

ОТРИМАННЯ МЕТАЛІВ ВІДНОВЛЕННЯМ ЇХ ОКСИДІВ

Мета роботи – дослідити вплив технологічних параметрів на процес відновлення оксидів металів за допомогою газового (водень) або твердого (вуглець) відновника.

1 Основні теоретичні відомості

Велика кількість металів, які відрізняються за властивостями, методами отримання, металообробки та галузями застосування робить необхідним класифікувати їх за тими чи іншими ознаками. Нажаль, науково обґрунтованої класифікації металів, яка б враховувала якусь спільну ознаку, до цього часу не існує. У наш час користуються промисловою класифікацією металів, яка відображає галузеву структуру кольорової металургії, яка склалась історично.

Відповідно до цієї класифікації умовно усі метали поділяють на 5 груп:

1. Основні важкі метали, які отримали свою назву через великі масштаби виробництва і використання.

2. Малі (молодші) важкі метали, які є природними супутниками основних важких металів. Зазвичай їх отримують попутно, але у значно меншій кількості.

3. Легкі метали, які мають найнижчу серед інших металів густину (питому вагу).

4. Благородні метали, які мають високу стійкість до впливу оточуючого середовища та агресивних середовищ.

5. Рідкісні метали, які поділяють на тугоплавкі, легкі, розсіяні, рідкісноземельні, радіоактивні.

До групи рідкісних металів входять метали усіх груп Періодичної системи. Технологічні методи, які застосовуються у металургії рідкісних металів, мають

низку особливостей, які визначаються характером сировини, фізико-хімічними властивостями металів і вимогами, які ставляться до промислової продукції.

1. Руди, що вміщують рідкісні метали, як правило, є бідними. Тому особливого значення набуває збагачення руд. Окрім того склад таких руд є складним, що потребує комплексної переробки сировини з виділенням усіх цінних складових.

2. Високі вимоги, які ставляться до чистоти металів, змушують особливу увагу звертати на процеси видалення домішок.

3. Жоден рідкісний метал не виплавляється безпосередньо із сировини. Спочатку з рудного концентрату отримують чисті хімічні сполуки, які є сировиною для виробництва металів.

Серед способів отримання рідкісних металів виділяють:

- відновлення з водного розчину методом цементації (галій, індій, талій, реній);
- відновлення оксидів чи солей газоподібними або твердими відновниками (вольфрам, молібден, реній, германій);
- відновлення оксидів чи солей металами (металотермія) або електролізом у розплавлених середовищах (тантал, ніобій, ванадій, титан, цирконій тощо).

Більшість металів отримують пірометалургійними методами.

Відновленням різних сполук можуть бути отримані майже всі метали. У більшості випадків спочатку їх отримують у вигляді порошку або пористої маси – губки. Останні потім перетворюють у компактні метали дуговою або електронно-променевою плавкою або методом порошкової металургії.

У промисловій практиці металеві порошки найчастіше отримують відновленням оксидів (як природних так і штучних), галогенів та інших сполук воднем, вуглецем (графіт, сажа) або деякими металами, що мають високу спорідненість до кисню або галогену (кальцій, магній, алюміній).

У загальному випадку найпростішу реакцію відновлення можна записати як



де MeA – хімічна сполука металу, що відновлюється;

A – неметалева складова (кисень, хлор, флуор тощо);

X – відновник;

Me – будь-який метал, який треба отримати;

Q – тепловий ефект реакції.

Відновником може бути лише та речовина, яка має за вибраної температури процесу більшу хімічну спорідненість до неметалевої складової сполуки, що відновлюється, ніж метал. Для оцінки можливості перебігу реакції відновлення необхідно порівняти величини, які характеризують міцність хімічних зв'язків у сполуках металу (MeA) і в сполуці відновника, що утворюється (XA). Кількісною мірою зазначених величин (прийнято казати “мірою хімічної спорідненості”) є величина вільної енергії, що вивільняється під час утворення хімічної сполуки: чим більше вивільнилось енергії, тим міцніше хімічна сполука. Тому реакція відновлення можлива лише тоді, коли при утворенні сполуки відновника (XA) виділяється більше енергії, ніж під час утворення сполук металу (MeA) за реакцією $Me + A \rightarrow MeA$.

Дуже важливо пам'ятати, що спорідненість будь-якого металу до неметалевої складової хімічної сполуки змінюється з температурою (зі збільшенням температури зменшується) і з валентністю металу (сполуки металу термодинамічно тим міцніші, чим нижча його валентність). А отже відновником може бути тільки та речовина, яка за вибраної температури процесу має більшу хімічну спорідненість до неметалевої складової сполуки, ніж отримуваний метал. Щоб реакція (2.1) прямувала у бік відновлення, тобто зліва направо, різниця енергій утворення відповідно XA і MeA повинна бути від'ємною величиною (у процесі відновлення енергія повинна виділятися). Крім того, в реакційному

просторі необхідно підтримувати відповідну температуру і визначений склад атмосфери.

Поряд з термодинамікою велике значення має швидкість проходження реакції (кінетика процесу), яка характеризується кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу. У кожний момент часу в реакції приймають участь не всі атоми або молекули системи, а лише ті з них, енергія яких достатня для здолання енергетичного бар'єру під час переходу від MeA до Me . У відповідності до цього швидкість процесу пропорційна числу атомів або молекул, що мають необхідну активність. Енергія, необхідна атомам або молекулам, що реагують, для досягнення відповідної активності, називається енергією активації. Отже, для практичного застосування потрібні процеси, які проходять швидко.

На кінетику процесу відновлення за участю твердих реагентів суттєво впливають поверхневі явища у зв'язку із великою питомою поверхнею вихідних речовин і порошоків, що утворюються: адсорбція, хемосорбція, хімічна взаємодія в адсорбованих шарах, каталітична дія розвинутих та контактних поверхонь, десорбція газоподібних продуктів реакції, дифузійні процеси тощо.

Механізм відновлення більшості твердих сполук металів газоподібними відновниками базується на адсорбційно-автокаталітичній теорії, згідно з якою відбувається певна послідовність елементарних актів гетерогенної топохімічної реакції, за якою тверда хімічна речовина з однією кристалічною ґраткою (оксид) перетворюється на речовину з іншою кристалічною ґраткою (метал) у такій послідовності:

- адсорбція газу-відновника X на поверхні частинки MeA з наступною активацією адсорбованих молекул газу-відновника, що супроводжується відривом окремих атомів;

- віддавання електронів атомів адсорбованого відновника у ґратку MeA і утворення катіона відновника: $X - e = X^+$;

- відрив аніонів A^- з найбільш енергетично вигідних (дефектних) поверхонь з утворенням MeA ;

- десорбція утвореної молекули MeA ;

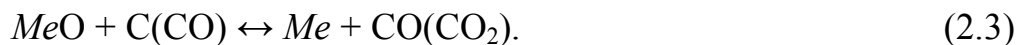
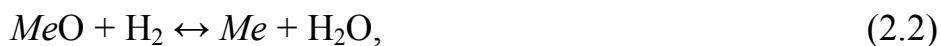
- утворення та добудова кристалів металу за рахунок приєднання електронів до іонів, які утворюються в результаті відриву аніона A^- з поверхні MeA . Окрім того, іони дифундують в середину ґратки MeA , відновлюючи вищі оксиди або проміжні сполуки металу до його вищих сполук; одночасно відбувається зустрічна дифузія іонів A^- із середини ґратки MeA до її зовнішніх поверхонь.

Процес зародження кристалів нової фази у результаті кристалохімічної перебудови вихідної фази MeA в міру пересичення її іонами металу потребує здолання певного енергетичного бар'єру, що виявляється у сповільненому розвитку початкового періоду. Утворення достатньої кількості металевої фази впливає автокаталітично і процес прискорюється.

В залежності від температури, характеру пористості та газопроникності шихти сумарний процес може обмежуватись дифузією газів (як відновника, так і продуктів реакції) через утворений шар металу і його вихідної сполуки.

На швидкість процесу відновлення MeA газоподібними відновниками важливий вплив має концентрація пари XA в реакційній зоні, так як збільшення її кількості перешкоджає розвитку реакції через адсорбцію молекул XA на поверхні частинок MeA . Необхідно прагнути до зменшення концентрації XA в реакційній зоні задля збільшення швидкості процесу відновлення.

Одними з найрозповсюдженіших відновників металів є водень і вуглець. У загальному вигляді реакція відновлення оксиду металу воднем та вуглецем виглядає так:



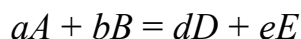
Слід зауважити, що під час відновлення твердим вуглецем (сажа, графіт), основну роль відіграє оксид вуглецю CO, який утворюється за реакціями



Відновлення металу відбувається в основному за рахунок реакції з участю газової фази



Величина зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG^0_T за стандартних умов реакції



визначається за формулою

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_p = -4,575 \lg K_p, \quad (2.7)$$

де $R=8,31$ Дж/(моль·К) – газова стала;

$T=289$ К – кімнатна температура;

K_p – константа хімічної рівноваги.

Знак ΔG^0_T вказує напрямок зміщення рівноваги. Величина ΔG^0_T пов'язана зі ступенем зміщення рівноваги. Чим більш від'ємна величина ΔG^0_T , тим більше в рівноважній суміші продуктів реакції, чим більш додатна величина ΔG^0_T , тим більше в рівноважній суміші вихідних речовин.

За реальних умов, коли вихідні компоненти і продукт реакції не знаходяться у стандартних умовах, для розрахунку ізобарно-ізотермічного потенціалу використовують таке рівняння:

$$\Delta G = -4,5751 \lg K_p + 4,5751 \lg (p_D^d \cdot p_E^e) / (p_A^a \cdot p_B^b), \quad (2.8)$$

Про можливість перебігу реакції у не стандартних умовах і з довільною кількістю учасників реакції, судять за таких умов:

1. Якщо $\Delta G < 0$, то реакція йде у прямому напрямку, так як

$$(p_D^d \cdot p_E^e) / (p_A^a \cdot p_B^b) < K_p.$$

Це означає, що в системі є надлишок вихідних речовин і нестача продуктів, тому вихідні речовини (що знаходяться у лівій частині рівняння реакції) реагуватимуть між собою. Під час реакції збільшується кількість продуктів (речовин, що знаходяться у правій частині рівняння). Реакція відбуватиметься до того часу, поки

$$(p_D^d \cdot p_E^e) / (p_A^a \cdot p_B^b) = K_p.$$

2. Якщо $\Delta G = 0$, то суміш врівноважена і склад її лишається незмінним

$$(p_D^d \cdot p_E^e) / (p_A^a \cdot p_B^b) < K_p.$$

3. Якщо $\Delta G > 0$, то прямий процес неможливий. У цьому випадку

$$(p_D^d \cdot p_E^e) / (p_A^a \cdot p_B^b) > K_p,$$

і в системі є надлишок продуктів реакції і нестача вихідних речовин. Реакція може відбуватись лише у зворотному напрямку, коли продукти реакції, взаємодіючи між собою, утворюють вихідні речовини. Реакція відбуватиметься до того часу, поки

$$(p^d_D \cdot p^e_E)/(p^a_A \cdot p^b_B) = K_p.$$

А отже, для реакцій (2.2) і (2.5) напрямок їх перебігу визначається окрім температури, відношенням парціальних тисків газів, що приймають участь у реакціях:

$$K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}; K_p = p_{CO_2}/p_{CO}.$$

Якщо в реакційному просторі зменшується концентрація пари води або вуглекислого газу та збільшується концентрація водню або чадного газу, то реакція буде відбуватись у бік утворення металу.

Як правило, остання, дифузійна стадія процесу відновлення лімітує (обмежує) сумарну швидкість усього процесу. Треба зазначити, що утворені молекули води не можуть виділятися шляхом дифузії, вони виділяються через тріщинки, утворюючи внутрішні порожнини. Тому порошок, отриманий відновленням воднем, виявляється пористим або губчастим.

Змінюючи температуру відновлення, склад газової фази, вологість водню, розмір частинок вихідних порошоків, можна регулювати структуру і гранулометричний склад порошку.

Особливо сильно на процес відновлення впливає температура процесу. Необхідно приймати до уваги, що за високої температури відновлення на поверхні відновлюваного оксиду утворюється щільна кірка металу, яка перешкоджає дифузії газу-відновника і відновленню внутрішніх шарів. Утворюється “пиріг” з металевої кірки і недовідновлених, спечених оксидів, який погано розмелюється з утворенням гетерогенного порошку. За дуже низької температури процес

відновлення відбувається повільно, утворюються тонкі пірофорні порошки з низькою насипною вагою, що ускладнює їх використання. Тому оптимальна температура відновлення встановлюється для кожного оксиду металу експериментально і підтримується в процесі відновлення у визначених межах.

Вплив температури на швидкість процесу відновлення (швидкість реакції) визначається рівнянням Арреніуса

$$\ln K = -E/RT + \ln C, \quad (2.9)$$

де E – енергія активації найповільнішої стадії процесу (зазвичай дифузійної);

C – відношення добутку концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин за визначених умов.

Графічно рівняння Арреніуса в координатах $\ln K - 1/T$ визначається прямою лінією з кутом нахилу α до осі $1/T$. Тоді $E = \text{tg}\alpha$. Відхилення від прямолінійної залежності вказує на зміну механізму процесу.

2 Експериментальна частина

2.1 Обладнання, прилади і матеріали

Муфельна піч, балон з воднем, човник з нікелю, кераміки або нержавіючої сталі, контейнер з нержавіючої сталі, аналітичні ваги, порошки оксиду молібдену або вольфраму, оксиду міді, оксиду нікелю, сажа або порошок графіту, або порошок деревного вугілля.

2.2 Заходи безпеки під час відновлення оксидів металів воднем

1. Розпочинати роботу з воднем можна лише у присутності викладача або лаборанта.
2. Перевірити герметичність прилягання фланцю на муфелі печі та з'єднувальних шлангів.
3. Дотримуватись заходів безпеки під час роботи під високою напругою.
4. Не торкатись руками до кожуха печі та муфеля.
5. Перед зважуванням алундових човників після нагрівання у печі впевнитись у тому, що вони достатньо охололи.
6. Під час зважування на аналітичних вагах усі операції виконувати плавно і не поспішаючи.

2.3 Порядок виконання роботи по відновленню оксидів воднем

Зважити алундові човники на аналітичних вагах. Заповнити човники порошками оксидів металів (міді, нікелю, молібдену або вольфраму), розрівняти і зважити на аналітичних вагах для подальшого розрахунку маси порошку. Алундові човники скласти у контейнер з нержавіючої сталі, поставити у муфель печі нагрітої до визначеної температури, закрити муфель фланцем з патрубком і почати пропускати водень. Під час роботи з воднем необхідно **дуже ретельно дотримуватись заходів безпеки!**

Для запобігання утворенню гримучої суміші кисню повітря з воднем, який не прореагував у робочому просторі печі, необхідно дотримуватись такої послідовності дій.

1. Відкрити вентиль на головці балона з воднем, почекати 3-5 хв., поки водень не витіснить повітря з муфелю печі. Піднести до вихідного патрубка пробірку догори дном і заповнювати її газом упродовж 1 хв. Закрити пробірку

пальцем, відійти декілька кроків від печі і підпалити газ у пробірці. Повинен почутися слабкий хлопок. Якщо він буде різким, треба зачекати ще декілька хвилин і повторити спробу.

2. Підпалити водень на вихідному патрубку. Стежити, щоб висота полум'я була не вища за 30 мм. Якщо полум'я горить не рівно, це означає, що на дні вихідного патрубка накопичилась вода. У цьому випадку треба вийняти патрубок і вилити воду.

3. Після закінчення процесу відновлення не перекриваючи балон з воднем вийняти муфель з печі і встановити на підставку для охолодження водою. Після охолодження до 50 °С перекрити кран на вихідному патрубку на балоні. Розкрити муфель і витягти човники. Човники необхідно зважити на аналітичних вагах.

4. Пересвідчитись, що водень і піч відключені.

За вказівкою викладача процес ведуть або за різних температур (наприклад, 500, 600, 700 °С) упродовж 20 хв., або за однієї температури, змінюючи час (наприклад, 10, 15, 20 хв.).

На підставі отриманих даних розраховують вихід порошку металу за формулою

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%,$$

де m_1 – маса оксиду в човнику до відпалу, г;

m_2 – маса металу після відновлення, г.

Теоретичне значення повноти проходження реакції α_0 розраховують за хімічним рівняннями (2.2), (2.3). Зміна температури і часу проходження процесу відновлення впливає на повноту проходження реакції. Визначивши повноту проходження реакції для декількох значень температури або часу, можна отримати залежність $\alpha = f(t)$, або $\alpha = f(\tau)$ і побудувати графік зміни повноти проходження реакції або від температури печі, або від часу. Конкретні завдання

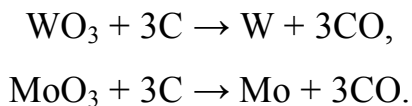
для кожної бригади студентів визначає викладач – керівник дослідницької роботи. Результати розрахунків заносять до таблиці 2.1 і будують графік $\alpha = f(t)$, або $\alpha = f(\tau)$.

Таблиця 2.1 – Результати відновлення оксидів металів (приклад)

| № п/п | Маса, г | | | Режим відновлення | | Маса відновленого металу, г | Коефіцієнт повноти проходження реакції α , % | Примітка |
|-------|---------|--------------------------|---------------|----------------------|------------------|-----------------------------|---|----------|
| | човника | човника з оксидом металу | оксиду металу | Температура t , °С | Час τ , хв. | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

2.5 Порядок виконання роботи по відновленню оксидів металів твердим вуглецем

Для виконання роботи необхідно підготувати шихту, яка складається з порошку оксиду і лампової сажі (порошку деревинного вугілля, графіту). Розрахунок кількості компонентів проводять за відповідною реакцією повного відновлення, наприклад:



Кількість вуглецю береться з розрахунку 90% від теоретично необхідного. Нестача вуглецю компенсується утворенням СО в графітотрубчатій печі.

Компоненти шихти загальною масою 100-120 г змішують 15-20 хв. у кульовому млині з металевими кулями.

Готову шихту набивають у графітовий патрон і в середині шару шихти роблять залізним прутом отвір для виходу газів. Патрон закривають кришкою з отворами і після зважування поміщають до печі, розігрітої до необхідної температури. Відновлення проводять за температур 1400, 1500 і 1600 °С з витримкою 30 хв. Після цього патрон вміщують у холодильник печі, охолоджують, розкривають і зважують отриманий порошок. Проводять розрахунок повноти відновлення і заносять результати до таблиці 2.1.

Після розрахунків і побудови графіку студенти повинні провести аналіз результатів у розділі “Обговорення результатів”, зробити остаточні висновки за отриманими результатами досліджень щодо впливу технологічних параметрів на повноту проходження процесу відновлення оксидів металів за допомогою газового (твердого) відновника і записати їх у розділ “Висновок”.

2.6 Контрольні питання

1. У чому полягають технологічні особливості отримання рідкісних металів?
2. Які речовини використовують як відновники рідкісних металів?
3. Яким вимогам повинен задовольняти відновник?
4. З яких елементарних актів гетерогенної топохімічної реакції складається механізм відновлення металу з оксиду газоподібним відновником?
5. На підставі чого визначають можливість проходження реакції відновлення?
6. Як впливає температура на процес відновлення?

Література: [1], [2], [5-7].