическим способом в виде слитков при добавлении в шихту, предназначенную для проведения восстановительной плавки, соединений или металлических частиц необходимых компонентов сплава. Получение сплавов непосредственно в результате проведения металлургического процесса может быть более эффективным технологическим приемом, чем сплавление индивидуальных металлов. В этом случае сокращается стадия получения одного из металлов и, соответственно, повышается выход в готовый продукт.

В ряде процессов получение бинарного сплава металлургическим способом обусловлено необходимостью производства тугоплавкого металла в компактном виде. При этом добавляемый в шихту компонент сплава должен не только снижать температуру плавления тугоплавкого металла, но и сравнительно легко отгоняться от основного продукта в вакууме. Однако слишком высокое давление паров второго компонента также нежелательно, поскольку приводит к вспениванию получаемого металла, который при охлаждении формируется не в слиток, а в пористую массу.

Образование сплава в результате проведения восстановительной плавки имеет место и при растворении металла-восстановителя в получаемом металле. В промышленности распространены процессы восстановления металлов, которые входят в состав концентратов минерального сырья. Для улучшения условия формирования сплавов в компактной форме в металлургическую шихту добавляют флюсы, уменьшающие температуру плавления и вязкость шлака, и тепловыделяющие добавки.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ В ВИДЕ СЛИТКА

Величину удельной энергии Гиббса механической смеси двух металлов можно вычислить по правилу аддитивности, исходя из значений для соответствующих компонентов. Удельная энергия Гиббса в отличие от таковой для механической смеси изображается кривой, которая на всем протяжении изменения состава лежит ниже аддитивной линии и обращена вверх вогнутой, например, как это изображено на рис. 24. Отсюда следует, что при определении возможности протекания металлургической реакции необходимо учитывать изменение энергии Гиббса за счет образования металлического сплава. Эта величина может быть достаточно большой и сдвигать равновесие в сторону образования продуктов даже при условиях, когда получение индивидуального металла по металлургической реакции термодинамически невозможно.

Как было отмечено в разделе 1 третьей главы, если металлургический процесс протекает в конденсированной системе, исходные реагенты и продукты нерастворимы друг в друге, а энергия Гиббса имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$), то реакция будет протекать нацело во всем рассматриваемом интервале температур.

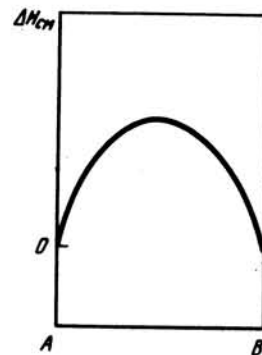
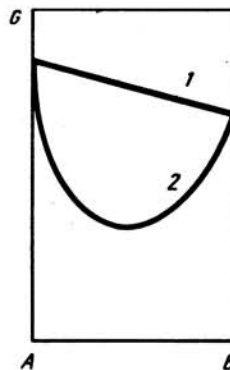


Рис. 24. Изотерма энергии Гиббса (G) механической смеси металлов (1) и сплава (2)

Рис. 25. Зависимость энтальпии смешения бинарного сплава от соотношения его компонентов

тур. Если же компоненты металлургической системы растворяются друг в друге, то для определения выхода продуктов реакции рассчитывают константы равновесия с учетом изменения энергии Гиббса при смешении компонентов.

Взаимосвязь выхода продукта и константы равновесия рассмотрим на примере протекания металлургической реакции по уравнению (1), когда стехиометрические коэффициенты равны $m=n=p=1$: $MX + M' = M'X + M$.

Обозначим состав исходной смеси: x мольных долей MX и $(1-x)$ атомных долей M' . Из 1 моля исходной металлургической смеси образуется y молей $M'X$ и u атомов M . Величина u — это выход металла из 1 моля исходной смеси. Из 1 моля исходной смеси остается $(x-y)$ молей MX и $(1-x-u)$ атомов M' .

Для рассматриваемого случая общее число молей компонентов в процессе протекания реакции не меняется, поэтому можно записать:

$$K = \frac{y^2}{(x-y)(1-x-y)}, \quad (28)$$

откуда

$$(1-K)y^2 + Ky + Kx(x-1) = 0. \quad (29)$$

Уравнения (28) и (29) дают связь между составом исходной смеси, выходом металла и константой равновесия, а так как последняя зависит от температуры и является постоянной величиной при данной температуре, то эти уравнения являются уравнениями изотермы выхода продукта.

Проведем анализ полученных уравнений. Если $K = \infty$, то знаменатель в формуле (28) обращается в нуль. В этом случае имеем: $x-y=0$, $1-x-u=0$, что соответствует $y=x$ при $x \leq 0,5$, $y=1-x$ при $x > 0,5$, т.е. реакция протекает до полного расходования того из исходных компонентов, содержание которого меньше стехиометрического значения.

При $K=0$ числитель в формуле (28) обращается в нуль, т.е. $y=0$. В этом случае металл M не будет образовываться. Если $0 < K < \infty$, то для нахождения выхода продукта необходимо решить квадратное уравнение (29).

В общем случае для уравнения (1) изотермы выхода имеют вид

Глава четвертая. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ В КОМПАКТНОМ ВИДЕ

Металлические сплавы можно получать металлургическим способом в виде слитков при добавлении в шихту, предназначенную для проведения восстановительной плавки, соединений или металлических частиц необходимых компонентов сплава. Получение сплавов непосредственно в результате проведения металлургического процесса может быть более эффективным технологическим приемом, чем сплавление индивидуальных металлов. В этом случае сокращается стадия получения одного из металлов и, соответственно, повышается выход в готовый продукт.

В ряде процессов получение бинарного сплава металлургическим способом обусловлено необходимостью производства тугоплавкого металла в компактном виде. При этом добавляемый в шихту компонент сплава должен не только снижать температуру плавления тугоплавкого металла, но и сравнительно легко отгоняться от основного продукта в вакууме. Однако слишком высокое давление паров второго компонента также нежелательно, поскольку приводит к вспениванию получаемого металла, который при охлаждении формируется не в слиток, а в пористую массу.

Образование сплава в результате проведения восстановительной плавки имеет место и при растворении металла-восстановителя в получаемом металле. В промышленности распространены процессы восстановления металлов, которые входят в состав концентратов минерального сырья. Для улучшения условия формирования сплавов в компактном виде в металлургическую шихту добавляют флюсы, уменьшающие температуру плавления и вязкость шлака, и тепловыделяющие добавки.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ В ВИДЕ СЛИТКА

Величину удельной энергии Гиббса механической смеси двух металлов можно вычислить по правилу аддитивности, исходя из значений для соответствующих компонентов. Удельная энергия Гиббса в отличие от таковой для механической смеси изображается кривой, которая на всем протяжении изменения состава лежит ниже аддитивной линии и обращена вверх вогнутостью, например, как это изображено на рис. 24. Отсюда следует, что при определении возможности протекания металлургической реакции необходимо учитывать изменение энергии Гиббса за счет образования металлического сплава. Эта величина может быть достаточно большой и сдвигать равновесие в сторону образования продуктов даже при условиях, когда получение индивидуального металла по металлургической реакции термодинамически невозможно.

Как было отмечено в разделе I третьей главы, если металлургический процесс протекает в конденсированной системе, исходные реагенты и продукты нерастворимы друг в друге, а энергия Гиббса имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$), то реакция будет протекать нацело во всем рассматриваемом интервале температур.

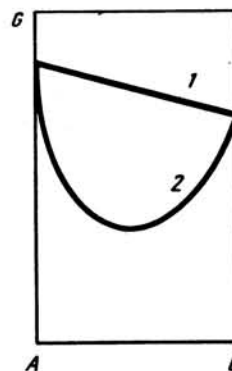


Рис. 24. Изотерма энергии Гиббса (G) механической смеси металлов (1) и сплава (2)

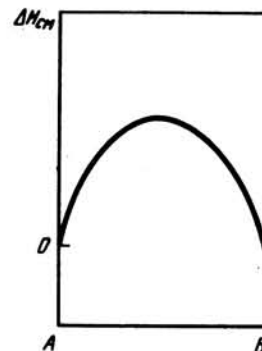


Рис. 25. Зависимость энтальпии смешения бинарного сплава от соотношения его компонентов

тур. Если же компоненты металлургической системы растворяются друг в друге, то для определения выхода продуктов реакции рассчитывают константы равновесия с учетом изменения энергии Гиббса при смешении компонентов.

Взаимосвязь выхода продукта и константы равновесия рассмотрим на примере протекания металлургической реакции по уравнению (1), когда стехиометрические коэффициенты равны $m=n=p=1$: $MX + M' = M''X + M$.

Обозначим состав исходной смеси: x мольных долей MX и $(1-x)$ атомных долей M' . Из 1 моля исходной металлургической смеси образуется y молей $M''X$ и u атомов M . Величина y — это выход металла из 1 моля исходной смеси. Из 1 моля исходной смеси остается $(x-y)$ молей MX и $(1-x-y)$ атомов M' .

Для рассматриваемого случая общее число молей компонентов в процессе протекания реакции не меняется, поэтому можно записать:

$$K = \frac{y^2}{(x-y)(1-x-y)}, \quad (28)$$

откуда

$$(1-K)y^2 + Ky + Kx(x-1) = 0. \quad (29)$$

Уравнения (28) и (29) дают связь между составом исходной смеси, выходом металла и константой равновесия, а так как последняя зависит от температуры и является постоянной величиной при данной температуре, то эти уравнения являются уравнениями изотермы выхода продукта.

Проведем анализ полученных уравнений. Если $K = \infty$, то знаменатель в формуле (28) обращается в нуль. В этом случае имеем: $x-y=0$, $1-x-y=0$, что соответствует $y=x$ при $x < 0,5$, $y=1-x$ при $x > 0,5$, т.е. реакция протекает до полного расходования того из исходных компонентов, содержание которого меньше стехиометрического значения.

При $K=0$ числитель в формуле (28) обращается в нуль, т.е. $y=0$. В этом случае металл M не будет образовываться. Если $0 < K < \infty$, то для нахождения выхода продукта необходимо решить квадратное уравнение (29).

В общем случае для уравнения (1) изотермы выхода имеют вид

$$\left(\frac{m-n}{p}\right)^m y^{m+p/n} - K(x-y)^{p/n} \left(1-x-\frac{mn}{p}y\right)^m.$$

Определив степень протекания металлтермической реакции, можно рассчитать количество тепла, которое расходуется на нагрев продуктов восстановительной плавки.

Тепловой эффект при получении сплава отличается от суммарного теплового эффекта при получении индивидуальных металлов на величину теплоты смешения.

Взаимодействие металлов в сплаве характеризуется с помощью энергий взаимодействия разнородных (W_{AB}) в одноименных (W_{AA} и W_{BB}) атомов в рассматриваемом сплаве.

Энергия смешения определяется выражением

$$W = W_{AB} - (W_{AA} + W_{BB})/2. \quad (30)$$

В формуле (30) $W_{AB} < 0$; $W_{AA} < 0$; $W_{BB} < 0$. Отсюда $W < 0$, если взаимодействие разнородных атомов сопровождается большим изменением энергии, чем взаимодействие одноименных атомов. В противном случае $W > 0$.

Энтальпия сплава двух металлов может быть записана в следующем виде:

$$H = x_A H_A + x_B H_B + x_A x_B W, \quad (31)$$

где H_A и H_B — энтальпии металлов, образующих сплав, Дж/(моль).

Слагаемое в уравнении (31) $x_A x_B W = \Delta H_{см}$ получило название энтальпии (теплоты) смешения.

В общем виде зависимость энтальпии смешения от соотношения компонентов в сплаве имеет вид, показанный на рис. 25. Зная тепловой эффект металлтермической реакции с учетом теплоты смешения компонентов сплава (так же, как и

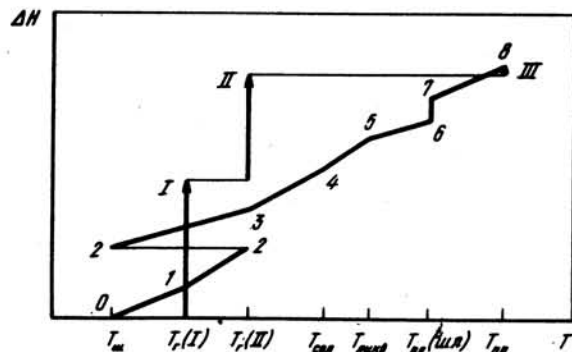


Рис. 26. Энтальпийная диаграмма совместного протекания двух металлтермических реакций с получением сплава и шлака в жидком состоянии:

I, II — тепловые эффекты реакций; III — теплота смешения при образовании сплава; (0-8) — количество тепла, необходимое для нагрева; 0-1 — смеси реагентов I реакции; 1-2 — продуктов I реакции; 2-3 — смеси реагентов II реакции; 3-4 — твердых продуктов обеих реакций; 4-5 — твердого шлака и плавления сплава в интервале температур солидус — ликвидус системы; 5-6 — твердого шлака в жидком сплаве; 6-7 — плавления шлака (например, одного соединения); 7-8 — жидких продуктов

шлака), можно определить температуру продуктов восстановительной плавки применительно к адиабатическим условиям проведения процесса.

Тепловой баланс процесса получения сплава металлтермическим способом применительно к случаю, когда в состав шихты входят восстановитель, восстанавливаемое соединение и частицы металла, входящего в состав сплава, составляется аналогичным образом, как и при получении индивидуального металла (см. раздел I третьей главы). Если же сплав получают в результате восстановления двух или более соединений, то тепловые соотношения, характеризующие металлтермический процесс, усложняются. При этом возможны следующие случаи.

Тепловой эффект металлтермической реакции, протекающей при более низкой температуре, может быть достаточным не только для нагрева исходных компонентов первой реакции до температуры их самовозгорания, но и для нагрева образующихся продуктов, а также исходных компонентов до температуры начала протекания второй реакции в режиме горения. При этом тепловой эффект второй реакции (как и остаток теплового эффекта первой реакции) пойдет на совместный нагрев продуктов обеих реакций. Случай, когда продукты реакции могут быть получены в расплавленном состоянии, показан на рис. 26.

На рис. 27 показаны тепловые соотношения, когда тепловой эффект первой реакции (если инициируют только ее) недостаточен для нагрева компонентов металлтермической смеси до температуры начала протекания второй реакции, что делает невозможным получение сплава металлтермическим способом. Поэтому для получения сплава требуется внешний нагрев реакционной смеси до температуры самопроизвольного протекания второй реакции или же обеспечение запальным устройством такой мощности, чтобы ее хватило для инициирования сразу обеих металлтермических реакций и сгорания всего объема металлтермической шихты.

Как и при получении индивидуальных металлов (см. раздел I третьей главы), область возможного получения сплава в виде слитка ограничена температурами плавления и кипения продуктов восстановительной плавки. При этом необходимо учитывать, что температуры плавления и кипения сплава зависят от его состава. Это же относится и к многокомпонентному шлаку, который образуется в результате протекания ряда металлтермических реакций или при добавлении в шихту тепловыделяющих добавок и флюсов.

Пример возможного получения сплава в виде слитка во всем диапазоне изменения соотношения компонентов металлтермической системы показан на рис. 28. При проведении термодинамического анализа необходимо помнить, что температура кипения продуктов в реакционной системе может быть ниже температур кипения

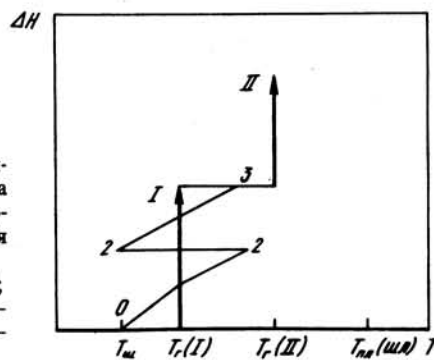


Рис. 27. Энтальпийная диаграмма металлтермической системы, содержащей два восстанавливаемых соединения, с недостатком тепла для поддержания горения шихты:

I, II — тепловые эффекты реакций; 0-1 — нагрев реагентов реакции; 1-2 — нагрев продуктов I реакции; 2-3 — нагрев реагентов II реакции

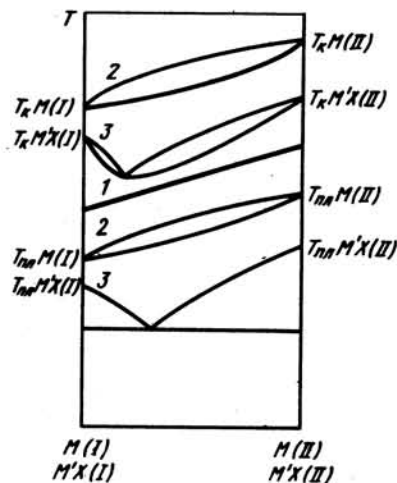


Рис. 28. Зависимость температуры продуктов (I) металлургических реакций I и II от соотношения компонентов в металлургической системе в диаграммы плавкости и кипения двух компонентных сплава (2) или шлага (3)

ния индивидуальных металлов или соединений (например, в случае отрицательного отклонения от закона Рауля).

Если известны температуры расплавленных продуктов каждой из реакций, то расчет температур смеси продуктов заданного состава может быть упрощен. Для этого составляют тепловой баланс

$$x \frac{T_{\text{пр}}(I-II)}{T_{\text{пр}}(I)} \int c(I) dT = (1-x) \frac{T_{\text{пр}}(II)}{T_{\text{пр}}(I-II)} \int c(II) dT. \quad (32)$$

Учитывая, что теплоемкость жидких компонентов, как правило, является величиной постоянной, из равенства (32) следует, что зависимость температур продуктов при получении сплава от его состава имеет вид

$$T_{\text{пр}}(I-II) = \frac{xc(I)T_{\text{пр}}(I) + (1-x)c(II)T_{\text{пр}}(II)}{xc(I) + (1-x)c(II)}. \quad (33)$$

Если $c(I) = c(II)$, то формула (33) упрощается. В этом случае температура продуктов линейно зависит от состава полученного сплава: $T_{\text{пр}}(I-II) = x[T_{\text{пр}}(I) + T_{\text{пр}}(II)] + T_{\text{пр}}(II)$.

Для повышения температуры продуктов металлургической реакции при получении сплавов достаточно широко используют следующий прием. Часть восстанавливаемого соединения и флюс предварительно расплавляют и после этого в тигель добавляют остальную часть шихты (восстановитель и восстанавливаемое соединение).

В этом случае средняя температура исходных компонентов перед началом протекания реакции может превышать температуру самовозгорания металлургической смеси. Ее значение определяют из теплового баланса:

$$\int_{T(I)}^{T_{\text{ср}}} c(I) dT = \int_{T_{\text{ср}}}^{T_{\text{пл}}(II)} c(II) dT + \Delta H_{\text{пл}}(II) + \int_{T_{\text{пл}}(II)}^{T(II)} c(II) dT,$$

где индекс I относится к твердой части шихты, а индекс II — к расплаву исходных компонентов металлургической системы.

С повышением температуры исходных компонентов тепловой эффект металлургической реакции несколько уменьшается, однако меньшие затраты тепла на нагрев продуктов взаимодействия приводят к повышению их температуры. На рис. 29 показан пример, когда при совместном нагреве шихты температура продуктов металлургической реакции не превышает температуру плавления наиболее тугоплавкого из них. При использовании же раздельного нагрева компонентов шихты имеется возможность получения всех продуктов в расплавленном состоянии, а следовательно, и возможность получения слитка металлического сплава. При этом следует отметить, что теплоемкость солей превышает теплоемкость металлов, поэтому в процессах с раздельным нагревом компонентов шихты предпочитают расплавлять солевую ее составляющую, что приводит к повышению средней температуры исходных компонентов к началу протекания металлургической реакции и достижению более высокой температуры продуктов восстановительной плавки, чем при расплавлении металлической части шихты.

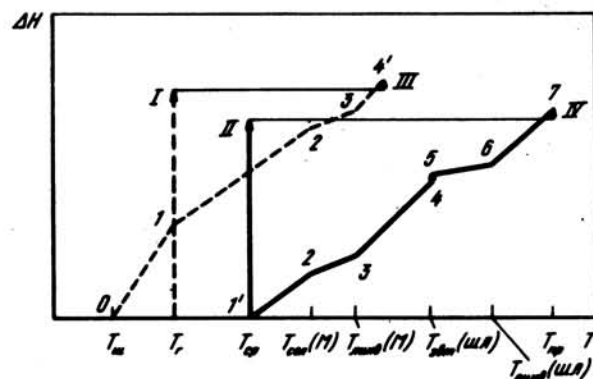


Рис. 29. Энтальпийные диаграммы металлургической реакции в присутствии металлической и флюсовой добавок посредством совместного (сплошная линия) и раздельного (пунктир) нагрева компонентов шихты:

I, II — тепловые эффекты реакции при T_r и $T_{\text{ср}}$; III, IV — теплоты смешения продуктов при достигаемых ими температурах; (0—7) — количество тепла, необходимое для нагрева: 0—1 — смеси реагентов; 1—2 и 1'—2' твердых продуктов; 2—3 — твердого шлага и плавления сплава; 3—4 и 3—4' — жидкого сплава и твердого шлага; 4—5 — плавления эвтектики шлага; 5—6 — жидкого сплава и плавления шлага; 6—7 — жидких продуктов

термической реакции несколько уменьшается, однако меньшие затраты тепла на нагрев продуктов взаимодействия приводят к повышению их температуры. На рис. 29 показан пример, когда при совместном нагреве шихты температура продуктов металлургической реакции не превышает температуру плавления наиболее тугоплавкого из них. При использовании же раздельного нагрева компонентов шихты имеется возможность получения всех продуктов в расплавленном состоянии, а следовательно, и возможность получения слитка металлического сплава. При этом следует отметить, что теплоемкость солей превышает теплоемкость металлов, поэтому в процессах с раздельным нагревом компонентов шихты предпочитают расплавлять солевую ее составляющую, что приводит к повышению средней температуры исходных компонентов к началу протекания металлургической реакции и достижению более высокой температуры продуктов восстановительной плавки, чем при расплавлении металлической части шихты.

II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНЫХ СПЛАВОВ

Технологические приемы, используемые в производстве слитков индивидуальных металлов и сплавов, часто одинаковы, существенно не отличается и применяемая аппаратура. Поэтому технологические схемы и типы реакторов, описанные в третьей главе, применимы для реализации ряда процессов получения слитков из сплавов металлургическим способом. В свою очередь, ряд технологических приемов,

разработанных с целью получения металлических сплавов, можно использовать в производстве индивидуальных металлов. Так, при получении металлических сплавов осуществляют предварительный нагрев и уплотнение шихты. В некоторых случаях шихту загружают в тигель с предварительно нагретой футеровкой. В состав металлотермической смеси вводят флюсы, тепловыделяющие (термитные) добавки, а также балластные добавки для снижения скорости горения шихты. Последние используют в тех случаях, когда по реакции выделяется тепла больше, чем это необходимо для нормального протекания процесса. В качестве балластных добавок в алюминотермических процессах наибольшее распространение получили оксиды кальция и магния, которые одновременно выполняют роль флюсов.

В производстве сплавов, как и при получении индивидуальных металлов, применяют металлотермический переплав, заключающийся в том, что в шихту для проведения восстановительной плавки добавляют кондиционные отходы металла, в том числе образующиеся в результате механической обработки слитков.

Металлотермические процессы с получением слитков металлических сплавов осуществляют с использованием верхнего и нижнего запала. В последнем случае шихту дозированно загружают сверху на образующиеся продукты металлотермической реакции. Для увеличения времени распадаивания металлической и шлаковой фаз применяют электроподогрев жидкого шлака теплом электродуги между опущенными в шлак электродами.

С целью уменьшения времени пребывания продуктов восстановительных плавов в реакторе при получении сплавов металлотермическим способом часто применяют слив жидких продуктов. При этом в зависимости от достигаемых целей сливают из реактора либо только металл, либо только шлак, либо совместный слив металла и шлака в одну изложницу, либо раздельный слив металла и шлака в различные емкости.

Для повышения технико-экономических показателей металлотермических процессов получения компактных сплавов эффективным оказалось предварительное расплавление части восстанавливаемого соединения и флюсов на дне тигля с последующей загрузкой на расплав шихты, состоящей из восстановителя и оставшегося количества восстанавливаемого соединения. Согласно результатам термодинамического анализа (см. разд. I), такой способ проведения восстановительной плавки позволяет повысить температуру продуктов металлотермической реакции. При этом не требуется использования значительных количеств тепловыделяющей добавки, можно даже исключить ее из состава шихты. Существенным преимуществом способа является возможность в широких пределах варьировать содержание флюсов в шихте и получать шлак оптимального состава. Кроме того (как отмечено в разд. III, 1 первой главы), такая организация процесса повышает его безопасность, так как отдельные части шихты в обычных условиях не возгораются. Извест-

ны также процессы получения сплавов, в которых предварительно расплавляли не восстанавливаемое соединение и флюсы, а металл-восстановитель или металлические добавки, входящие в состав получаемого сплава.

Вышеизложенные приемы можно использовать и при получении индивидуальных металлов. Вместе с тем, увеличение числа компонентов в металлотермической системе позволяет в большей степени варьировать условия проведения восстановительных плавов по сравнению с процессами получения индивидуальных металлов.

Некоторые из разработанных способов применимы только в производстве сплавов. Одним из таких способов является восстановление более тяжелого металла, входящего в состав получаемого сплава, на поверхности жидких продуктов восстановительной плавки. При этом капли более тяжелого металла, достигая осаждающихся в расплавленном шлаке капель сплава, коалесцируют с ними. Образующиеся более крупные и тяжелые капли сплава с опережением входят в формирующийся слиток металла. В результате этого капли сплава не теряются в кристаллизующемся шлаке, а достигают слитка, тем самым повышая выход компактного продукта. Способ нашел промышленное применение в производстве ферротитана (см. разд. III, 2 первой гл.).

Характерным для производства сплавов является требование, предъявляемое к высоте образующегося слитка. Оно обусловлено возможностью распадаивания металлов в соответствии с их плотностями, что было отмечено при получении комплексного сплава грейнала (см. разд. III, 2 первой гл.).

Обобщенная технологическая схема получения слитков ферросплавов металлотермическим способом показана на рис. 30. Согласно представленной на рис. 30 схеме, после очистки и проверки сохранности футеровки тигля (подготовка тигля) на его дно загружают небольшую часть шихты, состоящей из восстанавливаемого соединения, восстановителя и тепловыделяющей добавки. Шихту зажигают (например, с помощью электрозапала) и после протекания металлотермической реакции на расплавленные продукты загружают часть восстанавливаемого соединения и флюсы, которые сверху расплавляют электрической дугой, зажигаемой между опущенными в загрузку электродами. Таким образом, для расплавления смеси восстанавливаемого соединения и флюсов, помимо внешнего нагрева, можно использовать и тепловой эффект металлотермических реакций.

После удаления из тигля электродов на поверхность образовавшегося расплава загружают шихту, состоящую из восстановителя и оставшегося количества восстанавливаемого соединения. После сгорания шихты для доосаждения металлических капель на поверхность расплава загружают некоторое количество смеси, состоящей из восстановителя и соединения металла более тяжелого, чем получаемый сплав. Дополнительно шлак можно выдержать в расплавленном состоянии в электро-

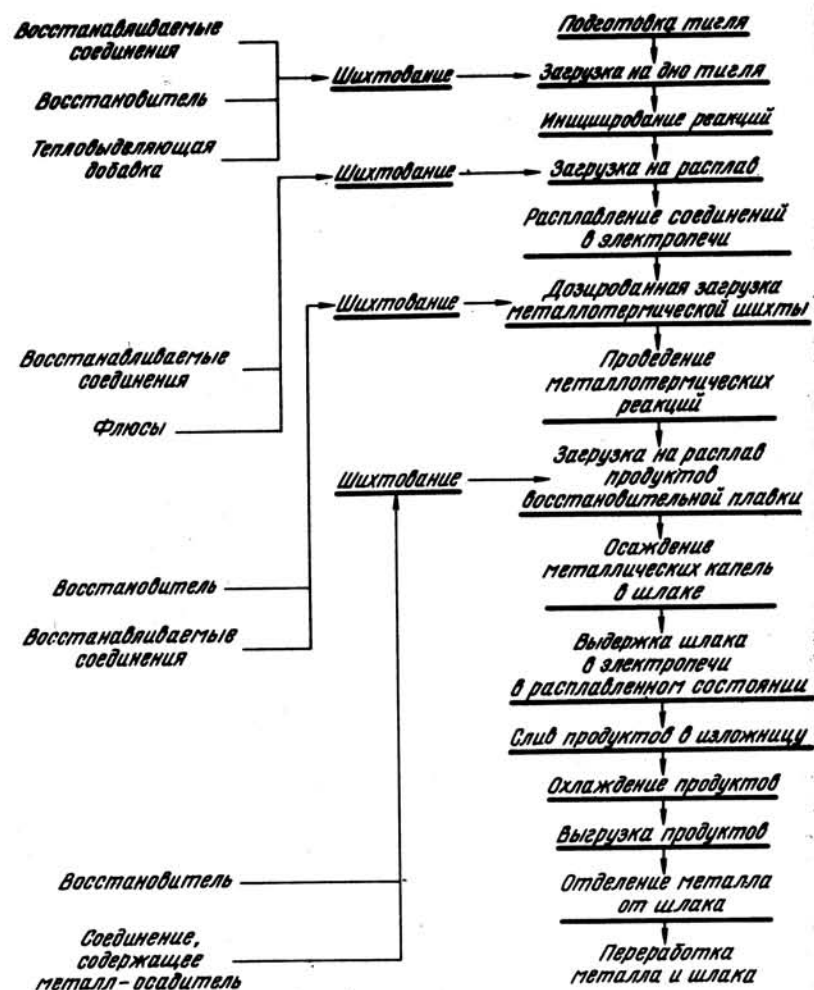


Рис. 30. Обобщенная схема получения сплавов металлотермическим способом

печи. По достижении полноты расслаивания фаз продуктов их сливают в футерованную изложницу, а цикл процесса восстановления начинается снова. После охлаждения и выгрузки продуктов отделенный от шлака металлический сплав поступает на переработку.

Рассмотренная выше схема предполагает проведение металлотермического процесса на воздухе. В случае, когда это невозможно, предусматривается проведение соответствующих технологических операций в инертной атмосфере.



Рис. 31. Схема переработки чернового слитка сплава

Полученный черновой сплав очищают с поверхности от шлаковых включений и переплавляют для достижения заданной структуры и усреднения содержания примесей в получаемом слитке. Если конечным продуктом металлотермического передела является индивидуальный металл, то легколетучие компоненты сплава отгоняют (рис. 31) в вакууме в электродуговых или электронно-лучевых печах.

III. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТАДИЙ, МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Основные стадии процессов получения слитков металлических сплавов при совместном нагреве компонентов металлотермической смеси аналогичны рассмотренным в предыдущей главе. Вместе с тем, увеличение компонентов в системе приводит к усложнению характера протекания металлотермического процесса. Это может произойти уже на стадиях иницирования горения шихты и протекания реакций. Например, если компоненты получаемого сплава присутствуют в шихте в виде соединений, то различие в скорости реагирования может привести к разделению фронтов протекания металлотермических реакций по времени и высоте загрузки. Отсюда следует, что по мере сближения скоростей взаимодействия восстановителя с каждым из восстанавливаемых соединений условия протекания металлотермических реакций будут во все большей степени соответствовать условиям получения индивидуальных металлов. Напротив, при сильном различии в скоростях восстановительных реакций интенсивность горения шихты может снизиться вплоть до его затухания. Это связано с тем, что теплота реакции, протекающей с большей скоростью, частично затрачивается на нагрев другого восстанавливаемого соединения и соответствующего ему количества восстановителя. Тепловые потери будут в особенности велики в случае испарения одного из восстанавливаемых соединений в зоне горения. Если же добавочные компоненты сплава присутствуют в металлотермической шихте

в виде металлических частиц, то вследствие их относительно небольшой теплоемкости тепловые затраты на их нагрев будут менее значительными, чем в вышеизложенных случаях. Однако чрезмерное их содержание в шихте может также явиться причиной затухания металлотермической реакции.

Дополнительной стадией при получении сплавов металлотермическим способом является взаимное растворение металлов друг в друге. Растворение является диффузионным процессом, скорость протекания которого увеличивается с ростом температуры и поверхности массообмена. В соответствии с диаграммами состояния в процессе растворения может происходить образование соединений металлов.

Вследствие различия в скоростях растворения металлов дополнительным фактором, влияющим на условия распада металлической и шлаковой фаз, является варьирование химического состава, а следовательно, и теплофизических свойств металлических капель, в частности, их плотности. Поэтому в начальный момент формирования слитка он будет обеднен одним из компонентов. Более того, при интенсивном теплоотводе от продуктов металлотермической реакции могут создаваться условия, когда слиток на дне металлоприемника закристаллизуется прежде, чем произойдет осаждение всех капель металла. При этом наиболее мелкие и легкие капли сплава с различным соотношением компонентов закристаллизуются в объеме шлака.

Если время выдержки полученного сплава в жидком состоянии достаточно велико, а плотности компонентов сплава сильно отличаются друг от друга, то необходимо учитывать ликвацию, которая выражается в наличии в слитке нескольких зон с различным химическим составом. Ликвация по плотности обусловлена действием силы тяжести, приводящей к вытеснению более легкого компонента в верхнюю часть слитка, а также (и преимущественно) избирательностью и неравномерностью процесса кристаллизации сплава. Для уменьшения отрицательных последствий ликвации снижают высоту получаемого слитка сплава. Уменьшить ликвацию по плотности можно также посредством увеличения теплоотвода от продуктов восстановительной плавки.

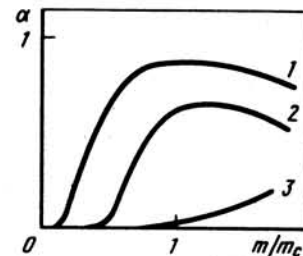
IV. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА В СЛИТОК

1. Содержание восстановителя в металлотермической шихте

Характер влияния количества восстановителя на степень извлечения металлов в сплав в результате протекания металлотермических реакций показан на рис. 32.

При малом содержании восстановителя в металлотермической шихте

Рис. 32. Зависимость степени перехода металлов в сплав (α) от содержания восстановителя в шихте по отношению к его стехиометрическому количеству (m/m_c):
1 — металл, восстанавливаемый из термодинамически менее прочного соединения; 2 — то же, из более прочного; 3 — металл-восстановитель



он может реагировать с исходными веществами с образованием не металлов, а промежуточных соединений. По мере повышения количества восстановителя в металлотермической смеси в продуктах взаимодействия начинает появляться металл, восстанавливаемый из термодинамически менее прочного соединения. Вследствие локальной неравномерности распределения восстановителя в объеме загрузки частично могут протекать и другие металлотермические реакции с меньшим (по абсолютной величине) значением энергии Гиббса, чем первая. Однако получаемые металлы будут тут же вступать во взаимодействие с термодинамически менее устойчивым соединением.

При дальнейшем увеличении содержания восстановителя в шихте (к моменту достижения близкой к равновесной степени восстановления термодинамически менее устойчивого соединения) в сплав начинает переходить металл из термодинамически более устойчивого соединения, а затем (если восстановитель растворяется в получаемом сплаве) и металл-восстановитель. При этом отмечено, что менее устойчивое соединение полнее восстанавливается в присутствии более устойчивого соединения.

Наконец, применение избыточного количества восстановителя приводит к тому, что все большая его часть переходит в сплав, не участвуя в процессе восстановления. Поэтому для получения металла с пониженным содержанием восстановителя его количество в шихте должно быть меньшим, чем это необходимо по стехиометрии металлотермической реакции.

Таким образом, увеличение количества восстановителя в шихте приводит к повышению извлечения металлов в сплав. Однако при этом существует оптимальная область содержания восстановителя в металлотермической смеси, и дальнейшее увеличение количества восстановителя в шихте может привести к снижению извлечения получаемых металлов в слиток, так как с ростом концентрации восстановителя в сплаве снижается его плотность, вследствие чего ухудшаются условия распада металлической и шлаковой фаз. Это приводит к повышению потерь частиц металла, закристаллизовавшихся в шлаке. Кроме того, при использовании избыточного количества восстановителя содержание металла в сплаве снижается в связи с возрастанием в нем количества восстановителя.

2. Соотношение компонентов металлотермической шихты

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при относительно низких температурах происходит раздельное восстановление соединений. При этом восстановление каждого соединения протекает независимо от наличия других. С повышением температуры характерные признаки раздельного восстановления исчезают, что указывает на взаимодействие соединений в металлотермической смеси.

В случае совместного восстановления металлов из их соединений зависимость извлечения металлов в сплав от соотношения количеств восстанавливаемых соединений в металлотермической шихте в общем виде имеет экстремальный характер. Это связано с изменением температуры плавления получаемого сплава или шлака в рассматриваемой металлотермической системе. В частности (на примере алюминотермического восстановления оксидов ниобия и железа), отмечено, что максимальное извлечение металла, входящего в термодинамически более устойчивое соединение, соответствует введению в состав шихты такого количества термодинамически менее устойчивого соединения, которое обеспечивает образование сплава, близкого по составу к эвтектическому. При этом по мере увеличения содержания в шихте термодинамически менее устойчивого соединения оно будет восстанавливаться в первую очередь, что приведет к снижению содержания в получаемом сплаве металла, входящего в термодинамически более устойчивое соединение. С другой стороны, увеличение содержания в металлотермической смеси термодинамически более устойчивого соединения приводит к снижению выхода металла в слиток, так как при этом снижается суммарный тепловой эффект восстановительной плавки.

Характер изменения выхода сплава в слиток от соотношения количеств восстанавливаемых соединений и восстановителя показан на рис. 33. Получение слитка сплава возможно лишь в определенной области изменения соотношения компонентов смеси. При значительном содержании в шихте трудновосстанавливаемого соединения, а также при

наличии существенного избытка или недостатка восстановителя получение сплава в компактном виде делается невозможным. Как видно на рис. 33, чем меньше в шихте соотношение между количествами легко-

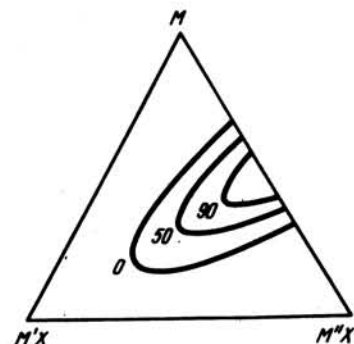


Рис. 33. Линии постоянного выхода (Y) сплава в слиток в металлотермической системе, состоящей из легко- ($M'X'$) трудновосстанавливаемого ($M'X$) соединений и металла-восстановителя (M)

восстанавливаемого и трудновосстанавливаемого соединений, тем сильнее сдвинут максимум извлечения в сторону меньшего содержания восстановителя. Это также связано с тепловым эффектом металлотермического процесса. При небольшом избытке или недостатке восстановителя для шихт с высоким содержанием термодинамически менее устойчивого соединения реакции протекают интенсивно. При таком же содержании восстановителя шихты с меньшим содержанием легковосстанавливаемого соединения "горят" более спокойно.

Величина максимума извлечения металла, входящего в состав термодинамически более устойчивого соединения, тем больше, чем меньше в шихте содержание этого соединения и чем больше содержание восстановителя. Это связано с тем, что шихты с небольшим содержанием трудновосстанавливаемого соединения характеризуются высокой термической мощностью (количеством тепла, выделяемого при горении шихты в единицу времени), что обеспечивает длительное поддержание продуктов в жидком состоянии и более полное расщепление металлической и шлаковой фаз.

Отметим также, что размеры частиц восстановителя должны быть близкими к размерам частиц восстанавливаемых соединений. Использование восстановителя с более крупными частицами, чем восстанавливаемых соединений (или наоборот), приводит к уменьшению выхода сплава в слиток.

3. Температура нагрева металлотермической шихты

Если реакция характеризуется значительным тепловым эффектом, то повышение температуры металлотермической шихты практически не сказывается на степени восстановления металла, входящего в это легковосстанавливаемое соединение. Напротив, степень восстановления металла, входящего в состав трудновосстанавливаемого соединения, может существенно зависеть от температуры нагрева шихты. При высоких температурах улучшаются условия массопереноса, способствующие более равномерному распределению восстановителя в расплаве, вследствие чего степень восстановления металла из трудновосстанавливаемого соединения увеличивается. Соответственно, при низких температурах степень восстановления металла из термодинамически устойчивого соединения уменьшается даже при стехиометрическом и избыточном количестве восстановителя в металлотермической шихте. В этом случае значительное количество восстановителя не участвует в процессе восстановления и переходит в шлак. Механизм влияния температуры на полноту восстановления термодинамически устойчивого соединения может быть также связан с тем, что при относительно низких температурах оно способно восстанавливаться не до металла, а до промежуточных соединений.

При раздельном нагреве компонентов металлургической смеси температура плавления солевой составляющей шихты определяется количеством содержащихся в ней флюсов. В общем случае зависимость извлечения металлов в слиток от содержания флюсов в шихте имеет экстремальный характер. Небольшие количества флюсов не позволяют в достаточной степени улучшить теплофизические свойства шлака. При введении в состав шихты значительных количеств флюсов извлечение металла также снижается. В частности, одной из причин снижения извлечения с увеличением количества флюсов является увеличение высоты слоя шлака, в котором осаждаются капли сплава. Кроме того, потери капель металла в шлаке могут иметь место вследствие близости значений плотности металла и шлака.

Так как флюсы широко используются при получении сплавов металлургическим способом, их подбору для проведения конкретной реакции уделяют особое внимание. Основные требования, предъявляемые к флюсу, следующие: не должен взаимодействовать с восстановителем и получаемым по реакции металлом; должен снижать температуру кристаллизации и вязкость шлака, при этом быть негигроскопичным, термически устойчивым соединением, обладающим низким давлением паров при температуре протекания процесса; должен содержать мало количество примесей, способных переходить в получаемый металл; при выборе флюса предпочтительнее широко доступные соединения, имеющие малую стоимость по сравнению с применяемыми реагентами.

4. Способ инициирования металлургической реакции

Иницирование металлургических процессов получения сплавов в компактном виде проводят посредством зажигания шихты в ее верхней или в нижней части. В процессе проведения восстановительной плавки с верхним запалом горячие капли металла, осаждаемые в шлаке, контактируют с холодной шихтой. В связи с этим, а также вследствие излучения с открытой поверхности расплава тепловые потери при использовании верхнего запала превышают таковые для восстановительной плавки с нижним запалом. Образующиеся капли металла контактируют с горячим шлаком и осаждаются в нем.

При нижнем запале поверхность расплава закрыта слоем шихты, нагрев которой осуществляется за счет теплового потока от шлака. Регулируя скорость подачи шихты в тигель, можно в определенной степени регулировать скорость металлургического процесса. Выход сплава в слиток при нижнем запале выше, чем верхнем запале, а потери закислившихся в шлаке частиц сплава, соответственно, ниже. Однако для восстановительных плавок с большим тепло- и газовыделением использование нижнего запала при загрузке в тигель всего объема шихты может привести к выбросу продуктов из тигля.

Глава пятая. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ВИДЕ ГУБКИ

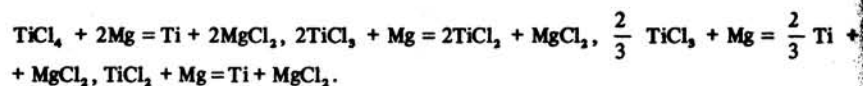
В ряде металлургических процессов продуктом восстановительной плавки является пористая масса соединенных между собой металлических частиц, которая называется металлической губкой. Сравнительно небольшие по размерам объединения металлических частиц могут формироваться в шлаке в виде дендритов.

Конгломерат скоалесцировавшихся и закристаллизовавшихся в шлаке капель и струй металла (объемный гарниж) способен образоваться в результате горения металлургической смеси, когда скорость кристаллизации продуктов взаимодействия превышает скорость расслаивания металлической и шлаковой фаз. Это может иметь место в случае недостаточного (для компенсации тепловых потерь) экзотермического эффекта металлургической реакции, например, при малом масштабе восстановительных плавок. Другая возможность получения пористого металла в результате проведения металлургического процесса, включающего стадии шихтования исходных материалов и горения полученной смеси, связана с высокой летучестью шлака, интенсивное испарение которого препятствует расслаиванию жидких продуктов восстановительной плавки. Рассмотренные случаи являются нежелательными при получении металлов в виде слитков.

Вследствие длительности металлургического процесса и рассеяния тепла, выделяющегося в ходе протекания реакции, спекание кристаллических частиц образующегося металла в жидком шлаке может происходить при раздельном вводе реагентов в реакционную зону. Такой способ организации металлургического процесса используется для получения губчатого металла в промышленном производстве. В больших масштабах губчатый титан, а также губки циркония и гафния получают по методу Кролля: посредством магнетермического восстановления тетрахлоридов титана, циркония, гафния. Дендриты титана производят в промышленном масштабе в процессе натриетермического восстановления тетрахлорида титана (метод Хантера).

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МНОГОСТАДИЙНОЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При получении губчатого металла имеет место ступенчатый характер протекания реакции восстановления, которая сопровождается образованием промежуточных соединений. В основном это связано с диффузионными затруднениями, обусловленными малой поверхностью контакта взаимодействующих веществ и продолжительностью подвода реагентов в зону реакции. Например, в процессе получения титановой губки могут протекать реакции восстановления тетрахлорида титана магнием до промежуточных соединений, а также реакции довосстановления низших хлоридов титана: $2TiCl_4 + Mg = 2TiCl_3 + MgCl_2$, $TiCl_4 + Mg = TiCl_2 + MgCl_2$,



Наряду с этими реакциями возможно взаимодействие тетрахлорида титана с продуктами приведенных реакций, а также протекание реакций диспропорционирования низших хлоридов: $2\text{TiCl}_2 \rightleftharpoons \text{TiCl}_4 + \text{Ti}$, $4\text{TiCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiCl}_3 + 2\text{TiCl}_2$, $\frac{8}{3} \text{TiCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiCl}_3 + \frac{2}{3} \text{Ti}$, $3\text{TiCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiCl}_3 + \text{Ti}$.

Наконец, имеется возможность протекания реакций с образованием субхлорида магния и его участием в процессе в качестве восстановителя: $2\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = 2\text{TiCl}_3 + 2\text{MgCl}_2$, $2\text{TiCl}_4 + 2\text{MgCl} = 2\text{TiCl}_3 + 2\text{MgCl}_2$, $2\text{TiCl}_3 + 2\text{Mg} = 2\text{TiCl}_2 + 2\text{MgCl}_2$, $2\text{TiCl}_3 + 2\text{MgCl} = 2\text{TiCl}_2 + 2\text{MgCl}_2$.

В связи с этим возникает проблема: как оценить вклад конкретной реакции в общий ход протекания процесса восстановления?

Принцип расчета равновесия в сложных системах заключается в следующем. Зная начальный состав системы, можно определить равновесный состав ее и написать формулы констант равновесия для каждой из реакций. Активности (парциальные давления) всех веществ в момент равновесия должны удовлетворять всем уравнениям, описывающим равновесие для любой реакции, возможной в системе. Решив полученную систему уравнений относительно всех неизвестных величин (это обычно осуществляют методом последовательных приближений), можно определить равновесный состав системы.

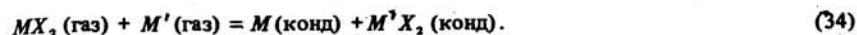
При проведении расчетов следует учитывать только независимые реакции. Их число равно числу всех веществ в системе за вычетом суммы числа разнородных атомов, из которых образованы реагенты. Поэтому число уравнений, подлежащих решению, уменьшится. Расчет можно упростить, сделав ряд допущений. Например, можно пренебречь всеми реакциями, для которых константы равновесия или очень велики, или очень малы. В первом случае исключаемые реакции идут практически до конца, а во втором — степень превращения близка к нулю.

Для металлотермической реакции, протекающей в несколько стадий, значения константы равновесия не может отвечать равному выходу конечных продуктов, так как она является соответствующим произведением значений констант равновесия промежуточных реакций. Если константы промежуточных (в частности, двух) реакций несоизмеримы, то в зависимости от того, что больше K_1 или K_2 , в равновесной смеси должны преобладать или полупродукты ($K_1 > K_2$), или основные продукты ($K_2 > K_1$). Тогда можно пренебречь соответствующей реакцией (или в общем случае — реакциями).

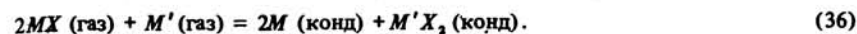
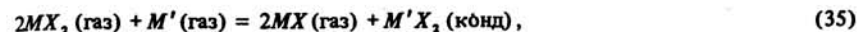
Следовательно, большое значение константы равновесия суммарной реакции не всегда отвечает значительному выходу конечного продукта. Поэтому уравнения для константы равновесия суммарной реакции только тогда полезно при анализе состава равновесной смеси, когда промежуточных продуктов относительно немного. Если же константы равновесия соизмеримы, то нельзя пренебрегать какой-либо реакцией, и в равновесной смеси могут оказаться продукты побочных и основных реакций.

Зная изменение равновесного состава реакционной системы от температуры, определяют температуру продуктов металлотермических реакций применительно к адиабатическим условиям их протекания. Для этого рассчитывают суммарный тепловой эффект реакций (с учетом степени их протекания при температуре взаимодействия) и приравнивают его к количеству тепла, необходимого для нагрева продуктов. При этом необходимо совместное решение системы уравнений, описывающих как изменение равновесного выхода с повышением температуры, так и тепловой баланс металлотермической реакции.

Рассмотрим методику проведения термодинамического расчета на примере протекания металлотермической реакции:



Пусть реакция (34) протекает в две стадии:



Исходя из стехиометрического соотношения исходных компонентов (MX_2 и M') и считая в момент равновесия $n_M = x$, $n_{M'X_2} = y$, $n_{MX} = z$, можно записать равновесное содержание остальных компонентов в виде $n_{MX_2} = 1 - x - z$, $n_{M'} = 1 - y$, а общее число молей в равновесной системе $\Sigma n = 2$. Тогда при давлении в системе $P = 1$ константы равновесия реакций (35) и (36) можно записать в виде

$$K_1 = \frac{p_{MX}^2}{p_{M'} p_{MX_2}} = \frac{n_{MX}^2}{n_{M'} n_{MX_2}} \left(\frac{P}{\Sigma n} \right)^{2n_{MX} - 2n_{MX_2} - n_{M'}} = \frac{z^2}{(1-y)(1-x-z)^2} \left(\frac{1}{2} \right)^{2x+y+4z-3}; \quad (37)$$

$$K_2 = \frac{1}{p_{M'} p_{MX}} = \frac{1}{(1-y)z^2} \left(\frac{1}{2} \right)^{y-2z+1}. \quad (38)$$

Система уравнений (35) и (36) содержит три неизвестных. Анализ реакций (35) и (36) показывает, что они являются независимыми, поскольку пять видов молекул образованы из трех атомов. В связи с этим для исключения третьего неизвестного составляем материальный баланс по x :

$$2(\text{в } 1 \text{ моле } MX_2) = 2(1-x-z)[\text{в } (1-x-z) \text{ моле } MX_2] + 2y(\text{в } y \text{ моле } M'X_2) + z(\text{в } z \text{ молях } MX),$$

$$\text{откуда } z = 2y - 2x.$$

Исключив из (37) и (38) величину z , получим

$$K_1 = \frac{(2y-2x)^2}{(1-y)(1+x-2y)^2} \left(\frac{1}{2} \right)^{9y-6x-3}, \quad (39)$$

$$K_2 = \frac{1}{(1-y)(2y-2x)^2} \left(\frac{1}{2} \right)^{4x-3y+1} \quad (40)$$

Значения K_1 и K_2 для различных температур находят по уравнениям температурной зависимости энергии Гиббса $\Delta G = \varphi(T)$. Зная K_1 и K_2 и решая систему уравнений (39) и (40), определяют равновесное содержание продуктов взаимодействия для заданной температуры (x, y, z).

Затем рассчитывают тепловой эффект реакции при температуре взаимодействия компонентов металлотермической смеси:

$$MX_2 + M' = x_1 M + y_1 M'X_2 + z_1 MX + (1-x_1-z_1)MX_2 + (1-y)M' - \Delta H_T^0,$$

где индекс 1 соответствует выходу продуктов при температуре T .

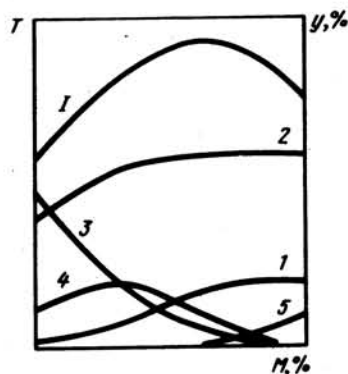


Рис. 34. Изменение температуры T продуктов многостадийной металлотермической реакции (1) и относительного содержания y в продуктах получаемого металла (1), шлака (2), промежуточных соединений (3, 4), восстановителя (5) в зависимости от относительного содержания M восстановителя в исходной смеси

Наконец, составив тепловой баланс, определяют температуру продуктов металлотермической реакции $T_{пр}$ применительно к адиабатическим условиям ее протекания:

$$-\Delta H_T^0 = x_2 \int_T^{T_{пр}} c(M) dT + y_2 \int_T^{T_{пр}} c(M'X_2) dT + z_2 \int_T^{T_{пр}} c(MX) dT + (1 - x_2 - z_2) \int_T^{T_{пр}} c(MX_2) dT + (1 - y_2) \int_T^{T_{пр}} c(M') dT, \quad (41)$$

где индекс 2 соответствует равновесному содержанию продуктов при температуре $T_{пр}$. Уравнение (41) решают методом последовательных приближений или графическим способом.

Как следует из вышеизложенного, основная трудность термодинамических расчетов реакций, в которых одновременно участвуют несколько промежуточных соединений, заключается в необходимости совместного решения уравнений высоких степеней. Иногда расчет требует больших усилий, чем экспериментальное определение равновесного состава компонентов. Однако в ряде случаев, используя приемы, учитывающие специфику исследуемых реакций, расчет можно значительно упростить.

Характер изменения равновесного состава и температуры продуктов сложной металлотермической реакции имеет вид, показанный на рис. 34.

При этом необходимо помнить, что в реальных условиях степень протекания металлотермических реакций зависит от скорости процесса, роль которой особенно велика при одновременном или последовательном протекании ряда реакций. В связи с этим, пренебрежение кинетикой процесса может привести к большим ошибкам в решении практических вопросов. Нельзя, например, пользоваться расчетными значениями констант равновесия для объяснения значения выходов в сложных процессах, не считаясь с тем, что больший или меньший выход тех или иных продуктов может быть обусловлен скоростью процессов, поскольку равновесие может при этом не достигаться.

II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГУБЧАТЫХ МЕТАЛЛОВ

Для получения пористого продукта требуется, чтобы частицы образующегося металла достаточно свободно контактировали с формирующейся губкой. Это возможно, если в течение всего времени протекания металлотермической реакции образующийся шлак находится в жидком состоянии. Поддержание шлака в жидком состоянии может осуществляться за счет теплового эффекта металлотермической реакции. При этом скорость протекания металлотермической реакции должна обеспечивать уровень тепловыделения, необходимый для компенсации тепловых потерь от продуктов взаимодействия.

Твердофазные взаимодействия протекают со сравнительно низкой скоростью, поэтому для ее повышения восстановитель перед началом протекания реакции расплавляют. Агрегатное состояние применяемого восстанавливаемого соединения зависит от его физико-химических свойств. Предпочтительнее работать с жидким восстанавливаемым соединением, подачу которого в реактор легко регулировать.

При проведении металлотермического процесса восстановитель загружают на дно тигля или реакционного стакана, а восстанавливаемое соединение подают сверху. Указанное взаимное расположение исходных компонентов обусловлено тем, что плотность жидкого восстанавливаемого соединения превышает плотность расплавленного восстановителя. Благодаря созданию противотока фаз повышается поверхность массообмена и, следовательно, скорость металлотермического процесса. Такое расположение исходных материалов сохраняется и при использовании восстанавливаемого соединения в газообразном состоянии, так как в этом случае проще организовать вывод шлака из реактора.

Принципиальные схемы получения губки металлов по методу Кролля показаны на рис. 35 и 36.

Перед проведением металлотермического процесса внутреннюю поверхность реактора тщательно очищают от остатков металла и шлака от предыдущей восстановительной плавки, которые поглощают газовые примеси, служащие источником загрязнения продукта. Очистка стенок аппарата способствует также ухудшению условий для приваривания к ним формирующейся губки, а следовательно, приводит к уменьшению загрязнения получаемого металла материалом реактора. Очистку проводят механическим способом, травлением кислотой, обдувкой воздухом. С целью увеличения массы загрузки, а также снижения поверхностных загрязнений восстановитель используют в компактном виде (чушки, слитки). Твердый восстановитель перед загрузкой очищают от поверхностных пленок и включений травлением в растворе кислоты с последующей промывкой водой и сушкой. Тщательно очищают от примесей, которые переходят в получаемый металл, ухудшая его технологические свойства,

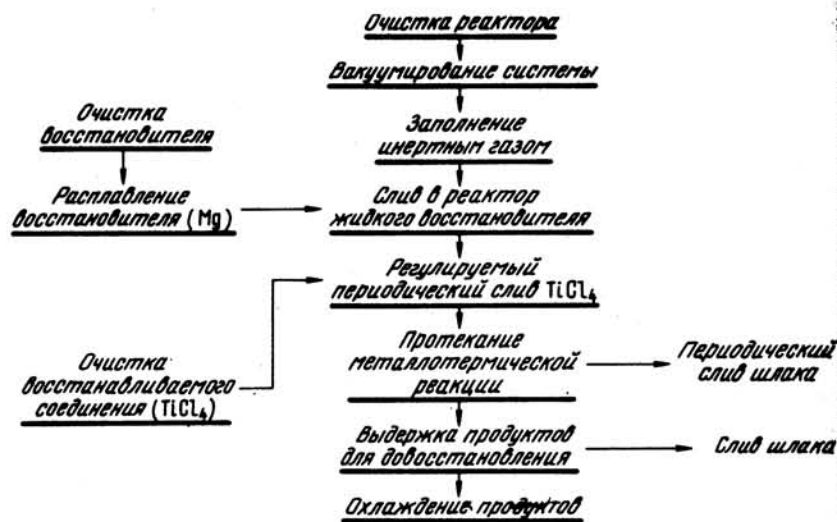


Рис. 35. Схема получения титановой губки по методу Кролля

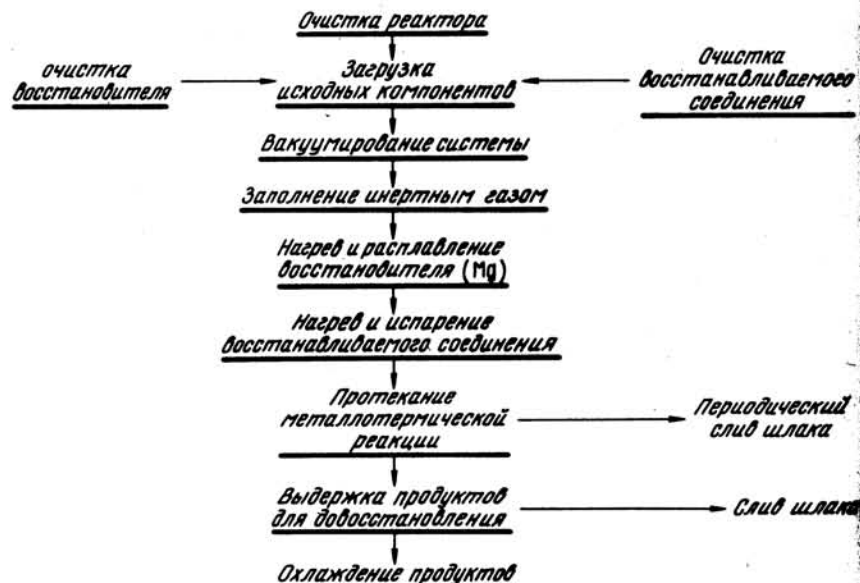


Рис. 36. Схема получения губки циркония и гафния по методу Кролля

и восстанавливаемые соединения. При получении рассматриваемых металлов (титана, циркония, гафния) особенно большое значение придается очистке их хлоридов от кислородсодержащих примесей. Очистку проводят посредством перевода кислородсодержащих соединений в нерастворимую форму, методами ректификации и возгонки с селективной конденсацией продукта, с помощью солевой очистки при пропускании хлорида получаемого металла через расплав хлоридов калия и натрия.

При получении губчатого титана перед загрузкой исходных компонентов в реактор его вакуумируют и заполняют аргоном. Затем на дно реактора заливают предварительно расплавленный восстановитель, после чего на него сверху с регулируемой скоростью подают жидкий (при комнатной температуре) тетрахлорид титана (см. рис. 35).

В процессе получения губчатых циркония и гафния исходные компоненты загружают в реактор в твердом виде. После вакуумирования системы и заполнения реакционного объема аргоном восстанавливаемое соединение нагревают до его испарения. Пары хлорида достигают расплавленного магния и реагируют с ним (см. рис. 36). Описан также способ, согласно которому на расплавленный магний с регулируемой скоростью подают порошкообразный тетрахлорид циркония.

Протекание металлургических реакций сопровождается значительным экзотермическим эффектом, поэтому для осуществления процессов не требуется подведения тепловой энергии от внешнего источника. Более того, с целью исключения проплавления реактора и уменьшения степени загрязнения получаемого продукта металлом реактора стенки реакционной зоны охлаждают воздухом в течение всего времени протекания взаимодействия. В ходе восстановления в реакторе накапливается жидкий шлак. Например, при получении губчатого титана на 1 дм³ израсходованного магния образуется 3,68 дм³ хлорида магния. В результате этого уровень расплава постепенно поднимается и становится выше уровня губки, что резко замедляет процесс восстановления. В связи с этим шлак периодически выпускают из реактора через сливное устройство.

В конце металлургического процесса (после прекращения подачи восстанавливаемого соединения) для довосстановления промежуточных соединений, укрупнения кристаллов металла и более полного отделения шлака продукты выдерживают при температуре процесса за счет ее поддержания в нагретой печи, после чего проводят последний слив шлака. В процессе восстановления сливают 85–90 % количества образующегося хлорида магния, который направляют на электролиз для получения магния. Затем продукты взаимодействия (металлическую губку с остатками восстановителя и шлака) охлаждают в инертной атмосфере.

В связи с тем что губка металла приваривается к стенкам реактора, продукты восстановительных плавок отделяют от него посредством высверливания на станке, с помощью отбойного молотка или пневматического процесса. Извлечение реакционной массы из реактора производят также с помощью взрывного заряда.



Рис. 37. Схема переработки металлотермической губки

На последующих операциях губку отделяют от восстановителя и шлака и получают из нее компактный металл. Принципиальная схема переработки металлической губки показана на рис. 37.

Металлическую губку можно отделить от избытка восстановителя и шлака дистилляцией в вакууме, гидрометаллургическим способом и по комбинированной схеме, включающей оба указанных метода. Предпочтение отдают дистилляционному методу сепарации губки. Дистилляция исключает возможность окисления частиц металла и поглощения ими водорода, что неизбежно при гидрометаллургической обработке. Отгонка магния и хлорида магния в вакууме обусловлена высоким давлением пара этих веществ при повышенной температуре.

Вследствие высокой химической активности циркониевой и гафние-вой губки, склонной к самовозгоранию, требуется ее пассивация. Поэтому после охлаждения продуктов сепарации в реторту выпускают воздух для покрытия губки тончайшим оксидным слоем.

Зарубежные фирмы, производящие титан магнетермическим способом, используют раздельный процесс, при котором после восстановления аппарат охлаждают для подготовки к операции сепарации. Отечественная титановая промышленность эксплуатирует аппараты полусовмещенного типа, в которых переход от восстановления к сепарации осуществляют без глубокого охлаждения аппаратов. Проводятся также испытания совмещенного процесса, в котором восстановление и сепарацию осуществляют в аппарате без его охлаждения.

После сепарации губку измельчают, сортируют и классифицируют по размеру частиц на фракции. Обычно центральная часть блока губки получается наиболее доброкачественной. Гарнисажная губка и губка

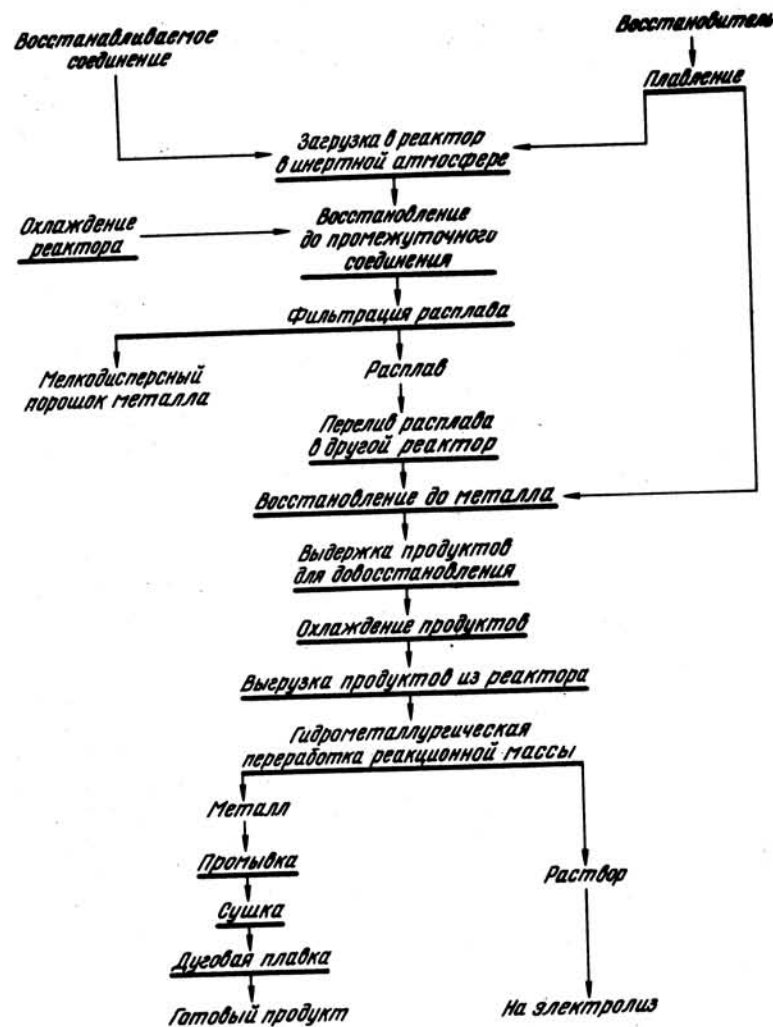


Рис. 38. Схема двухстадийного процесса восстановления тетрахлорида титана натрием

низов отличаются большей твердостью и содержат больше примесей. Еще хуже качество губки, соприкасающейся со стенками реактора. В связи с жесткими требованиями, предъявляемыми к качеству губчатого металла, в том числе по дефектным включениям, разрабатываются высокопроизводительные способы удаления некондиционных частиц из основной массы металла. Так, в основу способа автоматической сор-

тировки губчатого титана положен принцип фотометрической сепарации, базирующийся на различии отражательных свойств отдельных некондиционных разновидностей губчатого титана и товарного продукта.

Из некондиционного металла методами порошковой металлургии изготавливают изделия для потребителей, не предъявляющих особых требований к содержанию газовых примесей и технологическим свойствам порошков. Металлические отходы могут после хлорирования использоваться при проведении восстановительной плавки, однако это дорогостоящий передел. Металлические отходы можно также рафинировать электрохимическими, термическими и другими методами для получения металла лучшего качества. Кондиционный металл переплавляют преимущественно методом дуговой вакуумной плавки с расходуемым электродом.

Некоторые зарубежные титановые заводы применяют в качестве восстановителя натрия. Натриетермическое восстановление проводят в одну или в две стадии. Принципиальная схема двухстадийного процесса получения дендритов титана натриетермическим способом показана на рис. 38.

По этому способу жидкие реагенты непрерывно подают в реактор, который предварительно вакуумируют и заполняют инертным газом. На первой стадии восстановление ведут до получения расплава состава $2\text{NaCl} + \text{TiCl}_2$. При этом стенки реактора во избежание их перегрева охлаждают воздухом.

За счет избытка восстановителя в расплаве образуется небольшое количество тонкодисперсного порошка титана, адсорбирующего примеси и очищающего расплав. Для отделения от порошка титана расплав фильтруют на обогреваемом фильтре, сливают в реактор, предназначенный для проведения второй стадии, и продолжают восстановление. В конце плавки реактор выдерживают при температуре процесса для довосстановления продуктов и охлаждают. При этом размеры образующихся кристаллов титана достигают 25–100 мм.

Реакционную массу вырезают из реактора на станке специальной фрезой, дробят и выщелачивают 1 %-ным водным раствором HCl . Раствор NaCl направляют на электролиз; частицы полученного металла промывают, сушат и переплавляют в электродуговой печи.

Для получения металла в больших масштабах наиболее рациональны непрерывные металлотермические процессы. Как следует из вышеизложенного, двухстадийное восстановление легко осуществить в виде полунепрерывного процесса, так как ввод и вывод жидких продуктов на первой стадии восстановления можно организовать как непрерывный процесс. Напротив, вывод продуктов из реактора на второй стадии восстановления затруднен из-за приваривания частиц получаемого металла к стенкам реактора.

III. АППАРАТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЙ ГУБКИ

Губку редких металлов получают в герметичных металлических реакторах. Реакторы выполняют из жаростойкой малоуглеродистой стали, а также из биметаллических сплавов. Например, для повышения стойкости аппаратуры в условиях магнетермического производства в качестве конструкционного материала рекомендована двухстадийная сталь — малоуглеродистая с внутренней поверхности реактора и никелевая — с внешней.

Обычно используют два типа реакторов: с вставным стаканом, в который помещают восстановитель и в котором получают металлическую губку, и без стакана. Реакционный стакан предохраняет корпус реактора от проплавления и облегчает удаление реакционной массы, однако зазор между стенками стакана и аппарата резко ухудшает теплоотвод, а также уменьшает полезный объем аппарата. Принципиальная схема аппарата для проведения процесса восстановления тетрахлорида титана магнием показана на рис. 39.

Реактор имеет ложное днище для слива расплавленного шлака. Хлорид магния сливают с помощью сифона или через штуцеры, расположенные сбоку или в центре днища. Слив шлака проводят периодически, например, с помощью запорного устройства. Крышка может быть заглублена внутрь реактора, что исключает образование в верхней части аппарата холодной зоны, где происходит конденсация низших хлоридов титана. На крышке расположены штуцеры для подсоединения к вакуумной системе и к линии подачи инертного газа, а также штуцеры для заливки жидких магния и тетрахлорида титана.

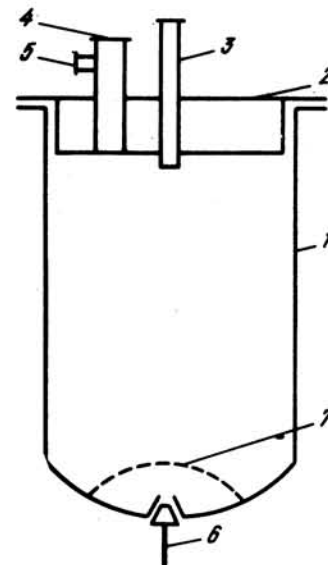


Рис. 39. Схема аппарата для получения титановой губки:

1 — реактор; 2 — крышка; 3 — штуцер для подачи восстанавливаемого соединения; 4 — штуцер для подачи расплавленного восстановителя; 5 — штуцер для вакуумирования системы и подачи инертного газа; 6 — запорное устройство; 7 — ложное днище

Для загрузки расплава восстановителя применяют специальный вакуумный тигель-дозатор. Загрузку твердого восстановителя проводят в "сухих комнатах". После загрузки жидкого восстановителя в аппарат подают из сборников (танков) с регулируемой скоростью жидкое восстанавливаемое соединение. С целью уменьшения вероятности попадания жидкого реагента к стенке реактора и последующего загрязнения образующей губки конструкционным материалом слив восстанавливаемого соединения осуществляют по трубе, расположенной по центральной оси аппарата.

Реактор помещают в печь с несколькими температурными зонами для поддержания сначала восстановителя, а затем и шлака в жидком состоянии. Тепло, выделяющееся в процессе протекания металлургической реакции, отводят от стенок реактора, охлаждая зону преимущественного протекания реакции воздухом. Охлаждающий поток воздуха подают в нескольких точках по окружности печи. Включение вентиляторов, подающих воздух к стенкам реактора, осуществляют с помощью автоматической системы. Диаметр промышленных реакторов для получения титановой губки составляет 0,85–2 м, а их высота 1,8–3 м.

В зарубежной практике нашел также применение аппарат с горизонтальным расположением реторты. Большая поверхность расплава и небольшая толщина слоя титановой губки в этом реакторе, обогреваемом газом, обеспечивают высокую производительность на операциях восстановления и сепарации. Причем процесс сепарации в этом аппарате ведут без создания вакуума — в токе инертного газа.

Конструктивные особенности аппаратов для получения губки циркония или гафния обусловлены агрегатным состоянием восстанавливаемых соединений. В производстве циркония и гафния применяют аппарат с двумя функциональными зонами. Одна из них служит для расплавления восстановителя, другая — для сублимации восстанавливаемого соединения. Принципиальная схема аппарата для магнитермического восстановления тетрахлорида циркония и гафния показана на рис. 40. В реторту рассматриваемого аппарата помещен реакционный тигель с перфорированным дном для слива шлака. В верхней части реторты установлен стакан с конденсатом восстанавливаемого соединения. Пары восстанавливаемого соединения попадают из стакана в тигель по трубе, расположенной по центральной оси аппарата. Труба выполнена в виде сопла для создания направленного потока паров в реакционный тигель. Реторта имеет два штуцера для слива шлака. Верхний штуцер регулирует уровень шлака в процессе протекания металлургической реакции. Через нижний штуцер сливают оставшийся шлак после завершения процесса.

В более ранних конструкциях аппарата вместо стакана в верхнюю часть реторты помещали охлаждаемый воздухом змеевик, на котором предварительно конденсировали хлорид, а реакционный тигель не имел

перфорированного дна. Крышку реторты устанавливали на желобе, заполненном сплавом свинца и сурьмы с температурой плавления 247 °С. Расплавленный Pb—Sb-затвор создавал возможность сброса избыточного давления в реторте. Над тиглем размещали экраны, препятствующие передаче тепла излучением из одной зоны в другую, а также предотвращающие попадание на поверхность магния случайных брызг сплава Pb—Sb из затвора.

Предложен также аппарат, состоящий из внутреннего цилиндра (стакана), в котором образуется губка металла, внешнего цилиндра (реторты), помещенного в печь восстановления, и сифонной трубки, один конец которой опущен в сосуд для слитого шлака, а другой расположен в пространстве между внешним и внутренним цилиндрами. Шлак, непрерывно образующийся в процессе восстановления, удаляют через сифонную трубку, когда его уровень достигнет уровня конца сифонной трубки.

Как было отмечено выше, губчатый цирконий можно получать при использовании тетрахлорида циркония в твердом виде. В этом случае порошок восстанавливаемого соединения из бункера подают на поверхность расплавленного восстановителя с помощью шнекового питателя. При получении циркония для повышения надежности герметизации аппарата соединение его частей осуществляют с помощью сварки. В такой конструкции аппарата нижняя секция реторты служит в качестве тигля для восстановления, а верхняя — контейнером для тетрахлорида циркония. Две секции перед началом цикла восстановления сваривают, а после окончания металлургического процесса сварной шов удаляют для разделения секций.

Реторта такой конструкции не имеет пространства между ее стенкой и внутренними узлами, что позволяет уменьшить объем, в котором может происходить реакция между парами магния и тетрахлорида циркония. Благодаря этому снижается количество пиррофорного металла,

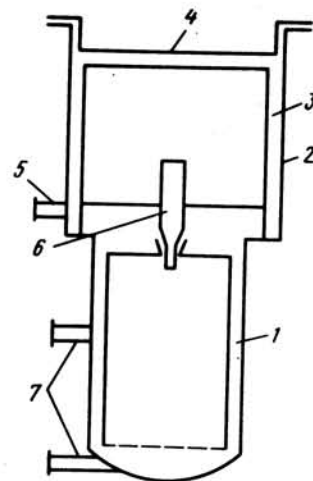


Рис. 40. Схема аппарата для получения циркониевой или гафниевой губки:

1 — реакционный тигель; 2 — реторта; 3 — стакан с конденсатом восстанавливаемого соединения; 4 — крышка; 5 — штуцер для вакуумирования системы и подачи инертного газа; 6 — устройство для ввода паров восстанавливаемого соединения; 7 — штуцеры для слива шлака

образующегося в процессе восстановления циркония, повышается выход металла и улучшаются условия эксплуатации реторты, так как уменьшается опасность самовозгорания всей партии губки. Большая часть хлорида магния механически удаляется перед вакуумной сепарацией. Для уменьшения числа необходимых для вакуумной сепарации реторт проводят совместную вакуумную сепарацию губки, полученной за несколько циклов.

В процессе выгрузки губчатого металла из аппарата восстановления и загрузки его в аппарат для сепарации происходит загрязнение получаемого продукта. Например, при демонтаже реактора после получения титановой губки низшие хлориды титана взаимодействуют с влагой воздуха и разлагаются с образованием TiO_2 и HCl . Наряду с этим протекают реакции диспропорционирования низших хлоридов с образованием тонкодисперсного порошка металлического титана и паров $TiCl_4$. Мелкодисперсный титан пирофорен и при выборке губки часто загорается. Пары тетрахлорида титана портят вакуумное масло и насосы.

Охлаждение продукта в одном аппарате и последующий нагрев в другом являются технологически и экономически нецелесообразными операциями. В связи с этим на отечественных титановых заводах дистилляцию осуществляют в реторте восстановления без выгрузки реакционной массы, причем в качестве конденсатора используют "оборотную реторту", т.е. пустой, очищенный от губки реактор восстановления, поставленный на реактор с губкой вверх дном.

По одному из вариантов перед монтажом оборотной реторты на центральный патрубок реактора восстановления быстро устанавливают магниевую заглушку, которая в процессе нагревания расплавляется. Во избежание вдавливания внутрь стенок реторт под действием атмосферного давления кожух печи, в которой помещены реторты, делают герметичным и в нем поддерживают контр-вакуум. Оборотную реторту охлаждают для конденсации в ней летучих продуктов: восстановителя и шлака. После окончания сепарации реторту-конденсатор отделяют и применяют в качестве реактора в следующем цикле восстановления.

IV. СТАДИИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

1. Плавление и сублимация исходных реагентов

При получении металлической губки восстановитель используют в виде жидкости, а восстанавливаемое соединение — преимущественно в жидком или в газообразном состоянии. Поэтому перед началом металлотермической реакции осуществляют плавление или сублимацию твердых реагентов.

Скорость фазовых превращений первого рода, к которым относятся

плавление и сублимация веществ, описывается уравнениями диффузионной кинетики. Если восстановитель нагрет до температуры плавления (основные закономерности нагрева изложены в разд. IV, 1 третьей главы), то скорость его плавления ($v_{пл}$) определяется величиной теплового потока:

$$K(T_{п} - T_{пл}) = v_{пл} \rho \Delta H_{пл}, \quad (42)$$

где K — коэффициент теплопередачи; $T_{п}$ — температура печи; ρ — плотность металла; $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ — температура и тепловой эффект плавления.

Из уравнения (42) следует, что скорость плавления зависит как от тепловых условий нагрева, так и от теплофизических свойств используемого восстановителя.

При сублимации восстанавливаемого соединения скорость процесса можно рассчитать по уравнению:

$$v_{субл} = \frac{DS}{\delta V} (C_{нас} - C).$$

откуда следует, что количество продиффундировавшего вещества

$$m = \frac{DS}{\delta V} (C_{нас} - C) \tau,$$

где $C_{нас}$ — концентрация насыщенного пара сублимирующегося вещества у границы твердого тела при данной температуре T , пропорциональная давлению насыщенного пара $P_{нас}$ при этой температуре: $P_{нас} = C_{нас} RT$; C — концентрация сублимирующегося вещества в объеме V ; δ — толщина диффузионного слоя, через который происходит сублимация; S — поверхность сублимации; D — коэффициент диффузии паров восстанавливаемого соединения в инертном газе; R — универсальная газовая постоянная.

При математическом описании процесса сублимации следует учитывать, что давление насыщенного пара над маленькими кристаллами восстанавливаемого соединения выше, чем над крупными. Согласно уравнению Томсона,

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2\sigma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (43)$$

где p_1 — давление насыщенного пара над кристаллами радиусом r_1 ; p_2 — то же, r_2 ; σ — поверхностное натяжение на границе твердое тело — пар; M , ρ — молекулярная масса и плотность восстанавливаемого соединения.

Как следует из уравнения (43), при данной температуре давление насыщенного пара над кристаллами обратно пропорционально их разме-

ру. Из этого уравнения также следует, что между кристаллами разного размера, находящимися при одной температуре, не может быть равновесия. Это приводит к тому, что мелкие частицы восстанавливаемого соединения исчезают, а крупные растут за их счет, и это сказывается на суммарной скорости сублимации.

2. Механизм формирования губки металла

Процесс восстановления при раздельном подводе компонентов в зону реакции характеризуется многостадийностью. В зависимости от условий проведения процесса происходит изменение лимитирующих стадий. Рассмотрим основные аспекты механизма формирования металла, описанные в литературе, на примере процесса магнетермического восстановления тетрахлорида титана.

В начальный момент протекания восстановительной плавки жидкий тетрахлорид титана контактирует с чистой поверхностью расплавленного магния. В связи с тем, что температура плавления магния превышает температуру кипения тетрахлорида титана, последний испаряется и взаимодействует с восстановителем по суммарной реакции: $\text{TiCl}_4 (\text{газ}) + 2\text{Mg} (\text{ж}) = \text{Ti} (\text{тв}) + 2\text{MgCl}_2 (\text{ж})$.

Скорость реакции возрастает с повышением температуры. Поэтому в начальный момент времени наиболее интенсивно реакция протекает у стенки тигля, на которой начинает формироваться губка металла, т.е. спекание частиц титана между собой, а также со стенкой реактора. Одновременно образующийся мелкодисперсный порошок титана оседает на дно реактора. За счет теплового эффекта реакции происходит частичное испарение магния, что приводит к протеканию металлотермической реакции также и в газовой фазе.

Восстановление протекает через промежуточные стадии образования низших хлоридов титана. Наиболее вероятной первой стадией является восстановление паров тетрахлорида титана парами магния до дихлорида титана, так как для этого требуется столкновение лишь двух молекул исходных реагентов:



Образующиеся дихлориды титана и магния конденсируются на поверхности расплава, а также на охлаждаемых стенках реактора, откуда они стекают на поверхность расплава.

Контактируя с магнием, дихлорид титана восстанавливается до металла: $\text{TiCl}_2 + \text{Mg} = \text{Ti} + \text{MgCl}_2$.

Помимо реакции (44) образование низших хлоридов титана возможно в результате протекания вторичных реакций, например, по уравнениям $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2 = 2\text{TiCl}_3$, $\text{TiCl}_4 + \text{Ti} = 2\text{TiCl}_2$. Опустившиеся на дно реактора частицы металла спекаются, образуя пористую массу (губку).

Одновременно с этим происходит наращивание губки на стенках реактора, причем она поднимается выше уровня расплава. Гарнисажная часть губки растет в результате капиллярного движения магния по порам и восстановления сконденсировавшихся на ее поверхности низших хлоридов титана.

Таким образом, по мере накопления продуктов восстановления зона реакции перемещается на весь расплав, скорость ее увеличивается. В реакции принимают участие растворенные в хлориде магния TiCl_3 и MgCl , образующийся по реакции $\text{MgCl}_2 + \text{Mg} = 2\text{MgCl}$. Повышению скорости реакции способствует адсорбция низших хлоридов титана на поверхности образовавшихся частиц титана.

В дальнейшем восстановление протекает в основном благодаря капиллярному движению магния по порам губки к ее поверхности, причем наиболее быстро губка растет в центральной части аппарата, так как здесь более высокая концентрация тетрахлорида титана, подачу которого осуществляют по центру аппарата, и выше температура, поскольку для уменьшения загрязнения получаемого металла материалом реактора его стенки в зоне протекания взаимодействий охлаждаются.

В завершающий период (после использования 50–60 % Mg) большая часть восстановителя находится в порах губки, труднодоступных для контакта с хлоридами титана. Процесс восстановления замедляется, поэтому подачу тетрахлорида титана прекращают, а стенки реактора поддерживают в печи в горячем состоянии для довосстановления низших хлоридов титана.

3. Спекание частиц губки

Всю сложную последовательность процессов, происходящих при спекании частиц губки, можно условно разделить на три стадии. Начальная стадия: взаимное припекание частичек, приводящее к увеличению площади контакта между ними. Вторая стадия: замкнутые поры еще не сформированы, но точечные контакты между частицами уже исчезли, и граница между элементами структуры уже не связана с начальным расположением границ между частицами. Происходит рекристаллизационное смещение новых границ. Третья стадия: в губке имеются замкнутые изолированные поры, а уплотнение пористой массы является следствием уменьшения их числа и объема.

В начальный момент спекания частиц вблизи вогнутой поверхности контактного перешейка имеется повышенная концентрация вакансий. Атомы металла устремляются в эту область и заполняют перешеек между частицами. С увеличением времени хорда (X) перешейка увеличивается; при этом перенос атомов металла может осуществляться путем объемной и поверхностной диффузии.

Кинетика роста контактной хорды описывается формулой $X^n = At$,

где $n = 5$ в случае объемной и $n = 7$ в случае поверхностной диффузии атомов металла; τ — время спекания. Коэффициент A зависит от параметров процесса: коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, поверхностного натяжения.

Механизм закрытия сквозной пористости в кристаллическом теле зависит от соотношения между размером поры a и характерным средним линейным расстоянием между источниками и стоками вакансий l . Если $a < l$, то пора будет повакансионно растворяться в окружающей среде с последующей диффузией вакансий к стоку. Если же $a > l$, то пора "залечивается" в результате диффузионно-вязкого течения вещества в полость поры.

Когда размер частиц $a > l$, то кинетика процесса спекания описывается уравнением

$$\frac{da}{d\tau} = -3 \frac{D\sigma d^3}{l^3 KT},$$

где D — коэффициент диффузии; σ — поверхностное натяжение; d — постоянная кристаллической решетки; τ — время; K — постоянная Больцмана; T — температура.

В этом случае объемная усадка пористой массы прямо пропорциональна τ . Напротив, при $a \ll l$ между объемной усадкой и продолжительностью спекания существует корреляция типа $a^3 \sim \tau$.

4. Слив шлака из реактора

Вследствие разницы плотностей жидкого восстановителя и образующегося по металлотермической реакции шлака происходит их расслаивание. По мере накопления шлака его выводят из реактора посредством слива через отверстие в нижней части реактора или с помощью сифонирования.

Расход жидкости, вытекающей через отверстие в тонком днище, зависит от высоты постоянного уровня жидкости над отверстием и от размера отверстия, но не зависит от формы реактора:

$$V = \alpha S_0 \sqrt{2gH}, \quad (45)$$

где V — объемный расход жидкости; S_0 — площадь сечения отверстия; α — коэффициент расхода; g — ускорение свободного падения; H — уровень жидкости.

Уравнение (45) также применимо для определения расхода жидкости, вытекающей через отверстие в тонкой боковой стенке реактора, если считать H расстоянием от верхнего уровня жидкости до оси отверстия.

При переменном уровне расплавленного шлака в реакторе процесс истечения носит нестационарный характер. Время опорожнения реактора, имеющего постоянное поперечное сечение, от высоты H_1 до H_2 составляет

$$\tau = \frac{2S(\sqrt{H_1} - \sqrt{H_2})}{\alpha S_0 \sqrt{2gH}}, \quad (46)$$

где S — площадь поперечного сечения реактора.

В случае полного опорожнения реактора уравнение (46) принимает вид $\tau = 2S\sqrt{H_1}/(\alpha S_0 \sqrt{2g})$.

Перелив расплавленного шлака с помощью сифонной трубы происходит под действием разницы давлений в приемной емкости P_1 и в реакторе P_2 . Высоту всасывания можно определить из уравнения:

$$H_{вс} = \frac{P_2}{\rho g} - \left(\frac{P_1}{\rho g} + \frac{w_{вс}}{2g} + h_{п.вс} \right),$$

где $w_{вс}$ — скорость движения жидкости; ρ — плотность жидкости; $h_{п.вс}$ — потери напора во всасывающем трубопроводе.

Давление в приемной емкости должно быть больше давления насыщенного пара перекачиваемого шлака, так как в противном случае он начнет кипеть. При этом в результате интенсивного выделения из расплава паров возможен разрыв потока и уменьшение высоты всасывания до нуля. При транспортировке шлака следует соблюдать условия, препятствующие его кристаллизации в коммуникациях.

V. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Одним из основных параметров, влияющих на показатели процесса получения губчатого металла, является температура восстановления. Температурный интервал, в котором проводится восстановительная плавка, относительно невелик. Нижний температурный предел восстановления ограничен температурой плавления шлака. При магнетермическом процессе температура продуктов должна превышать температуру плавления хлорида магния, равную 714°C . В процессе натриетермического восстановления тетрахлорида титана промежуточные хлориды титана образуют с хлоридом натрия легкоплавкие эвтектики с температурой плавления $550-600^\circ\text{C}$, что стабилизирует расплав.

Верхний предел температуры процесса восстановления обусловлен активным взаимодействием получаемых металлов с материалом реактора. Так, титан, взаимодействуя с материалом реторты — железом, образует эвтектический сплав с температурой плавления 1085°C . При 1085°C реактор проплавляется, выше 900°C усиливается загрязнение титана железом. Эвтектический сплав циркония с железом плавится при еще более низкой температуре, 940°C . Кроме того, перегрев продуктов ведет к увеличению испарения магния, протеканию реакции в газовой

фазе и образованию пиррофорного порошка циркония и гафния. Поэтому несмотря на то, что в центре реактора температура достигает 1100°C и выше, процесс магнетермического восстановления тетрахлорида титана проводят практически при температуре стенки реактора $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$. Аналогичную температуру стенок реактора ($780\text{--}920^{\circ}\text{C}$) поддерживают и в зоне восстановления тетрахлорида циркония. Натриетермическое восстановление тетрахлорида титана осуществляется при несколько меньшей температуре: на первой стадии при $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$, на второй — $650\text{--}900^{\circ}\text{C}$.

Температуру в реакторе контролируют путем фиксации скорости выделения тепла по металлтермической реакции, которую поддерживают автоматическим регулированием скорости подачи восстанавливаемого соединения (в магнетермическом процессе) или восстановителя (в натриетермическом процессе), а также посредством периодического слива из реактора шлака. Для повышения производительности аппарата в центральной его части поднимают температуру выше требуемой температуры стенки реактора. Для поддержания заданного уровня температуры наружные стенки реактора охлаждают воздухом.

Из вышеизложенного следует, что не менее важными технологическими параметрами, чем температура восстановления, являются периодичность сливов шлака и скорость подачи исходных веществ. Предложено несколько режимов подачи тетрахлорида титана на расплавленный магний, однако лучшие показатели получены для режима стабильной максимально возможной скорости подачи восстанавливаемого соединения в течение всего процесса восстановления.

Скорость процессов магнетермического восстановления тетрахлоридов циркония и гафния регулируют посредством изменения скорости испарения хлоридов. Слишком высокая скорость испарения приводит к перегреву реактора, а слишком низкая — к замедлению процесса восстановления. Процесс возгонки определяется температурой зоны, в которую помещен хлорид. Его можно регулировать, вводя в реторту холодный инертный газ или подавая в змеевик, на котором расположена груша с конденсатом хлорида, холодный воздух.

При получении титановой губки было отмечено, что необходимыми условиями для хорошего разделения магния и хлорида магния в аппарате являются прогрев магния перед началом восстановления, а также исключение колебаний зоны реакции в ходе металлтермического процесса.

В процессах магнетермического восстановления хлоридов применяют большой избыток восстановителя ($40\text{--}65\%$ для восстановления HfCl_4 , $20\text{--}25\%$ — для ZrCl_4), что обусловлено "блокированием" магния в порах губки. Однако после сепарации губки неиспользованный магний вместе с хлоридом магния возвращается на стадию восстановления.

На первой стадии натриетермического восстановления тетрахлорида

титана используют восстановитель, взятый с небольшим избытком ($3\text{--}5\%$) по отношению к стехиометрическому количеству, необходимому для образования TiCl_2 .

Увеличение масштаба восстановительных плавок способствует повышению средней температуры процесса, а следовательно, и его скорости. Кроме того, показано, что стабильную температуру легче поддерживать в аппарате большого диаметра. Увеличение диаметров аппаратов способствует также уменьшению доли гарнисажной губки, загрязненной материалом реактора и, соответственно, повышению выхода кондиционной губки.

VI. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЙ ГУБКИ

Необходимым условием успешного применения губки редких металлов является ее чистота. Основными источниками загрязнения металлтермической губки являются примеси, присутствующие в исходных материалах, материал реактора, атмосферная влага. Рассмотрим поведение примесей на примере процесса магнетермического восстановления тетрахлорида титана.

Технический тетрахлорид титана содержит растворенные примеси (VOCl_3 , Cl_2 , COCl_2 , органические соединения и др.) и некоторое количество твердых частиц (тонкодисперсную взвесь твердых пентахлоридов тантала и ниобия, хлоридов железа, алюминия, кальция, PЗЗ и др.). При восстановлении тетрахлорида примеси переходят в металл и ухудшают его качество. Наиболее нежелательна примесь кислорода, повышающая твердость и уменьшающая пластичность металла. В зависимости от содержания примесей изменяется окраска тетрахлорида титана от светло-желтой до темно-бурой.

Так как примеси имеют разные свойства, для очистки применяют комплекс физико-химических и химических методов; очистку проводят в герметичной аппаратуре. На первой стадии очистки осуществляют фильтрацию или отстаивание для удаления твердых частиц, находящихся в тетрахлориде титана в виде тонких взвесей. Следующая операция очистки — ввод в технический продукт некоторого количества влаги. Этот прием применяют вследствие большей склонности к гидролизу AlCl_3 , чем TiCl_4 . Заданное количество воды вводят в систему на носителе: поваренной соли, активированном угле и др.

В результате протекает реакция $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOCl} + 2\text{HCl}$. Полученный осадок отфильтровывают; применяют также отстой в сгустителях.

При получении металла особенно важна хорошая очистка от кислородсодержащих соединений. Основными переносчиками кислорода,

присутствующими в тетрахлориде титана, являются VOCl_3 и TiOCl_2 . Очистка от оксихлорида ванадия достигается посредством его восстановления цементационной медью до хлористого ванадия $\text{VOCl}_3 + \text{Cu} = \text{VOCl}_2 \downarrow + \text{CuCl} \downarrow$. Расход меди составляет $\sim 0,5$ % от массы TiCl_4 . Для лучшего контактирования взаимодействующих компонентов очистку проводят в реакторе с мешалкой.

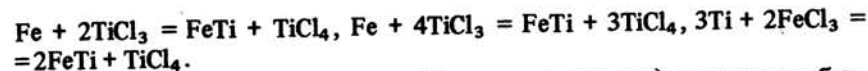
Затем тетрахлорид титана направляют на ректификацию для отделения легколетучих примесей SiCl_4 , HCl , CS_2 и неконденсирующихся газов CO_2 , N_2 , Cl_2 , растворимость которых уменьшается при повышении температуры. Товарной является средняя фракция конденсата. Очистку завершают вакуумной дистилляцией, при которой TiOCl_2 и небольшое количество других малолетучих примесей накапливается в кубовом остатке.

Технический тетрахлорид циркония также загрязнен небольшими количествами хлоридов Fe, Al, Ti, Si и др., а также продуктами гидролиза. Очистка от всех примесей, кроме тетрахлорида гафния (отделение которого осуществляют на предыдущих технологических операциях), успешно достигается дополнительной возгонкой с селективной конденсацией. Возгонку проводят в восстановительной атмосфере или пропускают пары через колонку с восстановителем для перевода летучего FeCl_3 в нелетучее FeCl_2 . Пары тетрахлорида циркония конденсируются в приемнике, нелетучие оксихлориды остаются в исходном контейнере.

Однородность губчатого металла по содержанию примесей и твердости в значительной степени определяется качеством восстановителя. Изучение состава губчатого титана в различных частях блоков металла, полученного при использовании магния-сырца, смеси его с конденсатным магнием (полученным после сепарации губки) и магния, очищенного титансодержащим хлоридным плавом, показало, что в последнем случае губка обладает наибольшей однородностью при меньшей твердости.

Для улучшения качества магния в оборотном конденсате предложен метод его пассивации при демонтаже аппарата сепарации, состоящий в предварительном вакуумировании с последующим медленным вводом воздуха в аппарат. Эта операция в 3–4 раза снижает число возгораний конденсата и способствует меньшему его окислению. Учитывая, что до 40 % кислорода, содержащегося в магнии, переходит в титан, следует отметить, что такая подготовка восстановителя способствует улучшению качества губки.

При проведении металлотермического процесса в металлическом реакторе получаемый металл загрязняется материалом тигля. Это обусловлено как взаимной диффузией металла и материала реактора, так и взаимодействием последнего восстанавливаемым соединением. Например, при высокой температуре тетрахлорид титана реагирует с железом. При этом получают низшие хлориды и титаниды железа, например, по реакциям $\text{Fe} + 2\text{TiCl}_4 = \text{FeCl}_2 + 2\text{TiCl}_3$, $\text{Fe} + \text{TiCl}_4 = \text{FeCl}_2 + \text{TiCl}_2$,



Повышение содержания железа (а также кислорода) в титане особенно заметно при прерывании процесса восстановления. Как указывалось выше, уменьшить количество гарнисажной губки, имеющей повышенное содержание железа, можно, увеличив диаметр аппарата восстановления. Непременным условием получения кондиционной по железу металлотермической губки является охлаждение стенок аппарата восстановления.

Одним из источников загрязнения губчатого металла является атмосферный воздух и содержащаяся в нем влага. Адсорбция газовых составляющих воздуха губкой ухудшает качество продукции на всех стадиях производства металла, причем изменение в содержании атмосферной влаги вызывают сезонные колебания качества губки металла. Так, летом твердость и содержание кислорода в титановой губке увеличиваются, независимо от технологии получения титана и вида аппаратуры. В связи с этим время контакта губчатого металла с воздухом должно быть сведено к минимуму. При повышении влажности уменьшение твердости металла может быть достигнуто за счет снижения удельной скорости восстановления, благодаря чему изменяется структура губки, что приводит к уменьшению увлажнения губки при контакте с воздухом во время дробления и комплектации товарных партий.

Глава шестая. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ДИСПЕРСНОМ ВИДЕ

Металлы получают в дисперсном виде, т.е. в виде порошка, гранул, корольков, при наилучших тепловых условиях проведения металлотермического процесса, когда исключается возможность не только коалесценции капель металла в формирующийся слиток, но и агрегирования кристаллических частиц между собой с образованием губки или дендритов. При проведении металлотермических процессов такие условия могут создаваться в следующих случаях: если тепловой эффект металлотермической реакции недостаточен для полного расплавления металла, шлака или обоих продуктов восстановительной плавки; при больших тепловых потерях, которые имеют место в маломасштабных металлотермических процессах и сопровождают реакции получения тугоплавких продуктов; если в ходе восстановления образуются легколетучие продукты, поглощающие тепло на испарение и ухудшающие условия расслаивания металлической и шлаковой фаз; для обратимых металлотермических реакций, протекающих в сторону образования исходных компонентов при температурах, близких к температурам кристаллизации продуктов или не превышающих их; если металлотермический

процесс сильно растянут во времени вследствие диффузионных затруднений при использовании крупных частиц восстановителя или восстановляемого соединения, замедления расслаивания металла и шлака из-за близости их плотностей и по другим аналогичным причинам.

При получении металлов и сплавов в дисперсном виде необходимо проведение ряда технологических операций с целью получения компактного слитка, что удорожает металлургический передел. Кроме того, металл в дисперсном виде подвергается поверхностному окислению, что не только способствует загрязнению его кислородом, но и может привести к самовозгоранию.

Однако ряд изделий все же предпочтительнее получать из дисперсного металла или сплава методом порошковой металлургии. Порошки металлов используют в пиротехнике и в качестве геттеров в электровакуумной технике.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Получение слитка металла в результате металлотермического процесса практически невозможно, если тепловой эффект реакции недостаточен для полного расплавления продуктов взаимодействия. В этом случае в шлаке будут находиться кристаллические частицы металла. Область, соответствующая получению металла в дисперсном виде в результате металлотермической реакции в адиабатических условиях, ограничивается следующим неравенством:

$$-\Delta H_p < \int_{T_{ш}}^{T_r} \Sigma c_{исх} dT + \int_{T_r}^{T_{пр}} \Sigma c_{пр} dT + \Sigma \Delta H_{п.пр} + \Sigma \Delta H_{пл}, \quad (47)$$

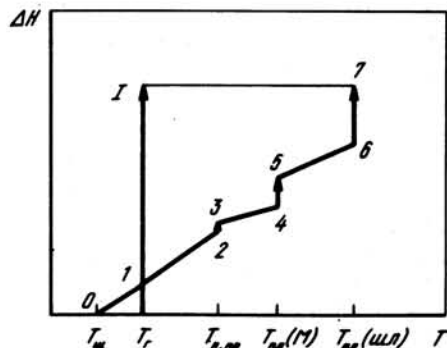


Рис. 41. Энтальпийная диаграмма нагрева продуктов металлотермической реакции до температуры начала кристаллизации наиболее тугоплавкого компонента:

1 – тепловой эффект реакции; (0–7) – количество тепла, необходимое для нагрева: 0–1 – смеси реагентов; 1–2 и 3–4 – твердых продуктов; 2–3 – тепловые затраты на полиморфное превращение; 4–5 – то же, на плавление металла; 5–6 – то же, жидкого металла и твердого шлака; 6–7 – то же, на плавление шлака.

которое показывает, что в рассматриваемом случае тепловой эффект реакции меньше, чем это необходимо для нагрева металлотермической шихты до температуры ее горения и последующего нагрева продуктов взаимодействия (с учетом теплоты их полиморфных превращений и плавления) до температур, превышающих температуру плавления наиболее тугоплавкого из продуктов.

Тепловой баланс металлотермической реакции применительно к границным

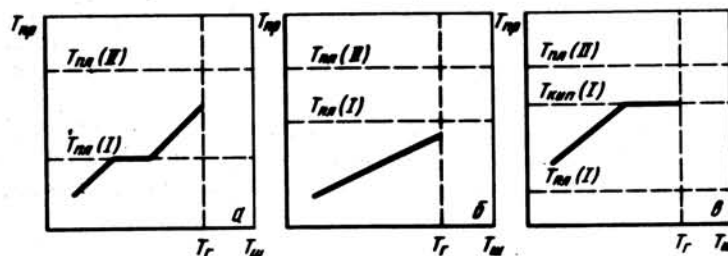


Рис. 42. Типы диаграмм зависимости температуры продуктов металлотермической реакции от температуры нагрева шихты применительно к получению металла в дисперсном виде

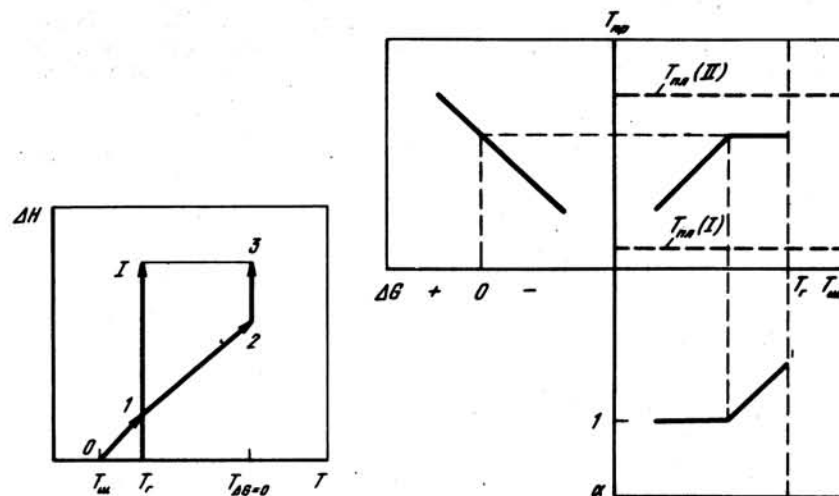


Рис. 43. Энтальпийная диаграмма нагрева продуктов обратимой металлотермической реакции, протекающей в конденсированной системе:

1 – тепловой эффект реакции; (0–3) – количество тепла, необходимое для нагрева; 0–1 – смеси реагентов; 1–2 – продуктов взаимодействия; 2–3 – для протекания обратимой реакции

Рис. 44. Характер изменения степени превращения (α) и температуры продуктов (T_пр) обратимой металлотермической реакции, протекающей в конденсированной системе

условиям, описываемым неравенством (47), представлен в графическом виде на рис. 41. Снижение температуры шихты, наличие в ней флюса или избытка восстановителя приводит к подъему ломаной линии на рис. 41 и к соответствующему снижению температуры, до которой можно нагреть продукты взаимодействия. При этом возможны следующие типы зависимостей температуры продуктов металлотермической реакции от температуры нагрева шихты (рис. 42). В случае, изображенном на рис. 42, а, один из продуктов металлотермической реакции (с индексом 1) можно получить в жидком состоянии. Для этого шихту необходимо нагревать до температур, близких к температуре ее самовозгорания. Если этим продуктом является шлак, то в нем начнут осаждаться кристаллические частицы металла. В противном случае капли расплавленного металла будут внедрены в матрицу из кристаллического шлака. На рис. 42, б показан случай, когда температура продуктов металлотермической реакции не достигает температур их плавления даже при нагреве всего объема шихты до температуры ее самовозгорания. При этом как металл, так и шлак образуются в результате проведения металлотермического процесса в твердом состоянии, что затрудняет укрупнение металлических частиц. Образование легколетучего продукта может также явиться причиной, исключающей возможность коалесценции капель металла в слиток. Так, если температура кипения одного из образующихся по металлотермической реакции продукта ниже температуры плавления другого, то поглощение тепла при испарении способно привести к температурной остановке на зависимости температуры продуктов от температуры нагрева шихты, сохраняющейся вплоть до температуры самовозгорания металлотермической смеси (рис. 42, в).

Если металлотермическая реакция обратима, то нагрев продуктов будет ограничен температурой, при которой потенциал Гиббса равен нулю, а избыточное количество тепла расходуется на поддержание обратной эндотермической реакции. Тепловой баланс металлотермической реакции, протекающей в конденсированной системе, показан на рис. 43. Один из возможных вариантов изменения степени превращения компонентов и температуры продуктов обратимой металлотермической реакции в зависимости от температуры нагрева шихты показан на рис. 44. В процессе охлаждения продуктов потенциал Гиббса принимает отрицательное значение, что делает возможным протекание прямой реакции и повышение выхода получаемого продукта.

II. ОСОБЕННОСТИ АППАРАТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Технологические схемы получения металлов в виде изолированных частиц (порошка, гранул) металлотермическим способом аналогичны описанным в разд. II третьей главы и включают стадии шихтования исходных материалов, нагрева шихты, инициирования металлотермической реакции, охлаждения и переработки полученных продуктов. Основные отличия этих схем от тех, в результате которых получают слитки металлов, заключаются в проведении дополнительной операции укрупнения образующихся частиц металла, а также связаны с особенностями переработки продуктов реакции для получения из частиц компактного металла.

В мелкодисперсном состоянии металлы интенсивно окисляются с поверхности и могут самовозгораться на воздухе (особенно частицы,

форма которых отличается от сферической). Для уменьшения удельной поверхности образующихся металлических частиц и повышения степени восстановления металла из его соединения применяют следующие приемы. После протекания металлотермической реакции продукты взаимодействия обычно выдерживают в течение продолжительного времени при высокой температуре. Увеличение времени и температуры выдержки продуктов способствует укрупнению получаемого металла. В связи с этим следует отметить, что при охлаждении продуктов восстановления наибольшая температура сохраняется в центральной части реактора, где и получается наилучшего качества (по размеру частиц) порошок металла. По этой же причине выход высококачественного порошка увеличивается с увеличением масштаба плавки. Для укрупнения металлических частиц в металлотермическую шихту добавляют флюсы. Наиболее распространенным флюсом при получении из оксидов металлов в виде частиц является хлорид кальция CaCl_2 . Действие флюса заключается в превращении твердой оксидной пленки между каплями или частицами металла в жидкотекучую, что способствует их сближению и укрупнению. Так, в результате восстановления оксида титана (IV) кальцием без добавления в шихту флюсов образуются частицы титана размером 2–3 мкм, тогда как в присутствии хлорида кальция размер получаемых частиц металла достигает значений 10–100 мкм.

Дополнительное преимущество хлорида кальция в качестве флюса при восстановлении металлов из их оксидов заключается в возможности протекания обменной реакции, например, $\text{TiO}_2 + 2\text{CaCl}_2 = \text{TiCl}_4 + 2\text{CaO}$. При этом образующийся по обменной реакции хлорид реагирует с восстановителем с большей скоростью, чем исходный оксид. Флюсы способствуют также образованию порошков металлов со сфероидальными частицами, повышению степени протекания металлотермической реакции и наиболее полному и быстрому выщелачиванию шлака.

Прессование шихты позволяет улучшить контакт между восстановителем и восстанавливаемым соединением, что приводит к повышению температуры продуктов и, как следствие, к увеличению содержания более крупных металлических частиц по сравнению с результатами процесса при использовании свободно насыпанной в реактор металлотермической смеси.

В связи с диффузионными затруднениями, сопутствующими протеканию реакции с участием твердой фазы, для достижения полноты восстановления при получении металлов в дисперсном виде требуется больший избыток восстановителя, чем при металлотермических процессах, сопровождающихся образованием жидких продуктов. Избыток восстановителя составляет при получении дисперсных металлов от 15 до 30 %, а в ряде случаев возрастает до 50 и даже 100 %.

Металлотермические процессы с получением металлов в дисперсном виде можно проводить в среде инертного газа, в вакууме или на воздухе. В последнем случае на металлотермическую шихту насыпают слой соли,

которая расплавляется при контакте с продуктами реакции и образует со шлаком легкоплавкую смесь. Эта жидкая солевая смесь покрывает металл и предохраняет его от взаимодействия с газами. Этим способом возможно проводить восстановление в открытом тигле и без создания в нем защитной атмосферы. Способ нашел применение в процессах получения порошков тантала и ниобия, когда натрием восстанавливают их комплексные фториды (см. главу первую, II, 3). При этом в качестве легкоплавкой соли используют хлорид натрия.

Порошок металла можно получать и при раздельном подводе реагентов в зону реакции. Вначале расплавляют более легкоплавкий металл-восстановитель и на него дозированно загружают восстанавливаемое соединение или его смесь с флюсующими добавками. Такой способ был применен для получения порошка циркония. В реактор заливали расплавленный натрий, на поверхность которого загружали смесь $K_2ZrF_6 + KCl + NaCl$. Образующиеся кристаллы циркония осаждались на дне реактора.

Другой разновидностью раздельного ввода компонентов в зону реакции является восстановление в газовой фазе. Инертный газ пропускают через перегретый восстановитель и образующуюся паргазовую смесь контактируют с парами восстанавливаемого соединения. Продукты взаимодействия переносятся потоком инертного газа в зону быстрого охлаждения, откуда они выходят в виде свободно текущего порошка. При этом, изменяя расход инертного газа, можно контролировать температуру в реакционной зоне. Преимуществом способа является возможность организации непрерывного металлотермического процесса, так как вывод продуктов из реактора можно осуществлять с помощью потока инертного газа.

Последний способ проведения металлотермического процесса привлекает особое внимание исследователей, поскольку открывает перспективу высокоэффективного получения не только порошков, но и слитков тугоплавких металлов. Так, определенные преимущества присущи плазмохимическим способам получения металлов. Низкотемпературную плазму можно создавать с помощью электрической дуги высокой эффективности и через нее пропускать какой-либо газ или смесь газов, например смесь аргона с водородом. Взаимодействие газообразных компонентов в плазме характеризуется высокой скоростью металлотермической реакции. При этом предпочтительнее получать металл в конденсированном, а шлак — в газообразном состоянии, что облегчает их разделение. Это становится возможным в результате выбора области температур, реализуемых в стабильной дуге. Вращение продуктов реакции в зоне образования способствует их разделению. По одному из вариантов процесса по реакции между газообразным тетрагидридотитана и щелочным или щелочноземельным металлом образуется жидкий титан, который стекает в приемную емкость.

Согласно проведенным оценкам, себестоимость металлов, получен-

ных плазмохимическим методом, может быть в несколько раз меньше, чем полученных традиционными способами.

При совместном восстановлении соединений можно получать в дисперсном виде и сплавы металлов. Например, известны процессы получения порошков из сплавов урана с молибденом и никелем посредством калциотермического восстановления бинарных смесей оксидов. В качестве сплавобразующих добавок при получении сплавов в дисперсном виде используют и металлы (см. первую главу, II, 4).

Обычно в результате проведения металлотермических процессов для получения металлов в дисперсном виде образуется блок шлака, в котором распределены частицы металла. Применяемая для осуществления этих процессов аппаратура принципиально не отличается от таковой для получения металлов в компактном виде. Металлотермическую реакцию проводят в металлических (в том числе и футерованных) реакторах — герметичных аппаратах для проведения процесса в инертной среде или тиглях открытого типа, если процесс проводят без создания защитной среды. Реактор можно не футеровать, если шлак, образующийся в результате протекания реакции, находится в твердом состоянии. В этом случае шихту предварительно прессуют в брикеты, которые загружают в аппарат, оставляя зазор между ними и стенкой. Отсутствие непосредственного контакта между брикетами и стенкой предохраняет образующиеся частицы металла от загрязнения материалом реактора. Для уменьшения теплового излучения на крышку реактора в ряде случаев над реакционной смесью устанавливают тепловые экраны. Используя соответствующую подсыпку, исключают контакт продуктов с днищем реактора. Схема реактора с загрузкой брикетированной шихты показана на рис. 45.

Кристаллические продукты, образующиеся в результате проведения металлотермического процесса, выгружают из реактора и отделяют друг от друга обычно гидрометаллургическим методом. Обобщенная схема переработки продуктов процесса восстановления с целью получения компактного металла показана на рис. 46. Для повышения скорости выщелачивания шлака блок продуктов предварительно измельчают. При выщелачивании соблюдают предосторожности, поскольку шлак содержит избыточное количество металла-восстановителя, энергично взаимодействующего с водными растворами с образованием водорода. В связи с этим на первой стадии продукты обычно обрабатывают большим количеством воды.

Адсорбированные примеси и оксидную пленку удаляют с поверхности металлических частиц с помощью растворов кислот. Полученный порошок промывают дистиллированной водой, фильтруют и сушат в вакууме. После фракционирования продукты могут или непосредственно использоваться для формирования, или применяться для составления смеси, содержащей требуемый процент частиц необходимого размера.

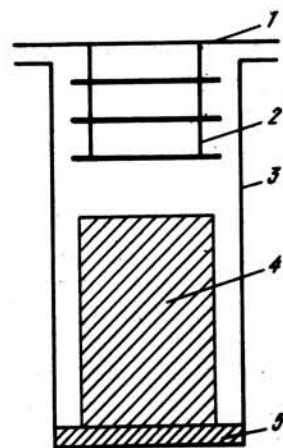


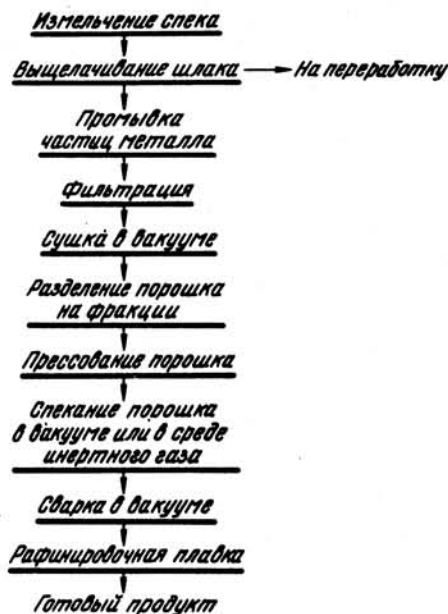
Рис. 45. Схема загрузки брикетированной шихты в реактор:
1 — крышка реактора; 2 — тепловые экраны; 3 — реактор; 4 — брикеты шихты;
5 — подсыпка из инертного материала.

Рис. 46. Схема переработки продуктов восстановительной плавки применительно к получению из порошка металла компактного слитка

Далее порошок прессуют для уменьшения его объема и повышения степени контактирования частиц, после чего проводят операцию спекания, нагревая образец при температуре, меньшей температуры его плавления: пропуская через образец электрический ток, "приваривают" частицы друг к другу, обеспечивая этим его механическую прочность. Полученный методом порошковой металлургии металл (с плотностью, близкой к плотности компактного материала) можно подвергать рафинировочному переплаву с целью удаления из него ряда примесей.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОТЕКАНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Закономерности нагрева металлотермической шихты, инициирования реакции и продвижения фронта взаимодействия дисперсных частиц металла аналогичны описанным в разд. IV третьей главы. Вместе с тем определенные стадии металлотермических реакций рассматриваемого типа протекают в режиме, характерном для проведения твердофазных



реакций. Это относится как к начальному моменту восстановления, так и к завершающей стадии процесса, когда происходит довосстановление и укрупнение металлических частиц, распределенных в матрице из кристаллического шлама.

Взаимодействие, протекающее на поверхности раздела фаз, зависит от пространственного расположения реагирующих частиц, их свойств и связано с возникновением новых фаз. Большинство твердофазных реакций протекает в несколько стадий, каждая из которых в определенных условиях может быть лимитирующей. В теории твердофазных реакций различают следующие фазы: 1) "покрытие" одного из реагентов другим (более летучим или легкоплавким компонентом); 2) адсорбция и образование поверхностных молекулярных пленок; 3) дезактивация поверхности; 4) объемная диффузия компонентов; 5) образование и рост кристаллического продукта реакции; 6) отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.

Необходимыми условиями протекания твердофазных реакций являются подвижность элементов кристаллической решетки и наличие путей диффузии, которая облегчена в кристаллах с нарушенной структурой. Поэтому, проводя твердофазные реакции, стараются по возможности в большей степени нарушить структуру кристаллов, перевести их в активное состояние. Наиболее распространенным способом активирования является измельчение материала, благодаря чему сильно увеличивается поверхность, растут плотность линейных дефектов и концентрация точечных дефектов. Измельчение материала изменяет не только полную поверхность, но и площадь непосредственного контакта между частицами реагирующих компонентов, поскольку приводит к сближению частиц. Поверхность контакта между частицами увеличивается при брикетировании или гранулировании смеси твердых компонентов.

Большую роль в реакциях этого типа играет присутствие газообразных компонентов или даже микроколичеств жидкой фазы. Это связано с тем, что площадь непосредственного контакта между твердыми частицами реагирующих веществ относительно мала. Например, для частиц размером 0,01–10 мм поверхность контакта частиц в среднем в 10^4 раза меньше их общей поверхности. Поэтому при наличии газовой или жидкой фазы площадь реакционной поверхности будет приближаться к площади поверхности частиц реагента, которые покрываются слоем продукта, а скорость реакции возрастает во много раз. Повышение реакционной способности и скорости процесса наблюдается также при полиморфных превращениях компонентов вследствие временной нестабильности кристаллической решетки (эффект Хедвалла).

Обычно реакция локализована на определенных точках поверхности частиц термодинамически более устойчивого вещества, имеющего меньшее давление насыщенного пара. Поверхность частиц реагента, на которой локализована реакция, доступна действию другого реагента только в начальный момент взаимодействия, так как образующийся слой про-

дукта реакции препятствует проникновению второго компонента в зону реакции. При наличии тонкого слоя продуктов на поверхности исходного реагента его диффузионным сопротивлением можно пренебречь. В этом случае скорость реакции будет определяться сопротивлением границы фаз. Так как это сопротивление практически постоянно, то на начальной стадии процесса продукты взаимодействия будут накапливаться с постоянной скоростью.

С увеличением толщины слоя продуктов растет его диффузионное сопротивление, что приводит к замедлению взаимодействия. В таких случаях кинетика реакции описывается параболической зависимостью $x = K\sqrt{t}$, где x — толщина реакционной зоны; t — время; K — константа скорости реакции. Частицы реагирующих веществ могут перемещаться в зону взаимодействия через разделяющие среды (внешняя диффузия), по поверхности частиц (поверхностная диффузия) и внутри частиц (внутренняя диффузия).

Диффузионное торможение скорости реакции слоем продукта зависит от его свойства. Если продукты взаимодействия имеют меньшую плотность, чем частица, которую они покрывают, то слой, образуемый ими, является рыхлым, пористым и не оказывает существенного сопротивления диффузии реагента. В противном случае образуется плотный слой продуктов, вследствие чего диффузия реагентов затрудняется, а скорость реакции уменьшается. Если же разница между молярными объемами реагента и продуктов составляет более 15 %, то продукт может отслоиться и улучшить доступ компонентов реакции к зоне взаимодействия.

При проведении ряда металлотермических реакций взаимодействию компонентов предшествует плавление металла-восстановителя. Ход восстановления твердого соединения жидким восстановителем можно представить в следующей последовательности. В процессе нагрева шихты по достижении температуры плавления восстановителя объем его изменяется. Так как частицы восстановителя окружены оксидной пленкой, то вследствие увеличения объема частицы возрастает давление на внутреннюю поверхность пленки, что приводит к нарушению ее целостности. Жидкий восстановитель, освобожденный от пленки, смачивает восстанавливаемое соединение и взаимодействует с ним с образованием твердых продуктов. При этом получаемый металл может растворяться в жидком восстановителе. По мере насыщения сплава над ним устанавливается определенное давление паров, величина которого является функцией температуры и концентрации летучего компонента в сплаве.

На первом этапе восстановления сплав, содержащий восстановитель, легко приходит в непосредственное соприкосновение с восстанавливаемым соединением. Однако по мере накопления слоя твердого продукта доступ восстановителя к восстанавливаемому соединению затрудняется, и в дальнейшем процесс лимитируется диффузией. При

этом переход от одного режима (механизма) восстановления к другому не имеет скачкообразного характера, а осуществляется непрерывно с преобладанием той или иной стадии процесса.

Металлотермические реакции, в результате протекания которых металлы образуются в дисперсном виде, как правило, характеризуются высокими скоростями, так как они сопровождаются значительными тепловыми эффектами. Увеличение скорости диффузии в процессе укрупнения получаемых металлических частиц возможно как за счет повышения температуры, так и увеличения подвижности пленки шлака, разделяющей частицы металла. Это достигается в результате ее подплавления при растворении в избыточном количестве жидкого восстановителя или в расплавленном в процессе протекания металлотермической реакции флюсе.

Глава седьмая. ПОЛУЧЕНИЕ СЛИТКОВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВНЕШНЕГО НАГРЕВА ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Если в процессе восстановительной плавки металл кристаллизуется в шлаке в виде гранул, корольков или губки, то в ряде случаев получение металла в компактном виде возможно без выгрузки продуктов из реактора. Для этого их перегревают внешним источником тепла выше температур плавления. Однако при выдержке продуктов металлотермической реакции в жидком состоянии для достижения полноты распада металлической и шлаковой фаз происходит коррозия аппаратуры и загрязнение металла материалом реактора. В связи с этим к коррозионной стойкости материала, из которого сделан реактор, предъявляют повышенные требования.

Жидкие продукты — шлак и металл возможно сливать из реактора вместе или отдельно, что увеличивает срок его службы и повышает производительность процесса. Легкость вывода жидких продуктов из реактора позволяет также организовать непрерывный процесс восстановления.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ В КОМПАКТНОМ ВИДЕ

Несмотря на очевидную простоту рассматриваемого метода получения слитка металла из металлических частиц в реакторе восстановления, его практическое осуществление не всегда возможно. Ограничения связаны не только с подбором материала для изготовления тиглей. Так, получение металла в виде слитка невозможно, если в области температур плавления продуктов энергия Гиббса металлотермической реакции

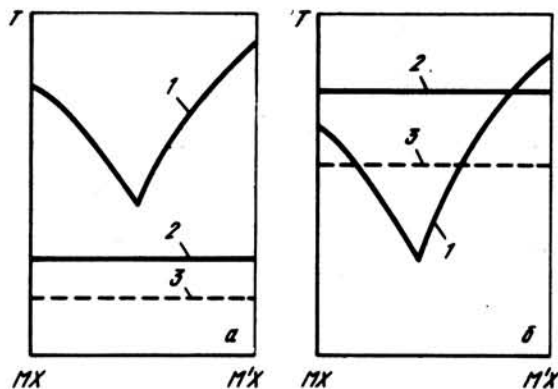


Рис. 47. Типы соотношений между температурой ликвидуса (1) в системе восстанавливаемое соединение (MX) — шлак (M'X), температурой кипения восстановителя (2) и температурой начала протекания взаимодействия между компонентами шихты (3) [применительно к случаю, когда $T_{пл}(MX - M'X) > T_{пл}(M)$; $T_{кип}(M') < T_{кип}(MX)$]

имеет положительное значение. Ряд ограничений, препятствующих получению металла в компактном виде, обусловлен длительностью протекания металлургического процесса, когда скорость реакции восстановления сопоставима со скоростью испарения исходного реагента. При этом возможны следующие случаи (рис. 47).

Если температура кипения исходного компонента металлургической смеси (восстановителя, восстанавливаемого соединения или их обоих) ниже температуры начала протекания реакции, то вследствие его испарения восстановительную плавку можно проводить только при раздельном вводе реагентов в зону взаимодействия. При этом, а также в случае, когда температура кипения одного из реагентов несколько превышает температуру начала протекания реакции, но ниже температуры плавления продуктов (рис. 47, а), интенсивное испарение реагента из зоны реакции приведет к низкой степени восстановления, а после перегрева жидких продуктов — к малому выходу компактного металла.

Возможен также вариант, когда температура начала взаимодействия компонентов шихты близка к температуре кипения восстановителя. Тогда в процессе протекания металлургической реакции температура плавления солевой фазы превысит температуру кипения восстановителя (рис. 47, б), восстановитель начнет покидать зону взаимодействия, и реакция прекратится. С целью уменьшения потерь восстановителя в этом случае целесообразен его недостаток по отношению к стехиометрическому количеству, однако тогда часть восстанавливаемого соединения перейдет в шлак и потребуются его переработка для извлечения ценного компонента.

В ряде случаев расщепление жидких фаз затруднено вследствие вспенивания легколетучего шлака, поэтому слиток металла можно получить после отгонки шлака и переплава металлической губки.

II. ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПЕРЕГРЕВОМ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ

Основные особенности организации металлургических процессов рассматриваемого типа связаны, во-первых, с необходимостью достижения полноты использования легколетучих реагентов; во-вторых, со снижением энергетических затрат на перегрев жидких продуктов; в-третьих, с целесообразностью слива продуктов взаимодействия из реактора.

При проведении восстановительных плавок более летучим компонентом металлургической смеси, как правило, является металл-восстановитель. Тепловой эффект металлургической реакции способствует повышению давления пара металла-восстановителя и выводу его из зоны реакции. Более того, при интенсивном газовыделении возможен выброс исходных компонентов и образующихся продуктов из зоны взаимодействия. В связи с этим процессы данного типа нецелесообразно проводить при пониженном давлении.

С целью уменьшения газовыделения реакцию осуществляют при минимальной температуре, обеспечивающей достаточно высокую скорость протекания взаимодействия. Полнота использования восстановителя повышается и при использовании его в количестве меньшем, чем это необходимо по стехиометрии реакции. В последнем случае избыточное количество восстанавливаемого соединения используется в качестве флюса. Так, при восстановлении бериллия из его фторида хорошие результаты достигаются при введении в металлургическую смесь магния в количестве 75 % от необходимого по стехиометрии.

Для снижения температуры плавления получаемого металла вместо индивидуального металла можно получать бинарный сплав (например, с металлом-восстановителем) и затем отгонять один из компонентов сплава в вакууме. Этот прием использован при получении иттрия через его сплав с магнием (см. разд. II, 4 первой главы). Проведение восстановительной плавки при пониженной температуре за счет использования сплавообразующих добавок и флюсов позволяет уменьшить энергетические затраты на осуществление процесса. Кроме того, уменьшается степень загрязнения получаемого металла материалом реактора, поскольку уменьшается скорость растворения металлов друг в друге при снижении температуры.

С целью исключения отрицательных последствий, обусловленных испарением реагентов, восстановительную плавку целесообразно проводить в две стадии: реакцию осуществлять при минимально возможной

температуре, после чего расплавляют продукты в печи и выдерживать их в жидком состоянии до достижения полноты распада металла и шлака. Именно таким образом получают бериллий. Реакцию между фторидом бериллия и магнием проводят при 900°C , далее температуру поднимают до 1300°C для расплавления образовавшихся продуктов.

В некоторых процессах влиянием газообразных компонентов на ход восстановительной плавки можно пренебречь. Если при этом тепловой эффект реакции недостаточен для получения продуктов в жидком состоянии, то делать температурную остановку до завершения взаимодействия нецелесообразно. В этом случае используют непрерывный нагрев реактора до максимальной температуры процесса, сводя к минимуму тепловые потери от продуктов через стенку реактора.

Так как обычно жидкие продукты восстановительной плавки имеют меньший объем, чем металлургическая шихта, то исходные компоненты можно загружать в реактор не только в начале процесса, но и дополнительными порциями по мере протекания реакции. Это позволяет увеличить сьем металла с одного аппарата.

В зависимости от относительной плотности жидких продуктов металл может всплывать над шлаком или опускаться на дно реактора. Жидкий металл, расположенный в верхней части расплава, можно удалять черпаком. Как правило, при проведении рассматриваемых процессов применяют слив расплавленных продуктов из реактора с целью уменьшения его коррозии и повышения срока службы. Кроме того, повышается производительность металлургического процесса, поскольку время охлаждения продуктов составляет значительную часть всего цикла восстановительной плавки.

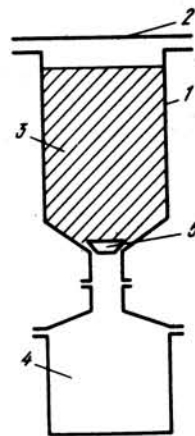
В качестве материала реактора наиболее часто используют графит; для ряда процессов реактор выполняют из тугоплавкого металла. Например, реакции кальциотермического восстановления фторидов тугоплавких редкоземельных металлов проводят в танталовых тиглях. Тантал имеет меньшую температуру плавления, чем вольфрам, но в отличие от последнего достаточно хорошо сваривается, что определяет его применимость в металлургических процессах получения РЗМ. Снижение температуры плавления продуктов восстановительной плавки делает возможным использование реакторов из менее тугоплавких и менее дорогих металлов.

Перегрев жидких продуктов восстановительной плавки для достижения полноты распада фаз осуществляют в индукционных или шахтных печах, а также от дуги, зажигаемой между электродами, помещенными в продукты взаимодействия. С целью уменьшения степени загрязнения получаемого металла материалом реактора жидкие продукты перегревают до температур, ненамного превышающих температуру их кристаллизации, а время выдержки расплава стремятся свести к минимуму необходимому для обеспечения полноты распада металлической и шлаковой фаз.

В ряде процессов используют совместный слив из реактора металла и шлака. Для этого под реактор соосно устанавливают изложницу, в которой происходит кристаллизация продуктов. Перед загрузкой шихты реактор изолируют от изложницы с помощью специального запорного устройства или закрывают отверстие на дне реактора металлической пробкой. Чтобы не загрязнять продукт, пробку можно сделать из получаемого металла. После расплавления продуктов в реакторе пробку расплавляют (например, с помощью индуктора) и сливают продукты в изложницу. Принципиальная схема герметичного аппарата, применяемого для проведения восстановительной плавки в инертной среде и совместного слива продуктов в изложницу, показана на рис. 48. После слива продуктов изложницу отделяют от реактора, обеспечивая (если это необходимо) ее герметичность для охлаждения полученного металла в инертной среде. Освобожденный реактор очищают, под него устанавливают сменную изложницу, и начинают новый цикл восстановительной плавки. Охлажденные продукты извлекают из изложницы и отделяют слиток металла от шлака. Если полученный металл имеет повышенное содержание примесей (например, в нем может частично раствориться металл-восстановитель), его подвергают рафинировочной плавке. Шлак от восстановительной плавки измельчают и перерабатывают (обычно гидрометаллургическими методами) с целью извлечения из него ценных компонентов.

Выдержка продуктов восстановительной плавки в печи в расплавленном состоянии позволяет проводить металлургический процесс в непрерывном режиме. Были предприняты попытки практического осуществления процесса получения металла непрерывным способом. По одному из предлагаемых вариантов, брикетированную шихту подают на поверхность расплавленных продуктов. Загрузку металлургической смеси и процесс восстановления можно осуществлять в атмосфере инертного газа. Уровень расплавленных продуктов в реакторе обеспечивается посредством выпуска более тяжелого металла через отверстие в дне реактора, а шлака — через сливное отверстие в его стенке.

Рис. 48. Схема герметичного аппарата для проведения металлургического процесса с совместным сливом продуктов восстановительной плавки в изложницу: 1 — тигель; 2 — крышка; 3 — шихта; 4 — изложница; 5 — расплавляемая пробка



III. ОСОБЕННОСТИ ЗАТВЕРЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, ЗАЛИТЫХ В ФОРМУ

После достижения полноты раслаивания фаз продуктов в аппарате восстановления расплавленный металл можно непосредственно сливать в изложницу заданной формы и размеров, тем самым получая литые изделия или заготовки требуемых размеров.

Для получения доброкачественных изделий или заготовок необходимо соблюдать определенные требования. Так, расплав должен заполнять литейную форму целиком и при этом не разрушать ее в результате гидравлического удара. В расплаве, заполняющем емкость, не должно быть газовых пузырей, шлаковых включений.

Жидкий металл, заполняющий литейную форму, интенсивно охлаждается. Время пребывания металла в жидком состоянии зависит от скорости теплоотвода и уровня перегрева выше температуры его кристаллизации. Поэтому температура сливаемого металла должна быть достаточной для обеспечения полноты заполнения формы жидким продуктом.

Большинство металлов и сплавов при кристаллизации уменьшаются в объеме. Уменьшение объема слитка при его кристаллизации называется объемной усадкой. В ходе затвердевания металла объемная усадка проявляется в виде усадочной раковины и мелких пор, расположенных внутри слитка. Размер и форма усадочной раковины зависят от ряда условий, например, от направления теплоотвода, внешнего давления. Усадочную раковину можно в значительной мере уменьшить, если охлаждение слитка проводить преимущественно снизу.

Кристаллизация отливок сопровождается ликвацией, обуславливающей неоднородность состава в макро- и микрообъемах металла. Причиной ликвации являются избирательность и неравномерность процесса кристаллизации, вследствие чего выпадающие кристаллы и остающаяся жидкость приобретают разные составы (т.е. разное содержание примесей при кристаллизации индивидуальных металлов или компонентов сплава при кристаллизации последнего). Из-за низкой скорости диффузии эта разность сохраняется и в остывшем металле.

Ликвация может быть связана со значительной разностью плотностей жидкой и твердой фаз. Уменьшить ликвацию по плотности можно посредством перемешивания расплава перед его сливом (например, в индукционной печи) и быстрого охлаждения. Наиболее типичное проявление зональной ликвации состоит в том, что в горизонтальном сечении слитка наблюдается разница в составе центральной его части и периферийных слоев.

На свойства литого металла в большой степени влияет его микроструктура. При мелкой микроструктуре обеспечивается наибольшая равномерность распределения легирующих компонентов и примесей. Такая микроструктура слитка достигается при повышенной скорости охлаждения, однако скорость охлаждения не должна быть чрезмерной,

поскольку при этом усиливается неравномерность процесса кристаллизации, вследствие чего может произойти существенное снижение пластичности металла.

Линейная усадка при охлаждении слитка затруднена (из-за неоднородности структуры, фазовых превращений с существенным изменением объема и др.), поэтому в нем возникают упругие и пластические деформации, которые могут явиться причиной его коробления и разрушения. Решающее влияние на величину остаточных температурных напряжений оказывает скорость охлаждения слитка. Чем больше скорость охлаждения, а следовательно, и перепад температуры по сечению слитка, тем больше величина напряжений в металле, что может приводить к появлению в нем внутренних трещин и даже к его разрушению. Для улучшения и снятия напряжений в отливках обычно применяют их отжиг.

Наибольшие затруднения возникают при отливке многокомпонентных сплавов или сплавов металлов, резко различающихся по своим свойствам. Поэтому с целью уменьшения ликвации и повышения однородности металла приходится ограничивать высоту слитков.

Глава восьмая. ВАКУУМНАЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЯ

В предыдущих разделах отмечено, что газообразные компоненты осложняют протекание восстановительной плавки. Однако летучесть продуктов металлургической реакции становится положительным свойством, если получение металлов традиционными способами не представляется возможным. Создание в системе вакуума способствует переходу вещества в газовую фазу. В связи с этим для получения ряда металлов были разработаны методы вакуумной металлургии. Проведение процесса в вакууме позволяет сдвигать равновесие металлургических реакций, характеризующихся небольшим отрицательным или даже положительным потенциалом Гиббса, в сторону образования желаемых продуктов. Необходимым условием для этого является выведение образующегося продукта из зоны протекания взаимодействия.

Получение металла методом вакуумной металлургии возможно, если давление его паров значительно превышает давление паров остальных компонентов металлургической реакции. В противном случае потребуются проведение технологических операций выделения искомого металла из смеси сконденсированных из газовой фазы веществ и его рафинирования от примесей. Разновидность метода — получение металлов или сплавов, сопровождающееся отгонкой из продуктов взаимодействия легколетучего соединения, образованного металлом-восстановителем. При этом металл остается в конденсированной фазе. Использование вакуума позволяет снизить температуру металлургического процесса, поскольку не требуется нагревания получаемых продуктов

до температур, превышающих их температуры плавления. Это облегчает подбор конструкционных материалов для изготовления аппарата восстановления. Кроме того, вакуум является инертной средой, предотвращающей загрязнение получаемого металла газообразными примесями.

Однако следует отметить, что при конденсации из газовой фазы металл образует пористый продукт. Поэтому для получения его в компактном виде используют методы плавки.

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ВАКУУМЕ

Рассмотрим влияние вакуумирования системы на сдвиг химического равновесия применительно к процессу восстановления металла более летучего по сравнению с другими компонентами металлотермической реакции.

Изменение потенциала Гиббса реакции, в которой участвуют газообразные вещества, можно записать в виде

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \Delta \ln P, \quad (48)$$

где $\Delta \ln P$ — разность логарифмов давлений продуктов реакции и исходных реагентов в начальный момент протекания взаимодействия; ΔG_T^0 — изменение потенциала Гиббса реакции, протекающей в стандартных условиях: при давлении в системе $P = 101,3$ кПа и температуре T ; R — универсальная газовая постоянная.

В таком случае, если металлотермическая реакция протекает по уравнению MX (конд) + M' (конд) = M (газ) + $M'X$ (конд), т.е. в газовую фазу переходит только получаемый металл, формула (48) преобразуется в

$$\Delta G_{\text{вак}} = \Delta G_{\text{атм}} + RT \ln P_M,$$

где $\Delta G_{\text{вак}}$ — изменение потенциала Гиббса при проведении металлотермической реакции в вакууме; $\Delta G_{\text{атм}}$ — то же, в стандартных условиях; P_M — давление паров получаемого металла.

Приравняем равновесное давление паров металла остаточному давлению в системе $P_M = P_{0,г}$. Тогда зависимость изменения потенциала Гиббса от степени вакуумирования реакционного объема будет иметь вид

$$\Delta G_{\text{вак}} = \Delta G_{\text{атм}} + RT \ln P_{0,г}. \quad (49)$$

Из полученного соотношения следует, что при проведении металлотермической реакции в вакууме потенциал Гиббса уменьшается на величину $RT \ln P_{0,г}$, которая имеет отрицательное значение, поскольку $P_{0,г} \ll 1$. Как следует из (49), величина этого сдвига возрастает с повышением температуры и степени разрежения в системе.

Отсюда вытекает важное следствие, суть которого заключается в том,

что протекание металлотермической реакции становится возможным даже при положительном значении $\Delta G_{\text{атм}}$; необходимым условием для этого является соблюдение неравенства $|RT \ln P_{0,г}| < \Delta G_{\text{атм}}$.

Таким образом, чем меньше значение $\Delta G_{\text{атм}}$, тем более эффективно можно использовать приемы вакуумной металлотермии. Вместе с тем для обеспечения благоприятных условий проведения восстановительных плавов равновесное давление паров получаемого металла должно в несколько раз превышать остаточное давление газа, достигаемое в результате вакуумирования системы. Поэтому для практических расчетов рекомендуется принимать $P_M \approx 10P_{0,г}$, что несколько снижает термодинамический эффект вакуумирования.

II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ

Процесс получения металлов методом вакуумной металлотермии, принципиальная схема которой показана на рис. 49, включает проведение следующих стадий. Предварительно очищенные металл-восстановитель и восстанавливаемое соединение измельчают, при необходимости классифицируют частицы по размерам, дозируют и смешивают компоненты шихты. Для улучшения контакта между восстановителем и восстанавливаемым соединением и повышения массы загрузки в реактор металлотермическую шихту обычно брикетируют.

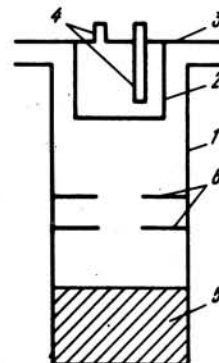


Рис. 49. Принципиальная схема получения металлов методом вакуумной металлотермии

Рис. 50. Схема аппарата для получения металла методом вакуумной металлотермии: 1 — реактор; 2 — конденсатор; 3 — крышка; 4 — штуцеры для подвода и вывода охлаждающего агента; 5 — шихта; 6 — коллиматорные пластины

Процесс проводят в металлических вакуумно-герметичных аппаратах, имеющих зону нагрева шихты, зону диффузии газообразного продукта и зону его конденсации. Тип применяемого для этих целей реактора показан на рис. 50. Расположенные в зоне диффузии коллиматорные пластины служат для ослабления теплового излучения из зоны протекания реакции и создают направленное движение продукта в зону конденсации.

После загрузки шихты в реактор систему вакуумируют, нагревают реакционный объем и охлаждают воздухом конденсатор. Для увеличения скорости диффузии газообразного продукта металлотермической реакции к зоне его конденсации процессы этого типа обычно проводят в условиях непрерывного вакуумирования системы. После протекания взаимодействия продукты выгружают из аппарата и восстановленный металл переплавляют для получения его в компактном виде.

III. СТАДИИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА

Основные закономерности нагрева металлотермической шихты и твердофазного взаимодействия реагентов, имеющие место и при проведении процесса в вакууме, рассмотрены во второй и шестой главах.

Следующей стадией, как правило, лимитирующей металлотермический процесс, является переход продукта восстановления из зоны реакции в газообразное состояние.

Скорость испарения продукта определяется давлением паров над зоной реакции. Если общее давление в системе относительно велико, то количество испарившегося продукта M можно определить по формуле

$$M = KS(P^0 - P')\tau P_{\text{общ}}, \quad (50)$$

где S — площадь поверхности испарения; P^0 — равновесное давление паров продукта при данной температуре; P' — действительное давление паров продукта; $P_{\text{общ}}$ — общее давление в газовой фазе над зоной реакции; τ — время процесса; K — коэффициент пропорциональности.

Как следует из формулы (50), испарение имеет место, если давление паров продукта не превышает его равновесного значения. В противном случае наблюдается конденсация продукта из газовой фазы. Согласно приведенной формуле, скорость испарения повышается с увеличением поверхности испарения и снижением общего давления в системе. При понижении общего давления в системе до величины менее 0,133 Па режим испарения изменяется, так как длина пробега частиц становится соизмеримой с размером реактора. Согласно кинетической теории газов, в этом случае скорость испарения определяется по формуле

$$w = \alpha P / [(2\pi MRT)^{1/2}],$$

где w — скорость испарения с единицы открытой поверхности; α — коэффициент испарения, принимающий значения $\alpha \ll 1$, причем очень малые значения α предположительно объясняются поверхностными загрязнениями испаряющихся частиц; P — равновесное давление при температуре T ; M — число молей газообразного металла.

Каждое вещество имеет максимум скорости испарения, который определяется только температурой поверхности и свойствами вещества. При этом максимальная скорость испарения не может превышать числа молекул газовой фазы, падающих на поверхность конденсата за единицу времени при равновесных условиях проведения процесса. Следует также отметить, что при очень больших давлениях пара следует остерегаться возможных разбрасывания или разбрызгивания материалов из зоны реакции.

Перешедший в газовую фазу продукт реакции перемещается далее в зону конденсации. Среднюю длину свободного пути атомов металла (средний свободный пробег атомов между столкновениями) λ можно определить по формуле

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2\pi} r^2 N} = \frac{KT}{\sqrt{2\pi} d^2 p},$$

где r — газокинетический радиус атомов, равный половине расстояния, на которое могут облизиться атомы при их столкновении; d — то же, эффективный диаметр атомов; N — число атомов в данном объеме газа; K — постоянная Больцмана; p — давление газа.

При повышении давления газообразного продукта в непосредственной близости к зоне реакции может образоваться пограничный слой, который способен в значительной степени уменьшать скорость испарения вследствие диффузионных затруднений.

Газообразный продукт, продвигаясь по реактору, попадает в зону конденсации. Процессы конденсации и испарения схожи между собой. При этом вместо коэффициента испарения для определения скорости конденсации используют коэффициент конденсации α_K , представляющий собой отношение количества атомов, сконденсировавшихся на поверхности конденсатора, к общему числу соударяющихся с ней атомов. Отмечено, что чем чище поверхность конденсатора, тем выше коэффициент α_K . В случае конденсации на загрязненной поверхности в начале процесса коэффициент α_K принимает небольшие значения, но по мере увеличения толщины покрытия и, следовательно, повышения поверхности конденсации, наблюдается рост α_K .

Из сконденсированных атомов на поверхности конденсатора образуются зародыши новой фазы. Последующий рост зародышей приводит к их слиянию и образованию сплошного слоя металла на поверхности кристаллизатора. Далее происходит рост кристаллов, совокупность которых формирует осадок металла.

IV. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Скорость металлотермического процесса, проводимого в вакууме, в значительной степени определяется температурой нагрева шихты и уровнем остаточного давления в реакционной системе. Для обеспечения нормального режима восстановления металла методом вакуумной металлотермии необходимо использовать внешний нагрев реагирующей смеси. Это обусловлено как необходимостью достижения температуры начала взаимодействия компонентов шихты, так и поддержанием температуры в зоне реакции на заданном уровне, поскольку испарение газообразного продукта сопровождается эндотермическим эффектом.

С повышением температуры растет скорость протекания металлотермической реакции и испарения продукта взаимодействия. Однако при этом повышается давление паров других компонентов шихты и примесей, могущих загрязнять получаемый металл. Кроме того, с повышением температуры растет степень коррозии реактора для восстановления.

Не менее важно правильно определять температурный режим в зоне конденсации. В перегретом конденсаторе снижается скорость конденсации продукта. Если же температура в конденсаторе слишком низка, то получается порошкообразный пиррофорный осадок, обращение с которым затруднительно. При оптимальных условиях конденсации обеспечивается хороший рост зерен металла и образуется стабильный на воздухе продукт.

Увеличение степени вакуумирования способствует улучшению условий проведения металлотермического процесса. В течение протекания реакции вакуумный насос должен обеспечивать в аппарате восстановления остаточное давление газа, не превышающее равновесного давления отгоняемого продукта. В противном случае скорость удаления паров из зоны реакции будет определяться диффузией в остаточном газе, что может привести к скоплению отгоняемого продукта в зоне взаимодействия,

повышению его парциального давления и, как следствие, к остановке реакции восстановления.

На скорость протекания реакции влияют и другие технологические параметры. Так, для повышения полноты протекания реакции используют избыток восстановителя. Уменьшение толщины оксидной пленки

на поверхности металла-восстановителя способствует повышению скорости взаимодействия, так как при этом уменьшается диффузионное сопротивление транспорту реагентов. Измельчение компонентов приводит к увеличению удельной поверхности реагирующих веществ и к улучшению контакта между ними.

Характер влияния давления, используемого для прессования шихты, на скорость протекания металлотермической реакции в вакууме показан (в общем виде) на рис. 51.

Вследствие наличия оксидной пленки на поверхности восстановителя начальное взаимодействие компонентов металлотермической смеси в определенной степени аналогично протеканию реакции между двумя твердыми фазами. В связи с этим увеличение давления прессования до определенного предела вызывает деформацию жидкого слоя на восстановителе и наряду с эффектом плавления нарушает его целостность, облегчает смачиваемость восстановителем восстанавливаемого соединения и образованием промежуточного сплава. Все это приводит к повышению скорости восстановления по мере его протекания (излом на кинетических кривых). Однако дальнейшее повышение давления прессования сопровождается уменьшением пористости получаемого брикета. При этом возможны рекристаллизация и спекание исходных реагентов. Все это увеличивает сопротивление удалению газообразного продукта реакции, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости восстановления.

Сложным образом влияют на скорость восстановления и флюсы, добавляемые в металлотермическую шихту. Флюсовая добавка взаимодействует с образующимися по реакции соединениями, снижает его активность и тем самым сдвигает равновесие в сторону образования желаемых продуктов. Например, при восстановлении CaO алюминием образуется $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Однако в ряде случаев образующиеся шлаки сложного состава могут закрывать поверхность реагирующих веществ, что сильно замедляет металлотермическую реакцию.

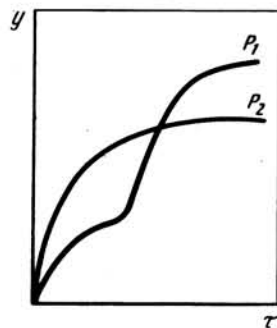


Рис. 51. Изменение выхода металла (y) от времени (τ) в зависимости от давления прессования шихты ($P_2 > P_1$)

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Аллюминотермия. — М.: Металлургия. — 1978. — 424 с.
- Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магниетермия. — М.: Металлургия. — 1971. — 174 с.
- Металлотермические процессы в химии и металлургии/Под ред. А.Т. Логвиненко. — Новосибирск: Наука. — 1971. — 363 с.
- Теория и технология металлотермических процессов/Под ред. Г.В. Самсонова. Новосибирск: Наука. — 1974. — 281 с.
- Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия. — 1980. — 328 с.
- Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. — М.: Металлургия. — 1986. — 440 с.
- Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К.А. Большакова. — Ч. 1—3. — М.: Высшая школа. — 1976.
- Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. — М.: Атомиздат. — 1974. — 344.
- Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. — М.: Металлургия. — 1988. — 288 с.
- Надольский А.П. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов. — М.: Металлургия. — 1980. — 128 с.
- Новые высокотемпературные процессы в цветной металлургии. Физико-химические основы/Под ред. Н.В. Агеева. — М.: Наука. — 1981. — 210 с.
- Механизм и кинетика восстановления металлов/Под ред. А.М. Самарина. — М.: Наука. — 1970. — 248 с.
- Беляев А.И. Металлургия легких металлов. — М.: Металлургия. — 1960. — 368 с.
- Процессы цветной металлургии при низких давлениях/Под ред. А.И. Манохина. — М.: Наука. — 1983. — 230 с.
- Елютин В.П., Павлов Ю.А. Высокотемпературные материалы. — М.: Металлургия. — 1972. — 264 с.

Учебное пособие

Иван Павлович Соколов
Николай Лукич Пономарев

ВВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛОТЕРМИЮ

Редактор издательства Л.М.Элькинд
Художественный редактор А.А. Якубенко
Технические редакторы Е.К.Астафьева, О.Б.Маркова
Корректор В.С.Колганова

ИБ № 3797

Подписано в печать 18.07.90 Т-10246 Формат издания 60х90 1/16
Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Усл.печ.л. 8,5 Усл.кр.-отт. 8,75
Уч.-изд.л. 9,23 Тираж 2750 экз. Заказ 2560 Цена 30 к. Изд. № 2117

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПП оператором О.М.Лебедевой

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Металлургия"
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
при Государственном комитете СССР по печати
109033, Москва, Волочаевская ул., д. 40