

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А. П. Родзевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

*Допущено Учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 150100 «Металлургия»*

2-е издание

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2010

УДК 669.04:541.1

ББК 34.3:24.5

Р60

Родзевич А.П.

Р60

Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие / А.П. Родзевич; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010 – 298 с.

В учебном пособии представлены теоретические основы металлургических процессов. Затронуты закономерности термодинамического взаимодействия газовой фазы в металлургических агрегатах. Рассмотрены вопросы термической диссоциации и образования соединений, взаимодействие оксидов и металлов с восстановительной газовой атмосферой, процессы в сложных гетерогенных системах, кристаллизационные методы очистки, испарение и конденсация металлических фаз. Описаны механизмы происходящих реакций в простых и сложных металлургических системах. Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по специальности 150101 «Металлургия черных металлов», а также может быть полезно для студентов других технических вузов металлургических специальностей.

УДК 669.04:541.1

ББК 34.3:24.5

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией керамических конструкционных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН,
С.Н. Кульков

Кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Физическая химия и ТМП» Сибирского государственного индустриального университета
А.И. Пошевнева

ISBN 978-5-98298-000-0

© Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета, 2010

© Родзевич А.П., 2010

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2010

ВВЕДЕНИЕ

История человеческого общества неразрывно связана с развитием металлургии. Еще в глубокой древности человек стал применять металлы. Вначале это были самородные металлы: золото, серебро, медь и метеоритное железо. Затем были открыты способы получения металлов из руд: вначале меди и ее сплавов (бронза), а затем – железо. Постепенно увеличивалось число известных человеку металлов. Если к концу XVIII в. было открыто и использовалось примерно 20 металлов, то к концу XIX в. их число достигло 50. Особенно бурное развитие металлургии произошло в начале и середине XX в.

«Отцом» русской научной металлургии является М.В. Ломоносов. Он же впервые создает физическую химию, как самостоятельную научную дисциплину, задолго до появления ее в Западной Европе и Америке. Важнейшее обобщение естествознания, закон сохранения вещества, Ломоносов формулирует на основе изучения реакции металла с кислородом – одного из основных металлургических процессов.

Продолжая развивать идеи М.В. Ломоносова, ученые нашей родины Д.К. Чернов, Н.С. Курнаков, А.А. Байков, М.М. Карноухов, И.А. Соколов, М.А. Павлов и другие создали новые научные дисциплины: металлографию, физико-химический анализ, теорию металлургических процессов. Используя сначала термодинамический, а затем и молекулярно-кинетический методы, исследователи решали узловые вопросы теории металлургических процессов. Выполненные ими работы по праву играют ведущую роль в науке.

В настоящее время Периодическая система Д.И. Менделеева включает 118 элементов, из которых более 90 являются металлами. Промышленное значение имеют 75 металлов. Ведущее место среди металлов как по объему производства, так и по степени использования занимают железо и его сплавы. Их доля в общемировом производстве металлов составляет более 90 %. Преимущественному применению в самых различных областях народного хозяйства железо и его сплавы обязаны своими ценными физическими и механическими свойствами. Этому способствовали также широкое распространение в природе железных руд и сравнительная простота производства чугуна и стали.

Наряду с черными металлами, к которым относятся железо и его сплавы, а также хром и марганец, исключительное значение в современном промышленном производстве и сельском хозяйстве имеют цветные металлы. Согласно промышленной классификации, цветные металлы подразделяются на следующие группы:

1. Тяжелые металлы: медь, свинец, никель, цинк, олово, а также

кобальт, кадмий, мышьяк, сурьма, висмут, ртуть.

2. Легкие металлы: алюминий, магний, а также щелочные и щелочно-земельные металлы (ЩЗМ).

3. Благородные металлы: золото, серебро, платина и платиноиды (осмий, иридий, рутений, палладий).

4. Редкие и радиоактивные металлы, в свою очередь подразделяющиеся на группы: 1) тугоплавкие – титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам; 2) легкие – литий, рубидий, цезий, бериллий; 3) рассеянные – галлий, индий, таллий, германий, теллур, рений; 4) редкоземельные – скандий, иттрий, лантан и лантаноиды; 5) радиоактивные – радий, актиний и актиноиды, полоний.

Цветные металлы широко применяют во всех отраслях народного хозяйства, особенно в новой технике: ракетостроении, самолетостроении, радиотехнике, электронике, машиностроении и др. Увеличение использования ряда цветных металлов в народном хозяйстве обусловлено их физико-химическими и физико-механическими свойствами, которыми не обладают сплавы на железной основе. Из большого числа цветных металлов наиболее широко используют алюминий, медь, цинк, свинец, никель, магний. Объем их производства непрерывно увеличивается.

Указанная классификация металлов носит в значительной мере промышленный характер, т.е. отражает общность способов производства той или иной группы металлов и вместе с тем характеризует и общность их физико-химических свойств.

В качестве сырья для производства металлов используют разнообразные по химическому составу и формам нахождения извлекаемых металлов руды (оксидные, сульфидные, самородные и др.). Многообразие руд, особенно руд цветных металлов, которые к тому же обычно являются комплексными, предопределяет разнообразие технологических схем и многостадийность процессов получения металлов.

Процессам получения металлов предшествуют трудоемкие и довольно длительные операции подготовки руд: сортировка, усреднение, дробление, измельчение, обогащение, окускование, обжиг. Первые пять операций являются физико-механическими, а окускование и обжиг – физико-химическими. Дальнейшая переработка концентратов или руд (с достаточно высоким содержанием извлекаемого металла) проводится по различным технологическим схемам, предусматривающим вначале получение черного металла, а затем его рафинирование (очистку) от примесей. Особое внимание при этом

уделяется так называемым безотходным технологиям, обеспечивающим эффективное извлечение всех металлов и полную утилизацию отходов производства.

Процессы, используемые в современном металлургическом производстве, подразделяются на пирометаллургические, протекающие при высоких температурах, гидрометаллургические, осуществляемые в водных и солевых растворах при нормальном или повышенном давлении и нормальных или умеренно высоких температурах (20–200 °С).

В настоящем учебнике рассматриваются теоретические основы физико-химических явлений, протекающих в пирометаллургических процессах получения черных и цветных металлов.

Пирометаллургические процессы представляют собой сложные и многообразные высокотемпературные взаимодействия, в которых обычно принимают участие газовая, металлическая и шлаковая (оксидная) фазы. В ряде случаев, особенно при производстве цветных металлов, во взаимодействиях участвуют сульфиды, галогениды, карбиды и т.д. Взаимодействующие фазы могут находиться в твердом или жидком состоянии, причем как в чистом виде, так и в виде растворов. Нередко металлы и другие вещества присутствуют в парообразном состоянии.

Ряд пирометаллургических процессов относится к сравнительно простым взаимодействиям, например, газ–газ (процессы горения газообразных веществ), газ–твердое тело (процесс горения твердого топлива), термическая диссоциация оксидов, сульфидов и других веществ. Процессы термической диссоциации осложняются при фазовых превращениях разлагающихся веществ и получаемых продуктов, а также при образовании как твердых, так и жидких растворов.

К числу более сложных взаимодействий относятся физико-химические явления, происходящие в системе газ–твердый или жидкий металл (процессы испарения и конденсации металлов, процессы растворения газов в металлах). Причем эти процессы могут протекать при нормальных и пониженных давлениях. Вакуум вносит свои особенности в эти физико-химические явления. Еще более сложные реакции характерны для восстановительных процессов, происходящих в системах газ–твердый или жидкий металл–твердый или жидкий оксид, а также для процессов окислительного рафинирования в системах газ–жидкий металл–жидкий оксид (сталеплавильные процессы, окислительная плавка цветных металлов и др.). Не менее сложными являются процессы, протекающие в системах металл–сульфиды–оксиды

(плавка на штейн, конвертирование штейнов и др.). Особое место занимают процессы получения очень чистых металлов и полупроводниковых материалов, основанные на перекристаллизационных явлениях (зонная плавка, выращивание монокристаллов, направленная нормальная кристаллизация), а также на так называемых транспортных реакциях и методе ректификации. Для теоретического обоснования пирометаллургических процессов следует знать как термодинамические характеристики, так и кинетические закономерности физико-химических явлений, а также структуру и свойства взаимодействующих фаз (твердых и жидких металлов, простых и сложных оксидов, сульфидов и др.). Все это позволяет не только теоретически обосновать существующие металлургические процессы, но и предложить способы дальнейшего их совершенствования и повышения эффективности, а также разработать принципиально новые технологические схемы и процессы.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ΔH – изменение энтальпии реакции
 ΔC_p – изменение изобарной молярной теплоемкости
 K_p – константа равновесия
 R – универсальная газовая постоянная
 ΔG – изменение энергии Гиббса реакции
 p_i – парциальные давления компонентов
 ΔS – изменение энтропии реакции
 C – число термодинамических степеней свободы
 K – число компонентов
 Φ – число фаз
 μ_i – химический потенциал компонента
 π_O, π_C – кислородный и углеродный потенциалы
 $E_{кин}$ – кинетическая энергия
 E_a – энергия активации
 γ_i – коэффициент активности по Раулю
 f_i – коэффициент активности по Генри
 δ – толщина пограничного слоя
 β – коэффициент массопереноса
 S – реакционная поверхность
 u – скорость газового потока
 c_i – массовая концентрация
 V – мольный объем
 σ – поверхностное натяжение
 x_i, X_i – мольная, ионная доля
 α – степень превращения
 P – вероятность возникновения гетерофазной флуктуации
 J_i – поток массы
 φ – электрохимический потенциал
 χ – удельная электрическая проводимость
 t_i – число переноса
 F – постоянная Фарадея
 z – координационное число
 ω – мольная поверхность
 j – плотность потока
 ε – энергия связи частиц
 u_n – подвижность
 Γ – адсорбция
 θ – степень заполнения поверхности
 K, K_3 – равновесный и эффективный коэффициенты распределения

Глава 1

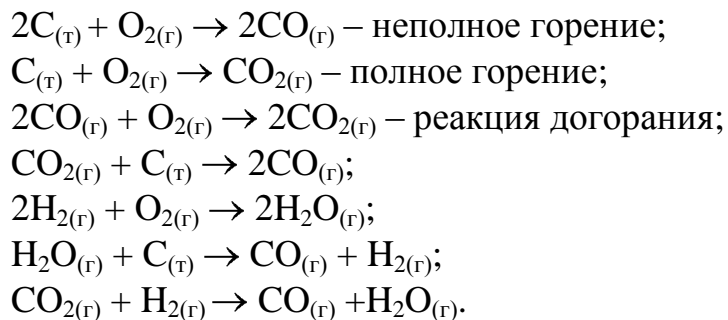
ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

В металлургии процессы горения используются очень широко – для получения тепла и высоких температур. Для этого реакции горения должны сопровождаться значительным выделением тепла и протекать достаточно быстро. Но обычно в качестве топлива используют вещества органического происхождения, так как они удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к техническому топливу:

- 1) значительный тепловой эффект реакции окисления элементов, входящих в органические соединения (углерод и водород);
- 2) распространенность в природе;
- 3) невысокая стоимость;
- 4) газообразное состояние и относительная безвредность продуктов реакции. В черной металлургии большое значение как топливо имеет каменноугольный кокс – основное горючее в доменном производстве. Также используют горючие газы.

В твердом топливе основную часть составляет твердый углерод. В жидком – CO, H₂. Таким образом, химическая сторона горения топлива сводится к реакциям взаимодействия углерода, водорода и соединений различных элементов с кислородом.

Основные реакции в металлургии:



1.1. Термодинамика реакции горения газов

При помощи термодинамики, которая базируется на опытных законах, можно находить энергетические эффекты различных превращений, а также решать вопросы о возможности направлении и пределе самопроизвольного протекания процесса. Термодинамика основана на применении величин H, U, S, G, F, C_p, C_v, которые являются функциями состояния параметров – температура, давление,

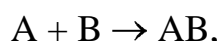
концентрация. Особенность этих параметров в том, что они зависят от конечного и начального состояния и не зависят от пути процесса.

$$H = U + PV - \text{изохорный потенциал} \quad (1.1)$$

$$G = H - TS - \text{изобарный потенциал} \quad (1.2)$$

1.2. Тепловые эффекты

Любое физико-химическое превращение:



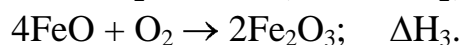
сопровождается изменением всех функции состояния, если для веществ A и B – H_1 ; AB – H_2 , то изменение теплового эффекта в процессе будет:

$$\Delta H = H_2 - H_1. \quad (1.3)$$

Если $H_1 > H_2$, следовательно, $\Delta H < 0$, то процесс идет с выделением тепла. Реакция изотермическая.

$H_1 < H_2$, следовательно, $\Delta H > 0$, то процесс идет с поглощением тепла. Реакция эндотермическая.

Из первого закона термодинамики следует закон Гесса, согласно которому тепловой эффект определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Важное следствие этого закона в том, что с термохимическими уравнениями можно производить обычные алгебраические действия:



По законам Гесса и Кирхгофа можно рассчитать:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n\Delta H_{298}^{\text{пр}} - \sum n\Delta H_{298}^{\text{исх}};$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.4)$$

1.3. Изобарный и химический потенциалы

Критерием направления процесса и пределом протекания процесса в изобарно-изотермических условиях служит изменение изобарного потенциала (ΔG).

Второе начало термодинамики устанавливает, что при $PV = \text{const}$ самопроизвольно могут совершаться только процессы, которые сопровождаются уменьшением ΔG :

$$\Delta G = f(T, P, C).$$

Зависимость ΔG для простейших систем имеет следующий вид:

1. Для 1 моля идеального газа:

$$G = G^\circ + RT \ln p. \quad (1.5)$$

2. Для 1 моля компонента в смеси идеального газа:

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln p_i. \quad (1.6)$$

3. Для 1 моля компонента в идеальном растворе:

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln x_i. \quad (1.7)$$

Для реальных систем зависимость потенциала от концентрации неизвестна, следовательно, давления и концентрации заменяют фугитивностями и активностями (f и a).

$$\text{Для реальных газов } G = G^\circ + RT \ln f. \quad (1.8)$$

$$\text{Для реальных растворов } G = G^\circ + RT \ln a. \quad (1.9)$$

Приращение ΔG системы, обусловленное введением в раствор одного моля данного компонента при сохранении постоянными состава раствора, температуры и давления, называется парциально молярным значением изобарного потенциала, который равен химическому потенциалу этого компонента:

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (1.10)$$

Химический потенциал характеризует способность компонента выделяться из данной фазы в рассматриваемых условиях, а также стремлению к химическому взаимодействию. Химический потенциал тем больше, чем выше активность или концентрация вещества. Для чистого вещества $\mu_i = G_i$, то есть химический потенциал равен мольному потенциалу. Физико-химические процессы характерны переходами массы из одного состояния в другое. Разность химических потенциалов является движущей силой таких переходов, которые приводят к химическому или фазовому равновесию.

Фазовые равновесия характерны тем, что химический потенциал одного и того же компонента в разных фазах одинаков.

1.4. Константа химического равновесия и уравнение изотермы химической реакции

Состояние химического равновесия характеризуется константой равновесия:



$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = f(T). \quad (1.12)$$

В реальных системах константа равновесия зависит от активности веществ и будет:

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = f(T). \quad (1.13)$$

Для решения вопроса о возможности или невозможности процесса нужно установить, является ли система при заданных условиях равновесной или неравновесной. В последнем случае следует выяснить, по какую сторону от равновесия находится система и насколько она удалена от равновесия.

При $P, T = \text{const}$ о перечисленных процессах судят по величине и знаку изменения потенциала, который определяется из *уравнения изотермы* химической реакции:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} - \ln K_a \right). \quad (1.14)$$

В частном случае для идеальных газов выражение изотермы химической реакции имеет вид:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right), \quad (1.15)$$

где $\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \prod p_i$ – отношение парциальных фактических давлений.

Знак и величина ΔG зависит количественно от давлений парциальных фактических и равновесных.

1. Если $\Pi_{a_i} = K_a$, тогда система находится в равновесии. В ней макроскопические процессы невозможны, так как $\Delta G = 0$

Самопроизвольное протекание превращений возможно, если $\Pi_{a_i} \neq K_a$, следовательно, $\Delta G \neq 0$

2. Если активности фактические меньше равновесных $\Pi_{a_i} < K_a$, следовательно, $\Delta G < 0$, соответственно $G_2 < G_1$, то процесс будет идти самопроизвольно в сторону меньшего потенциала, то есть вправо.

3. При $\Pi_{a_i} > K_a$, $\Delta G > 0$ и $G_2 > G_1$, следовательно, возможна обратная реакция.

Вывод: энергия Гиббса ΔG является мерой отклонения системы от равновесия.

Энергия Гиббса ΔG является мерой химического сродства, то есть способности веществ вступать между собой в химическое взаимодействие при определенном давлении, температуре и заданном соотношении концентраций реагентов.

1.5. Стандартное изменение изобарного потенциала

Сопоставление химического сродства в различных реакциях возможно в том случае, если они поставлены в одинаковые условия, следовательно, принимают, что все реагенты находятся в стандартном состоянии (1 атм., 298 К). Выбор стандартного состояния является произвольным, важно лишь, что активность веществ принимается

равной 1, следовательно, активности фактические стандартных состояний равны 1 и уравнения (1.14) и (1.15) примут вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_a = -4,576T \lg K_a ; \quad (1.16)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -4,576T \lg K_p . \quad (1.17)$$

Отсюда следует, что величина ΔG° , как и константа равновесия, зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Из уравнения (1.2) следует, что ΔG при $P, T = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.18)$$

Если реагенты в стандартном состоянии, то

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (1.19)$$

В сочетании с уравнением (1.16) это дает зависимость константы равновесия от температуры будет:

$$\lg K_a = -\frac{\Delta H^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta S^\circ}{4,576}. \quad (1.20)$$

Чтобы найти константу равновесия K_a , необходимы опытные данные, следовательно, для уравнения (1.20) необходимо знать тепловые эффекты, теплоемкости, абсолютные значения энтропии веществ.

В металлургии данные указанных величин часто отсутствуют, поэтому часто используют уравнения в виде:

$$\Delta G^\circ = M + NT \quad (1.21)$$

$$\ln K = \frac{A}{T} + B, \quad (1.22)$$

где M, N, A, B – постоянные величины для каждой реакции в определенном интервале температур.

Опытные значения этих величин могут служить для нахождения ΔH и ΔS реакций. При сопоставлении уравнений (1.21, 1.22) с (1.19, 1.20) можно увидеть:

$$\Delta H^\circ = M = -4.576 A; \quad (1.23)$$

$$\Delta S^\circ = -N = 4.576 \text{ В.} \quad (1.24)$$

Таким образом, по термодинамическим соотношениям (1.19, 1.20) можно находить равновесные концентрации по величине K_a или, наоборот, можно вычислить тепловой эффект и изменение энтропии по опытным значениям концентрации при различных температурах.

1.6. Смещение равновесия и правила фаз

Воспользуемся принципом Ле-Шателье, являющимся качественной формулировкой второго начала термодинамики: внешнее воздействие, нарушающее равновесие, вызывает в равновесной системе процессы, ослабляющие эффект внешнего воздействия.

В частности, влияние температуры на равновесие учитывается с помощью уравнения изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.25)$$

1. Для эндотермических процессов $\Delta H > 0$, тогда

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0,$$

константа равновесия возрастает. Следовательно, с ростом температуры равновесные концентрации веществ, стоящие в правой части химического уравнения, будут увеличиваться, а в левой – уменьшаться.

2. Для экзотермических процессов $\Delta H < 0$, тогда

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0,$$

следовательно, константа равновесия уменьшается.

Вывод: с ростом температуры K_p уменьшается, концентрация продуктов реакции падает, а исходных – растет. Таким образом, с ростом температуры равновесия реакций смещаются в сторону их эндотермического течения, а при понижении температуры – в сторону экзотермического течения.

Правило фаз дает количественную и качественную оценку характеру равновесия и выражается, как

$$C = K - \Phi + 2, \quad (1.26)$$

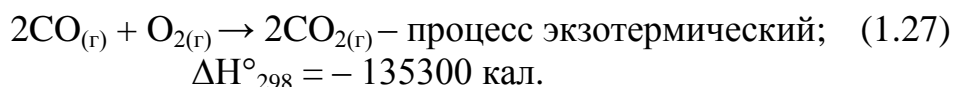
где 2 – это два фактора (давление P и температура T);

K – число независимых компонентов;

Φ – число фаз, существующих в равновесии;

C – число степеней свободы, которые можно менять в пределах фазы.

1.7. Горение окиси углерода



Оценим состояние равновесия. Для качественного суждения об особенностях равновесного состояния воспользуемся правилом фаз и принципом Ле-Шателье.

Система, состоящая из трех веществ,

$$K = 3 - 1 = 2; \quad \Phi = 1; \quad C = 2 - 1 + 2 = 3.$$

Степень свободы, равная трем, говорит нам, что для определения равновесного состава газа необходимо задать три фактора: температура, давление и концентрация (T, P, C), тогда

$$(\% \text{O}_2)_p = f(T, P, C). \quad (1.28)$$

Пользуясь принципом Ле-Шателье, выясним, как влияет температура и давление на смещение равновесия.

Так как реакция экзотермическая, то с повышением температуры равновесие смещается влево, то есть в сторону диссоциации CO_2 (концентрация CO_2 уменьшается, а CO и O_2 – увеличивается).

При увеличении давления равновесие смещается вправо, в сторону уменьшения объема, таким образом, объемное процентное содержание кислорода $(\% \text{O}_2)_p$ растет с ростом температуры и с уменьшением давления.

Принцип Ле-Шателье и правило фаз ничего не говорят о количественных соотношениях между термодинамическими величинами.

Вид (1.28) можно записать с помощью константы равновесия K_f :

$$K_f = \frac{f_{CO_2}^2}{f_{CO}^2 \cdot f_{O_2}}. \quad (1.29)$$

В металлургических процессах газы находятся при давлениях, не сильно отличающихся от атмосферного давления, и при высоких температурах. При таких условиях свойства газов описываются законами идеальных газов и имеют вид:

$$K_p \approx \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}. \quad (1.30)$$

Состав газовой смеси часто дается в объемных процентах, которые определяются химическим анализом. Парциальные давления связаны с объемными процентами соотношением:

$$P_i = \frac{\%i \cdot P_{общ}}{100}, \quad (1.31)$$

где $\%i$ – концентрация в объемных процентах;

$P_{общ}$ – общее давление.

Подставляя уравнение (1.31) в уравнение (1.30), получим уравнение (1.32):

$$K_p = \frac{\%CO_2^2 \cdot P_{общ}^2 \cdot 100}{\%CO^2 \cdot \%O_2 \cdot P_{общ}^2}. \quad (1.32)$$

Если решим уравнение (1.32) относительно содержания кислорода O_2 , то

$$\%O_2 = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\%CO_2^2 \cdot 100}{\%CO^2 \cdot P_{общ}^2}. \quad (1.33)$$

Выводы: 1. Процентное содержание кислорода зависит от четырех переменных: от температуры, давления, от двух концентраций, но только одна концентрация независима.

$$(\% CO_2) + (\% CO) + (\% O_2) = 100\%.$$

2. Процентная концентрация кислорода зависит от трех функций (переменных).

1.8. Направление процесса и константа равновесия

Для выяснения направления реакции воспользуемся уравнением изотермы химической реакции, которая для рассматриваемой системы имеет вид:

$$\Delta G = 4,576T \left(\lg \frac{P_{CO_2,(\phi)}^2}{P_{CO,(\phi)}^2 \cdot P_{O_2,(\phi)}} - \lg K_p \right); \quad (1.34)$$

$$\Delta G < 0, P_{p_i} < K_p;$$

$$\frac{P_{CO_2,(\phi)}^2}{P_{CO,(\phi)}^2 \cdot P_{O_2,(\phi)}} < K_p = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}. \quad (1.35)$$

Из уравнения (1.35) следует, чтобы реакция могла идти в сторону образования CO_2 , числитель должен быть меньше, а знаменатель больше, чем в K_p . Для этого нужно взять такую неравновесную газовую смесь, в которой парциальное фактическое давление CO_2 было бы меньше, а CO и O_2 больше равновесных концентраций.

Таким образом, диссоциация CO_2 возможна лишь тогда, когда газовая смесь имеет избыток CO_2 и недостаток CO и O_2 в сравнении с равновесными концентрациями (рис. 1.1):

$$\frac{P_{CO_2,(\phi)}^2}{P_{CO,(\phi)}^2 \cdot P_{O_2,(\phi)}} > K_p.$$

Таблица 1.1

Логарифмическая зависимость константы равновесия от температуры для реакции горения CO

T, K	lgK _p
500	49,93
1000	20,40
2000	5,68
2500	2,73
3000	0,76

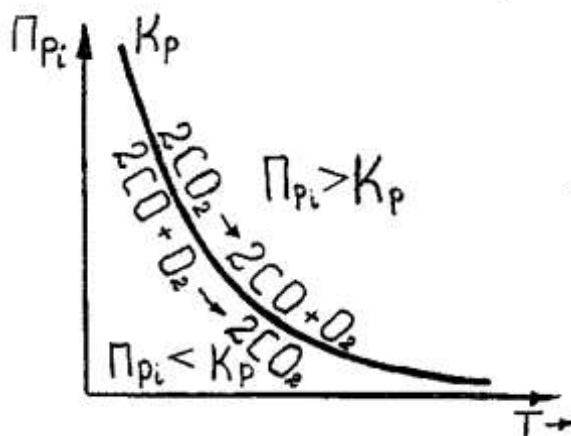


Рис.1.1. Зависимость парциального давления газов от температуры

Кривая делит поле на две области: в верхней области $P_{p_i} > K_p$, в нижней области $P_{p_i} < K_p$

Если K_p не слишком отличается от единицы, то реакция обратима, а при существенном отличии – не обратима.

Выводы. Приведенную реакцию горения CO вплоть до температуры 2000 К можно считать необратимой. Это также означает, что в широком интервале температур CO сохраняет высокое сродство к кислороду.

1.9. Нормальное сродство

Убыль энергии Гиббса ΔG характеризует нормальное сродство CO к O_2 , то есть способность CO и O_2 вступать во взаимодействие при условии, что все составные части системы CO, O_2 , CO_2 взяты чистыми веществами при парциальном давлении, равном 1 атм. Эта же величина служит мерой сравнительной прочности CO_2 .

Из таблицы 1.1 видно, что вплоть до высоких температур $K_p \gg 1$, $\lg K_p > 0$, следовательно,

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -4.576 T \lg K_p, \\ \Delta G < 0.$$

ΔG является возрастающей функцией температуры и нормальным сродством к O_2 , если $\Delta G < 0$. Прочность CO_2 падает с увеличением температуры.

В металлургических процессах важно знать восстановительную способность смеси, которая определяется сродством CO к O_2 или важно

знать окислительную способность, стремление CO_2 к диссоциации. Оба эти свойства характеризуются изменением энергии Гиббса, а при фиксированном соотношении между концентрациями CO и CO_2 характеризуются величиной равновесного парциального давления O_2 в реакции:

$$P_{\text{O}_2(\text{CO}_2)}.$$

Если решить уравнение (1.30) относительно парциальных давлений и выразить их через объемные концентрации, то получим выражение:

$$P_{\text{O}_2(\text{CO}_2)} = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\% \text{CO}_2^2}{\% \text{CO}}. \quad (1.36)$$

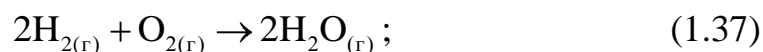
Выводы. Из уравнения (1.36) следует:

1) для газовой смеси с постоянным соотношением между концентрациями CO и CO_2 *упругость диссоциации* есть функция температуры $P_{\text{O}_2(\text{CO}_2)} = f(T)$, определяемая константой равновесия K_p или ΔG , то есть может служить мерой прочности CO_2 или сродством CO к O_2 ;

2) с повышением температуры K_p понижается, а парциальное давление O_2 повышается, так как при этом понижается ΔG . Увеличение равновесного $P_{\text{O}_2(\text{CO}_2)}$ означает понижение прочности CO_2 или сродства CO к O_2 ;

3) при $T = \text{const}$ равновесное давление $P_{\text{O}_2(\text{CO}_2)}$ определяется соотношением $(\% \text{CO}_2)/(\% \text{CO})$. Чем оно больше, тем больше $P_{\text{O}_2(\text{CO}_2)}$ и менее прочно CO_2 или меньше сродство CO к кислороду. Таким образом, с повышением объемной концентрации $\% \text{CO}_2$ повышается стремление CO_2 к диссоциации, следовательно, повышается окислительная способность газовой смеси или понижается ее восстановительная способность.

1.10. Горение водорода



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -115624 \text{ кал.}$$

Реакция сходна с горением СО. Оба превращения экзотермические с тепловыми эффектами одного порядка. Химические уравнения по стехиометрическим соотношениям одинаковы, следовательно, качественная оценка состояния равновесия на основе правила фаз и принципа Ле-Шателье приводит к одинаковому выводу:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}};$$

$$P_{\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\% \text{H}_2\text{O}^2}{\% \text{H}_2^2}; \quad (1.38)$$

$$\lg K_p = \frac{26320}{T} - 6,13. \quad (1.39)$$

Вплоть до $T = 2000 \text{ K}$, K_p – много больше единицы (табл. 1.2), и данная реакция (1.37), как и реакция горения СО, необратима в широком интервале температур.

Таблица 1.2

Логарифмическая зависимость константы равновесия от температуры для реакции горения H_2

T, K	$\lg K_p$
500	46.57
1000	20.19
1500	11.42
2000	7.03
2500	4.4
3000	2.63

Водород, как и СО, сохраняет значительное сродство к кислороду, а H_2O , как и CO_2 , – высокую прочность. С повышением температуры сродство водорода к кислороду уменьшается.

Существуют также различия между реакциями:

1. K_p реакции горения СО (1.27) убывает с температурой интенсивней, чем в реакции (1.37). Это в соответствии с уравнением изобары:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

объясняется тем, что по абсолютной величине $\Delta H_{298}^{\circ} (1.27) > \Delta H_{298}^{\circ} (1.37)$.

2. При температуре 810 °С кривые на рис. 1.2 пересекаются, и это значит, что $K_p (1.27) = K_p (1.37)$, следовательно, $\Delta G (1.27) = \Delta G (1.37)$.

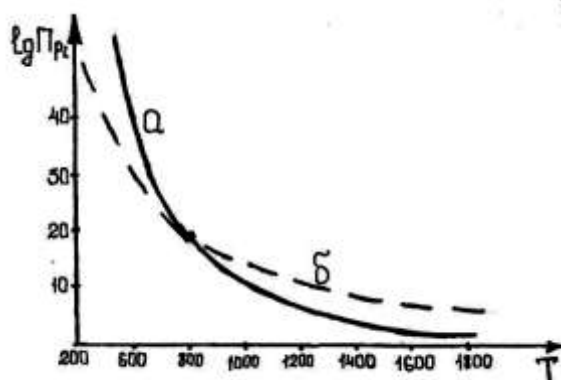


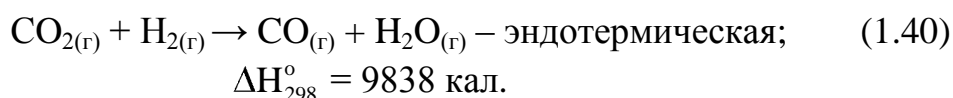
Рис.1.2. Логарифмическая зависимость парциального давления газов от температуры: а – горение CO, б – горение H₂

$$P_{O_2(CO_2)} = P_{O_2(H_2O)}, \text{ следовательно, } \frac{\%CO_2^2}{\%CO^2} = \frac{\%H_2O^2}{\%H_2^2}.$$

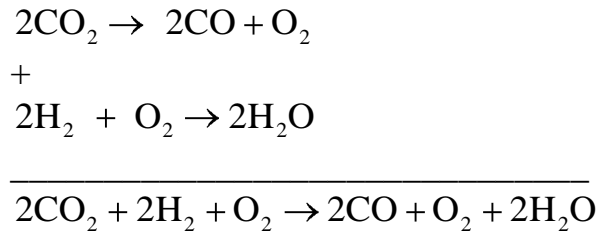
Поэтому при 810 °С и одинаковых исходных концентрациях CO и H₂, обладают одинаковым сродством к O₂, или CO₂ и H₂O одинаково прочные.

3. При температуре более 810 °С константа равновесия реакции (1.27) становится меньше константы равновесия реакции (1.37), следовательно, при высоких температурах H₂ обладает большим сродством к O₂, чем CO, или H₂O прочнее, чем CO₂. С повышением температуры неравенство указанных величин увеличивается. В области температур ниже 810 °С получается обратное соотношение.

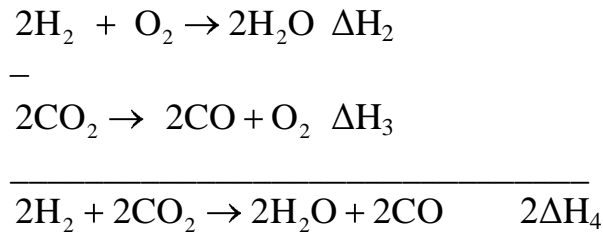
1.11. Реакция водяного газа



Эту реакцию можно представить как сумму последовательно протекающих превращений:



Такая запись эквивалентна другой записи:



По закону Гесса тепловые эффекты суммируются в таком же порядке, как и реакции:

$$\Delta\text{H}_4 = \frac{1}{2} \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 \quad (1.41)$$

Так как ΔG не зависит от пути процесса, то можно проводить такие же действия:

$$\begin{aligned}
\Delta G_4 &= \frac{1}{2} \Delta G_2 - \Delta G_3 \quad ; \\
\Delta G_2 - \Delta G_3 &= 2\Delta G_4 .
\end{aligned} \quad (1.42)$$

Выразив в уравнении (1.42) ΔG_4 через стандартные величины $\Delta G^\circ = -4,476T \lg K_p$ и сократив на $-4.576T$, получим:

$$\lg K_4 = \frac{1}{2} \lg K_2 - \lg K_3 \quad ; \quad (1.43)$$

$$K_4 = \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} \quad (1.44)$$

При расчетах равновесия термодинамические величины (ΔH ; ΔG ; K_p) суммируются в таком же порядке, как и уравнения реакций:

$$K_p = \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{CO_2} P_{H_2}} = f(T) \quad (1.45)$$

Выразим парциальное давление через объемные проценты, %i:

$$K_4 = \frac{\%CO \cdot \%H_2O}{\%CO_2 \cdot \%H_2} \quad (1.46)$$

В данном уравнении $P_{общ}$ не фигурирует. Это связано с тем, что реакция при не слишком высоких давлениях протекает без изменения объема. По принципу Ле-Шателье давление не влияет на равновесие.

Так как при 810 °С $K_{p(2)} = K_{p(3)}$, следовательно, будут равны энергии Гиббса: $\Delta G_{(2)} = \Delta G_{(3)}$, то из уравнения (1.44) и (1.42) следует, что K_p реакции (1.40) при 810 °С будет =1, а $\Delta G = 0$, это означает, что если все четыре реагента находятся в стандартном состоянии, то при температуре 810 °С система равновесна.

Если $K_{p4} = 1$, $\Delta G = 0$, то система обратима. Реакция эндотермическая и в соответствии с принципом Ле-Шателье, с повышением температуры равновесные концентрации CO и H₂O увеличиваются, следовательно, CO₂ и H₂ уменьшаются, то есть K_{p4} будет расти.

В широком интервале температур K_p не сильно отличается от 1, реакция, следовательно, обратимая (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Логарифмическая зависимость константы равновесия от температуры для реакции водяного газа

T, K	lgK ₄	K ₄
500	-2.057	0.009
1000	-0.135	0.739
1083 (810 °С)	0	1
1500	0.435	2.72
2000	0.647	4.73
2500	0.866	7.34

С помощью правила фаз найдем, сколькими величинами нужно задаться для определения равновесного состава газа.

$$K = 3; \Phi = 1; C = K - \Phi + 2 = 3 - 1 + 2 = 4.$$

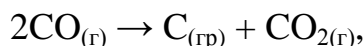
Следовательно, для определения равновесного состава газа нужно задать 4 параметра (температура, давление и две концентрации). Так как реакция идет без изменения объема, то влиянием давления можно пренебречь.

1.12. Термодинамика реакции горения с участием твердого углерода

Реакция горения углерода с CO_2 :



Графит окисляется за счет CO_2 с поглощением тепла, этот процесс играет важную роль в шахтных печах, но так же идет обратная реакция:



в восстановительных металлургических процессах.

Необходима оценка состояния равновесия.

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2.$$

Равновесная концентрация:

$$\% \text{CO} = f(T, p). \quad (1.48)$$

Она не зависит от концентрации исходного газа, так как реакция эндотермическая, повышение температуры смещает равновесие вправо, то есть равновесная концентрация CO увеличивается, а концентрация CO_2 уменьшается. В гетерогенных реакциях изменение объема определяется только разностью числа молей газообразных веществ: продуктов и реагентов.

Данное превращение сопровождается повышением объема.

С повышением давления равновесие сместится влево.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}; \quad (1.49)$$

$$\lg K_1 = -\frac{8916}{T} + 9,113. \quad (1.50)$$

Таблица 1.4

Логарифмическая зависимость константы равновесия от температуры горения с участием твердого углерода

T, K	lgK _p
500	- 8.7
1000	0.2
1500	3.19
2000	4.65
3000	6.16

Из таблицы 1.4 следует, что при повышении температуры K_p увеличивается. Вблизи 1000 К, примерно 700 °С, K_p = 1, то есть в зоне умеренных температур, реакция идет обратимо. В области высоких температур реакция идет необратимо в сторону образования СО, так как K₁ >> 1. Соответственно при низких температурах реакция идет в противоположном направлении.

Особенности выше приведенной реакции в том, что границы обратимости находятся в пределах от 400 до 1000 °С.

1.13. Равновесный состав газа и направление протекания процесса

Из уравнения (1.49) выразим парциальные давления через объемные проценты, %i:

$$K_p = \frac{\%CO_p^2 \cdot P_{\text{общ}}}{\%CO_2_p \cdot 100} = \frac{\%CO_p^2 \cdot P_{\text{общ}}}{100 - \%CO_p \cdot 100}. \quad (1.51)$$

В промышленных условиях смесь СО и СО₂ образуется в результате взаимодействия твердого углерода, находящегося в избытке с кислородом воздуха, при этом в системе присутствует третий компонент – азот. В равновесном газе кислород отсутствует, так как процесс идет при его недостатке. Введение азота повышает число степеней свободы, и система имеет степень свободы С=3, следовательно, для определения равновесного состава газа нужно знать температуру, давление и концентрацию.

В простом случае при наличии в газе СО и СО₂ условие равновесия определяется уравнением (1.51), содержащим три величины, графически изображается в трехмерном пространстве (P, T, % СО) в виде изобары (рис. 1.3).

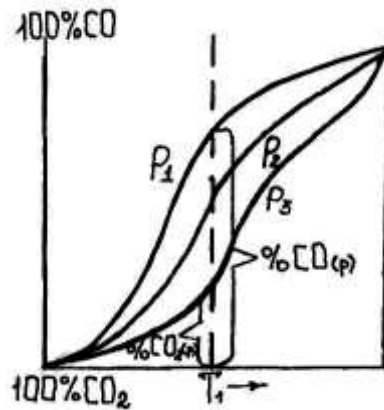


Рис. 1.3. Зависимость состава газовой смеси CO–CO₂ от температуры и давления

Каждая точка на вертикальной оси одновременно показывает процентное содержание %CO и %CO₂, так как их сумма равна 100. Пользуясь принципом Ле-Шателье, можно установить, что $P_1 < P_2 < P_3$.

Из рисунка 1.3 видно, что при $T_1 = \text{const}$ изменению давления от P_1 до P_2 соответствует уменьшение объемного процентного содержания %CO и равновесие реакции (1.47) смещается влево, в сторону уменьшения объема.

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{\%CO_{\Phi}^2 \cdot P_{\text{общ}}}{\%CO_2_{\Phi} \cdot 100} - \ln \frac{\%CO_P^2 \cdot P_{\text{общ}}}{\%CO_2_P \cdot 100} \right].$$

Если $P_{\text{общ}} = \text{const}$, то

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{\%CO_{\Phi}^2}{\%CO_2_{\Phi}} - \ln \frac{\%CO_P^2}{\%CO_2_P} \right]. \quad (1.52)$$

Нарисуем график, которым можно пользоваться для установления направления процесса (рис. 1.4).

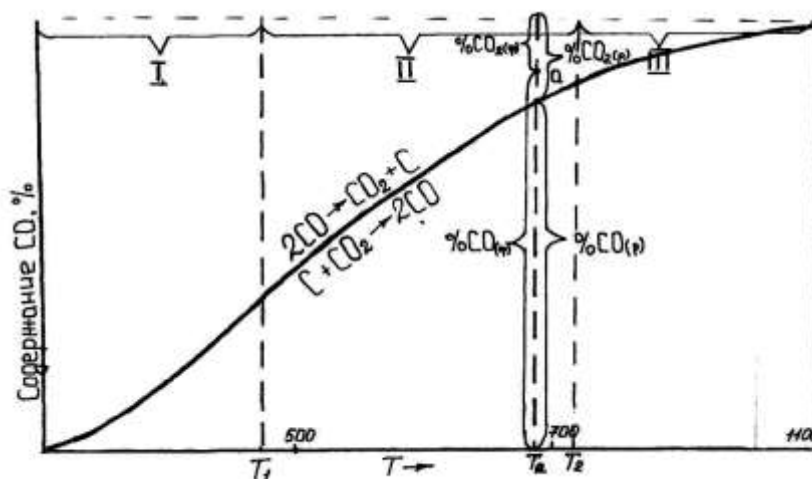


Рис. 1.4. Зависимость концентрации СО от температуры

Левое поле диаграммы соответствует реакции диссоциации СО, ниже кривой реакция взаимодействия с углеродом ($C + CO_2$).

Рассмотрим фигуративную точку а, лежащую выше кривой равновесия, которая принадлежит неравновесной системе. Как видно из графика, объемные проценты CO_{ϕ} больше процентов CO_{p} :

$$\% CO_{2\phi} < \% CO_{2p}. \quad (1.53)$$

Из неравенства (1.53) следует, что

$$\frac{\% CO_{\phi}^2}{\% CO_{2\phi}} > \frac{\% CO_{p}^2}{\% CO_{2p}}. \quad (1.54)$$

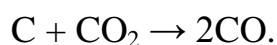
И по уравнению (1.52) следует, что

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 > 0, \\ G_2 &> G_1, \end{aligned}$$

где G_2 и G_1 – значения изобарного потенциала у веществ в левой части химической реакции CO_2 и C и в правой – CO .

Так как самопроизвольно процессы идут в сторону уменьшения ΔG , то реакция при указанных условиях протекает влево, таким образом, точки выше кривой характеризуют неравновесные системы, в которых возможен односторонний процесс распада СО, а точки ниже

кривой отвечают неравновесным системам, в которых возможна реакция:

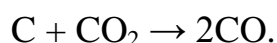


Исходя из этого, различают три области (рис. 1.4):

I – Область низких температур до 400 °С, $K_p \ll 1$, равновесный газ содержит почти 100 % CO_2 . Изобара сливается с осью абсцисс, и реакция идет необратимо в сторону распада CO .

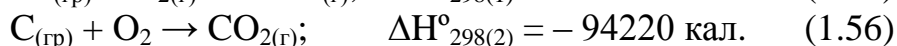
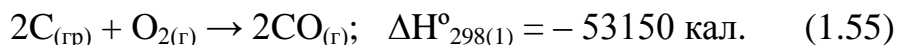
II – Область умеренных температур 400 – 1000 °С, $K_p \approx 1$, и в равновесном газе в одинаковых концентрациях содержится CO и CO_2 , реакция идет практически необратимо.

III – Область высоких температур более 1000 °С, $K_p \gg 1$, и равновесный газ содержит около 100 % CO , реакция идет необратимо в сторону образования CO :



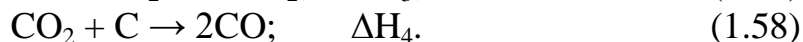
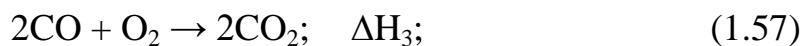
1.14. Реакции неполного и полного горения углерода

Взаимодействие C с O_2 может идти по двум направлениям:



Рассмотрим соотношение между термодинамическими параметрами в системе C и O_2 .

Непосредственно изучить равновесие реакции (1.55) и (1.56) невозможно, так как они необратимы и протекают совместно. Кроме того, эти процессы осложняются вторичными процессами, то есть CO , образующееся по реакции (1.55) взаимодействует:



Если реакции (1.55) и (1.56) находятся в равновесии, то в равновесии будут находиться и реакции (1.57), (1.58). Реакции (1.57) и (1.58) изучены экспериментально и их термодинамические характеристики используют для косвенного расчета равновесия реакций (1.55) и (1.56), которые экспериментально определить нельзя.

Если сложить реакции (1.57) и (1.58), то получим реакцию (1.56).

Все термодинамические параметры можно выразить в виде систем уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H_3 + 2\Delta H_4 \\ \Delta H_2 &= \Delta H_3 + \Delta H_4 \end{aligned} \right\}; \quad (1.59)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_1^{\circ} &= \Delta G_3^{\circ} + 2\Delta G_4^{\circ} \\ \Delta G_2^{\circ} &= \Delta G_3^{\circ} + \Delta G_4^{\circ} \end{aligned} \right\}; \quad (1.60)$$

$$\left. \begin{aligned} \lg K_1 &= \lg K_3 + 2\lg K_4 \\ \lg K_2 &= \lg K_3 + \lg K_4 \end{aligned} \right\}; \quad (1.61)$$

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= K_3 \cdot K_4^2 \\ K_2 &= K_3 \cdot K_4 \end{aligned} \right\}; \quad (1.62)$$

$$\lg K_1 = \lg \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{O}_2}} = \frac{11670}{T} + 9,157; \quad (1.63)$$

$$\Delta G_1^{\circ} = -53400 - 41,9T; \quad (1.64)$$

$$\lg K_2 = \lg \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{20586}{T} + 0,044; \quad (1.65)$$

$$\Delta G_2^{\circ} = -94200 + 0,2T. \quad (1.66)$$

Таблица 1.5

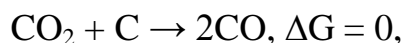
Логарифмическая зависимость констант равновесия от температуры неполного и полного горения углерода

T, K	lg K1	lg K2
500	32,60	41,20
1000	20,80	20,60
1500	16,93	13,74
2000	14,99	10,30
3000	13,05	6,91

Из таблицы 1.5 следует, что с повышением температуры константа равновесия K_p обеих реакций уменьшается. Это объясняется экзотермичностью реакций.

Так как будет:

1. $\Delta H_2 > \Delta H_1$, то интенсивность изменения K_2 больше K_1 ;
2. В широком интервале температур K_p реакции больше 1, следовательно, реакции необратимы, это говорит о нормальном сродстве углерода с кислородом;
3. При $700\text{ }^\circ\text{C} \approx 1000\text{ K}$, $K_{p1} = K_{p2}$, тогда



следовательно, в соответствии с уравнениями (1.60) и (1.62) K_1 , K_2 и K_3 равны между собой, значит, и $\Delta G_1 = \Delta G_2 = \Delta G_3$. При температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ нормальное сродство одинаково;

4. При температуре выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ $K_{p1} > K_{p2} > K_{p3}$, то есть реакция (1.55) идет полнее, чем (1.56) и (1.57). С увеличением температуры эти неравенства усиливаются;

5. В области температур меньше $700\text{ }^\circ\text{C}$ получают обратные соотношения.

Глава 2 КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

2.1. Основы химической кинетики

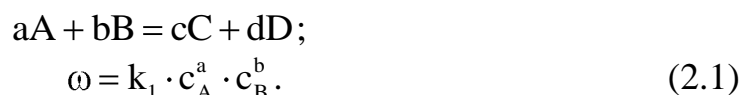
В кинетических исследованиях рассматривается два направления:

- 1) макроскопическую сторону процесса;
- 2) характер атомно-молекулярных взаимодействий.

Макроскопическая кинетика изучает процессы, близкие к производственным процессам. При этом на химические превращения накладываются явления переноса, диффузия и теплообмен.

Атомно-молекулярная кинетика изучает механизм взаимодействия и ставит своей целью получить кинетические характеристики. Эксперименты ведутся в условиях, отличающихся от промышленных.

Рассмотрим реакцию:



Константа скорости соответствует скорости превращения, когда концентрации реагентов равны 1. Она не зависит от концентрации, но является функцией температуры.

В кинетике реакции классифицируются по молекулярности и порядку.

Молекулярность – это число частиц, участвующих в элементарной стадии процесса.

Порядок – это сумма показателей степеней компонентов. В уравнении (2.1) он равен сумме (a + b).

Экспериментальное определение порядка является одним из методов выяснения механизма реакции, причем важно выявить лимитирующую стадию, так как путем изменения кинетических характеристик лимитирующей стадии можно управлять скоростью всего превращения.

Уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}; \quad (2.2)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0, \quad (2.3)$$

где k_0 – определяется экспериментально.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (2.4)$$

Энергия активации E_a всегда положительна, следовательно,

$$\frac{d \ln k}{dT} > 0,$$

константа скорости повышается с повышением температуры. Причем, чем больше E_a , тем больше при данной температуре производная и интенсивней растет скорость реакции.

По одной E_a нельзя судить о скорости реакции. Необходимо учитывать k_0 . В уравнении (2.3) первое слагаемое по абсолютной величине понижается с повышением температуры, а второе меняется незначительно, следовательно, при низких температурах, когда отношение E/RT велико, константа скорости определяется первым слагаемым, то есть E_a , а при высоких температурах – величиной k_0 .

2.2. Воспламенение газовой смеси.

Теория теплового воспламенения Семенова

Для отопления металлургических агрегатов широко используют газообразные топлива, содержащие CO, CH₄, H₂.

Газ и воздух подают в печь отдельно. По мере их смешения возникает поток горячего газа, называемый факелом пламени, в котором суммарный процесс складывается из двух стадий: смешение газа с воздухом и химические взаимодействия. Первая стадия является лимитирующей стадией, так как скорость ее достаточно мала.

Рассмотрим процесс воспламенения горючего газа с кислородом. Если нагреем смесь (H₂ + O₂), то, несмотря на термодинамическое сродство между водородом и кислородом, видимого взаимодействия не будет наблюдаться до некоторой температуры. Эта температура называется критической, или температурой воспламенения.

При ее достижении начинается прогрессивный саморазогрев системы, реакция приобретает значительные скорости, и наступает тепловое воспламенение.

Теория теплового воспламенения Семенова Н.Н. заключается в следующем. Предположим, что в замкнутом сосуде находится газовая смесь, в которой возможна экзотермическая реакция.

Для вывода примем:

1. До наступления реакции нагрев смеси до заданной начальной температуры T происходит за счет внешней среды, имеющей температуру T_0 ;

2. После начала взаимодействия средняя температура смеси T изменяется и становится больше температуры среды T_0 .

Интенсивность выделения тепла q_x в объеме смеси V определяется скоростью химической реакции ω .

$$q_x = Q \cdot \omega \cdot V. \quad (2.5)$$

Если подставить в (2.5) вместо скорости реакции ω скорость из уравнения (2.1) и учесть зависимость константы скорости от температуры, то

$$q_x = Q \cdot V \cdot P^n \cdot k_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (2.6)$$

где Q – тепловой эффект реакции; n – порядок реакции.

Экспоненциальную зависимость можно увидеть, если построить график (рис. 2.1).

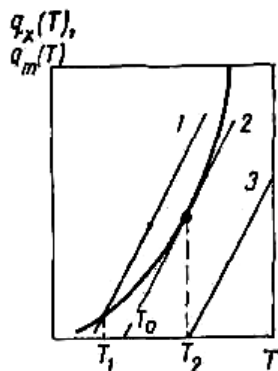


Рис. 2.1. Сочетание температурных функций выделения q_x и поглощения q_m . (1–3) тепла в системе

Кривая на рисунке 2.1 – это интенсивность выделения тепла в зависимости от температуры газовой смеси. Линии 1, 2, 3 показывают интенсивность отвода тепла при разных температурах окружающей среды T_0 .

В соответствии с допущениями возникает разность температур $(T - T_0)$, то есть теплообмен между реагирующей системой и внешней средой (стенками сосуда). Количество тепла, теряемого через стенки сосуда в единицу времени, называется интенсивностью отвода тепла:

$$q_m = \alpha (T - T_0) S, \quad (2.7)$$

где S – поверхность стенок сосуда;

α – коэффициент теплообмена. Это количество тепла, отводимого с единицы поверхности сосуда в единицу времени, когда разность температур $(T - T_0) = 1^\circ\text{C}$. В точках пересечения линий 1, 2, 3 (рис. 2.1) с осью абсцисс $q_m = 0$ и при равенстве температур $T = T_0$ теплообмен отсутствует.

Рассмотрим соотношение между q_x и q_m при различных температурах.

1. Низкая температура окружающей среды T'_0 .

Вначале, когда $T = T'_0$, теплота выделения больше теплоты отвода и кривая проходит выше (круче) линии 1, то есть теплоты выделяется больше, чем теряется. Содержимое сосуда саморазогревается с повышением интенсивности выделения тепла. Одновременно растет интенсивность отвода тепла по линии 1.

При температуре T_1 интенсивность выделения тепла q_x и интенсивность отвода тепла q_m выравниваются.

Дальнейшее нагревание и подъем температуры прекращаются, процесс становится изотермическим. При температуре T_1 устанавливается тепловое равновесие. $q_x = q_m$ Следовательно, наступает стационарное состояние.

Вывод: реакция идет незначительно и превращений не наблюдается.

2. Высокая температура окружающей среды T''_0

Линия 3 проходит ниже кривой. Следовательно: $q_x < q_m$. В сосуде по ходу превращения разность между интенсивностью выделения q_x и интенсивностью отвода q_m увеличивается. Это ведет к накоплению тепла в системе, когда интенсивность принимает большие значения. Наступает воспламенение.

3. T_0 касается кривой, и, начиная от температуры T_2 , система саморазогревается.

При T_2 приход и отвод тепла одинаковы, но, в отличие от случая, (1), тепловое равновесие неустойчиво и для его нарушения достаточно незначительно повысить температуру, при этом интенсивность

выделения больше интенсивности отвода $q_x > q_m$ и процесс будет завершаться горением.

Вывод: T_2 является критической температурой, ниже которой реакция идет стационарно, а выше – с самоускорением.

Температура воспламенения зависит от нескольких причин:

1) от формы, размеров и материала сосуда, от величин α , S (уравнение 2.7);

2) от кинетических характеристик и теплового эффекта реакции;

3) от концентрации реагентов.

Изменение условий, вызывающих уменьшение наклона линий 1, 2, 3 на рисунке 2.1 и перемещение кривой вверх, приводит к понижению температуры воспламенения и наоборот.

2.3. Цепные реакции

Положения для цепных реакций:

1. Цепная реакция протекает через ряд промежуточных превращений, в которых участвуют активные частицы (свободные радикалы) и атомы. Такой путь энергетически более выгоден, чем непосредственное взаимодействие валентно насыщенных молекул.

Энергия активации в случае с атомами выше, так как необходимо ослабить прочные связи между атомами нормальных молекул. Для активных частиц (радикалов) реакция будет идти с меньшей энергией активации, что дает таким реакциям большое преимущество.

2. Взаимодействие активных частиц с нормальными молекулами приводит к появлению новых атомов и радикалов, то есть наблюдается развитие цепи и ее рост.

Различают два типа реакций:

1) когда взамен одной активной частицы возникает лишь одна новая (неразветвленная цепь).

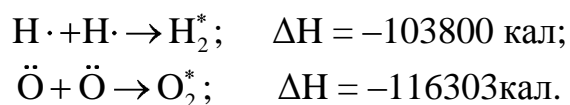


2) исчезновение одной частицы ведет к возникновению двух или трех новых частиц (разветвленная цепь).



3. Цепи обрываются в результате гибели активных частиц и из-за их рекомбинации в нормальные молекулы (обрыв цепи).

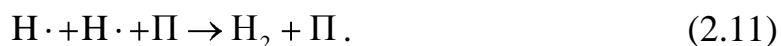
Реакции рекомбинации сопровождаются значительным выделением энергии:



Эта энергия сначала сосредотачивается в молекулах продукта реакции, что приводит к образованию неустойчивых возбужденных молекул, которые затем вновь распадаются на исходные частицы ($\text{H}\cdot$ или $\ddot{\text{O}}$). Эти молекулы могут превращаться в нормальные невозбужденные молекулы, если до распада успеют потерять избыточную энергию. Отвод избыточной энергии возможен при столкновении возбужденных частиц о стенки сосуда S . Такой процесс называют *гетерогенным обрывом*.



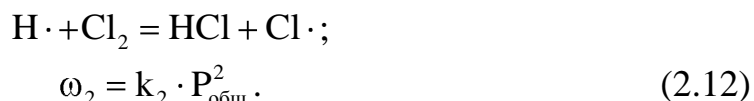
Гомогенный обрыв возникает при столкновении частиц с нормальными невозбужденными молекулами в объеме Π :



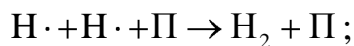
4. Лавинообразное нарастание скорости возможно, когда имеется условие для прогрессивного накопления активных частиц, то есть скорость образования больше скорости гибели активных частиц.

В противном случае, реакция будет идти стационарно, медленно с постоянной скоростью.

Пределы давления объясняются изменениями соотношения скорости возникновения и гибели активных частиц при различных условиях. Реакция с развитием цепи сводится к взаимодействию радикалов с насыщенными молекулами (рис. 2.2) и будет:



Скорость превращения (развития) пропорциональна общему давлению в квадрате. Двойные соударения активных частиц не приводят к их гибели. Поэтому необходимо тройное столкновение двух радикалов с обычной молекулой (рис. 2.2):



$$\omega_3 = k_3 \cdot P_{\text{общ}}^3. \quad (2.13)$$

Если происходит гетерогенный обрыв цепи, то скорость гибели активных частиц определяется их реакцией (кинетический режим):

$$\omega_1 = k_1 \cdot P_{\text{общ}}, \quad (2.14)$$

где ω_1 – скорость соударения со стенками сосуда. Так как количество активных частиц, захватываемых в единицу времени на единицу поверхности пропорционально частоте ударов о стенку сосуда, поэтому $P_{\text{общ}}$ в первой степени. В диффузионном режиме скорость обрыва ω'_1 не зависит от давления:

$$\omega'_1 = k'_1. \quad (2.15)$$

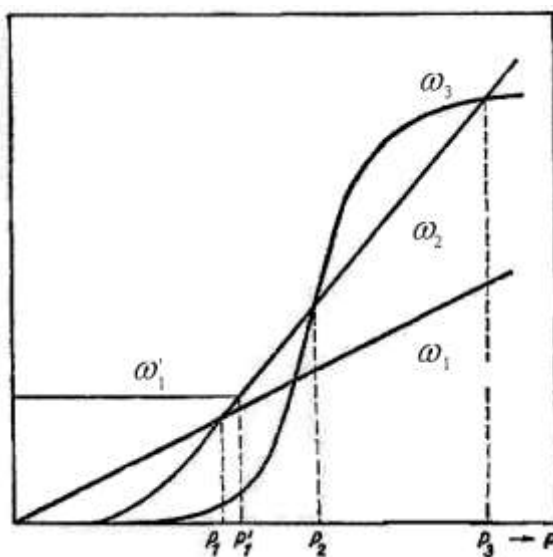


Рис. 2.2. Скорость разветвления (ω_2) и обрыва цепей в объеме (ω_3) и на поверхности при кинетическом (ω_1) и диффузионном (ω'_1) режимах

Скорость развития (разветвления) ω_2 цепи пересекает прямые скоростей гетерогенного обрыва при более низком давлении P_1 , P'_1 , чем кривую скорости гомогенного обрыва, давление P_2 . Рассмотрим области давления:

1) от P_1 до P_2 скорость развития цепи превышает суммарную скорость обрыва. Имеются условия для прогрессивного развития

увеличения числа активных частиц, следовательно, происходит самоускорение процесса и цепное воспламенение;

2) область ниже P_1 . С понижением давления число тройных столкновений сокращается и скорость гибели частиц в объеме незначительна. Главную роль играет гетерогенный обрыв.

При достижении давления P_1' скорость развития в цепи равна скорости обрыва цепи ($\omega_2 = \omega_1'$). В области, когда $P_{\text{общ}}$ меньше P_1 , характер процесса изменяется стационарно, то есть идет с очень малой скоростью;

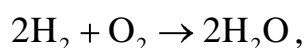
3) область выше P_2 . Верхний предел давления возникает в связи с тем, что увеличение общего давления сопровождается увеличением скорости гомогенного обрыва и при некотором давлении $P_2 < P_3$ $\omega_2 = \omega_1 + \omega_3$, где P_3 – третий предел воспламенения, имеющий тепловой характер.

При давлениях $P_{\text{общ}} > P_2$ скорость исчезновения активных частиц выравнивается со скоростью их зарождения и процесс носит стационарный характер.

Нижний предел обусловлен гетерогенным обрывом цепи, а верхний – объемным обрывом.

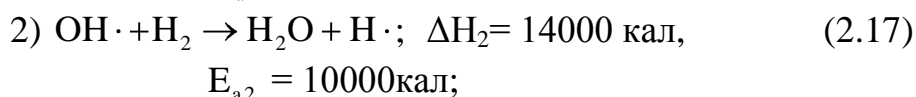
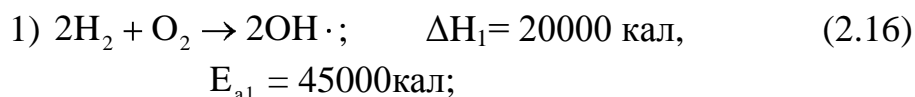
2.4. Механизм горения водорода

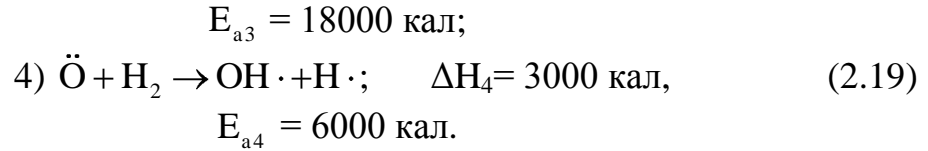
Реакция в кинетическом отношении гетерогенна, так как она идет в прямом и обратном направлении в присутствии твердых катализаторов, и будет:



Активные частицы, которые возникают при протекании данной реакции: $\text{H}\cdot$, $\ddot{\text{O}}$, $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$.

Механизм горения водорода представлен следующими реакциями:





Реакции могут проходить с разветвлением цепи или без разветвления цепи.

Разветвленная цепь (рис 2.3.):

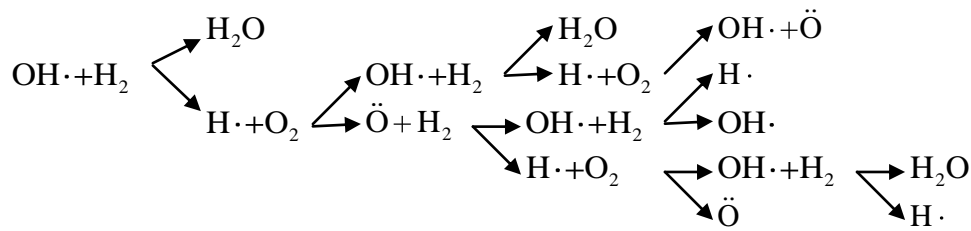


Рис. 2.3. Схема разветвления реакционных цепей

Из приведенной схемы видно, что даже при малых количествах первичных радикалов возможно воспламенение из-за быстрого роста количества активных частиц.

Прекращению горения способствует гибель активных частиц:

Неразветвленная цепь (рис 2.4.):

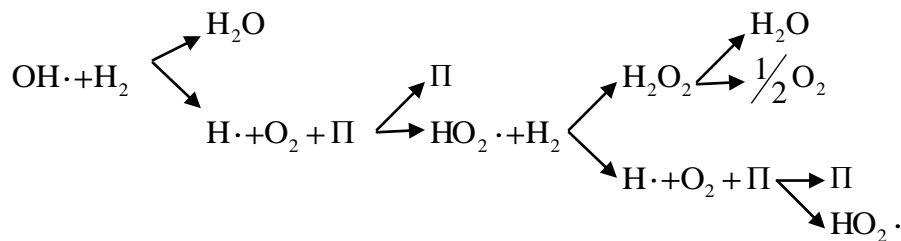


Рис. 2.4. Схема неразветвленных цепей

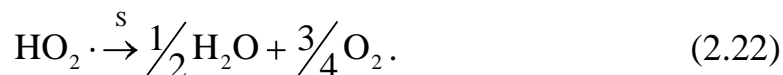
Гомогенный и гетерогенный обрыв цепи имеет вид:



где S – стенки сосуда, в котором проходят реакции:



Реакция (2.21) не имеет большого значения в связи с очень малой вероятностью тройных столкновений.

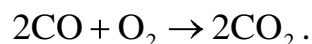


По мере возрастания давления число тройных соударений увеличивается, следовательно, увеличивается вероятность обрыва цепи в объеме и при достижении верхнего предела давления P_2 (рис. 2.2) процесс из самоускоряющегося переходит в стационарный режим при $P_2 < P_3$.

При дальнейшем увеличении давления выше P_2 все больше затрудняется перемещение радикала к стенкам сосуда, следовательно, уменьшается скорость гибели активных частиц по уравнению (2.22), увеличивается доля этих частиц, вовлекающихся в реакцию продолжения цепи. Выше P_2 возникают простые неразветвленные цепи (б).

2.5. Особенности горения угарного газа

Скорость горения угарного газа зависит от содержания в системе водорода H_2 и воды H_2O



Известно, что при $T=2000^\circ\text{C}$ скорость горения CO пропорциональна концентрации водяных паров. Высушенная смесь CO и O_2 не воспламеняется. Установлено, что в пламени «влажной» CO обнаружены частицы активных радикалов: $\text{H} \cdot$, $\ddot{\text{O}}$, $\text{OH} \cdot$.

Влияние водородсодержащих примесей сказывается и на положение пределов воспламенения (рис. 2.5) Нижний P_1 и верхний P_2 пределы ограничивают при невысоких температурах и давлениях область самовоспламенения, положение которой изменяется под влиянием активирующих примесей.

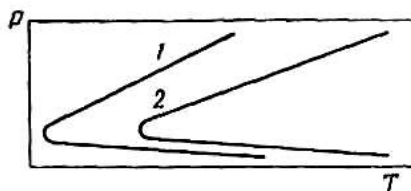
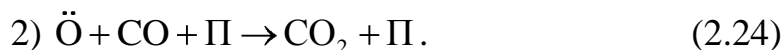
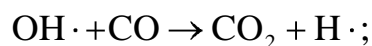
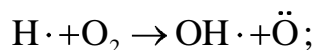
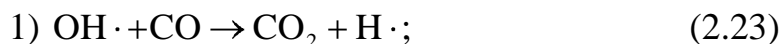


Рис. 2.5. Пределы воспламенения смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ при различных содержаниях водорода: 1 – 1% H_2 ; 2 – 5% H_2

Механизм горения CO представлен:



Как видно из уравнений 2.23, 2.24, основную роль в продолжении и разветвлении цепей играют водосодержащие активные частицы.

2.6. Кинетика и механизм горения твердого углерода

Существует 2 вида диффузии:

1. *Молекулярная диффузия* (микродиффузия) вызывается разностью концентраций вещества в различных частях системы. Перенос вещества обусловлен тепловым движением молекул:

$$\omega_{\text{м.д.}} = D \frac{C_1 - C_2}{r}, \quad (2.25)$$

то есть изменением концентрации на единицу пути переноса, где r – пройденный путь; $(C_1 - C_2)/r$ – градиент концентраций; C_1, C_2 – концентрации в разных участках системы, удаленных на расстояние r .

2. *Конвективная диффузия* (макродиффузия) – перенос вещества, который зависит от характера движения газа или жидкости и может быть турбулентным или ламинарным.

При *ламинарном* движении отдельные структуры газа или жидкости перемещаются параллельно твердой поверхности, и вещества переносятся из среды к поверхности и обратно.

Турбулентное движение – это беспорядочное движение объемов газа или жидкости, скорость которых непрерывно изменяется по величине и направлению. При турбулентном движении концентрация в объеме быстро выравнивается, но у твердой поверхности всегда имеется неподвижная пленка, где сохраняется ламинарный режим и градиент концентрации.

Пленка создает сопротивление переносу вещества и, следовательно, перенос лимитируется переходом через пленку. Скорость процесса определяется уравнением (2.25). Обозначим $D/r = k_d$, тогда

$$\omega_d = k_d \cdot C_1 - C_2 \quad (2.26)$$

При турбулентном движении k_d – это константа скорости диффузии. Чем больше скорость потока газа и жидкости и выше степень турбулентности, тем меньше будет толщина ламинарной пленки, и тем интенсивнее будет идти процесс диффузий.

2.7. Особенности кинетики гетерогенных процессов

Реакция горения твердого углерода идет через несколько стадий:

1. Внешняя диффузия кислорода O_2 из газовой фазы к наружной поверхности твердых кусков горючего материала.
2. Внутренняя диффузия – проникновение газа в глубь кусков по трещинам и порам.
3. Адсорбция кислорода O_2 на твердой поверхности.
4. Химическая реакция адсорбированных атомов кислорода O с углеродом C .
5. Десорбция продуктов реакции, то есть углекислого газа CO_2 .
6. Отвод газов из реакционной поверхности в газовый поток.

Стадии 1,2,6 являются диффузионными, 3,4,5 – адсорбционно-химическими.

Рассмотрим упрощенную схему горения твердого топлива:

1. Доставка кислорода к месту реакции;
2. Химическое взаимодействие на поверхности.

Общая зависимость константы скорости всего процесса от отдельных стадий имеет вид:

$$k_{\text{наб}} = \frac{1}{\frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_d}}; \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{k_{\text{наб}}} = \frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_d}. \quad (2.28)$$

Между константами скорости отдельных стадий могут быть различные соотношения, определяющие тип и особенности общего процесса:

1) превращение лимитируется химической реакцией: $k_k \ll k_d$. Такой тип процесса называется кинетическим.

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_k} &\gg \frac{1}{k_d}, \\ \frac{1}{k_{\text{наб}}} &\approx \frac{1}{k_k}, \\ k_{\text{наб}} &\approx k_k. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Из уравнения (2.29) следует, что наблюдаемая скорость процесса подчиняется закономерностям, присущим химическим взаимодействиям;

2) лимитирующая стадия – диффузия: $k_k \gg k_d$. Процесс находится в диффузионной области.

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_k} &\ll \frac{1}{k_d}; \\ \frac{1}{k_{\text{наб}}} &\approx \frac{1}{k_d}; \\ k_{\text{наб}} &\approx k_d. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Из уравнения (2.30) следует, что в диффузионной области скорость суммарного превращения подчиняется процессам (закономерностям), характерным для массы передачи. Между рассмотренными стадиями имеется переходная область. В ней константа скорости химической реакции k_k и константа диффузии k_d соразмерны, и суммарная скорость определяется закономерностями диффузии и кинетики.

2.8. Особенности процессов в кинетических и диффузных областях

1. Концентрация диффундирующего реагента на поверхности раздела фаз описывается уравнением:

$$c_{\text{пов}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k_k}{k_d}\right)} \cdot c_{\text{об}}, \quad (2.31)$$

где $c_{\text{пов}}$ – концентрация реагента на поверхности; $c_{\text{об}}$ – концентрация реагента в объеме.

В кинетической области $k_k \ll k_d$, $c_{\text{пов}} = c_{\text{об}}$, то есть содержание реагента на поверхности такое же, как и в объеме. В диффузионной области $k_k \gg k_d$, $c_{\text{пов}} = 0$.

Выводы. Кислород интенсивно расходуется в наружной части кусков. Для проникновения в поры и трещины его почти не остается.

2. Порядок реакции.

В кинетической области

$$\omega_{\text{общ}} = \omega_k = k_k \cdot c_{\text{пов}}^n,$$

где n – порядок реакции.

Наблюдаемая скорость на поверхности совпадает с реакцией всего процесса и имеет вид:

$$c_{\text{пов}} \approx c_{\text{об}}.$$

Следовательно,

$$\omega_{\text{общ}} \approx k_k \cdot c_{\text{об}}^n. \quad (2.32)$$

Порядок реакции может быть разным. В диффузионной области скорость определяется скоростью поступления реагентов к поверхности и представлена формулой:

$$\omega_{\text{общ}} \approx k_d \cdot c_{\text{об}}. \quad (2.33)$$

Порядок этой реакции равен единице.

3. Влияние температуры.

Если температура не очень высока, то скорость химического взаимодействия в поверхностном слое мала. Процесс будет находиться в кинетической области (рис. 2.6). Скорость химической реакции возрастает с ростом температуры по экспоненциальной зависимости:

$$\omega_{\text{общ}} \approx \omega_k = k_k \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.34)$$

где E – энергия активации; k_k – константа, зависящая от состава газовой фазы, величины и характера поверхности графита.

Если температура высока, то процесс будет находиться в диффузионной области. Температура будет влиять слабее на скорость процесса в диффузионной области и будет:

$$\omega_{\text{общ}} \approx \omega_{\text{д}} = -DS \frac{c_{\text{пов}} - c_{\text{об}}}{\delta} = k_{\text{д}} \cdot T^{1,7} \frac{S}{\delta}, \quad (2.35)$$

где $c_{\text{пов}}$, $c_{\text{об}}$ – концентрации на поверхности углерода и в объеме газовой фазы; δ – толщина диффузионного слоя.

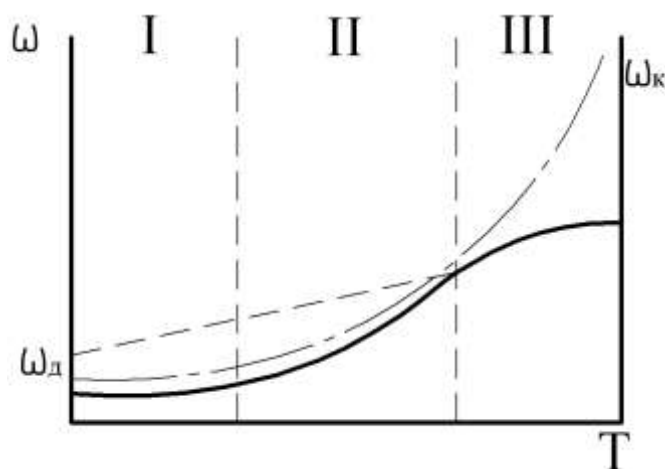


Рис. 2.6. Зависимость скорости реакции от температуры: I – кинетическая область; II – переходная область; III – диффузионная область

Как видно из рисунка 2.6, при низких температурах (область I) скорость $\omega_{\text{общ}}$ совпадает со скоростью химической реакции. При высоких температурах (область III) – со скоростью диффузии. Для ряда промежуточных температур (область II) уравнения 2.34 и 2.35 неприменимы.

2.9. Воспламенение и тушение угля

При сжигании твердого топлива происходит ряд превращений. При этом удаляется влага. В процессе горения кокса и древесного угля выделяются летучие компоненты.

Рассмотрим основы теории воспламенения угля по схеме Франка–Каменецкого. Допустим, что поверхность твердого углерода омывается воздухом с температурой в потоке t :

а) первоначально до наступления реакции твердая поверхность нагревается от потока газа до температуры t ;

б) после взаимодействия, температура поверхности T становится больше температуры газа t : $T > t$;

в) во время горения температура газового потока t остается постоянной: $t = \text{const}$.

$$Q(T) = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.36)$$

где $Q(T)$ – количество тепла, выделяющееся в кинетической области. В диффузионной области реагирования проявляется более слабая температурная зависимость коэффициента диффузии и скорости превращений:

$$Q(T) = B \cdot \omega^k T^n, \quad (2.37)$$

где ω – скорость газового потока, показатель степени $n < 2$, а величина k примерно в два раза меньше n .

Скорость выделения тепла для гетерогенного процесса отличается от гомогенного процесса, изменяется по S-образной кривой, которая отражает при низких температурах кинетические закономерности, а при высоких – диффузионные (рис. 2.7).

Скорость отвода тепла $q(T)$ от реагирующей поверхности угля в газовый поток можно выразить простейшим уравнением:

$$q(T) = \alpha (T - t), \quad (2.38)$$

где α – суммарный коэффициент теплообмена.

Семейство кривых t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 (близких к прямым) изображает интенсивность теплоотвода в зависимости от перепада температуры между реагирующей поверхностью T и ядром газового потока t (рис. 2.7).

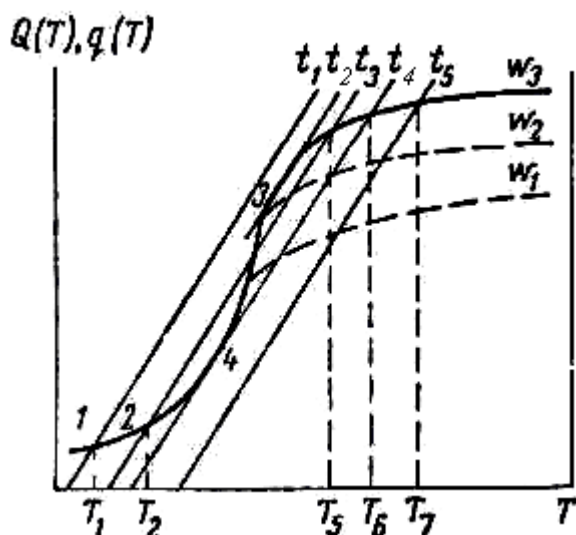


Рис. 2.7. Сочетание скоростей выделения $Q(T)$ и отвода $q(T)$ тепла в зависимости от температуры для различных газовых потоков $\omega_1, \omega_2, \omega_3$

Рассмотрим различные термические режимы горения углерода (рис. 2.7):

1. Газовый поток имеет низкую температуру t_1 .

На начальном этапе при температуре, равной t_1 , скорость отвода тепла равна нулю: $q(T) = 0$, $Q(T) > q(T)$. Это ведет к увеличению температуры поверхности с ростом скорости реакции, и выделение тепла происходит по кривой тепловыделения (точки 1, 2).

В результате роста температуры, при постоянной температуре газового потока, разность между температурой газового потока и температурой поверхности будет расти, отвод тепла будет увеличиваться (кривая t_1), когда температура поверхности достигает температуры T_1 (на кривой точка 1), наступает устойчивое тепловое равновесие $Q(T) = q(T)$. Дальнейший разогрев угля прекращается, реакция идет в кинетической области достаточно медленно. Такой процесс называется *окислением*.

2. Газовый поток имеет высокую температуру t_5 .

Когда температура газового потока высокая, в интервале температур от t_5 до T_7 кривая тепловыделения проходит выше линии t_5 , то есть $Q(T) > q(T)$. Так как кривая тепловыделения возрастает, поверхность непрерывно разогревается до T_7 , после чего устанавливается тепловое равновесие $Q(T) = q(T)$.

В данном случае процесс смещается в диффузионную область, идет быстро и при высокой температуре поверхности. Такое взаимодействие называется *горением*.

3. Газовый поток имеет температуру $t_{кр} = t_4$.

Температура газового потока t_4 такова, что линия t_4 касается кривой тепловыделения при температуре T_4 . Тепловое равновесие неустойчиво, хотя $Q(T) = q(T)$. При малейшем увеличении температуры равновесие нарушается: $Q(T) > q(T)$. Происходит саморазогрев поверхности до температуры T_6 , при этом процесс становится стационарным, то есть мы наблюдаем *воспламенение*.

Воспламенение заключается в том, что при температуре газа, превышающей критическую $t_{кр}$, скорость процесса и температура в реакционной зоне возрастает, а режим горения переходит из кинетической области в диффузионную область.

Тушение – это обратный переход от горения к медленному окислению при более низкой температуре газового потока, чем температура воспламенения. Пусть $t = t_4$ – это стационарное горение при температуре кокса T_6 . Чтобы потушить кокс, необходимо снизить температуру газа до t_3 , $t_3 < t_4$. Устойчивый процесс устанавливается в точке 2.

Выводы. Таким образом, воспламенение твердого углерода связано с его нагреванием до таких температур, при которых скорость поступления тепла будет больше скорости ее отвода. Это ведет к накоплению тепла на поверхности углерода, к саморазогреву поверхности и переходу процесса в устойчивое высокотемпературное горение.

Температура воспламенения – это температура, выше которой происходит переход от окисления к горению.

2.10. Строение и свойства твердого углерода

Как известно, твердый углерод существует в двух формах – алмаз и графит. Первый из них обладает решеткой типа цинковой обманки (рис. 2.8). При таком расположении атомов углерода каждый из них находится в центре тетраэдра. От любого атома идут четыре связи под углом ($109^\circ 28'$), характерным для насыщенных соединений четырехвалентного углерода. Таким образом, кристалл в целом является как бы гигантской молекулой, где все атомы соединены направленными связями, энергия которых, как и расстояние между соседями, близка к таковой для одинарной связи в насыщенных углеводородах.

Алмаз является типичным представителем класса валентных кристаллов, у которых координационное число (в данном случае 4) обусловлено числом гомеоплярных связей отдельного атома.

Небольшое количество соседей и связанная с этим относительно малая плотность заполнения пространства вызывается у таких кристаллов большой энергией, необходимой для искривления линий связи, т.е. для изменения углов валентности.

Распределение электронной плотности, найденное рентгенографически, показывает, что максимумы ее находятся вдоль линий, соединяющих атомы; в остальных участках электронная плотность весьма мала.

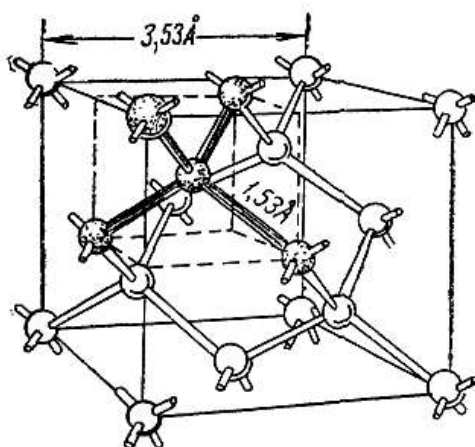


Рис. 2.8. Кристаллическая решетка алмаза

Такое распределение характерно для направленной гомеоплярной связи. Высокая твердость алмаза (10 по шкале Мооса), большая температура плавления (~ 4000 °С при $p_c = 110$ атм.), малые летучесть и реакционная способность объясняются прочностью такого рода связей. Отсутствие других видов связей, в частности металлической, подтверждается высоким значением удельного сопротивления ($\sim 10^{12}$ Ом · см при 25 °С) и прозрачностью кристаллов алмаза.

Иначе построен графит. Он образует слоистую гексагональную решетку (рис. 2.9). В каждой из базисных плоскостей атомы углерода размещены в вершинах правильных шестиугольников со стороной, равной $1,41 \text{ \AA}$. Любая из этих плоскостей представляет собой своеобразный двумерный валентный кристалл, составленный из колец, подобных бензольному кольцу. В отличие от последнего, расстояние между атомами углерода здесь несколько больше.

Базисные плоскости расположены параллельно друг другу на расстоянии $3,345 \text{ \AA}$. Все четные плоскости симметричны, то же относится и к нечетным плоскостям. Однако первые сдвинуты по отношению ко вторым на $1,41 \text{ \AA}$. Другими словами, атомы размещены в

плоскостях так, что лишь каждый второй имеет себе подобного соседа в ближайшей плоскости; для остальных атомов подобные им расположены только в плоскостях, находящихся от данной на расстоянии $6,69\text{Å}$, т.е. через одну базисную плоскость. В связи с этим в решетке присутствуют атомы с разной координацией. Часть из них имеет три ближайших соседа (на расстоянии $1,41\text{Å}$) и два более удаленных ($3,345\text{Å}$). Другая группа атомов также окружена тремя атомами, удаленными на расстояние $1,41\text{Å}$, и двенадцатью, расположенными на расстоянии $3,66\text{Å}$.

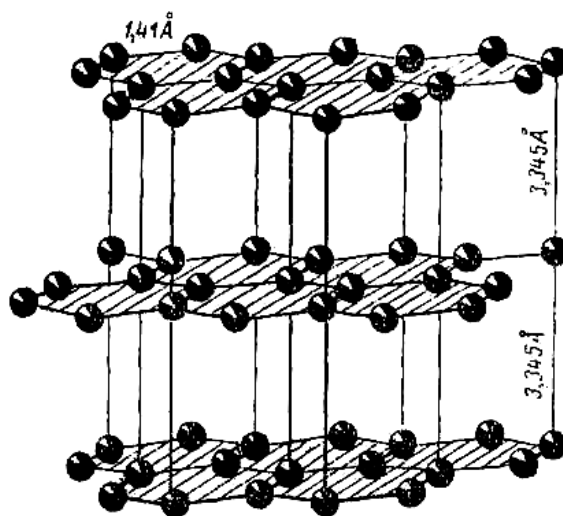


Рис. 2.9. Кристаллическая решетка графита

Три валентных электрона каждого атома углерода образуют в базисных плоскостях прочные гомеоплярные связи, подобные имеющимся в молекуле бензола. Энергия этих связей оценивается в 170 ккал на 1 г-атом. В связи с этим энергия самодиффузии атомов углерода в решетке графита велика и составляет около 90 ккал. Четвертый валентный электрон располагается в пространстве между базисными плоскостями. Это подтверждается рентгенографическим изучением распределения электронной плотности, которое показало, что лишь 15–16 % заряда находится между базисными плоскостями (рис. 2.10).

Такое распределение соответствует присутствию одного электрона от каждого атома углерода в межбазисном пространстве. К тому же заключению можно прийти и на основании магнитных измерений.

Дальнейший анализ методом «молекулярных орбит» приводит к выводу, что все четвертые электроны принадлежат всем атомам данной

плоскости. Электрон каждого атома участвует в связях со всеми тремя соседями. Поэтому каждая связь является двойной лишь на одну треть, а не на половину, как это имеет место у молекулы бензола. Силы взаимодействия между базисными плоскостями малы, если в последние включить и коллективизированные четвертые электроны атомов, и имеют характер вандерваальсовых (точнее дисперсионных).

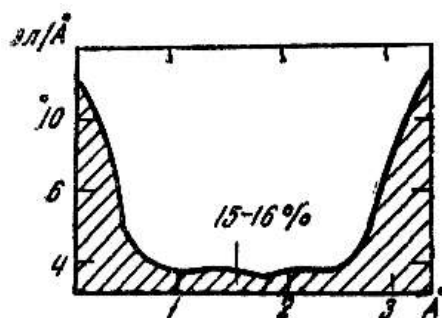


Рис. 2.10. Распределение электронной плотности между базисными плоскостями графита

Кристалл графита можно рассматривать как слоистый своеобразный металл, роль катионов в котором играют базисные плоскости, а «свободными» электронами являются коллективизированные четвертые.

Изложенные особенности структуры графита позволяют объяснить ряд его характерных свойств.

Электропроводность. Как известно, электропроводность графита близка к таковой для металлов как по абсолютной величине ($\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), так и по знаку температурного коэффициента. Последний составляет $4 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. Металлический характер проводимости является следствием наличия коллективизированных электронов. Этим же вызвана и непрозрачность графита, в отличие от алмаза.

Механические свойства. В противоположность алмазу, являющемуся весьма твердым минералом, графит легко истирается. Его твердость – всего лишь 0,5–1 (по шкале Мооса). Однако эти числа характеризуют механические свойства графита лишь вдоль базисных плоскостей, по которым происходит скалывание слоев. В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, твердость значительно выше и равна 5–6. Значительная анизотропия механических свойств объясняется резким различием энергий связи внутри базисных плоскостей и между ними.

Слабая связь между базисными плоскостями в графите приводит к тому, что между ними могут внедряться атомы других элементов, следовательно, происходит объемное растворение или абсорбция. Так же имеет место поглощение веществ поверхностью (адсорбция).

Существует классификация комплексов поверхностных соединений, образованных при взаимодействии углерода и кислорода:

1. *Кетогруппа* (рис. 2.11 а).

Когда образуется кетокомплекс, адсорбированные атомы кислорода соединяются прочно с атомами углерода базисной плоскости, который связан с двумя соседними атомами углерода в кристаллической решетке.

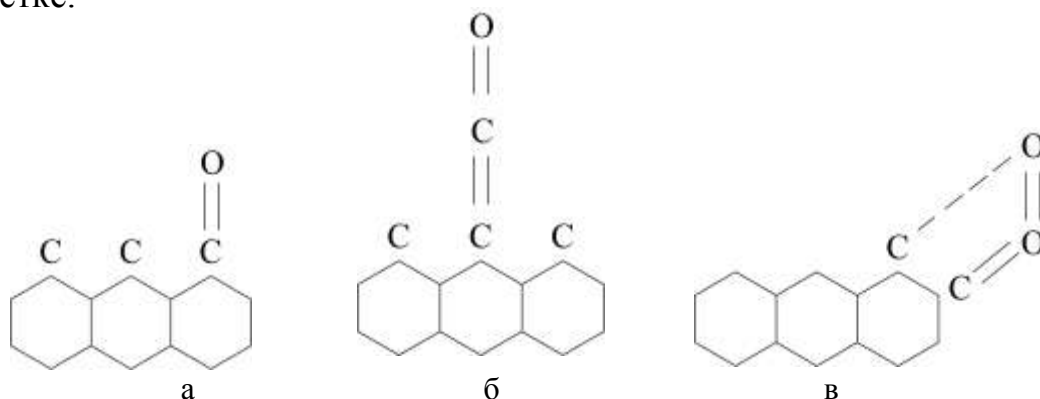


Рис. 2.11. Адсорбция кислорода поверхностью углерода: а) кетогруппа; б) кетенный комплекс; в) перекисный комплекс

2. *Кетенный комплекс* (рис. 2.11 б).

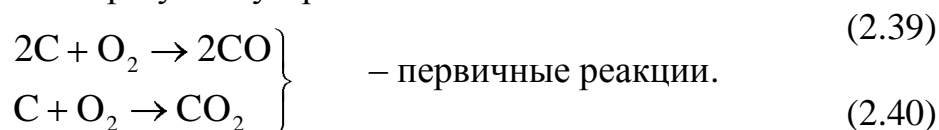
Кислород связан с атомом углерода в решетке через другой атом углерода. Этот комплекс менее прочен, чем в кетогруппе (рис. 2.11 а) и при температуре 600 °С разрушается с отрывом молекулы СО.

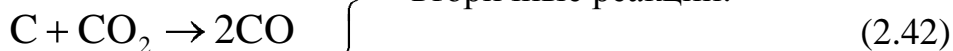
3. *Перекисный адсорбированный комплекс* (рис. 2.11 в).

На краевых атомах базисных плоскостей углерода удерживаются слабо деформированные молекулы кислорода. Разрушение такого комплекса идет с десорбцией СО₂.

2.11. Взаимодействие углерода с кислородом

Существовали две точки зрения на возможность протекания реакции. Одни считали, что первоначально образуется углекислый газ СО₂. Другие – что образуется угарный газ СО.





Первая теория возникла на основании экспериментальных данных, полученных в результате горения в неподвижном и малоподвижном слое углерода.

Из слоя горячего кокса на разных расстояниях от места ввода воздуха отбирали пробы газа, которые затем подвергали химическому анализу (рис. 2.12).

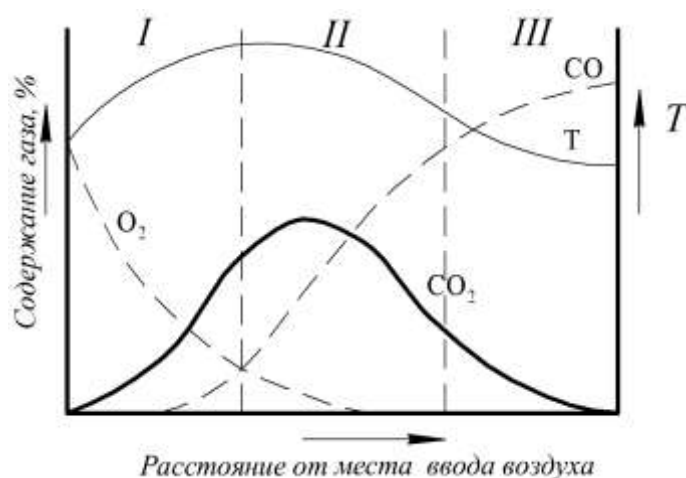
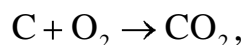


Рис. 2.12. Зависимость состава газовой смеси от концентрации вдуваемого кислорода и температуры

На основе исследований окислительную зону подразделяют на две части, I и II.

I – По мере расходования кислорода повышается температура и увеличивается содержание CO₂, следовательно, этому следует экзотермическая реакция:



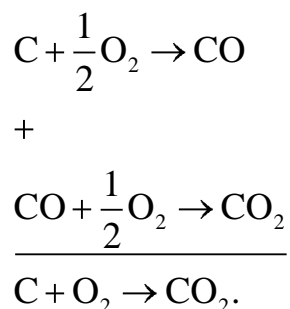
которая считается первичной.

II – Кислород практически отсутствует, а уменьшение содержания CO₂ сопровождается увеличением CO. Здесь развивается эндотермическая реакция (2.42).

III – Газовая смесь состоит из угарного газа и азота. Эта область называется восстановительной.

Согласно второй теории считается, что в начале образуется окись углерода CO, но в присутствии кислорода она очень быстро догорает до CO₂ и фиксируется как продукт вторичного реагирования.

По второй теории полагают, что в первой области наблюдают суммарный результат двух неразделимых последовательных реакций:



2.12. Механизм первичного реагирования

Для определения механизма первичного реагирования Лангмюр применил следующую методику.

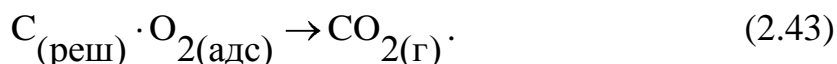
Гладкую угольную нить нагревали до заданной температуры электрическим током. Помещали ее в запаянный сосуд, в котором создавали высокое разрежение. Малое давление, 10⁻² мм рт. ст., обеспечивало быстрый отвод продуктов реакции от нити к стенкам сосуда.

Взаимодействие углекислого газа и углерода устранялось тем, что углекислый газ вымораживался на стенках сосуда, охлаждаемого снаружи жидким воздухом. Таким образом, прекращалась реакция (2.42) из-за малых концентраций реагентов.

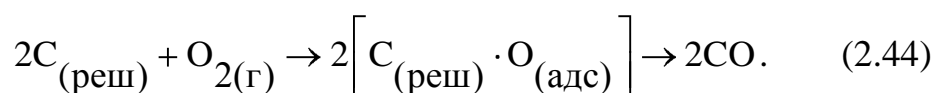
Исследования показали, что получается смесь угарного CO и углекислого газа CO₂, в которой с ростом температуры содержание CO₂ уменьшается, а CO растет.

Механизмы взаимодействия идут по следующей схеме:

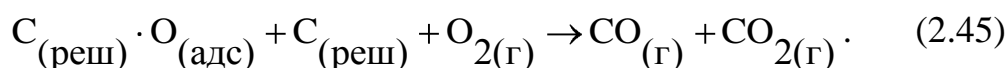
1. При низких температурах с поверхности графита выделяется CO₂. Это объясняется разрушением перекисного комплекса (рис. 2.11 в). Реакция идет по следующему пути:



2. При высоких температурах химическая адсорбция кислорода приводит к тому, что поверхность графита покрывается кето-комплексами (рис. 2.11 а), которые затем разрушаются по схеме:



Следовательно, в результате образуется смесь с одинаковым содержанием CO и CO₂.



2.13. Горение углерода в доменной печи и в слое материала

В реальных условиях процессы осложнены вторичными реакциями и физическими явлениями (диффузией, теплообменом и др.)

1. Процессы в слое материала.

Процесс горения в слое углерода в первой части окислительной зоны представляется в следующем виде. При взаимодействии кусков кокса с кислородом дутья одновременно возникает смесь CO₂ и CO.

Идет развитие гомогенной реакции:



которая подтверждается тем, что куски горящего кокса окружены пламенем с характерным синим свечением. CO₂ восстанавливается за счет углерода до CO (по уравнению 2.42), который затем догорает до CO₂.

Вывод. На всем пути движения газа в кислородной зоне происходит непрерывное догорание CO и его регенерация или превращение на твердой поверхности реакции (2.42).

Эта реакция является дополнительным источником окисления углерода и способствует увеличению скорости процесса.

2. Процессы в доменной печи.

Кокс горит в доменной печи в изолированных зонах, у фурм.

Фурма – это устройство, при помощи которого в печь вводится воздушное дутье, нагретое до 800 °С.

В эти очаги непрерывно поступает сверху растворенный кокс, нагретый током газа до 1500 °С. В результате этого при горении возникают температуры выше 2000 °С.

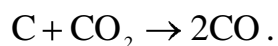
В результате исследований было определено, что кокс горит перед фурмами не в слое, а во взвешенном состоянии. Следовательно, струя

дутья образует у фурм полости, в которых возникает вихревое движение газа, приводящее к циркуляции горячих кусков кокса.

В доменной печи окислительная зона состоит из двух частей:

I – область циркуляции (кислородная зона), глубина которой зависит от кинетической энергии дутья. Глубина зоны 1200–1500 мм;

II – область развития реакции:



Глубина области 100–200 мм.

Процесс горения в печи завершается необратимой при высоких температурах реакцией взаимодействия углерода с углекислым газом. Это говорит о том, что весь кислород дутья полностью прореагировал с углеродом и образовал CO, то есть суммарный процесс – это необратимая реакция неполного горения.

Таким образом, общее количество углерода, сгорающего в единицу времени, и производительность печи определяется количеством кислорода, вводимого в единицу времени, но не скоростью самого процесса.

Глава 3

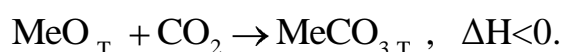
ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ И ПРОЧНОСТИ КАРБОНАТОВ

3.1. Термодинамика образования и диссоциации карбонатов

Карбонаты ряда элементов: Ca, Mg, Fe, Mn – при реагировании разлагаются на оксиды.



Рассмотрим термодинамику соотношения:



Обратный процесс идет с поглощением тепла.

Рассмотрим случай: отсутствует растворение между твердыми фазами и веществами, то есть когда оксид и карбонат являются твердыми чистыми фазами. Общее количество фаз $\Phi=3$ (MeO, CO₂, MeCO₃), количество компонентов $K=2$.

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Одновариантная система означает, что давление зависит только от температуры.

$$K = \frac{a_{\text{MeCO}_3}}{a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}, \quad (3.1)$$

$$K = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} = f(T), \quad (3.2)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{K} = f(T). \quad (3.3)$$

Равновесное парциальное давление CO₂ в реакции образования или диссоциации карбоната называется упругостью диссоциации карбоната.

Для оценки прочности карбонатов или нормального сродства оксидов с углекислым газом пользуются стандартным изменением энергии Гиббса ΔG .

$$\begin{aligned}
 -\Delta G^\circ &= RT \ln K_p, \\
 -\Delta G^\circ &= RT \ln P_{\text{CO}_2}.
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

Из уравнения (3.4) упругость диссоциации P_{CO_2} так же, как и $-\Delta G^\circ$, служит мерой сравнительной прочностью карбонатов.

Чем больше ΔG , чем меньше P_{CO_2} , тем выше средство. С уменьшением прочности карбонат способен полнее диссоциировать и упругость диссоциации при равновесии увеличивается.

При увеличении температуры константа K_p равновесия экзотермической реакции уменьшается, а упругость диссоциации P_{CO_2} возрастает, следовательно, прочность карбоната уменьшается.

О направлении реакции судят по знаку ΔG и уравнению изотермы химической реакции:

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= RT \ln \Pi P_i - \ln K_p, \\
 \Delta G &= RT \left(\ln \frac{1}{P_{\text{CO}_2 \cdot \Phi}} - \ln \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} \right) = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}_2 \cdot \Phi}}.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Вывод. Знак ΔG определяется соотношением значений P_{CO_2} и $P_{\text{CO}_2 \cdot \Phi}$.

Упругость диссоциации P_{CO_2} отражает свойства карбоната и зависимость от температуры (рис. 3.1), а давление фактическое не связано с температурой, а характеризует состав среды.

Рассмотрим следующие случаи:

1) $P_{\text{CO}_2 \cdot \Phi} > P_{\text{CO}_2}$. В системе избыток CO_2 по сравнению с равновесной концентрацией. При этом из уравнения (3.5) видим, что $\Delta G < 0$, следовательно, реакция идет в сторону образования карбоната;

2) $P_{\text{CO}_2 \cdot \Phi} < P_{\text{CO}_2}$. Изменение энергии Гиббса больше нуля, процесс смещается в сторону диссоциации карбоната;

3) $P_{\text{CO}_2 \cdot \Phi} = P_{\text{CO}_2}$. Изменение энергии Гиббса равно нулю, система находится в равновесии.

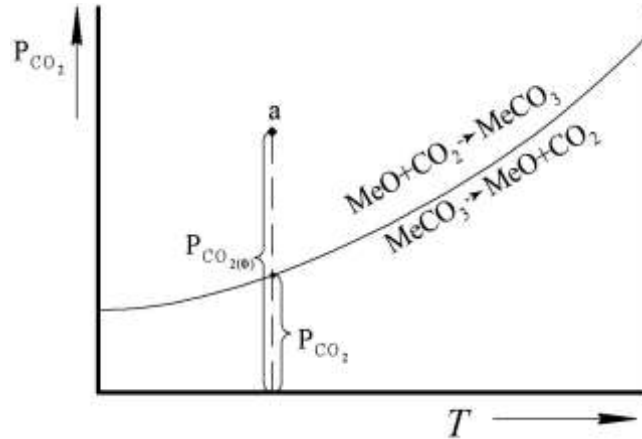


Рис. 3.1. Зависимость упругости диссоциации от температуры

Точки вне кривой отвечают произвольным фактическим давлениям углекислого газа CO_2 . Точки, находящиеся на кривой, относятся к равновесным системам и характеризуют упругость диссоциации карбоната, которая с ростом температуры возрастает.

Область выше кривой равновесия – это неравновесные системы, где соблюдается условие (1) (пример: точка *a* на рис. 3.1), и в них возможно лишь образование карбоната.

Область ниже кривой отвечает условию (2) – только диссоциация карбоната.

На практике существует необходимость определять направление процесса в газовой фазе постоянного состава. Например, в атмосфере воздуха. Укажем, что давление углекислого газа фактическое постоянно, $P_{\text{CO}_2 \text{ ф.}} = \text{const}$.

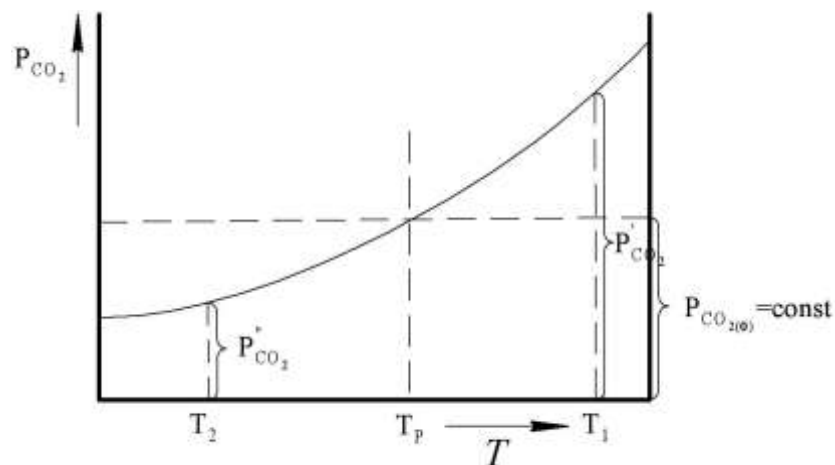


Рис. 3.2. Схема для определения направления процесса

Из рисунка 3.2 видно, что равновесие системы осуществимо при температуре T_p . При любых других температурах равновесие невозможно. Если $T_1 > T_p$, то $P_{\text{CO}_2, \Phi_1} < P'_{\text{CO}_2}$, реакция смещается в сторону диссоциации карбоната.

При $T_1 < T_p$, $P''_{\text{CO}_2} < P_{\text{CO}_2, \Phi_1}$ – в сторону образования карбоната.

Таким образом, T_p – температура, выше которой идет процесс диссоциации карбоната, и ее называют *температурой начала разложения* в газовой фазе с постоянным парциальным давлением углекислого газа.

3.2. Упругость диссоциации различных карбонатов



$$\lg P_{\text{CO}_2} = -\lg K = \frac{\Delta H_T^\circ}{4,567T} - \frac{\Delta S_T^\circ}{4,567}; \quad (3.9)$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} = \frac{A}{T} + B; \quad A, B = \text{const.} \quad (3.10)$$

При невысоких температурах давление P_{CO_2} определяется первым слагаемым или тепловым эффектом. Чем оно больше, тем меньше упругость карбоната (диссоциации), тем прочнее соединение. Прочность от FeCO_3 к CaCO_3 увеличивается.

Для кальция (карбонатная) зависимость имеет вид (табл. 3.1):

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -\frac{8920}{T} + 7,54. \quad (3.11)$$

Данные таблицы 3.1 показывают, что в интервале температур от 600 до 1000 °С реакция (3.6) практически протекает обратимо.

В области низких температур, когда давление P_{CO_2} много меньше единицы, трудно обеспечить условия для разложения карбоната. А при высоких температурах эти условия реализуются легко.

Таблица 3.1

*Зависимость упругости диссоциации карбоната
кальция от температуры*

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{CO}_2(\text{CaCO}_3)}, \text{ атм.}$
300	10^{-8}
500	10^{-4}
600	0,002
700	0,023
800	0,17
910	1,0
1000	3,4
1300	76

Температура начала разложения T_p при заданном давлении определяется графически по точкам пересечения кривой зависимости (рис. 3.3)

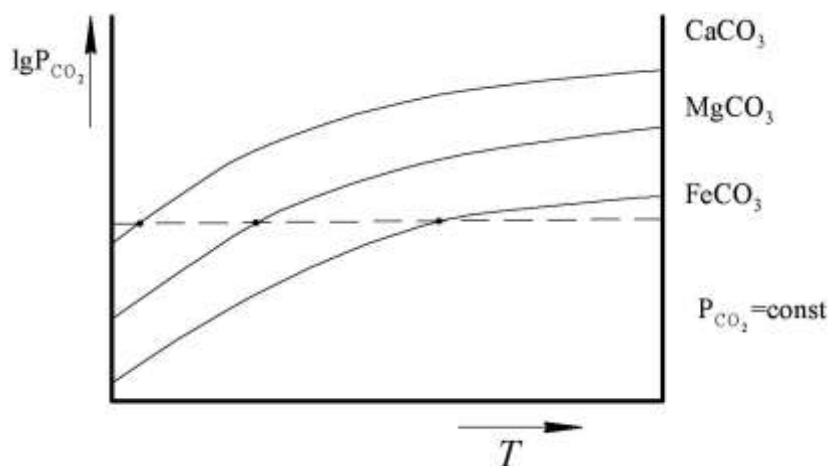


Рис. 3.3. Нахождение графически температуры начала разложения T_p

Аналитически температуру разложения T_p находят путем вычисления из уравнения (3.5) температуры, при которой упругость диссоциации становится равной заданному давлению

$$T_{\text{н.р.}} = \frac{A}{\lg P_{\text{CO}_2(\Phi)} - B}. \quad (3.7)$$

Например, найдем температуру разложения карбоната кальция.

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 0,03\%; \\ P_{\text{общ}} &= 1 \text{ атм}; \\ P_{\text{CO}_2} &= 0,0003 \text{ атм}; \\ T_{\text{Н.Р.}}(\text{CaCO}_3) &= ?; \\ \lg P_{\text{CO}_2} &= -\frac{8920}{T} + 7,54; \\ T_{\text{Н.Р.}} &= -\frac{8920}{\lg 0,0003 - 7,54} = 803 \text{ К или } 530 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

При температурах выше температуры начала разложения диссоциация идет медленно. Интерес представляет температура, при которой идет интенсивное разложение, – это условие наступает при температуре химического кипения $T_{\text{Х.К.}}$.

$T_{\text{Х.К.}}$ – это температура, при которой упругость диссоциации равна общему давлению газа над твердой фазой.

$$\begin{aligned} P_{\text{CO}_2} &= P_{\text{общ}}; \\ T_{\text{Х.К.}} &= \frac{A}{\lg P_{\text{общ}} - B}; \quad (3.8) \\ T_{\text{Х.К.}} &= -\frac{8920}{-7,54} = 1183 \text{ К или } 910 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

3.3. Кинетика и механизм процессов диссоциации и образования карбонатов

Разложение и образование карбонатов сопровождается образованием одних и исчезновением других твердых тел. Это топохимические реакции.

Условие образование новой фазы: для системы, находящейся в равновесии в любых макрообъемах, наблюдается одинаковая концентрация и энергия частиц (атомов, молекул и ионов). Но в результате их беспорядочного теплового движения и обмена энергией непрерывно возникают и исчезают *флуктуации* (случайные временные отклонения концентраций и энергий от их среднего значения). Флуктуации сопровождаются изменением энергии Гиббса.

Изменение энергии Гиббса ΔG служит характеристикой размера флуктуации. Вероятность возникновения флуктуации определяется по формуле:

$$V = Ae^{-\Delta G/RT} . \quad (3.9)$$

Следовательно, чем больше флуктуации изменения энергии Гиббса, тем менее она вероятна.

Различают гомофазные и гетерофазные флуктуации.

Гомофазные – не вызывают появления новой фазы.

Гетерофазные – способствуют появлению зародышей новой фазы, которые становятся устойчивыми и затем увеличиваются в размерах.

Рассмотрим процесс разложения карбоната кальция CaCO_3 . Карбонат кальция и оксид кальция имеют ионные кристаллические решетки, в узлах которых размещены: в решетке CaCO_3 – Ca^{2+} и CO_3 ; в решетке CaO – Ca^{2+} и O^{2-} .

После выделения молекул CO_2 в решетке карбоната остаются пары ионов Ca^{2+} и O^{2-} , которые первоначально растворены в карбонате. Когда раствор становится пересыщенным, в результате флуктуации возникают участки CaO и появляются трехмерные зародыши, которые далее растут.

Допустим, что зародыши CaO имеет форму куба с длиной роста l и с числом пар ионов $m = nl^3$, где n – количество частиц в единице объема.

Обозначим химический потенциал CaO на одну пару ионов μ , а через μ° – химический потенциал CaO в новой фазе. Получим:

$$\Delta G = m \mu^\circ - \mu .$$

Появление зародыша связано с возникновением новой поверхности:

$$F = 6l^2$$

Потенциал поверхности увеличивается на величину $F \cdot \sigma$ и будет:

$$\Delta G = nl^3 \mu^\circ - \mu + 6l^2 \sigma \quad (3.10)$$

Величина и знак разности $\mu^\circ - \mu$ зависит от концентрации раствора.

Таким образом, если раствор ненасыщен, то есть $\mu^\circ > \mu$, то $\mu^\circ - \mu > 0$. Следовательно, первое слагаемое в уравнении (3.10) положительное. Так как второе слагаемое всегда положительное, то увеличение размера зародыша l сопровождается увеличением энергии Гиббса ΔG .

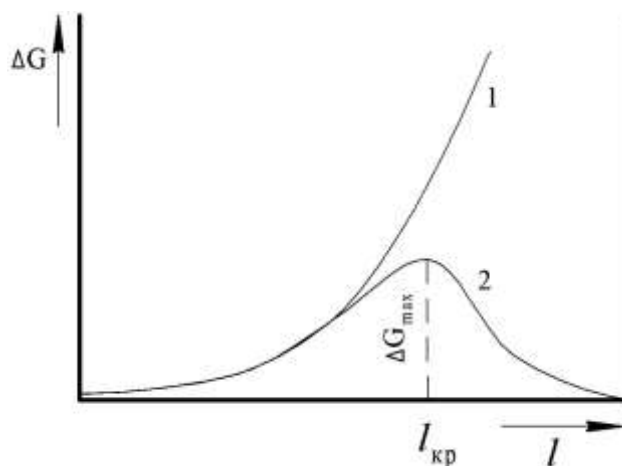


Рис. 3.4. Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша новой фазы

В ненасыщенных растворах не происходит роста частиц новой фазы. В пересыщенных растворах будет: $\mu^\circ < \mu$; $\mu^\circ - \mu < 0$. Первое слагаемое уравнения (3.10) отрицательное. Это означает, что выделение вещества из раствора сопровождается уменьшением энергии Гиббса ΔG и созданием новой поверхности раздела, ее увеличением.

Вывод: выделение новой фазы возможно лишь из пересыщенного раствора. Зародыш должен иметь величину не менее критической величины $l_{кр}$. Зародыши менее критической величины не могут расти. Это связано с ростом ΔG . Частицы размером $l_{кр}$ находятся в состоянии неустойчивого равновесия. Для них характерен как рост, так и исчезновение. Если $l > l_{кр}$, то зародыши растут самопроизвольно, так как это связано с уменьшением ΔG .

$$l_{кр} = \frac{4\sigma}{n \mu - \mu^\circ}; \quad (3.11)$$

$$\Delta G_{max} = \frac{32\sigma^3}{n^2 \mu - \mu^\circ{}^2}. \quad (3.12)$$

3.4. Влияние различных факторов на скорость процесса

Изменение энергии Гиббса ΔG соответствует работе образования критических зародышей, то есть тех наименьших по размеру частиц новой фазы, которые в состоянии расти. Энергия Гиббса ΔG входит в уравнение (3.9) в показатель степени и определяет вероятность возникновения зародыша, следовательно, влияет и на рост скорости процесса.

Из уравнения (3.12) мы видим, что изменение ΔG_{\max} зависит от разности $\mu - \mu^\circ$ и от поверхностного натяжения σ .

$\mu - \mu^\circ = \Delta\mu$ – мера пересыщения, которая показывает превышение изобарного потенциала системы над равновесным значением.

Отклонение системы от равновесия в газовой фазе постоянного состава разложение карбоната возможно при температуре T_1 , более высокой, чем температура разложения T_p , а его образование возможно, когда $T_2 < T_p$. Мерой пересыщения системы служит величина перегиба на рисунке 3.4.

$$T_1 - T_{\text{н.р.}} = \Delta T_{\text{нагр}};$$

$$T_{\text{н.р.}} - T_2 = \Delta T_{\text{ост.}}$$

Из уравнений (3.11) и (3.12) следует: чем больше перенасыщение, тем меньше критический размер зародыша и величина ΔG .

3.5. Закономерности образования нового кристаллического вещества на твердой поверхности

Закономерности сформулированы в виде принципа ориентационного и размерного соответствия.

Согласно последнему принципу, в указанных процессах кристаллическая решетка новой фазы соприкасается с решеткой исходной фазы подобными кристаллическими плоскостями, параметры которых отличаются друг от друга минимально.

При небольшом различии параметров решетки соприкасающихся фаз наблюдается ориентационная кристаллизация, когда новая решетка становится продолжением старой. В таких случаях поверхностное натяжение минимально и новая фаза возникает при небольшом значении критического размера зародыша и при небольшом перенасыщении.

Выводы справедливы для любых процессов образования новой фазы:

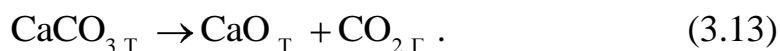
1) новая фаза выделяется из старой только в пересыщенных системах и при условии, что возникающие зародыши имеют размер не меньше критического;

2) чем меньше критический размер зародыша, тем больше вероятность его возникновения и больше скорость процесса;

3) превращение с участием твердых тел. Процесс облегчается при наличии между соприкасающимися фазами ориентационного и размерного соответствия;

4) рост возникающих центров новой фазы протекает легче, чем их зарождение.

3.6. Механизмы реакции разложения карбоната кальция

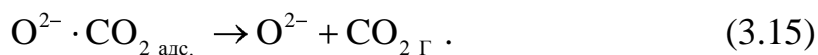


Процесс разложения гетерогенный, проходящий через четыре стадии:

1) распад аниона CO_3^{2-} с образованием на твердой поверхности молекул CO_2 виден из формулы:



2) десорбция этих молекул будет:



В результате 1-ой и 2-ой стадий в карбонате кальция остаются O^{2-} и Ca^{2+} , которые в начале располагаются в кристаллической решетке CaCO_3 , образуя раствор CaO в CaCO_3 ;

3) возникновение кристаллической новой фазы из пересыщенного раствора и их рост.

1-ая, 2-ая и 3-ая стадии относятся к кристаллохимическим превращениям, в которых химическая реакция сопровождается перестройкой кристаллической решетки (рис. 3.6);

4) диффузия CO_2 . Для непрерывного течения процесса необходимо отводить CO_2 из реакционной зоны, иначе произойдет накопление CO_2 и реакция прекратится.

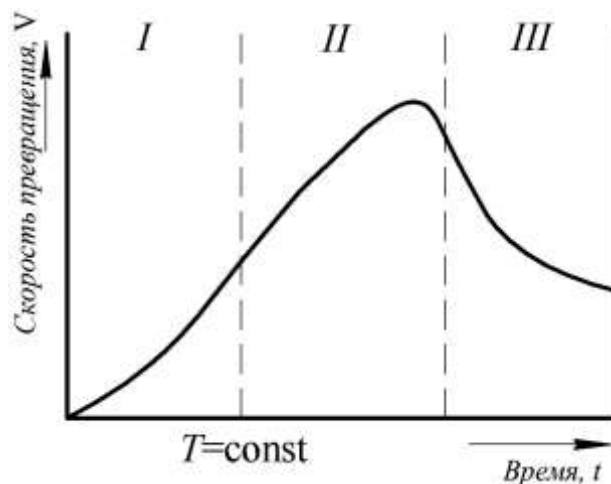


Рис. 3.5. Развитие процесса диссоциации карбонатов во времени

Рассмотрим рисунок 3.5. В I-ой области наблюдаем инкубационный период. Не наблюдается видимого превращения одной фазы в другую. С некоторого момента можно обнаружить признаки реакции, когда нарастает скорость реакции.

II – это область автокатализа. Наблюдаем период самоускорения. После максимума скорость уменьшается, и реакция вступает в период усредненного фронта III.

С помощью рисунка 3.6 можно представить образование новой фазы.

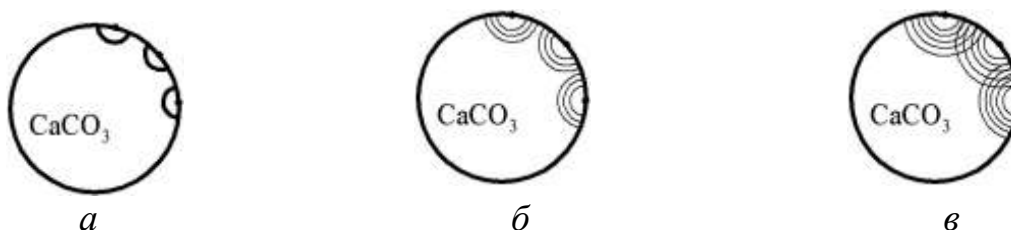


Рис. 3.6. Стадии образования новой фазы:
а) инкубационный период; б) автокатализ; в) развитие превращения

В инкубационный период (рис. 3.6, *a*) на анионных центрах зарождаются трехмерные кристаллы, и создается поверхность раздела между старой и новой фазами. При автокатализе (рис. 3.6, *б*) увеличиваются в размерах новые зародыши, рост идет легче, чем их зарождение. По мере развития превращения (рис. 3.6, *в*) границы сливаются в одну, а размер поверхности и скорость процесса достигают максимума. После этого скорость уменьшается и начинается III период (рис. 3.5).

Глава 4 ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Термодинамический анализ процессов образования и диссоциации соединений в гетерогенных системах

Закономерности процессов образования и диссоциации оксидов, сульфидов, карбонатов, сульфатов и других соединений в практике металлургического производства имеют сходный характер, поэтому их целесообразно рассматривать на примере обобщенного выражения для химической реакции:



где АВ – оксид, сульфид, карбонат, сульфат и т.д.

Вещество А может представлять собой металл (диссоциация оксидов, сульфидов), оксид или сульфид металла (диссоциация оксидов, сульфидов, карбонатов), которые находятся в конденсированном или газообразном состоянии. Вещество В – чаще всего газ (кислород, диоксид углерода, сера и т.д.), хотя в случае твердофазного превращения это может быть и оксид, и другие сложные соединения. В большинстве случаев для процессов, представленных уравнением (2.1), характерна обратимость, а также эндотермический характер при его протекании слева направо. Если один из компонентов системы находится в конденсированном состоянии, то процессы относятся к гетерогенным и в большинстве случаев осуществляются на поверхности раздела фаз.

Обычно целью термодинамического анализа является, по крайней мере, решение двух задач: во-первых, определение равновесного состава фаз и, во-вторых, определение направления протекания реакций в случае, когда исходные параметры системы не являются равновесными. *Равновесное состояние* рассматриваемой системы обычно определяется пятью переменными p , T , C_{AB} , C_A , C_B , количество которых может уменьшаться (например, для изотермического процесса) или увеличиваться (например, при дополнительной диссоциации продуктов реакции А и В). Число компонентов, реализующих систему, обычно два, поэтому число степеней свободы зависит от числа фаз, которое составляет одну (диссоциация в газовой фазе), или две (большинство гетерогенных превращений), или три (твердофазные

превращения): $C = K + 2 - \Phi = 4 - (1+3) = 3-1$, где C , K , Φ – числа компонентов, фаз, степеней свободы.

Случай образования – диссоциации в газовой фазе – рассмотрен в главе 1. Необходимо, однако, отметить, что при высоких температурах металлургических процессов превращения могут претерпевать не только газ В, но и вещество А. Например, при температуре 1000 К четыреххлористый кремний SiCl_4 диссоциирует как газ, причем в газовой фазе обнаружено семь веществ: Si , SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , Cl_2 , Cl , что указывает на сложность процессов диссоциации в этой системе.

Для гетерогенной системы константа равновесия должна учитывать не только наличие конденсированных фаз, но и возможности образования растворов. Учет этих изменений производится в предположении, что при равновесном сосуществовании нескольких фаз химические потенциалы данного компонента в разных фазах равны, поэтому константы равновесия (в случае конденсированных веществ А и В) могут быть представлены выражением:

$$K = \frac{a_A p_A^{\circ} p_B^{\circ}}{a_{AB} p_{AB}^{\circ}} = \exp\left(-\frac{\mu_B^{\circ} + \mu_A - \mu_{AB}}{kT}\right),$$

где $p_A^{\circ}, p_{AB}^{\circ}$ – давление насыщенных паров; k – постоянная Больцмана; a_A, a_{AB} – активности; μ_A, μ_{AB} – химические потенциалы для веществ А и АВ соответственно; μ_B° – химический потенциал вещества В.

Для мольных величин с учетом, что p_A° и p_{AB}° – функции только температуры,

$$K_p = a_A \cdot p_B / a_{AB} \cdot \quad (4.2)$$

Равновесное давление газа p_B , равное:

$$p_B = K_p \cdot a_{AB} / a_A, \quad (4.3)$$

называется *упругостью диссоциации* и служит мерой химической прочности соединения. При малых значениях p_B эта величина теряет смысл давления, поэтому более общей характеристикой меры прочности соединения является изменение энергии Гиббса ΔG , стандартная величина которой называется мерой химического сродства

вещества А к веществу В (например, мерой химического сродства металла к кислороду).

Температурная зависимость стандартной ΔG_T° определяется, как это было показано выше, путем интегрирования:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

где ΔC_p , ΔH_{298}° , ΔS_{298}° – алгебраическая сумма теплоемкостей, стандартные значения энтальпии и энтропии веществ, участвующих в реакции.

Если величина ΔC_p связана с температурой выражением вида:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-1},$$

где Δa , Δb , Δc – справочные величины, то для реакции (4.1) будет:

$$\Delta G_T^\circ = A' + B'T \ln T + B''T^{-1} + C'T,$$

где A' , B' , B'' , $C = \text{const}$.

Погрешность экспериментального определения величины менее ± 2000 Дж/моль считается удовлетворительной для многих металлургических реакций, поэтому в справочной литературе температурная зависимость $\Delta G_T^\circ = f(T)$ часто представлена уравнениями:

$$\Delta G_T^\circ = A' + B'T \ln T + C'T \quad (\text{для случая линейной зависимости } \Delta C_p = f(T));$$

$$\Delta G_T^\circ = A' + C'T \quad (\text{для случая независимости } \Delta C_p \text{ от температуры}).$$

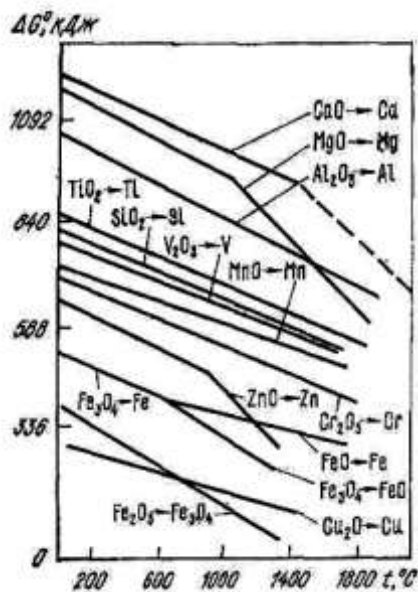


Рис. 4.1. Зависимость стандартной энергии Гиббса ΔG° диссоциации оксидов от температуры (на 1 моль кислорода)

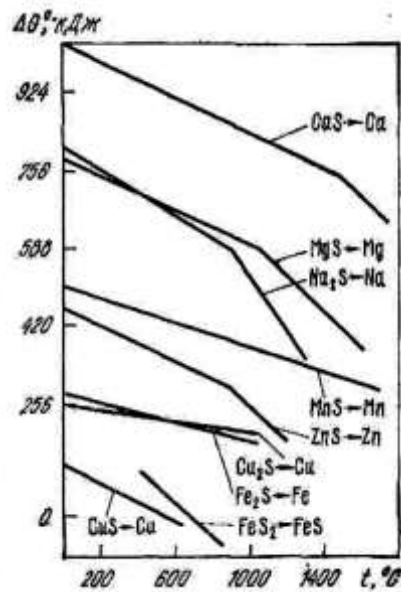


Рис. 4.2. Зависимость стандартной энергии Гиббса ΔG° диссоциации сульфидов от температуры (на 1 моль серы)

На рисунках 4.1, 4.2 представлена зависимость $\Delta G_T^\circ = f T$ для реакций диссоциации оксидов и сульфидов. Можно отметить, что зависимости имеют сходный характер изменения. Наиболее прочными являются соединения с большей величиной энергии Гиббса ΔG_T° . Однако с увеличением температуры уменьшение химической прочности (уменьшение ΔG_T°) может привести к изменению относительной (по отношению к другому соединению) прочности, и при этом возможно пересечение линий $\Delta G_T^\circ = f T$. Линейная зависимость $\Delta G_T^\circ = f T$ может иметь изломы при температурах, которые совпадают с точками фазовых превращений компонентов. Часто в справочной литературе приводятся зависимости $\Delta G_T^\circ = f T$ для реакций образования (оксидов, сульфидов и т.д.), которые графически являются симметричными относительно оси температур графикам, приведенным на рисунках 4.1, 4.2.

Анализ прочности соединений с использованием упругости диссоциации p_B возможен в случае, когда газ В сам не диссоциирует. Если он диссоциирует, то величина p_B , как мера прочности, не характеризует природу оксида; в этом случае необходим полный анализ состава газовой фазы.

4.2. Газообразная диссоциация

Существует два вида диссоциации: газообразная и конденсатная. В случае газообразной диссоциации для продуктов реакции (4.1) выполняется соотношение $p_A < p_A^\circ$, где p_A, p_A° – давление паров и насыщенных паров компонента А, поэтому

$$AB_K = A_G + B. \quad (4.4)$$

Константа равновесия связана с парциальными давлениями продуктов реакции и имеет вид:

$$K_p = p_A p_B. \quad (4.5)$$

Число степеней свободы: $C = 2 + 2 - 2 = 2$.

Равновесный состав газовой фазы предполагает определение четырех переменных p, T, p_A, p_B и в одном из простых случаев (температура и давление заданы, а газовая фаза состоит из А и В) необходимо решить два уравнения:

$$K_p = p_A p_B; \quad p = p_A + p_B.$$

Однако часто на практике вещества А и В сами диссоциируют, например, при диссоциации оксидов молекулярный кислород O_2 при высоких температурах превращается в атомарный $O_2 = 2O$.

Таким образом, в газовой фазе появляются новые компоненты, и процессы ее формирования связаны со многими превращениями.

В качестве примера можно рассмотреть диссоциацию оксида алюминия. В газообразных продуктах диссоциации обнаружено семь различных веществ: $O, O_2, Al, Al_2, AlO, Al_2O, Al_2O_2$. Однако количество Al_2 мало, поэтому состав газовой фазы может быть рассчитан по шести компонентам.

Если температура системы варьируется, то можно определить семь переменных (шесть – состав и общее давление) как функцию температуры.

В качестве первого уравнения можно использовать связь общего давления с парциальными давлениями веществ, составляющих газовую фазу:

$$p = p_O + p_{O_2} + p_{Al} + p_{AlO} + p_{Al_2O} + p_{Al_2O_2} \cdot \quad (4.6)$$

Второе уравнение связано со стехиометрией исходного оксида:

$$3\sum p_{Al} = 2\sum p_O; \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \sum p_{Al} &= p_{Al} + p_{AlO} + 2p_{Al_2O} + 2p_{Al_2O_2}; \\ \sum p_O &= p_O + 2p_{O_2} + p_{AlO} + p_{Al_2O} + 2p_{Al_2O_2}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$p_O + 2p_{O_2} = \frac{3}{2}p_{Al} + \frac{1}{2}p_{AlO} + 2p_{Al_2O} + p_{Al_2O_2} \cdot \quad (4.8)$$

Поскольку в рассматриваемой системе устанавливаются частные равновесия, то можно использовать пять уравнений частных равновесий, для которых имеются экспериментальные данные:

$$Al_2O_3 = 2Al_{\Gamma} + 3O; \quad K_1 = p_{Al}^2 \cdot p_O^3; \quad (4.9)$$

$$AlO_{\Gamma} = Al_{\Gamma} + O; \quad K_2 = p_{Al}p_O/p_{AlO}; \quad (4.10)$$

$$Al_2O_{\Gamma} = 2Al_{\Gamma} + O; \quad K_3 = p_{Al}^2p_O/p_{Al_2O}; \quad (4.11)$$

$$Al_2O_{2\Gamma} = 2Al_{\Gamma} + 2O; \quad K_4 = p_{Al}^2p_O^2/p_{Al_2O_2}; \quad (4.12)$$

$$O_2 = 2O; \quad K_5 = p_O^2/p_{O_2} \cdot \quad (4.13)$$

Решая совместно уравнения (4.8)–(4.13) относительно p_O , можно получить:

$$p_O^3 + \frac{2}{K_5}p_O^4 = \frac{3}{2}K_1^{1/2}p_O^{1/2} + \frac{K_1}{2K_2}p_O^{3/2} + \frac{2K_1}{K_3} + \frac{K_1}{K_4}p_O \cdot \quad (2.14)$$

Состав газовой фазы как функции температуры представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1

*Состав газовой фазы и константы равновесия
в зависимости от температуры*

Показатели	Температура Т, К			Показатели	Температура Т, К		
	1000	2000	3000		1000	2000	3000
Состав, %:				Константы равновесия:			
Al	40,00	38,76	28,04				
O	60,00	57,53	50,17	$-\lg K_1$	119,910	40,371	14,787
O ₂	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,29	5,53	$-\lg K_2$	19,546	6,668	2,340
AlO	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,78	8,54	$-\lg K_3$	41,279	14,393	5,388
Al ₂ O	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,63	7,39	$-\lg K_4$	61,120	20,460	6,900
Al ₂ O ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	0,007	0,33	$-\lg K_5$	19,613	6,355	1,898

Равновесное парциальное давление алюминия значительно ниже, чем давление насыщенных паров алюминия при соответствующей температуре, поэтому диссоциация имеет газовый характер. Вышеприведенный расчет основан на конгруэнтном характере диссоциации, т.е. выполнении балансового уравнения (4.7). Для газообразной диссоциации характерно влияние вакуума на температуру начала диссоциации соединения. Известно, что изменение энергии Гиббса для реакции (4.4) может быть получено на основе стандартной величины ΔG_T° и поправки на переход $A_K \rightarrow A_G$, т.е. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln p_A$ (p_A – парциальное давление А в газовой фазе).

Установление равновесия ($\Delta G = 0$) реакции (4.4), таким образом, регулируется величиной p_A , а так как $p_A = p - p_B$ (p – давление в системе), то и внешним давлением.

В ряде случаев при диссоциации $p_A > p_B$, тогда $p_A \approx p$ (если $p = p_A + p_B$), то можно считать, что

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln p.$$

Поскольку $p < 1$, то второе слагаемое правой части меньше нуля, и при вакуумировании системы равновесие реакции (4.4) может быть достигнуто при различных температурах в зависимости от величины p .

При диссоциации оксида магния $2\text{MgO} = 2\text{Mg} + \text{O}_2$, магний может находиться в парообразном состоянии в обычных условиях $p_{\text{Mg}} \geq 1$, если $T > 1368 \text{ K}$. Таким образом, при $T = 2500 \text{ K}$ $2\text{MgO}_\text{к} = 2\text{Mg}_\text{г} + \text{O}_2$.

Стандартное изменение энергии Гиббса для этой реакции имеет вид:

$$\Delta G^\circ = 1518 + 0,061T \lg T - 0,633T \text{ кДж}.$$

Константа равновесия (если не учитывается диссоциация молекулярного кислорода) равна $K_p = p_{\text{Mg}}^2 p_{\text{O}_2}$.

При учете балансового уравнения $p_{\text{Mg}} = 2p_{\text{O}_2}$.

Парциальное давление кислорода представлено выражением:

$$p_{\text{O}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_p}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 0,9 \cdot 10^{-19}}{4}} \approx 5,87 \cdot 10^{-7},$$

парциальное давление магния выражается

$$p_{\text{Mg}} = 2p_{\text{O}_2} = 1,16 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, при $p_{\text{Mg}} < 1,16 \cdot 10^{-6}$ происходит газообразная конденсация, температуру начала которой можно регулировать величиной p .

4.3. Конденсатная диссоциация

Если для реакции (4.1) $p_A > p_A^\circ$, то вещество А находится в конденсированном состоянии и происходит конденсатная диссоциация:



Как было отмечено выше, константа равновесия в случае чистых фаз АВ и А будет равна $K_p = p_B$, то есть упругости диссоциации:

$$p_B = \exp(-\Delta G_T^\circ / RT).$$

Термодинамические характеристики реакции (4.15) зависят от температуры, фазового состояния конденсированных веществ, степени дисперсности твердых фаз, растворимости конденсированных фаз (взаимной и в других, нейтральных веществах). Температурная зависимость p_B в координатах p_B – T представлена на рисунке 4.3.

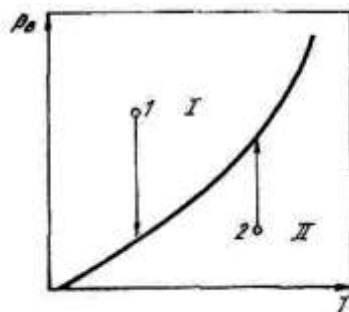


Рис. 4.3. Зависимость упругости диссоциации соединения от температуры: I – область устойчивого существования АВ; II – область устойчивого существования А

Поле диаграммы линией равновесных значений p_B разделяется на две области. Для области I (точка 1) давление газа В выше равновесного, поэтому для этой области характерно устойчивое существование соединений АВ. Для области II (точка 2) вследствие того, что давление газа В ниже равновесного, устойчиво существует вещество А, поэтому направление реакции (4.15) в области значений I – слева направо, в области II – справа налево.

Сравнение равновесных p_{O_2} для нескольких оксидов (см. рис. 4.4) показывает, что, с одной стороны, можно определить их взаимную прочность (оксид FeO прочнее оксида Ag_2O), с другой стороны, можно определить температуру, при которой эти оксиды диссоциируют на воздухе (если $p_{O_2} = 0,021$ МПа).

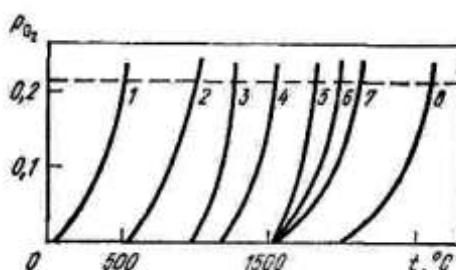


Рис. 4.4. Сравнение химической прочности некоторых оксидов: 1 – Ag_2O ; 2 – CuO ; 3 – Fe_2O_3 ; 4 – Cu_2O ; 5 – PbO ; 6 – NiO ; 7 – Fe_3O_4 ; 8 – FeO

Влияние фазовых превращений можно оценить при анализе величины изменения энтальпии ΔH для реакции (4.15). Фазовые превращения (агрегатные, структурные) влияют на прочность оксидов. Если диссоциация происходит при низких температурах, то АВ и А могут быть в твердом состоянии:

$$AB_T = A_T + B; \quad \Delta H^\circ = H_B^\circ + H_A^\circ - H_{AB}^\circ,$$

где ΔH° – изменение энтальпии для веществ в стандартном состоянии.

При повышении температуры, если $T_A^{пл} < T_{AB}^{пл}$, то при $T_A^{пл}$ вещество А переходит в жидкую фазу. Тогда

$$AB_T = A_{ж} + B; \quad \Delta H^\circ = H_B^\circ + H_A^\circ + \Delta H_A^{пл} - H_{AB}^\circ,$$

где $\Delta H_A^{пл}$ – изменение энтальпии вещества А при его плавлении.

При более высокой температуре, когда плавится (при $T_{AB}^{пл}$) вещество АВ ($p > p_{AB}^{пл}$),

$$AB_{ж} = A_{ж} + B; \quad \Delta H^\circ = H_B^\circ + H_A^\circ + \Delta H_A^{пл} - H_{AB}^\circ - \Delta H_{AB}^{пл},$$

где $\Delta H_{AB}^{пл}$ – изменение энтальпии вещества АВ при его плавлении.

Таким образом, в точках температуры, соответствующих точкам плавления, изменение энтальпии происходит скачкообразно.

Известно, что константа равновесия связана с изменением энтальпии формулой:

$$\partial \ln K_p / \partial T = \Delta H^\circ / RT^2.$$

Последнее уравнение можно представить несколько иначе:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{\partial T}{\partial T^2},$$

так как $K_p = p_B$.

Видно, что кривая $p_B = f(T)$ в точках изменения фазового состояния конденсированных веществ претерпевает изломы, то есть касательная в точке фазового перехода изменяет угол наклона (рис. 4.5) скачкообразно.

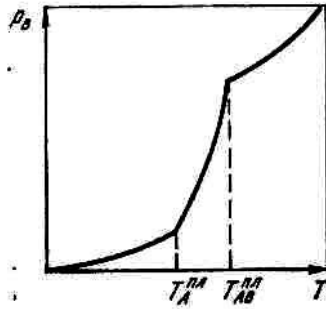


Рис. 4.5. Влияние фазовых превращений на упругость диссоциации

При дальнейшем увеличении температуры, в точках кипения компонентов (AB или A) наблюдаются дополнительные изломы зависимости $p_B = f(T)$.

Так, при диссоциации твердого оксида CdO при температуре $T = 594$ К происходит плавление кадмия и при $T = 1039$ К – его кипение. Соответственно в этих точках зависимость $\Delta G_T^\circ = f(T)$ также имеет изломы.

Таблица 4.2

Энергия Гиббса реакции диссоциации оксида кадмия в зависимости от температуры для разных агрегатных состояний

Реакция	ΔG_T° при T, К, кДж					
	400	594	800	900	1039	1200
$\text{CdO}_T = \text{Cd}_T + \frac{1}{2}\text{O}_2$	225,72	203,57	–	–	–	–
$\text{CdO}_T = \text{Cd}_ж + \frac{1}{2}\text{O}_2$	–	203,57	177,65	165,11	147,55	–
$\text{CdO}_T = \text{Cd}_Г + \frac{1}{2}\text{O}_2$	–	–	–	–	147,55	114,53

В точке плавления кадмия излом $p_{\text{O}_2} = f(T)$ незначителен.

Влияние изменения степени дисперсности твердых веществ на реакцию способность оценивается величиной:

$$\Delta G_s = -SdT + Vdp,$$

где ΔG_s – изменение энергии Гиббса, обусловленное дисперсностью.

Для индивидуального вещества общий объем $V = V_M$ (молярный объем) и при $T = \text{const}$ $\Delta G_s = V_M \cdot \Delta p$, где Δp – разность давлений внутри тела с изогнутой и плоской поверхностями.

Величина Δp определяется из условия:

$$\Delta F = -\Delta p dV + \sigma dS = 0,$$

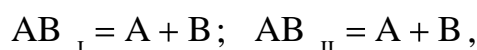
где ΔF – изменение энергии Гельмгольца; σ – поверхностная энергия.

Из последнего уравнения можно получить $\Delta p = (\sigma dS)/dV$ и для сферической частицы (радиус сферы r) $\Delta p = \pm(2\sigma/r)$. Знак плюс определяется кривизной поверхности частицы.

Таким образом, для сферической частицы

$$\Delta G_s = \pm(2\sigma V_M / \bar{r}). \quad (4.16)$$

Если химическую реакцию, определяемую уравнением (4.1), представить как



где AB_I и AB_{II} – недиспергированное и диспергированное вещество AB , соответственно, то

$$\Delta G_s^\circ = \Delta G_{II}^\circ - \Delta G_I^\circ,$$

где ΔG_s° – стандартное изменение энергии Гиббса при диспергировании вещества AB .

Очевидно, что

$$\Delta G_s^\circ = RT \ln K_I / K_{II}.$$

В общем случае величина ΔG_s° учитывает дисперсность в виде уравнения (4.16) для всех твердых веществ – участников реакции с соответствующим знаком. Так, для реакции диссоциации карбоната кальция $CaCO_3 = CaO + CO_2$ при изменении дисперсности обеих твердых фаз величина ΔG_s° равна:

$$\Delta G_s^\circ = \Delta G_{S(CaO)}^\circ - \Delta G_{S(CaCO_3)}^\circ = \frac{2\sigma_{CaO} V_{CaO}}{\bar{r}_{CaO}} - \frac{2\sigma_{CaCO_3} V_{CaCO_3}}{\bar{r}_{CaCO_3}}.$$

Однако чаще всего есть возможность регулирования дисперсностью $CaCO_3$ (например, измельчение в мельницах). В этом

случае можно оценить размер частиц карбоната кальция, который оказывает влияние на заданное изменение константы равновесия (например, на 1 %). Тогда $K_{PI} = p_{CO_2}$ и $K_{PI} = 1,01p_{CO_2}$

Отсюда

$$\Delta G_s^{\circ} = RT \ln 1,01 \approx \frac{2\sigma_{CaCO_3} V_{CaCO_3}}{\bar{V}_{CaCO_3}}.$$

При температуре $T = 1000$ К, величине поверхностной энергии $\sigma_{CaCO_3} = 0,5$ Дж/м и молярном объеме $V_{CaCO_3} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ м³ можно получить

$$\bar{V}_{CaCO_3} = \frac{2 \cdot 0,5 \cdot 3,4 \cdot 10^{-5}}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 10^2} = 40 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Это очень высокая степень дисперсности, которую невозможно получить простым размолотом, показывает, что влияние размера частиц на термодинамические характеристики процесса проявляется только для ультрамикродисперсных порошков.

Влияние образования растворов конденсированных фаз можно рассмотреть в предположении, что в реагирующей системе $AB_K = A_{\bar{E}} + B$ возможно образование: 1) непрерывного рода растворов конденсированных фаз АВ и А; 2) насыщенных растворов АВ в А (или А в АВ); 3) растворов (совместно или в отдельности) фаз АВ или А в третьем, нейтральном, растворителе L.

Переход реагирующих компонентов в раствор изменяет величину энергии Гиббса. Это связано с новым состоянием веществ АВ и А.

$$A = [A]; \Delta G_2; \quad (4.17)$$

$$AB = [AB]; \Delta G_3, \quad (4.18)$$

где квадратные скобки означают вещество, находящееся в растворе.

Изменение термодинамических параметров можно учесть при суммировании реакции чистых веществ (4.15) и реакций их растворения (4.17), (4.18). В результате для реакции:

$$[AB] = [A] + B, \quad (4.19)$$

величина ΔG_4 равна: $\Delta G_4 = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2 - \Delta G_3$.

Необходимо отметить, что ΔG_4 получена для реагирования системы в условиях, отличающихся от стандартных. Если эта величина известна, то для реакции (4.19) стандартные условия выполняются как

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln \frac{p_B a_A}{a_{AB}},$$

где величина ΔG_1° связана с константой равновесия для реакции (4.19), тогда

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln K_P.$$

Таким образом, при образовании непрерывного ряда растворов (неограниченная растворимость) число степеней свободы системы равно: $S = 2 + 2 - 2 = 2$ и величина упругости диссоциации является не только функцией температуры, но и состава конденсированных фаз. В этом случае, как было отмечено выше,

$$p_B = K_P a_{AB} / a_A,$$

где K_P – константа равновесия для реакции (4.19).

Известно, что $a_i = \gamma_i x_i$, где γ_i , x_i – коэффициент активности и молярная доля компонента i в растворе. В общем случае величина γ_i определяется экспериментально. Однако ограниченный анализ зависимости упругости диссоциации от состава конденсированной фазы можно провести в предположении, что $x_{AB} \gg x_A$, или $x_A \gg x_{AB}$, и выполнении для бинарного раствора условия $x_{AB} + x_A = 1$.

Если $x_{AB} \gg x_A$, то в качестве растворителя выступает соединение АВ, для которого $a_{AB} \approx 1$. Если концентрация соединения такова, что раствор А в АВ можно считать идеальным, то $a_A \approx x_A$, и тогда $p_B = K_P / x_A$.

При $x_A \rightarrow 0$ величина $p_B \rightarrow \infty$ (рис. 4.6, область I). Таким образом, уменьшение концентрации [А] в растворе (при $T = \text{const}$) приводит к снижению химической прочности соединения АВ, поэтому уменьшение концентрации [А] приводит к более полному извлечению соединения А из руд сложного состава.

В случае $x_A \gg x_{AB}$ такие же рассуждения для растворов с растворителем А приводят к соотношению: $p_B = K_p x_{AB}$

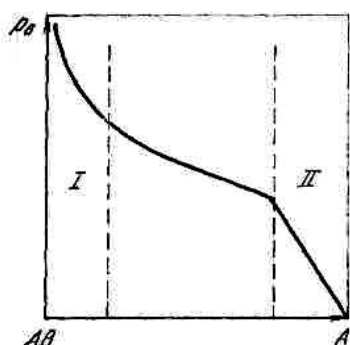


Рис. 4.6. Зависимость упругости диссоциации соединения АВ от состава конденсированной фазы:
I – растворитель АВ;
II – растворитель А

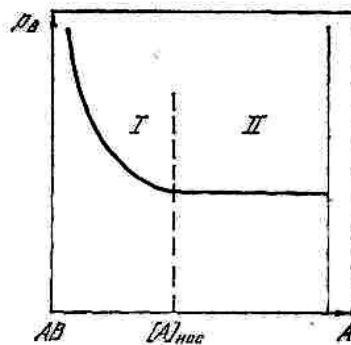


Рис. 4.7. Зависимость упругости диссоциации соединения АВ от состава конденсированной фазы (образование насыщенных растворов):
I – ненасыщенные растворы А в АВ;
II – насыщенные растворы А в АВ

При $x_{AB} \rightarrow 0$ величина $p_B \rightarrow 0$ (рис. 4.6, область II). Химическая прочность соединения АВ при малых его концентрациях в растворе увеличивается и затрудняет полное извлечение компонента А (очистка А от АВ)

Образование насыщенных растворов в реагирующей системе, например, $[A]_{нас}$ в $[AB]$, приводит к тому, что при увеличении концентрации компонента $[A]$, сверх концентрации насыщенного раствора, в системе появляется отдельная фаза А, которая изменяет условия диссоциации (число степеней свободы становится равным 1).

Для насыщенного раствора $[A]$ в $[AB]$ можно считать ($\gamma_A = 1$), тогда

$$a_A = A / A_{нас},$$

где $[A]_{нас}$ – концентрация $[A]$ в насыщенном растворе.

В случае малой концентрации $[A]$ в растворе будет:

$$p_B = \frac{K_p a_{AB}}{A / A_{нас}} \approx K_p \frac{A_{нас}}{A}.$$

При достижении $[A]_{\text{нас}}=[A]$ упругость диссоциации $p_B = K_p$, то есть при $T = \text{const}$, остается постоянной величиной (рис. 4.7, область II).

Аналогичные рассуждения можно привести для случая, когда образуется насыщенный раствор $[AB]$ в $[A]$. Тогда при достижении $[AB] = [AB]_{\text{нас}}$ упругость диссоциации p_B для разбавленного раствора $[AB]$ в $[A]$ также будет: $p_B = K_p$.

В общем случае для рассматриваемого процесса возможно растворение всех компонентов реакции в каком-либо растворителе. Однако этот случай редко реализуется, и в металлургической практике чаще встречаются растворы либо AB в L , либо A в L , где L – растворитель.

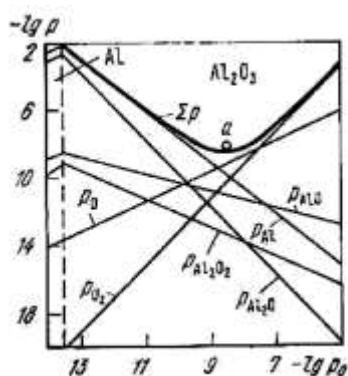


Рис. 4.8. Зависимость общего давления готовой фазы от парциального давления кислорода для конгруэнтно диссоциирующего оксида Al_2O_3

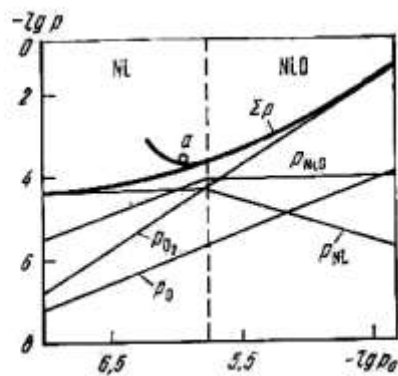


Рис. 4.9. Зависимость общего давления газовой фазы от парциального давления кислорода для конгруэнтно диссоциирующего оксида NiO

Необходимо отметить, что для этой системы увеличивается до трех число компонентов и при образовании бинарного раствора A и L : $AB = [A]_L + B$, число степеней свободы $C = 2$. При выполнении условия $x_A + x_L = 1$ упругость диссоциации p_B будет: $p_B = K_p / a_A$.

Если концентрация A в растворе мала, то, как и в случае, рассмотренном выше, прочность соединения AB уменьшается при $A_L \rightarrow 0$.

Можно показать, что при образовании раствора AB в L химическая прочность AB увеличивается при $AB_L \rightarrow 0$.

В заключение отметим, что при конгруэнтной диссоциации химических соединений функция суммарного давления газовой фазы в зависимости от химического потенциала одного из компонентов имеет минимальное значение.

Если точка минимума находится в области существования оксида, то возможна газообразная диссоциация. Так, на рис. 4.8 для рассмотренной выше реакции диссоциации Al_2O_3 представлены зависимости парциальных давлений всех веществ от $\lg p_{\text{O}_2}$. Общее давление p имеет минимум (точка a) в области существования Al_2O_3 и диссоциация, таким образом, имеет газообразный характер. На рис. 4.9 представлены подобные зависимости для процесса диссоциации оксида никеля, но условный минимум общего давления находится в области существования никеля, поэтому диссоциация носит конденсатный характер. В этом случае для оксидов, имеющих переменную валентность катионов, возможной становится инконгруэнтная диссоциация. Например, при диссоциации оксида титана $6\text{TiO}_{2\text{K}} = 2\text{Ti}_3\text{O}_{5\text{K}} + \text{O}_2$ конденсированная фаза обогащается титаном, а диссоциация монооксида титана $3\text{TiO}_{\text{K}} = \text{Ti}_3\text{O}_{5\text{K}} + \text{Ti}_{\text{A}}$ приводит к обогащению конденсированной фазы кислородом.

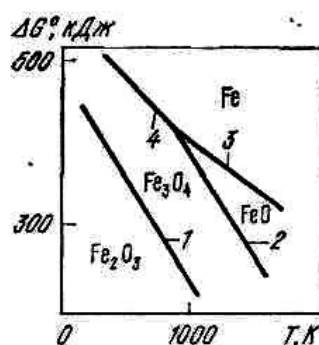


Рис. 4.10. Зависимость стандартной энергии Гиббса G° от температуры для реакций диссоциации оксидов железа (на 1 моль кислорода):
 1–4 – равновесия $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$, $\text{FeO} - \text{Fe}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$ соответственно

С энергетической точки зрения, превращение оксидов железа может быть оценено по графикам $\Delta G^\circ = f(T)$. Для реакций диссоциации оксидов железа эти зависимости представлены на рис. 4.10, из которого видно, что наименее прочным в этой системе является оксид железа Fe_2O_3 . Оксиды Fe_3O_4 и (FeO) более прочные. Причем при $T > 843 \text{ K}$ термодинамически устойчив (FeO) (наиболее прочный оксид), при $T < 843 \text{ K}$ – Fe_3O_4 . При $T = 843 \text{ K}$ система невариантна, так как в равновесии находятся четыре фазы (Fe_3O_4 , (FeO) , Fe и газообразный кислород), поэтому число степеней свободы равно нулю.

Диссоциация оксидов железа происходит с поглощением тепла ($\Delta H^\circ > 0$) и характеризуется следующими величинами: $\Delta G_T^\circ = A' + C'T$ (кДж).

Таблица 4.3

Термодинамические коэффициенты диссоциации оксидов железа

Реакция	A'	C'	T, К
$6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T}) = 4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T}) + \text{O}_2$	119,240	-67,24	298–1460
$2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T}) = 6\text{FeO}_\text{T} + \text{O}_2$	149,240	-59,80	298–1642
$2\text{FeO}_\text{T} = 2\text{Fe}(\text{T}) + \text{O}_2$	126,620	-31,24	298–1642
$2\text{FeO}_\text{Ж} = 2\text{Fe}_\text{Ж} + \text{O}_2$	111,240	-21,66	1808–2000
$1/2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T}) = 3/2\text{Fe}(\text{T}) + \text{O}_2$	132,275	-38,38	до 843

Фазовые превращения в системе, например $\text{Fe}_\text{T} \rightarrow \text{Fe}_\text{Ж}$ и $\text{FeO}_\text{T} \rightarrow \text{FeO}_\text{Ж}$, существенно отражаются на зависимости $\Delta G^\circ = f(T)$ (рис. 4.11).

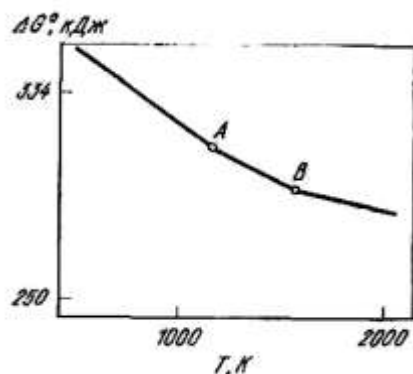


Рис. 4.11. Зависимость стандартной энергии Гиббса G° от температуры для вюстита при фазовых превращениях железа и вюстита:
 А – температура плавления FeO ;
 В – температура плавления железа

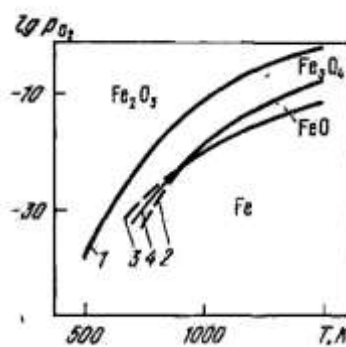


Рис. 4.12. Зависимость упругости диссоциации от температуры для оксидов железа (обозначения те же, что и на рис. 2.16)

Температурная зависимость $p_{\text{O}_2} = f(T)$ (или $\lg p_{\text{O}_2} = f(T)$ рис. 4.12) может быть использована для непосредственного сравнения p_{O_2} (упругости диссоциации) и p'_{O_2} (давления в системе).

По приведенным температурным зависимостям можно установить области температур и давлений кислорода, для которых характерно существование тех или иных конденсированных фаз. Так, в области I парциальное давление кислорода p'_{O_2} выше упругости диссоциации высшего оксида железа, поэтому Fe , (FeO) и Fe_3O_4 , внесенные в эту среду, будут окисляться до Fe_2O_3 . Область I, таким образом,

характеризуется как область устойчивого существования Fe_2O_3 . Аналогичные рассуждения показывают, что область II – область устойчивого существования Fe_3O_4 , область III – (FeO) и область IV – железа. Штриховые линии характеризуют формальную зависимость упругости диссоциации при изменении за пределами температурных пределов устойчивости оксида железа (FeO).

Глава 5 ОКИСЛЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

5.1. Окисление металлов

Если непосредственное измерение скорости диссоциации окислов железа весьма затруднительно, то кинетика обратного процесса, окисления металла – изучена достаточно подробно.

Наиболее распространенными окислителями железа являются кислород воздуха, двуокись углерода и пары воды. Обычно различают низко- и высокотемпературную коррозию. Первая имеет место, главным образом, в условиях службы готовых изделий и здесь не будет рассматриваться. Наиболее существенной для процессов черной металлургии является вторая.

Она происходит при нагревании твердого металла в окислительной атмосфере на тех или иных стадиях его передела (например, при обработке давлением и термообработке).

Процесс окисления металла складывается:

- 1) из диффузии кислорода из ядра газового потока к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбции его на этой границе;
- 3) диффузии реагирующих веществ через слой окалины;
- 4) кристаллохимических превращений, вызывающих изменение состава и структуры решетки твердых фаз.

Так как окисление протекает обычно при сравнительно высоких температурах и давлениях, близких к атмосферному, акт адсорбции осуществляется достаточно быстро и не лимитирует процесса. Диффузия в твердых телах происходит медленнее, чем в газовой фазе, и является одним из важнейших этапов, определяющих скорость окисления.

Что касается кристаллохимических превращений, то в начальный период процесса, когда диффузионное сопротивление слоя окалины невелико, они играют центральную кинетическую роль. С ростом толщины оксидной пленки диффузия через окалину и кристаллохимические превращения целиком определяют скорость всего процесса.

Тормозящее действие слоя окалины обусловлено ее структурой. В том случае, когда объем окисла превышает объем прореагировавшего металла, может возникнуть плотный покров окалины, механически отделяющий газовую фазу от металла. Их дальнейшее взаимодействие

будет осуществляться путем диффузии реагентов через эту пленку. Скорость процесса будет зависеть от энергии разрыхления, являющейся функцией структуры окарины.

Если образующийся окисел обладает меньшим объемом, чем объем израсходованного на его образование металла, то покровный слой окажется пористым, а его изолирующее действие существенно меньшим, чем в первом случае.

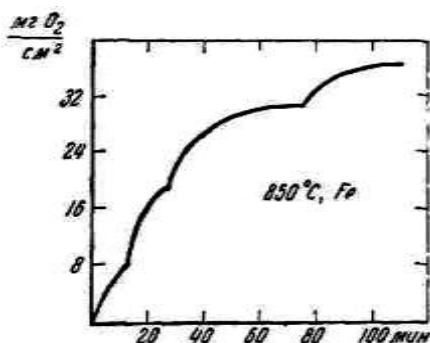


Рис. 5.1. Кинетика окисления железа при растрескивании окарины

В соответствии с этим металлы можно разбить на две группы. В первой из них

$$V_{\text{Me}} > V_{\text{Ок}}$$

Таблица 5.1

Соотношение молекулярных объемов металла и его оксида первой группы

Металл	K	Na	Ca	Ba	Mg
Окисел	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	BaO	MgO
$V_{\text{Me}} : V_{\text{Ок}}$	2,23	1,82	1,56	1,23	1,23

Ко второй группе принадлежат металлы, для которых

$$V_{\text{Me}} < V_{\text{Ок}}$$

Таблица 5.2

Соотношение молекулярных объемов металла и его оксида второй группы

Металл	Cd	Al	Pb	Sn	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe
Окисел	CdO	Al ₂ O ₃	PbO	SnO ₂	ZnO	NiO	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
$V_{\text{Me}} : V_{\text{Ок}}$	0,825	0,78	0,76	0,74	0,64	0,61	0,61	0,49	0,47

Для металлов первой группы контакт реагентов осуществляется диффузией кислорода через капилляры пористого покрова. Окисление происходит сравнительно легко и быстро.

У металлов второй группы основным путем перемещения реагирующих веществ является диффузия частиц через решетку окисла. Конечно, здесь тоже могут возникать поры и трещины, вызванные, например, присутствием посторонних включений или отслаиванием окалины вследствие больших внутренних напряжений в отдельных участках. Появление подобных изъянов временно ускоряет окисление. Но после образования новой оксидной пленки опять замедлится.

Периодическое растрескивание окалины под влиянием возникающих в ней напряжений отмечается на кинетической кривой окисления изломами (рис. 5.1).

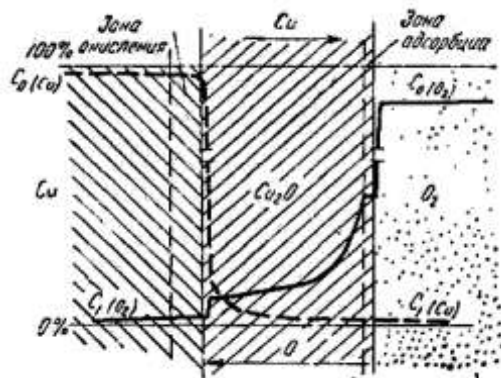


Рис. 5.2. Схема процесса окисления меди кислородом

Основная масса реагентов диффундирует через кристаллическую решетку окалины.

В связи с этим распределение концентраций кислорода и металла можно изобразить схемой, имеющей вид, сходный с окислением меди (рис. 5.2).

5.2. Формально-кинетические закономерности

5.2.1. Зависимость толщины слоя окалины от времени взаимодействия металла с кислородом

Положим, что процесс является изотермическим, а концентрация окислителя в газовой фазе поддерживается постоянной. Пусть поверхность металла достаточно велика и представляет собой плоскость. Обозначим толщину оксидной пленки к моменту времени t через y (рис.5.3).

Из-за большой скорости диффузии в газовой фазе концентрация окислителя у внешней поверхности окалина будет той же, что и во всей массе газа, а именно C_0 . У поверхности металла она будет меньшей и равной C_1 , так как оксидная пленка тормозит процесс.

Скорость окисления можно представить уравнением:

$$\frac{dy}{dt} = DS \frac{dC}{dy} \approx k_0 \frac{C_0 - C_1}{y}, \quad (5.1)$$

в котором k_0 равно произведению коэффициента диффузии на поверхность образца.

С другой стороны, dy/dt определяется развитием кристаллохимических актов, скорость которых прямо пропорциональна C_1 и имеет вид:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 C_1. \quad (5.2)$$

Исключая из этих уравнений неизвестную величину C_1 , после интегрирования находим:

$$k_0 y + \frac{k_1}{2} y^2 = k_0 k_1 C_0 t. \quad (5.3)$$

Когда пленка тонка и диффузионное сопротивление не имеет существенного значения, слагаемым, содержащим y^2 , можно пренебречь и получить:

$$y = k_1 C_0 t. \quad (5.4)$$

Скорость процесса здесь будет определяться кристаллохимическим превращением, а y будет изменяться с t по линейному закону. Это уравнение справедливо и тогда, когда покров окалина достаточно толст, но порист. В этом случае $k_0 \gg k_1$ и решающим для кинетики процесса является кристаллохимический акт.

Для толстых и плотных пленок $y^2 > y$, и первым слагаемым левой части уравнения (5.3) можно пренебречь и получить:

$$y^2 = 2k_0 C_0 t. \quad (5.5)$$

Здесь изменение y с t подчиняется параболическому закону.

Таким образом, окисление металла, образующего плотный покров, происходит в начальный период так, что его приближенно можно описать линейным законом (5.4). Спустя некоторое время, оно уже следует параболической зависимости (VI, 85).

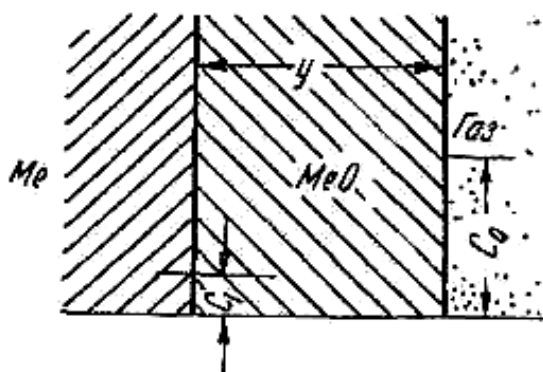


Рис. 5.3. Схема к выводу уравнений кинетики окисления металлов

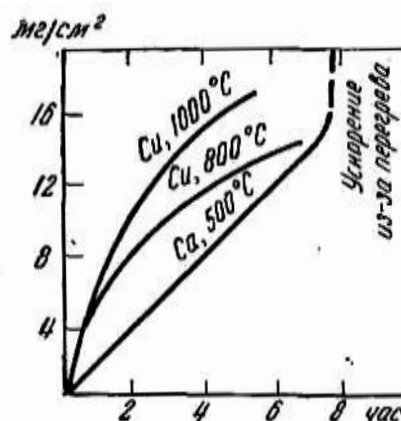


Рис. 5.4. Изменение веса окалины со временем.

Экспериментальные исследования показали, что у различных металлов (медь, никель, цинк, железо и т.п.) при высоких температурах (800–1000°C) изменение веса окалины подчиняется параболическому закону.

У кальция покровная пленка достаточно пористая (металл первой группы), y меняется с t по линейному закону в течение почти 8-ми часового окисления.

5.2.2. Влияние температуры

Для более полного учета влияния температуры на скорость окисления металла необходимо уточнить предыдущий вывод зависимости y от t . Здесь имеет место кристаллохимический акт и справедливо уравнение:

$$\frac{dy}{dt} = k' \left(\frac{C_1}{C^0} - 1 \right) = k'_0 C_1 - C^0, \quad (5.6)$$

где C° – равновесная концентрация газа над окислом, пропорциональная его упругости диссоциации.

Если речь идет о металлах, обладающих в данном температурном интервале весьма большим сродством к кислороду, то C° обычно мало по сравнению с C_1 , а тем более с концентрацией окислителя в газовой фазе C_0 , и им можно пренебречь. Тогда уравнение (5.6) переходит в выражение:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 C_1.$$

Для легко диссоциирующих окислов необходимо считаться с обратимостью процесса и зависимостью упругости диссоциации от температуры. Здесь следует воспользоваться уравнением:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_0 k'_0 C_0 - C^{\circ}}{k'_0 y + k_0}. \quad (5.7)$$

Интегрируя последнее, получим:

$$\frac{1}{2k_0} y^2 + \frac{C^{\circ}}{k'_0} y = C_0 - C^{\circ} t. \quad (5.8)$$

Как известно, коэффициент диффузии, а также константа скорости кристаллохимического превращения k'_0 увеличиваются с ростом температуры. Если бы при этом правая часть уравнения (5.8) оставалась постоянной, то значение y возрастало бы с температурой. Но так как упругость диссоциации и пропорциональная ей величина C° также повышаются вместе с T , то правая часть убывает и становится равной нулю при температуре T_0 , для которой $C_0 = C^{\circ}$.

Так как k_0 и k'_0 входят как множители, а C° выступает в роли слагаемого, то при T значительно ниже T_0 преобладает ускоряющее влияние температуры. Напротив, при приближении T к T_0 наступает замедление процесса, вплоть до полного прекращения его при достижении равновесия, а затем (при $T > T_0$) и окончательной диссоциации возникшего вначале окисла.

Например:

1. При нагревании серебра на воздухе образуется пленка Ag_2O , которая полностью исчезает при температуре, близкой к $180^{\circ}C$.

Известно, что p_{O_2} над Ag_2O составляет 1 атм. при $190^\circ C$.

2. Ртуть при температурах, приближающихся к точке кипения, еще покрыта оксидной пленкой. Повышение температуры замедляет ее окисление, а при превышении $430\text{--}450^\circ C$ пленка на воздухе разлагается.

Предложенные уточнения уравнений теряют свое значение для металлов с малым C^0 . В этом случае скорость окисления с достаточной точностью описывается уравнениями (5.3), (5.4) и (5.5). Так как коэффициенты диффузии в твердых телах и константы скорости кристаллохимических превращений являются экспоненциальными функциями температуры, то последние две формулы приобретают вид:

$$y = k_1^0 C_0 t \exp\left\{-\frac{E_1}{RT}\right\}; \quad (5.9)$$

$$y^2 = 2k_0^0 C_0 t \exp\left\{-\frac{E_0}{RT}\right\}. \quad (5.10)$$

Такого рода зависимости толщины y от T были подтверждены экспериментально. При изучении окисления железа на воздухе была установлена экспоненциальная зависимость количества образовавшегося окисла (привес в граммах на 1 см^2 в час) от температуры. Для чистого железа скорость образования пленки ω имеет вид:

$$\omega = 6,3\sqrt{t} \exp\left\{-\frac{9000}{T}\right\}, \quad (5.11)$$

совпадающий с уравнением (5.10).

5.2.3. Влияние химического потенциала реагентов

Химический потенциал окислителя при прочих равных условиях тем больше, чем выше его концентрация. Поэтому скорость окисления, например железа, возрастает при переходе от воздуха к чистому кислороду.

Кроме того, скорость процесса сильно зависит от парциального давления кислорода (рис. 5.5).

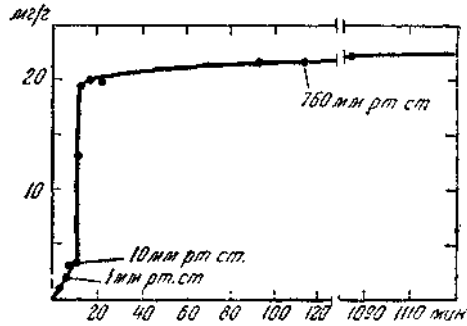


Рис. 5.5. Влияние давления на скорость окисления порошка железа

Как видно из рисунка 5.5, изменение общего давления от 1 до 10 мм рт. ст. резко ускоряет процесс и обеспечивает дальнейшее, весьма существенное утолщение пленки. Последующее увеличение давления от 10 до 760 мм рт. ст. оказывает меньшее влияние, так как защитная пленка в основном была сформирована ранее.

Применение более интенсивных окислителей, чем кислород (озон и т.п.), вызывает не только ускорение окисления, но и формирование более толстых защитных пленок как на железе, так и на других металлах (например, на алюминии), чем пользуются для их пассивации.

Кроме того, существует зависимость химического потенциала μ от механических напряжений, развивающихся в растущей пленке.

Как известно, средняя скорость ω_i перемещения каких-либо частиц сорта i в слое оксида в направлении оси x может быть выражена через их подвижность B (т.е. скорость частицы при действии на нее единицы силы) и градиент химического потенциала $\frac{d\mu_i}{dx}$ следующей формулой:

$$\omega_i = -\frac{B_i}{N} \cdot \frac{d\mu_i}{dx}. \quad (5.12)$$

Для изотермического процесса будет:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = \bar{V}_i \frac{dP}{dx} + \frac{RT}{C_i} \cdot \frac{dC_i}{dx}, \quad (5.13)$$

где \bar{V}_i – парциально-молярный объем компонента i .

Отсюда следует, что движущей силой процесса является не только градиент концентрации $\frac{dC_i}{dx}$, но и градиент давления $\frac{dP}{dx}$.

Так как при окислении железа молекулярный объем оксидной пленки превышает соответствующий объем прореагировавшего металла, то в слое окалина механические напряжения могут достигать больших значений. Градиент давлений становится соизмеримым с градиентом концентраций. Однако он имеет иной знак и вследствие обратной направленности препятствует движению частиц под влиянием градиента концентраций уже при небольшой толщине покрова (при комнатной температуре толщина пассивационной пленки железа 10–15 Å). С этим же связан и тот факт, что формирование пассивирующих пленок на железе заканчивается за 15–30 минут, тогда как на алюминии за несколько дней. Соотношение объемов оксида и металла в первом случае ($V_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : V_{\text{Fe}} = 1:0,47$) больше, чем во втором ($V_{\text{Al}_2\text{O}_3} : V_{\text{Al}} = 1:0,78$), что обуславливает повышенные внутренние напряжения в оксидной фазе на железе.

5.3. Структура окалина

Для понимания особенностей механизма диффузионного и кристаллохимического процессов существенное значение имеет подробная информация о макро- и микроструктуре оксидной пленки.

В результате ряда исследований было установлено, что сформировавшийся оксидный покров, полученный при окислении железа, является слоистым. Если коррозия металла происходила при температурах, когда вюститная фаза стабильна, то пленка состоит из трех слоев, толщина которых (в %) меняется с температурой (при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм.) (табл. 5.3).

Таким образом, при $t > 650^\circ\text{C}$ окалина в основном состоит из вюстита. Внутренний слой состоит из вюстита (FeO), средний – из магнетита (Fe_3O_4), наружный – из гематита (Fe_2O_3). Такое расположение согласуется с диаграммой состояния железо–кислород. Окалина является ее своеобразным кинетическим слепком, одновременно фиксирующим все ее фазовые особенности.

Таблица 5.3

Содержание оксида по толщине пленки в % от температуры

t, °C	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
600	50	50	–
700	98	2	–
800	96	2	2
900	90	9	1
1000	95	4	1
1090	94	5	1

Схематически оно представлено на рисунке 5.6. Из него видно, что гомогенным областям диаграммы Fe–O соответствуют отдельные слои окалины, а двухфазным системам отвечают узкие переходные зоны между слоями.

Подобное строение окалины имеет место тогда, когда при температуре опыта устойчив вюстит, и железо можно окислить до гематита.

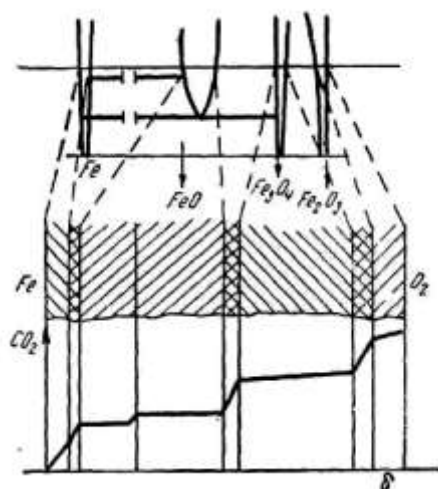


Рис. 5.6. Соответствие между сечением окалины и диаграммой состояния системы железо–кислород

При других условиях возможно иное число и состав слоев. Так, при температурах ниже 570° C отсутствует вюстит, и окалина состоит из двух слоев: магнетитного и гематитного. Далее, если окислителем железа является не воздух (или кислород), а водяной пар или CO₂, то не образуется гематита. При этом для температур, меньших 570° C, окалина, полученная в атмосфере CO₂ или H₂O, окажется однослойной (магнетитной).

Следует отметить влияние легирующих элементов. Окисление их вместе с железом ведет к образованию сложных, зачастую поликомпонентных слоев. В связи с этим температурная область устойчивого существования вюстита изменяется. Различные примеси по-разному увеличивают температуру, выше которой вюстит стабилен. Однако во всех случаях они ее повышают.

Кроме того, примеси неравномерно распределяются по толщине окалины. Как правило, концентрация примесей во внутренних слоях больше, чем в наружных.

Это обстоятельство весьма существенно, так как может сильно повлиять на энергию разрыхления, величина которой определяет скорость диффузии реагентов через окалину, а следовательно, и интенсивность процесса окисления. Примеси, введение которых уменьшает энергию разрыхления, будут ускорять коррозию металла; напротив, те, которые увеличивают ее, будут повышать его жароупорность.

Исследование микроструктуры отдельных слоев окалины, в особенности вюстита, показывает, что фаза с точным стехиометрическим составом закиси железа (FeO) не может быть устойчивой и вюстит содержит кислорода всегда более чем пятьдесят атомных процентов. Было установлено, что вюстит имеет кубическую гранецентрированную решетку типа поваренной соли, с $a = 4,30 \text{ \AA}$. При этом анионы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, октаэдрические пустоты которой заполнены ионами железа.

Однако в этом случае содержание кислорода в вюстите было бы в точности равно 50 атомным процентам, в то время как в действительности оно больше.

Полученные экспериментальные данные удовлетворяют предположение, что каждый «избыточный» ион O^{2-} замещает группу из двух ионов $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-}$.

Это означает, что появление одного избыточного иона O^{2-} связано с удалением одного иона Fe^{2+} и образованием одного незамещенного узла (дырки) в подрешетке железа. Электронейтральность обеспечивается при этом переходом 2Fe^{2+} в 2Fe^{3+} . То есть в реальном вюстите не все октаэдрические пустоты в подрешетке кислорода заполнены ионами железа. Часть подобных междоузлий, статистически распределенная в кристалле, остается вакантной.

Таким образом, рост концентрации кислорода в вюстите осуществляется путем следующего элементарного акта, происходящего лишь в некоторых ячейках:



В связи с этим решетка вюститита является не точно кубической (типа поваренной соли), а несколько искаженной: часть узлов в ней вакантна, а имеющиеся дырки «блуждают» по решетке и распределяются в ней статистически.

Магнетит (Fe_3O_4) обладает кубической решеткой «обращенной» шпинели с $a = 8,38 \text{ \AA}$. В элементарной ее ячейке присутствуют 8Fe^{2+} , 16Fe^{3+} и 32O^{2-} . Ионы кислорода образуют плотнейшую кубическую решетку, содержащую в одной элементарной ячейке 32 октаэдрических и 64 тетраэдрических пустот. При этом восемь Fe^{2+} и такое же количество Fe^{3+} распределяются (статистически) в октаэдрических, а остальные восемь Fe^{3+} – в тетраэдрических междуузлиях. Наличие Fe^{2+} и Fe^{3+} в одинаковых кристаллографических положениях (октаэдрических) облегчает обмен электронами и делает магнетит высокоэлектропроводным.

Окись железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематит характеризуется ромбоэдрической решеткой типа корунда с $a = 5,42 \text{ \AA}$ и $\alpha = 55^\circ 17'$. Элементарная ее ячейка образована четырьмя ионами Fe^{3+} и шестью – O^{2-} . Последние – образуют плотную гексагональную упаковку. Одна треть октаэдрических пустот вакантна, а две трети их заполнены Fe^{3+} .

Структура магнетитного (Fe_3O_4) и в значительной мере гематитного ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) слоя не является дырчатой. Однако весьма тонкая пограничная зона между ними ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) обладает теми же особенностями, что и вюстит.

5.4. Механизм окисления железа

5.4.1. Диффузия кислорода и железа

Экспериментальный материал показывает, что в оксидной пленке имеет место двусторонняя диффузия железа и кислорода.

Последний, пройдя окалину и достигнув металла, окисляет его, а железо, двигаясь через пленку, выходит к наружной поверхности ее и превращается там в окисел. Таким образом, рост окалины осуществляется как в глубь металла (за счет перемещения кислорода), так и во вне его (за счет движения частиц железа).

Более того, вышеперечисленные особенности процесса окисления показывают, что в такой двусторонней диффузии наиболее быстрым является перемещение железа, а не кислорода.

Только в этом случае становится понятным, почему оксидная пленка растет преимущественно во внешнюю сторону. Почему граница внутренних подслоев, воспроизводящая исходную поверхность образца, располагается значительно ближе к металлу, чем к внешней поверхности окалины. Почему ближайший к железу слой отличается сильной пористостью и, наконец, почему растрескивание окалины равновероятно на плоских и криволинейных поверхностях образца.

Реакционная диффузия сопровождается следующими превращениями. Атомы кислорода взаимодействуют с внутренней поверхностью неокисленного металла и обеспечивают тем самым рост вюститного слоя в глубь образца. Ионы железа переходят из металла в вюстит, что приводит к утолщению последнего в направлении газовой фазы.

Учитывая, что скорость перемещения Fe^{2+} в вюстите больше, чем O^{2-} , можно говорить лишь о потоке избыточных ионов железа. Взаимодействие последних с магнетитом увеличивает внешнюю часть вюститного слоя. Реакция Fe^{2+} с гематитом утолщает прослойку магнетита.

Наконец, ионы железа, вышедшие на поверхность окалины, связывают адсорбированный на ней кислород и образуют новые количества гематита.

Процесс окисления будет при этом развиваться тем быстрее, чем меньше энергия разрыхления, необходимая для перемещения частиц внутри отдельных фаз, чем меньше потенциальные барьеры, преодолеваемые частицами при их переходе из одной фазы в другую, и чем точнее выполняется принцип размерного и ориентационного соответствия.

5.4.2. Формирование первичной пленки

Опыты показывают, что на поверхности железа, даже при комнатной температуре, в окислительной атмосфере возникает тонкий защитный слой. Предположение о том, что пассивность металлов, например железа, обязана появлению на их поверхности оксидной пленки, получило подтверждение в работах акад. В.А. Кистяковского и его учеников

Электроннографические исследования пленок П.Д. Данковым и Н.А. Шишаковым и рентгеноструктурные – М.С. Борушко и

Н.Ф. Ляшко, показали, что первичной пассивационной пленкой, возникающей на железе, является $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

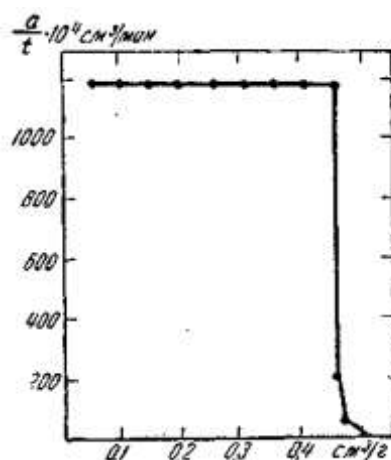


Рис. 5.7. Влияние количества адсорбированного кислорода на скорость его поглощения железным порошком

Согласно А. А. Кочеткову, эта пленка формируется и приобретает защитное действие при комнатной температуре и сухом воздухе в течение 15–30 мин. Дальнейший рост ее может произойти лишь при повышении температуры.

На рисунке 5.7 по оси ординат отложена скорость поглощения кислорода $a/t \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{мин}$, где t – время, необходимое для адсорбции $a = 0,05 \text{ см}^3 \text{ O}_2$. По оси абсцисс указано общее количество O_2 (см^3), адсорбированное железным порошком. Первые девять порций ($0,45 \text{ см}^3 \text{ O}_2$) поглощаются быстро, а затем процесс резко замедляется. Скорость адсорбции оказалась пропорциональной давлению кислорода.

Первичная пленка, возникающая при окислении образца при низких температурах, очень тонка и состоит из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По мере нагревания она утолщается и при 150–250 °С перестраивается с наружной стороны в решетку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вблизи железа, однако, остается весьма тонкая прослойка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При 300–400 °С начинается достаточно интенсивное взаимодействие железа с соприкасающимся с ним $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Оно сводится к заполнению свободных узлов дырчатой решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диффундирующими в нее ионами железа и приводит к появлению слоя Fe_3O_4 .

Расходуемая при этом прослойка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ непрерывно возникает снова вследствие перестройки части $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в решетку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому последняя сохраняется в виде тонкой граничной полоски между растущими слоями Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Утолщение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит за счет окисления железа, достигшего в результате

диффузии наружной поверхности окалины, адсорбированным кислородом.

Образование внутреннего вюститного слоя осуществляется при температурах, начиная с которых он становится устойчивым. Последние, как говорилось выше, зависят от природы и содержания легирующих веществ. Процесс заключается в перестройке решетки Fe_3O_4 , вызванной внедрением в нее ионов железа, диффундирующих из металла по направлению к наружной поверхности окалины.

На этом заканчивается формирование отдельных слоев оксидной пленки и начинается их рост, описанный выше.

5.5. Ионно-электронная теория окисления

Процесс окисления металлов можно рассматривать, как результат работы своеобразного гальванического элемента:



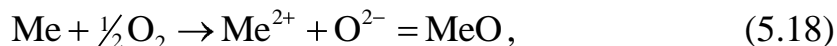
В нем металл, являясь анодом, посылает свои катионы (и электроны) в окалину:



а на внешней поверхности окисла происходит катодное восстановление газообразного кислорода:



В целом, это отвечает реакции окисления:



по изменению изобарного потенциала (ΔG) которой можно рассчитать электродвижущую силу (E) элемента:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{MeO}}{a_{Me} a_{O_2}^{1/2}} = -zFE. \quad (5.19)$$

Здесь z – число электронов, участвующих в процессе ($z=2$); F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль или 23066 кал); a_i – активность соответствующих веществ.

Пленка окисла, обладая смешанной проводимостью, одновременно играет роль электролита, в котором перемещаются катионы Me^{2+} и анионы O^{2-} , и внешней цепи, по которой движутся электроны (рис. 5.8). Поэтому ее эффективное сопротивление (R) должно слагаться из двух последовательно включенных R_1 и R_2 . Первое из них является электролитическим, а второе – электронным сопротивлением окислы.

Величину R можно выразить через удельную электропроводность (χ) окисла, числа переноса катиона (n_K), аниона (n_A) и электрона (n_e), а также толщину (y) и сечение (S) окисла:

$$R = \frac{y}{S} \left[\frac{1}{\chi n_K + n_A} + \frac{1}{\chi n_e} \right] = \frac{y}{S \chi n_K + n_A n_e}. \quad (5.20)$$

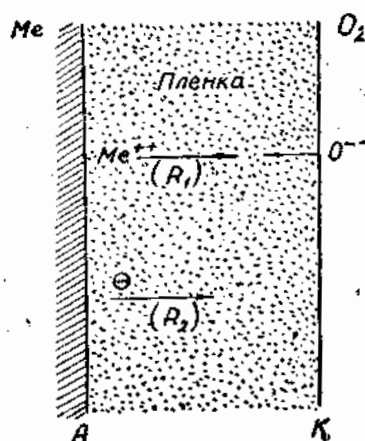


Рис. 5.8. Схема формирования оксидной пленки:
 R_1 и R_2 – электролитическое и омическое сопротивления

Так как величина E и R зависят от парциального давления p_{O_2} кислорода в газовой фазе, то сила тока (I), характеризующая скорость окисления, равна:

$$I = \frac{dE}{dR}$$

Известно, что $\chi = \chi_0 p_{O_2}^{1/2}$, а из уравнения (5.19) следует, что при $a_{Me} = a_{MeO} = 1$ и $a_{O_2} \approx p_{O_2}$

$$dE = \frac{RT}{4F} d \ln p_{O_2}.$$

Отсюда

$$I = \frac{dE}{dR} = \frac{RTS\chi_0}{4Fy} \frac{n_K + n_A}{n_e} p_{O_2}^{1/2} dp_{O_2}.$$

Чтобы найти зависимость I от p_{O_2} при заданной толщине пленки, разделим переменные и проинтегрируем от давления $p_{O_2, M}$, отвечающего равновесию Me с MeO , до давления p_{O_2} в газовой фазе:

$$I = \frac{RTS\chi_0}{4Fy} \frac{n_K + n_A}{n_e} \frac{m}{m} p_{O_2}^{1/2} - p_{O_2, M}^{1/2} = \frac{k'S}{y}. \quad (5.21)$$

Обратимся теперь к зависимости толщины окалины (y) от времени окисления (τ). Согласно закону Фарадея, число грамм-эквивалентов ($d\eta$) окисла, образовавшихся за время $d\tau$, равно:

$$d\eta = \frac{I}{F} d\tau = \frac{k'S}{Fy} d\tau = k \frac{S}{y} d\tau,$$

откуда скорость окисления будет:

$$v = \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{I}{F} = \frac{k'S}{Fy} = k \frac{S}{y}. \quad (5.22)$$

С другой стороны,

$$\eta = \frac{\gamma Sy}{M},$$

где γ – удельный; M – грамм-эквивалентный вес MeO .

Отсюда

$$v' = \frac{dy}{d\tau} = \frac{MI}{\gamma SF} = \frac{Mk}{\gamma y} = \frac{k''}{y}, \quad (5.23)$$

что приводит после интегрирования к параболическому закону окисления:

$$y^2 = 2k''\tau.$$

При этом весьма существенно, что входящие в уравнения константы (k , k' и k'') можно заранее вычислить из независимых опытных данных (электропроводности, числа переноса и т.п.) и сравнить с полученными при изучении кинетики окисления. Это позволяет детально проверить исходные положения предложенной теории.

В приведенных выше расчетах предполагалось, что основным фактором, лимитирующим кинетику окисления, является омическое сопротивление окалины. Электродная поляризация, свойственная работе многих гальванических элементов, не принималась во внимание. Можно думать, что затруднения в движении ионов и электронов выражаются не только в существовании омического сопротивления, но и в накоплении продуктов реакции на внутренней и внешней поверхности пленки. Например, при малом числе переноса электронов ($n_e \rightarrow 0$) может возникнуть катодная поляризация, вследствие отставания подхода электронов к внешней границе окалины. При недостаточной катионной проводимости следует ожидать анодной поляризации, обязанной накоплению на внутренней поверхности окалины ионов металла.

Наличие электродной поляризации осложняет зависимость силы тока от толщины окалины и может привести к другим кинетическим уравнениям, например, не к параболическому, а логарифмическому закону окисления.

5.6. Термодинамика диссоциации окислов

Процесс диссоциации окислов заключается в разложении сложного твердого вещества с образованием более простого и газа, что можно представить стехиометрическим уравнением:

$$AB_{(ТВ)} = A_{(ТВ)} + B_{(Г)} \quad (5.24)$$

Термодинамический анализ системы железо–кислород осложняется, прежде всего, тем обстоятельством, что в ней образуется относительно большое число самостоятельных фаз как переменного, так и постоянного состава. К ним относятся сравнительно бедные твердые растворы кислорода в различных модификациях железа (α , γ , и δ): вюстит, магнетит, две модификации гематита, твердые и жидкие растворы окислов. В состоянии равновесия сосуществовать друг с другом в этой двухкомпонентной системе могут не более четырех фаз, что следует из условия нонвариантности:

$$C = K - \Phi + 2 = 0; \Phi = K + 2 = 4.$$

Из них три являются конденсированными, а одна – газообразной (O_2). Для того чтобы наглядно видеть, какие фазы в том или ином конкретном случае находятся в равновесии друг с другом, следует пользоваться диаграммой состояния (рис. 5.9, а и б).

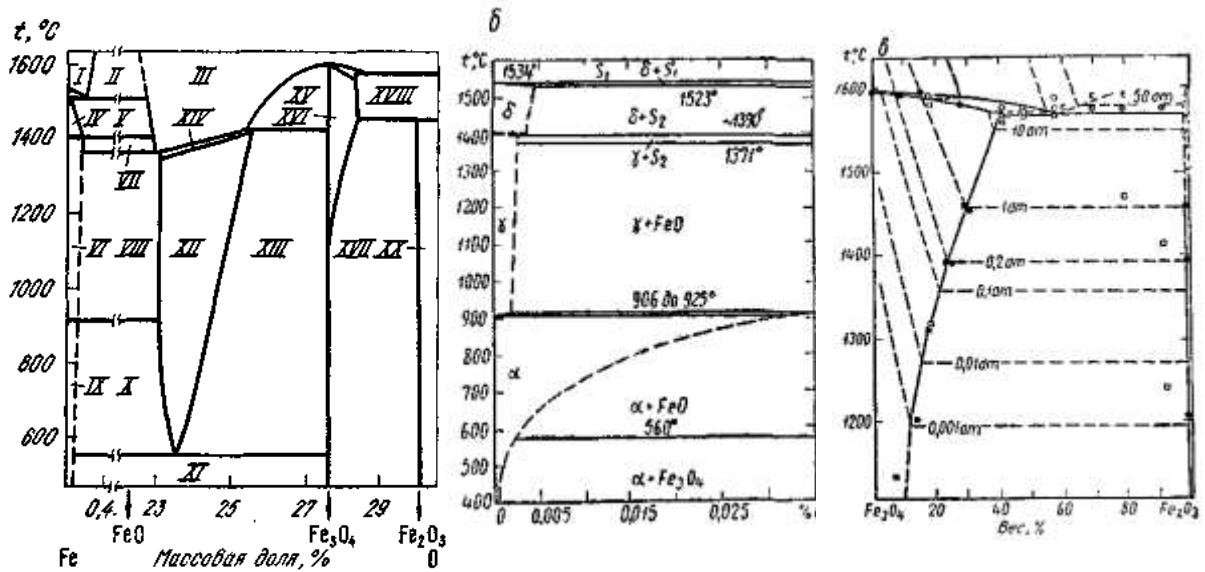


Рис. 5.9. Диаграмма состояния системы железо – кислород: а – общий вид; б – области устойчивости твердых растворов кислорода в железе, в – частная диаграмма $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$

На диаграмме имеются области, соответствующие бивариантным двухфазным системам, состоящим из газообразного кислорода и твердых растворов кислорода (переменного состава) в вюстите XII, в

Fe_3O_4 XVI, в жидком железе I и в расплавленных окислах III. Наряду с ними существуют области, отвечающие моновариантным трехфазным системам, образованным двумя из перечисленных выше насыщенных растворов и газообразным O_2 . К ним относятся области: II – два насыщенных расплава (I) и (III); V – насыщенные растворы – твердый в δ -Fe и жидкий (III); VII – твердый в γ -Fe и жидкий (III); VIII – в γ -Fe и вюстит (XII); X – в α -Fe и вюстит (XII); XI – в α -Fe и Fe_3O_4 ; XIV – вюстит (XII) и жидкость (III); XV – Fe_3O_4 и жидкость (III); XVII – раствор в Fe_3O_4 (XVI) и гематит и т.п.

Наконец, точки пересечения кривых характеризуют инвариантные системы с тремя конденсированными фазами. Следует заметить, что фазы, соответствующей формуле закиси железа, не обнаружено ниже 570°C вообще, а выше этой температуры известным эквивалентом FeO служит вюстит, раствор переменного состава, содержащий кислорода всегда больше, нежели FeO .

В связи с этим формулу вюстита можно записать в виде Fe_{1-y}O . В его металлической подрешетке имеется небольшое количество (y) вакантных узлов, а также ($2y$) трехвалентных ионов железа.

Таким образом, при диссоциации в системе железо–кислород, как правило, не происходит распада или возникновения чистых индивидуальных веществ. Обычно конденсированные фазы представляют собой растворы. Поскольку значительная часть поля солидуса соответствует моновариантным системам, то чаще всего имеют дело с равновесием насыщенных твердых растворов и условно называют их по имени близких по составу окислов или металлов. Например, вместо бедных растворов кислорода в железе, пишут Fe, а вместо вюстита – FeO .

Диаграмма показывает, что каждые две равновесно сосуществующие конденсированные фазы представляют собой растворы последовательной степени окисленности. Другими словами, возрастанию содержания кислорода в системе соответствуют (при $t > 570^\circ\text{C}$) следующие переходы: железо, насыщенное кислородом \rightarrow вюстит \rightarrow магнетит \rightarrow магнетит, насыщенный гематитом \rightarrow гематит.

При температурах ниже 570°C в этой цепи превращений отсутствует вюстит.

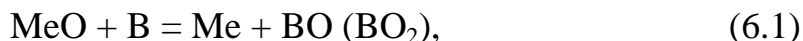
На основании этих, а также других данных А. А. Байковым был сформулирован общий принцип последовательности превращений, который для диссоциации в системе Fe–O можно записать либо в форме последовательного отщепления кислорода $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, либо металла $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$.

Второе существенное затруднение при термодинамическом анализе процессов диссоциации окислов железа обусловлено недостатком надежных термодинамических данных, а также и тем обстоятельством, что единственной фазой, обладающей измеримой упругостью диссоциации, является Fe_2O_3 . Это заставляет прибегать к различным косвенным методам расчета и производить последние по приближенным формулам.

Глава 6 ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

6.1. Термодинамические основы процессов восстановления

В металлургии процессы восстановления имеют широкое распространение при получении металлов и сплавов. Типичный процесс восстановления оксидов (MeO) можно представить реакцией:



где Me – обозначение металлического катиона (в общем случае может быть любой элемент); B , BO (BO_2) – восстановитель и его оксидная форма.

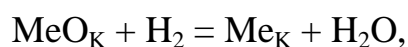
В процессе восстановления оксида степень окисления атомов восстанавливаемого вещества снижается, а у восстановителя повышается. При этом исходный оксид является окислителем по отношению к восстановителю и приобретает электроны, в то время как восстановитель их отдает. Таким образом, в строгом смысле, процессы восстановления являются окислительно-восстановительными процессами. В металлургии в качестве восстановителей используют твердые, жидкие и газообразные вещества.

Возможно также восстановление путем электролиза водных и солевых растворов. В этом случае необходимо рассматривать условия присоединения электронов к катиону металла.

6.2. Восстановление газообразными восстановителями

В качестве газов-восстановителей используют водород, оксид углерода, их смеси, углеводороды. Углеводороды обычно предварительно подвергают конверсии для предотвращения при восстановлении выделения углерода и науглероживания металла.

Если для восстановления используется водород, то анализ термодинамической возможности восстановления оксидов может быть проведен с помощью диаграммы $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакций образования оксидов металлов и водяного пара. Процесс восстановления в этом случае можно представить уравнением:



где MeO_k и Me – конденсированные фазы оксида и металла.

Система имеет ($C = K - \Phi + 2$) две степени свободы. Если заданы общее давление и температура, то состав газовой фазы состоящей из H_2 и H_2O , равновесной с твердыми фазами, определяется путем решения двух уравнений:

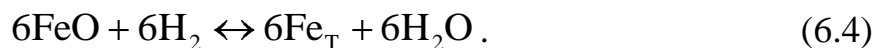
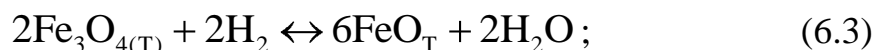
$$K_p = p_{H_2O} / p_{H_2} = \exp(-\Delta G^\circ / RT);$$

$$p_{H_2O} + p_{H_2} = p_{\text{общ}}$$

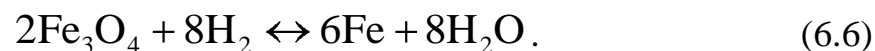
с учетом, что

$$\% H_2(H_2O) = \frac{p_{H_2(H_2O)}}{p_{\text{общ}}} \cdot 100.$$

Некоторые металлы, как, например, железо, марганец, вольфрам, молибден и другие, образуют несколько оксидов. Восстановление, как и диссоциация, в этом случае протекает в две или более стадий. Для оксидов железа, например, при температурах выше 840 К восстановление протекает по трехстадийной схеме:



При температурах ниже 840 К Fe_3O_4 восстанавливается сразу до железа, поэтому процесс восстановления Fe_2O_3 двухстадийный:



Одинаковое количество атомов железа, участвующего в каждой реакции, приведено для облегчения оценки относительного количества кислорода на каждой стадии процесса.

На рис. 6.1 линия равновесного состава газа для реакции (6.2) нанесена условно, вследствие необратимости этой реакции газовая фаза практически полностью состоит из паров воды.

Используя рис. 6.1, можно при заданной температуре, общем давлении и парциальном давлении одного из газов определить область существования конденсированной фазы (железа, вюститита, магнетита

или гематита). Равновесные характеристики восстановления других оксидов могут быть рассчитаны подобным образом.

Восстановление оксидов никеля и кобальта возможно при 1000 К уже при содержании диоксида углерода в газовой фазе ниже 99,7 %. Восстановление же WO_3 водородом возможно только при содержании влаги не более 0,01 %, т.е. осушенным водородом.

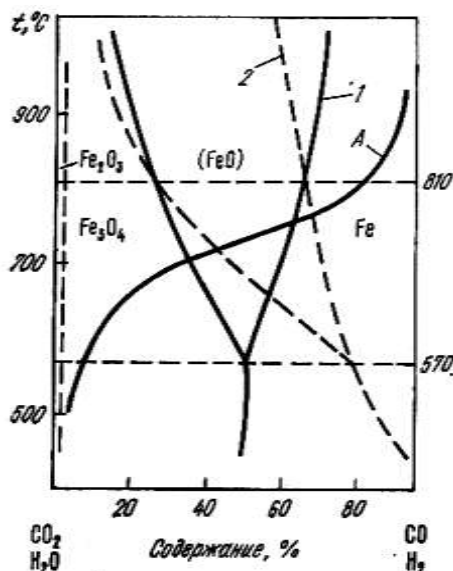
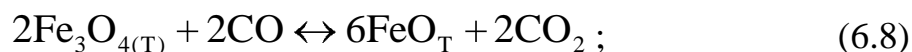
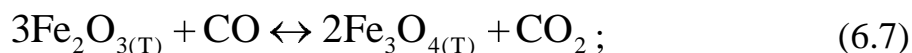
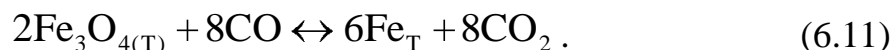


Рис. 6.1. Диаграмма равновесий оксидов железа с газовой фазой $CO-CO_2$ (1) и H_2-H_2O (2) (A – кривая газификации углерода)

Восстановление оксидов металлов, имеющих переменную валентность катиона, оксидом углерода протекает также в две или более стадий последовательно от высшего оксида до металла. Так же, как и для восстановления водородом, при $T > 840$ К будет:



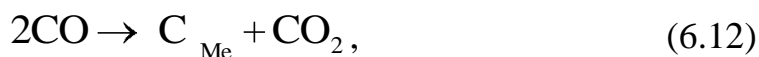
При $T < 840$ К имеет вид:



Сопоставление линий равновесного состава газовой фазы при восстановлении оксидов железа газами CO и H₂ (рис. 6.1) показывает, что при температурах T < 1083 К для восстановления оксидов железа требуется более высокое по сравнению с CO парциальное давление H₂ в газовой фазе. При T > 1083 К соотношение обратное: для соответствующих оксидов равновесное парциальное давление H₂ ниже, чем равновесное парциальное давление CO.

Таким образом, при T < 1083 К более сильным восстановителем является оксид углерода, а при T > 1083 К – водород. Это изменение восстановительной способности CO и H₂ иллюстрируется рис. 6.1 (пересечение линий равновесного состава смесей CO – CO₂ и H₂ – H₂O).

При восстановлении оксидом углерода оксидов железа необходимо учитывать возможность науглероживания металла:



где [C]_{Me} – углерод, растворенный в металле.

Если константа равновесия для этой реакции известна, то

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}_{\text{Me}}}}{p_{\text{CO}}^2}, \quad (6.13)$$

тогда можно определить активность углерода в металлическом растворе, находящимся в равновесии с газовой фазой CO–CO₂ при различных отношениях p_{CO} / p_{CO₂}.

Для раствора Fe–C равновесное содержание углерода в железе представлено на рис. 6.2.

Ряд оксидов (FeO, MnO) имеют на диаграмме состояния области нестехиометрического состава. В вюстите, имеющем важное значение при производстве железа и его сплавов, массовое содержание кислорода зависит от температуры и может изменяться от 23,1 до 25,6%.

Если использовать линии равновесного парциального давления кислорода в вюститной области системы Fe–O, то можно рассчитать составы газовой фазы H₂–H₂O, равновесной с вюститом различного состава.

На практике удобно пользоваться данными, показывающими содержание кислорода в вюстите, равновесном с газовой фазой различного состава.

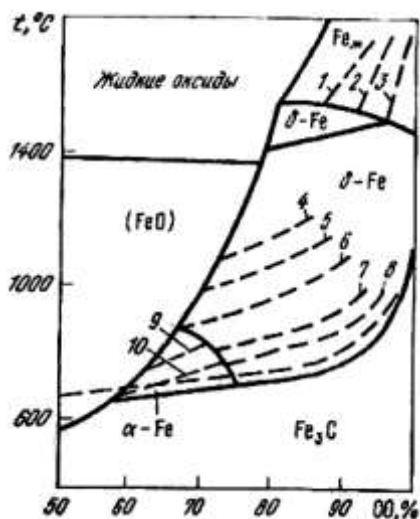


Рис. 6.2. Диаграмма науглероживания железа оксидом углерода:
 1 – 0,01 %; 2 – 0,02 %; 3 – 0,03 %;
 4 – 0,02 %; 5 – 0,04 %; 6 – 0,10 %;
 7 – 0,30 %; 8 – 0,60 %; 9 – 0,01 %;
 10 – 0,014 %

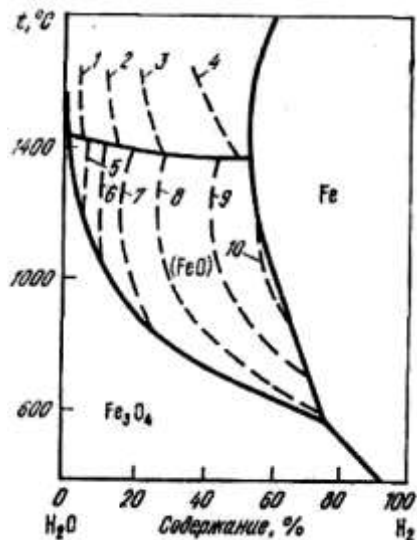
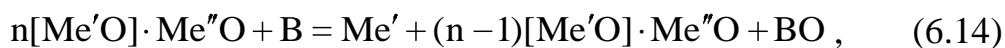


Рис. 6.3. Равновесное содержание кислорода в вюститите и жидких оксидах под газовой фазой $H_2 - H_2O$:
 1 – 24,8 %; 2 – 24,0 %; 3 – 23,5 %;
 4 – 22,9 %; 5 – 25,2 %; 6 – 24,8 %;
 7 – 24,4 %; 8 – 24,0 %; 9 – 23,6 %;
 10 – 23,2 %

Линии равного содержания кислорода в вюстите, равновесном с газовой фазой $H_2 - H_2O$, представлены на рис. 6.3. Аналогичный расчет может быть сделан для других оксидов, имеющих область нестехиометрии на диаграмме состояния $Me-O$ (например, MnO).

При восстановлении оксидов, находящихся в растворе или образующих химические соединения с другими оксидами, например вюстит с MnO , MgO , CaO , процессы восстановления имеют свои особенности, связанные с учетом активности оксида, находящегося в растворе. Равновесие реакции восстановления в общем виде можно представить уравнением:



где $[Me'O] \cdot Me''O$ – твердый раствор $Me'O$ в $Me''O$; n – число молей $Me'O$, растворенных в $Me''O$.

Видно, что в процессе восстановления изменяется (уменьшается) концентрация $Me'O$ и $Me''O$, что неизбежно приводит к изменению равновесного состава газовой фазы. При восстановлении, например, раствора вюstita в MnO



константа равновесия зависит от активности FeO в растворе MnO, имеет вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} a_{\text{FeO} \cdot \text{MnO}}}. \quad (6.16)$$

Активности компонентов твердого раствора (Mn, Fe)O были определены различными методами, в частности путем установления равновесных составов смесей $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ и CO--CO_2 с этими растворами и при помощи твердых электролитов. Подобным образом можно определить равновесный состав газовой фазы при восстановлении Fe_3O_4 из раствора с Mn_3O_4 , которые образуют систему твердых растворов.

Образование растворов характерно для металлургических процессов. Так, вюстит при 1100°C растворяет до 28 % CaO, а CaO до 15 % вюстита. Дихромтриоксид (Cr_2O_3) растворяется в вюстите до 5 % при 1350°C и образует соединение FeCr_2O_4 , которое, в свою очередь, образует с магнетитом непрерывный ряд твердых растворов. Кроме того, в процессах восстановления сложных оксидных систем в большинстве случаев возможно образование различных соединений между исходными оксидными фазами, промежуточными и конечными продуктами восстановления, а также сопутствующими оксидами. На практике часто не осуществляются равновесные условия, отсутствуют термодинамические данные для восстановления многих соединений, поэтому обычно производится приближенная оценка равновесий. Тем не менее, учет образования промежуточных соединений при проведении соответствующих расчетов позволяет проводить нужные корректировки технологических процессов.

6.3. Восстановление твердым углеродом

Восстановление оксидов металлов твердым углеродом (углеродо-термическое восстановление) можно представить уравнением:



Стандартное изменение энергии Гиббса для этой реакции будет:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\text{CO}}^{\circ} - \Delta G_{\text{MeO}}^{\circ} .$$

В зависимости от знака ΔG° реакция может протекать в прямом направлении (в сторону восстановления металла) или в обратном. Например, восстановление вюстита происходит в случае, когда

$$\Delta G^{\circ} \leq \Delta G_{\text{CO}}^{\circ} - \Delta G_{\text{MeO}}^{\circ} . \quad (6.18)$$

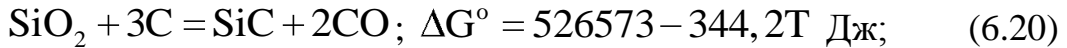
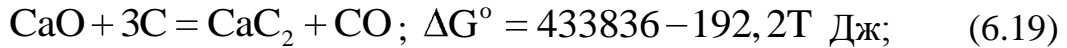
Известно, что $\Delta G^{\circ} = 0$ при $T \approx 700$ °С. Следовательно, при температурах выше 700 °С в присутствии углерода вюстит будет восстанавливаться до железа. При более низких температурах реакция будет идти влево и восстановление вюстита углеродом не происходит.

Однако эти рассуждения справедливы для случая, когда система находится в стандартных условиях, т. е. при $p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа. Положение кривой А (рис. 6.1), равновесие реакции газификации, зависит от давления в системе, поэтому при уменьшении давления кривая А (рис. 6.1) смещается влево и, следовательно, реакция (6.17) будет идти вправо при более низких температурах. Подобным образом можно рассмотреть и восстановление других оксидов.

В реальных условиях в большинстве случаев процесс усложняется. Так, углерод растворяется во многих металлах (Fe, Mn, Cr, W и др.), что приводит к образованию карбидов и изменяет величину ΔG° и температуры равновесия реакции.

Углеродотермическое восстановление оксидов (в доменной или электрической печи) обычно протекает при сравнительно высоких температурах, и продуктом восстановления будет либо карбид, либо металл, насыщенный углеродом при данной температуре. Карбиды обладают важными свойствами, используемыми в промышленности, например карбиды хрома. Имеют высокую твердость и прочность на истирание и используются для наплавки поверхностей, подвергающихся истиранию (конуса доменных печей, сельскохозяйственная техника и др.). Карбид кремния (карборунд) имеет высокую твердость, стойкость к воздействию высоких температур, высокую электрическую проводимость. Эти качества используют при изготовлении нагревательных элементов, специальных огнеупоров и абразивных материалов. Карбиды кальция и алюминия – сильные восстановители.

Реакции образования карбидов кальция, кремния и алюминия имеют вид:



Для этих реакций температуры, при которых $\Delta G^\circ = 0$, соответственно равны 2257, 1530, 2503 К.

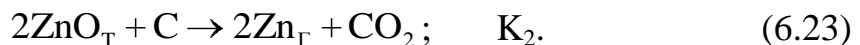
Протекание этих реакций требует больших энергетических затрат и высоких температур. Тем не менее в ряде случаев такие затраты оправданы свойствами получаемого продукта.

Если температура восстановления оксидов выше, чем температура испарения (или кипения) металла, то процесс восстановления можно представить уравнением: $\text{MeO}_T + \text{C} = \text{Me} + \text{CO}$. Для этой реакции $K_p = p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Me}}$.

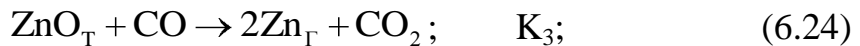
Число компонентов и число фаз в этой системе равно трем, и поэтому число степеней свободы равно: $C = K - \Phi + 2 = 2$.

Если же металл находится в жидкой фазе, то число фаз – четыре (газ, твердый оксид, твердый углерод и жидкий металл) и число степеней свободы такой системы составит: $C = K - \Phi + 2 = 3 - 4 + 2 = 1$.

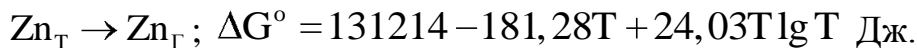
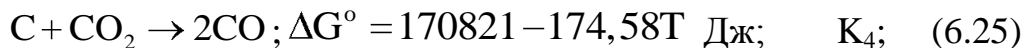
Характерным примером такой реакции является восстановление оксида цинка твердым углеродом. В зависимости от условий процесса образуется CO или CO₂:



Равновесный состав газовой фазы можно определить в предположении, что в системе протекают независимые реакции:



$$\Delta G^\circ = 334609 - 439,3T + 67,36T \lg T \text{ Дж};$$



Используя уравнение баланса массы для оксида цинка, получим:

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} + 2p_{\text{CO}_2} \quad (6.26)$$

и константы равновесия –

$$K_3 = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{Zn}}^2}{p_{\text{CO}}}$$

для реакции (6.24);

$$K_4 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

для реакции (6.25). Можно подставить K_3 , K_4 , например, в уравнение (6.26) для определения p_{CO} , тогда получаем:

$$2p_{\text{CO}}^3 + K_4 p_{\text{CO}}^2 - K_4^2 K_3 = 0 .$$

Таблица 6.1

Состав газовой фазы как функции температуры

Т, К	K_3	K_4	p_{CO}	p_{CO_2}	p_{Zn}
1200	$4,96 \cdot 10^{-3}$	48,4	0,49	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,500
1300	$4,81 \cdot 10^{-2}$	180	2,90	0,048	2,996
1400	0,331	556	12,93	0,328	13,586

Такой расчет требует уточнений, так как при давлении p_{Zn} выше упругости насыщенного пара цинка происходит его конденсация. Упругость насыщенного пара цинка можно определить, используя выражение:

$$\lg p_{\text{Zn}} = -\frac{6850}{T} - 1,255 \lg T + 9,45 .$$

Величина p_{Zn}^0 для температур 1200, 1300 и 1400 К составит 77,2; 192; 415 кПа соответственно. Поскольку при температурах выше 1280 К расчетные значения давления пара цинка в равновесии с углеродом и ZnO выше, чем упругость пара чистого цинка, то парообразный цинк конденсируется до тех пор, пока его давление не будет соответствовать

равновесному с жидким цинком (p_{Zn}°). В этой связи необходимо провести корректировку рассчитанных давлений CO и CO₂ при 1300 и 1400 К.

Используя константы равновесия K_3 , K_1 для реакции (6.22) и K_2 для реакции (6.23), можно получить:

$$\lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \lg K_2 - \lg p_{Zn}^{\circ} - \lg K_1;$$

$$\lg p_{CO} = \lg K_1 - \lg p_{Zn}^{\circ}.$$

При подстановке в это выражение K_1 , K_2 , p_{Zn}° для температур 1300 и 1400 К определяются уточненные значения p_{CO} , p_{CO_2} , и $p_{общ}$. Эти величины составляют 0,453; 4,44; 0,0114; 0,355; 0,656; 5,21 МПа соответственно p_{CO} , p_{CO_2} , и $p_{общ}$. Для точных расчетов необходимо использовать летучесть вместо упругости пара металла.

При повышенных температурах может происходить восстановление оксидов углеродом, растворенным в металле (оксиды, как правило, в этом случае находятся в растворе). Такой вид восстановления имеет место, например, в горне доменной печи, где восстановление FeO оксидного расплава осуществляется углеродом, растворенным в чугуне. В этом случае процесс восстановления описывается уравнением: $[C] + (MeO) = Me + CO$, для которого константа равновесия может быть выражена через активности растворенного углерода и оксида:

$$K_p = \frac{(p_{CO} \cdot a_{Me})}{(a_{[C]} \cdot a_{(MeO)})}.$$

Точность расчетов подобных процессов в значительной степени зависит от точности определения активности оксида в расплаве и активности углерода, растворенного в металле. Иногда в качестве восстановителя выступает углерод, находящийся в соединении, например карбид. Реакция восстановления может быть представлена в общем виде: $MeO + Me'C = Me' + Me + CO$, и выражение для константы равновесия может быть различным в зависимости от состояния веществ, участвующих в процессе.

6.4. Металлотермическое восстановление

Реакции углеродотермического восстановления, являясь эндотермическими, протекают обычно с большим поглощением тепла и требуют для своего осуществления подвода тепла в реагирующую систему. Кроме того, углерод, как было отмечено выше, растворяется в металле. Если применить в качестве восстановителя другой металл, имеющий более высокое химическое сродство к кислороду, чем металл оксида, то для процесса металлотермического восстановления по формуле:

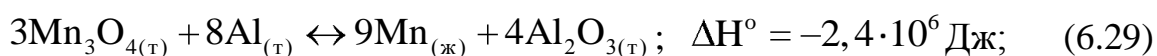
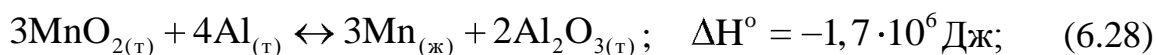


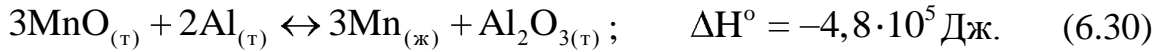
характерна экзотермичность и чистота металла Me. При изменении температуры изменение стандартной энергии Гиббса невелико, так как линии зависимости $\Delta G^\circ = f(T)$ образования оксидов почти параллельны (рис. 4.1), поэтому для реакции металлотермического восстановления изменение стандартной энергии Гиббса близко к изменению стандартной энтальпии ΔH° реакции, за исключением случаев, когда металл Me находится в парообразном состоянии.

Обычно металлотермические процессы протекают при температурах, когда участники реакции находятся в расплаве. Если известно изменение энтальпии реакции (6.27), то можно рассчитать баланс тепла и предсказать, будет ли его достаточно, чтобы расплавить металл, оксидную фазу и нагреть их до нужной температуры. Для оценки возможности протекания процесса иногда проводят упрощенный расчет, используя величину $\Delta H^\circ / (M_{\text{Me}} - M_{\text{Me}'\text{O}})$, где M_{Me} , $M_{\text{Me}'\text{O}}$ – молекулярные массы металла и оксида, соответственно.

Экспериментально получено, что в случае, когда численные значения этой величины менее 2300 Дж/г, то энергии недостаточно для расплавления и нагрева продуктов до нужной температуры и для осуществления процесса восстановления необходим подвод тепла. Превышение количества выделяемого тепла 4600 Дж/г может привести к взрывному характеру реакции.

Для алюминотермического восстановления, например оксидов марганца, величины изменения энтальпии равны:





В этом случае на 1 г продукта приходится соответственно 4700, 2612 и 1783 Дж и, следовательно, реакция (6.28) будет носить неуправляемый, бурный, взрывной характер. В реакции (6.30) выделяемого тепла недостаточно для поддержания процесса, и для ее осуществления требуется подвод тепла. Только для реакции (6.29) отношение $\Delta H^\circ/\sum M$ приемлемо для самопроизвольно управляемого процесса получения марганца, поэтому в практике получения металлического марганца алюминотермическим способом диоксид марганца обжигом переводят в Mn_3O_4 и затем проводится восстановление Mn_3O_4 до Mn.

Важное значение при металлотермии имеет полнота восстановления металла. Константа равновесия реакции (6.27):

$$K_p = \frac{(a_{\text{Me}'\text{O}} \cdot a_{\text{Me}})}{(a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{Me}'})},$$

позволяющая получить выражение:

$$\frac{a_{\text{Me}'}}{a_{\text{Me}}} = \left(\frac{a_{\text{Me}'\text{O}}}{a_{\text{MeO}}} \right) \exp \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right).$$

Из последнего соотношения ясно, что полнота восстановления (выход металла) будет тем выше, чем меньше отношение $a_{\text{Me}'}/a_{\text{Me}}$. Уменьшению этого отношения способствуют отрицательные максимальные значения изменения стандартной энергии Гиббса, т.е. химическое сродство к кислороду у металла-восстановителя должно быть значительно больше, чем у восстанавливаемого (Me) металла.

Понижение $a_{\text{Me}'\text{O}}$ в шлаке может осуществляться путем введения добавок, образующих соединения с MeO. Например, при алюминотермическом восстановлении Mn добавка CaO приводит к снижению $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в результате взаимодействия с CaO.

В ряде случаев происходит металлотермическое восстановление сложных оксидных систем. Например, при силикотермическом восстановлении хромита (хромовой руды) и получении низкоуглеродистого феррохрома реакция имеет вид:

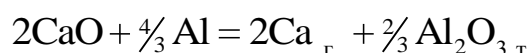


Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_P = \frac{a_{[\text{Cr}]} \cdot a_{[\text{Fe}]}^{1/2} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)}^{1/2} \cdot a_{[\text{Si}]}}.$$

Отрицательное значение изменения стандартной энергии Гиббса этой реакции при температурах процесса 1900–2000 К невелико.

Образование раствора хрома в железе, т.е. уменьшение активности $[\text{Fe}]$ и $[\text{Cr}]$ способствует смещению равновесия вправо. Однако образование силикатов хрома уменьшает полноту восстановления хрома, в результате этого остаточное содержание Cr_2O_3 в шлаке может быть достаточно высоким (до 28 %). Иногда путем металлотермического восстановления осуществляется получение летучих металлов высокой чистоты. Примером такого процесса может служить алюминио-термическое получение чистого кальция. При атмосферном давлении реакция



осуществляется при температурах выше 2300 °С. Смещение равновесия вправо может быть достигнуто путем понижения давления: при $p = 10^{-5}$ МПа температура, при которой будет происходить восстановление CaO , снижается примерно до 1200 °С.

В металлургическом производстве определенное распространение имеют процессы с участием галогенидов металлов. Это связано с тем, что исходное сырье содержит галогениды (например, при производстве магния используют карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при производстве алюминия – криолит Na_2AlF_6). Промежуточные продукты технологической цепочки или добавки могут также содержать галогениды (например TiCl , при получении титана, CaF_2 в качестве добавок). В общем виде реакцию металлотермического восстановления галогенида можно записать: $\text{MeГ} + \text{Me}' \leftrightarrow \text{Me}'\text{Г} + \text{Me}$. Используя значения изменения энергии Гиббса, можно найти для данного галогенида металл-восстановитель и температуру начала восстановления. Примером такой реакции может служить восстановление тетрахлорида титана магнием при получении титана, представленного формулой:



для которой $\Delta G^\circ = 0$ при температуре $T \approx 2300$ К.

Для восстановления TiCl_4 возможно использование в качестве восстановителя других металлов, например кальция, который используется также для получения урана высокой частоты путем восстановления UF_4 .

6.5. Кинетические особенности восстановления газом-восстановителем и твердым углеродом

Примером восстановления хлоридов при помощи газом-восстановителей может служить процесс восстановления хлорида меди:



Помимо переменных (T , p , V , x_i), определяющих направление реакции и равновесное состояние, скорость процесса зависит от многих других параметров. Применительно к процессам восстановления среди таких параметров находятся размер и форма частиц, наличие катализаторов, состояние поверхности, характеристики продукта реакции и др.

Реакции восстановления являются, как правило, гетерогенными, где реагенты представляют две или более фазы и реакция протекает на границах раздела фаз.

В практике металлургического производства в настоящее время, с одной стороны, возросли возможности получения исходных оксидов с минимальным количеством примесей в результате развития техники обогащения руд. При переработке таких материалов существенное значение имеют кинетические закономерности восстановления чистых оксидов с комплексным учетом явлений тепло- и массообмена, сопровождающих процесс восстановления.

С другой стороны, в большей степени приходится использовать руды, содержащие несколько оксидов, – комплексные руды или концентраты. В ряде случаев необходимо вводить добавки оксидов в шихту. В большинстве реальных металлургических агрегатов в процессах восстановления участвуют не чистые оксиды, а более

сложные системы и реакции, которые, как правило, протекают в условиях изменяющихся температур.

Характерной чертой реакций восстановления твердых оксидов газами является локализация их протекания в определенных участках твердого реагента. Эти реакции, как и реакции диссоциации, относятся к топохимическим. Локализация места процесса в твердой фазе проявляется в том, что реакция начинается в определенных точках твердого тела, характеризующихся повышенной реакционной способностью и обычно находящихся на поверхности. Возникнув в определенном месте кристалла, реакция продолжает развиваться в результате продвижения реакционной зоны от центра, на котором началась реакция, в соседние области кристалла.

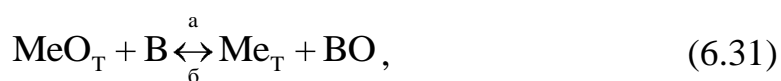
Так же, как и в случае диссоциации соединений, процесс восстановления твердого оксида газом включает несколько последовательных стадий:

- 1) диффузию реагентов к межфазной реакционной поверхности;
- 2) химическую реакцию на межфазной поверхности;
- 3) диффузию продуктов от межфазной поверхности.

К числу факторов, определяющих скорость процесса восстановления можно отнести:

- 1) температуру, влияющую на скорость химической реакции и диффузию;
- 2) химический и минералогический состав, микроструктуру, пористость, форму и размер оксидных частиц;
- 3) вид газа-восстановителя, состав, парциальное давление газа-восстановителя, скорость его движения.

Если в общем виде реакцию восстановления оксида газом представить в виде уравнения:



то суммарная скорость восстановления ω представляет собой разность скоростей протекания реакции в направлениях а и б. Скорости по направлениям а и б для чистого оксида стехиометрического состава можно принять пропорциональными поверхности и парциальным давлением газов. Тогда

$$\omega = -\frac{dg_{\text{MeO}}}{d\tau} = (k_a p_B - k_b p_{\text{BO}})S, \quad (6.32)$$

где k_a и k_b – константы скорости реакции в направлениях а и б, соответственно.

В состоянии равновесия $\omega = 0$, а парциальные давления газов равны равновесным величинам p_i^0 . Если общее давление $p_{\text{общ}}$ постоянно, а также

$$p_{\text{общ}} = p_B + p_{\text{BO}} = p_B^0 + p_{\text{BO}}^0, \quad K_P = k_a/k_b,$$

то

$$\omega = k_a S \left[p_B \left(1 + \frac{1}{K_P} \right) - \frac{p_{\text{общ}}}{K_P} \right], \quad (6.33)$$

где K_P – константа равновесия.

Поскольку $p_{\text{общ}} = p_B^0 \left(1 + 1/K_P \right)$, используя выражение (6.32), получаем

$$\omega = k_a S \left(1 + 1/K_P \right) p_B - p_B^0. \quad (6.34)$$

Вместо парциального давления газа можно использовать концентрацию c_i или молярную долю x_i . В этом случае $c_i = p_i/RT$, а $x_i = p_i/p$ и, таким образом,

$$\omega = AS(c_B - c_B^0), \quad (6.35)$$

где

$$A = k_a RT \left(1 + 1/K_P \right);$$

$$\omega = k_a p_{\text{общ}} \left(1 + 1/K_P \right) (x_B - x_B^0) S. \quad (6.36)$$

Температурная зависимость скорости восстановления определяется, таким образом, температурными зависимостями k_a и K_P . Газообразный восстановитель и газообразный продукт реакции диффундируют в противоположных направлениях через поры в твердом

слое продукта восстановления и в газовой фазе (пограничном газовом слое, окружающем частицу оксида).

В соответствии с первым законом Фика, поток вещества i через поверхность S в направлении x равен:

$$j = \frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx},$$

где c – концентрация; D – коэффициент диффузии.

Диффузия газообразных составляющих через слой пористого продукта протекает в бинарной смеси восстановителя и продукта его окисления ($H_2 - H_2O$, $CO - CO_2$ и др.). Коэффициент взаимной диффузии для бинарной смеси идеальных газов в открытой системе пропорционален $T^{3/2}$ и обратно пропорционален давлению $p_{\text{общ}}$.

Для смеси реальных газов обычно используется коэффициент диффузии, равный:

$$D = D_0 / p \cdot T / T_0^n,$$

где D_0 – коэффициент диффузии в нормальных условиях ($T = 273 \text{ K}$; $p = 0,1 \text{ МПа}$).

Величина D_0 находится для газов в пределах от 0,1 до 1 $\text{см}^2/\text{с}$ ($D_{0 \text{ H}_2-\text{H}_2\text{O}} = 0,75 \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{0 \text{ CO}-\text{CO}_2} = 0,14 \text{ см}^2/\text{с}$), величина $n = 1,75 \div 2,0$.

Диффузия газов через твердый продукт восстановления зависит также от величины относительной открытой пористости (S_0) и так называемой *извилистости пор* χ . Величина χ определяется как эффективный путь, который проходит газовая молекула при продвижении в направлении диффузии на единицу длины.

Если пористое твердое тело представляет собой конгломерат одинаковых сферических частиц, то $\chi = \sqrt{2}$ и в общем случае

$$D = D_1 \frac{S_0}{\chi} = D_1 \frac{S_0}{\sqrt{2}} = D_1 S_0 \xi,$$

где $\xi = 1/\chi$ (*лабиринтный фактор*).

Для большинства используемых в металлургии руд и агломератов величина D находится в пределах 0,03–0,3 $\text{см}^2/\text{с}$.

При восстановлении плотной (беспористой) частицы газ не может проникать внутрь плотной беспористой частицы. В результате реакция восстановления протекает на межфазной (реакционной) поверхности оксид–продукт восстановления. В ряде случаев эту поверхность называют *поверхностью реагирования*.

Поверхность реагирования (*реакционная поверхность*) перемещается внутрь частицы и геометрически подобна (гомотетична) поверхности исходного образца. Если возник слой продуктов реакции, то для процесса восстановления необходим перенос газа-восстановителя через этот слой к поверхности реагирования. В этом случае химическая реакция и диффузия протекают последовательно, поскольку в начале газ переносится к реакционной поверхности, а затем реагирует с оксидом.

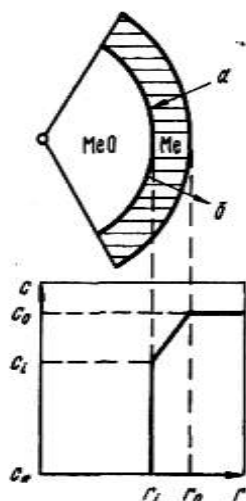


Рис. 6.4. Схема восстановления твердого оксида:
 а – направление движения газа-восстановителя; б – направление движения газа, продукта реакции

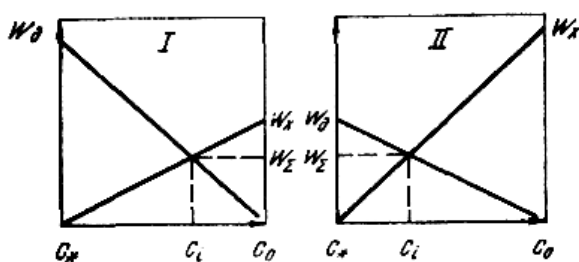


Рис. 6.5. Схематическое изменение скоростей химической реакции и диффузии при изменении концентрации газа-восстановителя на поверхности: ω_x – скорость химического превращения; ω_d – скорость диффузии газа-восстановителя; ω_Σ – суммарная скорость процесса; c – концентрация газа-восстановителя; I – химический режим; II – диффузионный режим

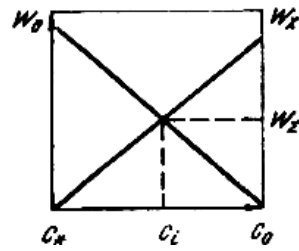


Рис. 6.6. Смешанный режим восстановления

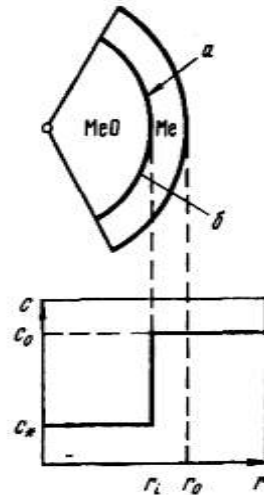


Рис. 6.7. Изменение состава газа при восстановлении в химическом режиме: а – направление движения газа-восстановителя; б – направление движения газа, продукта реакции

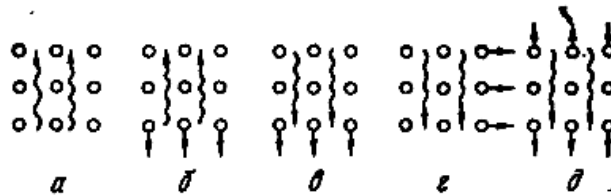


Рис. 6.8. Взаимодействие газового потока и слоев восстанавливаемого оксида: а – неподвижный слой; б – встречное; в – попутное; г – скрестное; д – идеального смешения

На рис. 6.4 схематически показан общий случай изменения концентрации газа-восстановителя по радиусу сферической частицы оксида.

При образовании плотного слоя продукта, например железа, диффузия газов через слой продукта затруднена, и процесс восстановления оксида находится в диффузионной области реагирования. Когда образуется пористый слой продукта и доставка газа-восстановителя к поверхности реагирования не лимитирует

процесс в целом, имеет место кинетическая область реагирования, а общая скорость определяется скоростью химической реакции.

Если максимально возможные скорости (или обратные им величины сопротивлений) химической реакции и диффузии сопоставимы, то процесс протекает в смешанной области реагирования.

Схематически соотношение скоростей различных стадий процесса и суммарная скорость превращения приведены на рис. 6.5. Скорость химической реакции на поверхности реагирования пропорциональна $(c_i - c_i^0)$ и достигает максимума при $c_i = c_i^0$. Скорость диффузии, если в первом приближении принять градиент концентрации постоянным (линейное изменение концентрации по радиусу), будет пропорциональна $(c_0 - c_i)$ и изменяется с изменением c_i , как показано на рис. 6.6, достигая максимального значения при $c_i = c_i^0$.

Поскольку процессы диффузии и химического реагирования протекают последовательно, то количество газа, вступающего в реакцию в единицу времени должно быть равным количеству газа, продиффундировавшего к поверхности реагирования. При этом, так называемом *квазистационарном приближении*, скорости химической реакции и диффузии должны быть равны. Равенство наступает в точке c_i , что и определяет скорость процесса в целом (рис. 6.7, 6.8).

Вид кинетических выражений будет различен для частиц различной формы. Прежде всего, это отличие будет проявляться в разном виде выражения для степени превращения.

Как известно, в общем случае степень превращения α может быть выражена как отношение объема прореагировавшего вещества к начальному объему и для сферической частицы радиусом r_0 (или кубической со стороной r):

$$\alpha = 1 - r/r_0^3, \quad (6.37)$$

а для плоской пластины с толщиной δ_0

$$\alpha = 1 - \delta/\delta_0, \quad (6.38)$$

где r , δ – размеры непрореагировавшей части образца к моменту τ .

В практических расчетах часто используют величину относительного продвижения фронта реагирования f , которая равна соответственно:

$$f = \frac{r_0 - r}{r_0} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}; \quad (6.39)$$

$$f = \frac{\delta_0 - \delta}{\delta_0} = \alpha. \quad (6.40)$$

Скорость превращения твердого оксида (ω) в молях за единицу времени пропорциональна изменению объема твердого реагента в единицу времени и представлена формулой:

$$\omega = -\gamma_0 \frac{dV}{d\tau}, \quad (6.41)$$

где γ_0 – коэффициент пропорциональности (число молей в единице объема).

Необходимо отметить, что для сферической частицы

$$df/d\tau = \omega / \gamma_0 r_0 S,$$

а для плоской частицы

$$df/d\tau = \omega / \gamma_0 \sigma_0 S. \quad (6.42)$$

Кинетические уравнения в случае смешанного режима определяются скоростью химической реакции на поверхности реагирования и диффузией газа к реакционной поверхности, которая зависит от величины коэффициента диффузии и градиента концентрации. Для сферической частицы оксида поток газавосстановителя к реакционной поверхности характеризуется выражением:

$$\omega_d = -4\pi D r^2 \frac{dc}{dr}. \quad (6.43)$$

Интегрируя это выражение (в пределах $r \div r_0$ и $c_i \div c_0$) и используя квазистационарное приближение, можно получить уравнение скорости диффузии:

$$\omega_{\text{д}} = \frac{4\pi r_0 r}{r_0 - r} D (c_0 - c_i), \quad (6.44)$$

которая равна скорости химической реакции и будет:

$$Ar^2 (c_i - c^{\circ}) = D \frac{r_0 r}{r_0 - r} (c_0 - c_i). \quad (6.45)$$

При переходе от r к относительной доле превращения f концентрационные отношения определяются следующим образом:

$$\frac{c_i - c^{\circ}}{c_0 - c^{\circ}} = \frac{1}{1 + r_0 A f} \frac{1 - f}{D} \quad (6.46)$$

и позволяют найти связь между f и $(c_i - c^{\circ})$ из формулы:

$$\gamma_0 r_0 \frac{df}{d\tau} = \frac{\omega}{S} = A (c_i - c^{\circ}) \quad (6.47)$$

Подставляя (6.47) в (6.46), можно получить уравнение:

$$\gamma_0 r_0 \frac{df}{d\tau} = \frac{A (c_0 - c^{\circ})}{1 + r_0 A f} \frac{1 - f}{D},$$

которое после интегрирования ($0 \div \tau$, $0 \div f$) приобретает окончательный вид:

$$\frac{1}{A} f + \frac{r_0}{D} f^2 (3 - 2f) = \frac{c_0 - c^{\circ}}{\gamma_0 r_0} \tau. \quad (6.48)$$

Если использовать такой же подход, то и для плоской частицы можно получить зависимость относительной величины продвижения фронта реагирования от концентрации газа-восстановителя по формуле:

$$\frac{1}{A}f + \frac{\delta_0}{D}f^2 = \frac{c_0 - c^0}{\gamma_0\delta_0}\tau. \quad (6.49)$$

Химический режим восстановления реализуется обычно при сравнительно невысоких температурах и очень пористом продукте восстановления. При этом перепад концентраций газа-восстановителя по толщине слоя продукта будет практически отсутствовать (рис. 6.7). Суммарная скорость процесса равна скорости химической реакции при $c = c_0$. Кроме того, химический режим реагирования при восстановлении твердых оксидов металлов возможен также на начальных стадиях процесса, когда еще не образовался значительный слой продукта восстановления. Выражение для общей скорости процесса будет иметь вид:

$$\omega_x = kr_0T \frac{1+1/K_p}{S_i} (c_0 - c^0). \quad (3.50)$$

Для сферической частицы скорость процесса (при $T = \text{const}$, $c_0 = \text{const}$) может быть представлена уравнением:

$$dg/d\tau = kS, \quad (6.51)$$

где k – коэффициент пропорциональности; g – масса прореагировавшего оксида.

На основании вышеизложенного поверхность реагирования будет равна:

$$\delta = 4\pi (r_0 - fr_0)^2. \quad (6.52)$$

Масса прореагировавшего оксида будет:

$$g = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \gamma_0 - \frac{4}{3}\pi (r_0 - fr_0)^3 \gamma_0. \quad (6.53)$$

Тогда

$$\frac{dg}{d\tau} = 4\pi\gamma_0 r_0 (r_0 - fr_0)^2 \frac{df}{d\tau}. \quad (6.54)$$

С учетом выражения (6.53) и после интегрирования кинетическое уравнение имеет вид:

$$r_0 \gamma_0 f = k\tau. \quad (6.55)$$

Для удобства обработки экспериментальных данных используют уравнение:

$$r_0 \gamma_0 \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right] = k\tau. \quad (6.56)$$

В ряде случаев для расчетов используется выражение, связывающее f и τ (уравнения (6.54) или (6.56)).

Поскольку r_0/D значительно меньше, чем $1/A$, то вторым слагаемым в выражении (6.48) можно пренебречь. Тогда

$$f = \frac{A c_0 - c^0}{\gamma_0 r_0} \tau. \quad (6.57)$$

Если ввести параметр времени, равный:

$$\tau_x = \frac{\gamma_0 r_0}{A c_0 - c^0},$$

то

$$f = \tau / \tau_x, \quad (6.58)$$

т.е. относительное продвижение фронта реагирования пропорционально времени реагирования. Или, другими словами, толщина восстановленного слоя растет линейно во времени. Необходимо отметить, что экспериментальные данные показывают зависимость скорости продвижения фронта реагирования от многих факторов. Для восстановления оксидов железа при 1000 °С она составляет ~0,05 мм/мин.

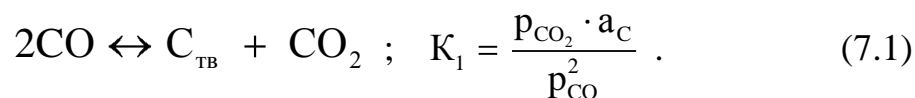
Рассмотренный режим восстановления может быть реализован, если оксидная фаза плотная и имеется четкая граница фаз, а также в случае свободного доступа газа-восстановителя ко всем плотным зернам, составляющим пористую макрочастицу. В последнем случае r_0 – радиус зерна и скорость восстановления не зависит от радиуса.

Глава 7 ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

7.1. Науглероживание железа оксидом углерода

Восстановительная среда, состоящая из CO и CO₂, обладает способностью не только восстанавливать оксиды до металлов, но и образовывать углеродосодержащие конденсированные фазы с участием этих металлов. С одной стороны это связано с возможностью распада CO и выделения C, с другой стороны – со способностью металлов образовывать растворы и соединения с углеродом.

В отсутствие металла имеем выражения:



В присутствии металла, в зависимости от его природы, состава газовой фазы и внешних условий могут образовываться различные углеродосодержащие конденсированные фазы.

Они являются нежелательными, если ставится задача получения чистого металла.

В то же время в технике имеет широкое распространение процесс специального науглероживания поверхности металлов, их цементации различными углеродосодержащими средами, *карбюризаторами*, которые могут быть газообразными, жидкими и твёрдыми.

После дополнительной термообработки в этом случае обеспечивается повышение поверхностной твёрдости изделий при достаточной вязкости материала в объёме.

Наиболее подробно изучены Fe₃C, Fe₂C, Fe₄C. Из них при температурах восстановления железа имеет значение карбид Fe₃C, входящий в состав сплавов железа в виде структурной составляющей – цементита.

Fe₂C получается при обработке Fe₂O₃ или Fe оксидом углерода в области температур до 225 °С; при 300-400 °С Fe₂C переходит в Fe₃C (цементит).

Fe₃C неустойчив при T > 1000 К, однако может образовываться как промежуточное соединение.

Закономерности науглероживания или цементации железа могут быть выявлены на примере его взаимодействия с оксидом углерода (рис.7.1).

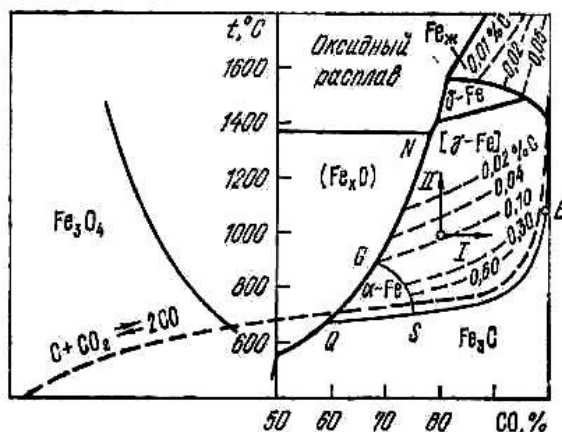
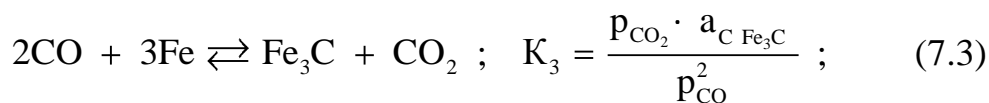


Рис. 7.1. Диаграмма равновесий науглероживания железа оксидом углерода

Для определения результатов взаимодействия газовой атмосферы с металлом необходимо рассмотреть *углеродный потенциал газовой фазы* π_{C} . Он характеризует науглероживающую способность атмосферы относительно науглероживаемой конденсированной фазы и представляет собой величину *химического потенциала углерода*, отсчитываемого от стандартного состояния, где $a_{\text{C}} = 1$:

$$\pi_{\text{C}} = \mu_{\text{C}} - \mu_{\text{C}}^{\circ} = \Delta\mu_{\text{C}} = RT \ln a_{\text{C}} = RT \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} + RT \ln K_1, \quad (7.4)$$

где a_{C} – активность углерода, которую создает газовая фаза в науглероживаемой конденсированной фазе. Свойства газовой фазы, как науглероживающей, можно выразить следующим образом:

$$a_{\text{C}} = \frac{p_{\text{C}}}{p_{\text{C}}^{\circ}} ; \quad p_{\text{C}} = a_{\text{C}} p_{\text{C}}^{\circ} ; \quad \pi_{\text{C}} = RT \ln p'_{\text{C}}, \quad (7.5)$$

где p'_C – давление насыщенного пара углерода атомарного над графитом, принимаемое как стандартное; p_C – давление пара углерода атомарного над данной углеродсодержащей фазой с участием металла; p_C^o – то же, выраженное в долях p'_C .

Температурная зависимость K_1 выражается уравнением:

$$\lg K_1 = \frac{9001}{T} - 9,28. \quad (7.6)$$

За стандартное состояние углерода в конденсированных фазах принят графит, т.е. должна учитываться реакция:



и энергия Гиббса этой реакции:

$$\Delta G_{463-1115K}^0 = 6380 - 5,92T; \quad (7.8)$$

$$\Delta G_{1116-1808}^0 = 2475 - 2,43T. \quad (7.9)$$

Уравнение (7.7) позволяет определить активность углерода в Fe_3C в равновесии с насыщенным раствором углерода в γ -Fe.

Энергию Гиббса Fe_3C можно представить как сумму химических потенциалов:

$$G_{Fe_3C} = \mu_C^{Fe_3C} + 3\mu_{Fe}^{Fe_3C}; \quad (7.10)$$

$$\mu_{Fe}^o \approx \mu_{Fe}^{Fe_3C}; \quad G_{Fe_3C} \approx \mu_C^{Fe_3C} + 3\mu_{Fe}^o. \quad (7.11)$$

Если карбид Fe_3C нестабилен и распадается на графит и насыщенный раствор углерода в железе, то

$$G_{Fe_3C} > G_C^o + 3\mu_{Fe}^o; \quad \mu_C^{Fe_3C} > G_C^o; \quad (7.12)$$

$$\mu_C = G_C^o + RT \ln a_C. \quad (7.13)$$

Из уравнений (7.12) и (7.13) видно, что активность углерода в Fe_3C больше, чем в графите.

Если за стандартное состояние принят графит, для которого $a_{C_{гр}} = 1$, то для Fe_3C $a_C^{Fe_3C} > 1$.

Если посмотрим на рис. 7.1 науглероживания, то мы видим: область α – Fe (феррита) соответствует незначительному науглероживанию железа (до 0,032% при температуре 738 °С).

Область γ – Fe (аустенита) характеризуется широким интервалом от содержаний <0,02 – до 2%. Эта область является рабочей областью условий для процессов цементации, поэтому она исследована наиболее полно.

Области δ – Fe и Fe_x характеризуются малым содержанием углерода в растворах.

Из уравнения при $p = 0,1$ МПа :

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot a_C} = \frac{\%CO^2 \cdot p}{100 - \%CO \cdot a_C \cdot 100}; \quad (7.14)$$

$$a_C = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\%CO^2 \cdot p}{100 - \%CO \cdot 100}, \quad (7.15)$$

можно определить активность a_C , которая особенно важна для области аустенита γ – Fe.

Величина a_C может быть определена и без K_p непосредственно из цементационной диаграммы с использованием линий равновесия, как

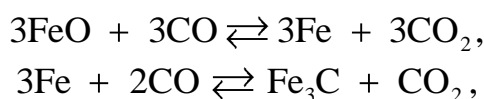
$$a_C = (p_{CO}^2 / p_{CO_2})_{C,Fe} / (p_{CO}^2 / p_{CO_2})_{C,тр} \cdot$$

Таким образом, зависимость $a_C = f$ CO/CO₂ является простой и не вызывает затруднений в ее определении по диаграмме. То есть мы видим, что для определения активностей необходимы наиболее точные экспериментальные данные для диаграммы равновесий науглероживания.

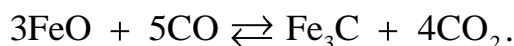
Цементационная диаграмма удобна для выбора условий науглероживания и обезуглероживания железа в зависимости от основных факторов – состава газовой фазы и температуры. Она позволяет в количественной форме определить результаты процесса. Из нее видно влияние повышения содержания CO в газовой фазе.

Предельное науглероживание происходит при смещении условий в область Fe₃C, предельное обезуглероживание – при достижении области α –Fe (феррита) и составов γ –Fe (аустенита) вблизи области вюстита.

Кривая, разделяющая области вюстита и аустенита, отражает одновременно протекающие превращения:



а также



Фактор давления для таких систем должен отразиться на величине углеродного потенциала газовой атмосферы. Это может быть учтено количественно при выражении в уравнении для π_C состава газа через объемные проценты:

$$\pi_C = RT \ln \frac{\% \text{CO}^2}{\% \text{CO}_2} \cdot \frac{p}{100} + RT \ln K_1. \quad (7.16)$$

При повышении давления равновесные линии смещаются в сторону более низких содержаний CO в газовой фазе. При понижении давления – смещаются в другую сторону. Углеродный потенциал снижается.

Этот аспект влияния давления важен для металлов, имеющих повышенное химическое сродство к углероду и легко образующих в процессах восстановления карбиды с высокой термодинамической устойчивостью. В отличие от железа и других металлов, образующих термодинамически неустойчивые карбиды ($\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$; $\text{Co} \rightarrow \text{Co}_3\text{C}$; $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}$), активность углерода в них меньше, чем у графита и понижается в последовательности: Al_4C_3 ; CoC_2 ; Cr_{23}C_6 ; Mn_3C ; SiC ; ZrC ; TiC .

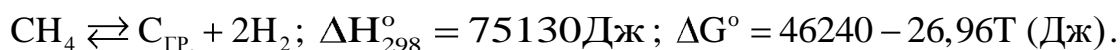
Наличие таких примесей в сплавах железа влияет на результаты цементации, повышая содержание [C] в Fe, т.е. понижая активность углерода в Fe.

Для промышленных систем науглероживания протекает обычно в присутствии твердого углерода (имеющегося в избытке). Процесс происходит через газовую фазу, состав и свойства которой определяются наличием углерода. Пределы науглероживания при этом устанавливаются положением на цементационной диаграмме кривой газификации углерода относительно границ существования

углеродсодержащих фаз. Изменение давления (для данного случая) не приводит к большим изменениям состава металла, так как линия равновесия реакции газификации перемещается одновременно с равновесными линиями для углеродсодержащих фаз железа. Некоторых изменений результатов можно достичь изменением активности твердого углерода.

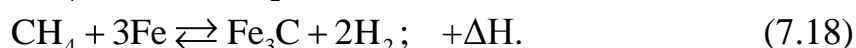
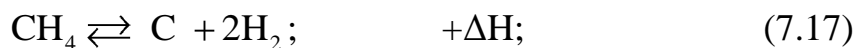
7.2. Науглероживание железа метаном

Активными карбюризаторами металла являются углеводороды, которые при нагревании диссоциируют на углерод и водород, например для CH_4 :



Образующиеся газовые атмосферы, вследствие смещения равновесия реакции диссоциации направо с повышением температуры и понижением давления, увеличивают при этом свой углеродный потенциал. Таким образом, влияние этих факторов противоположно тому, которое имеет место для реакции распада оксида углерода.

Эти особенности метана проявляются и в реакциях науглероживания с его участием, являющихся эндотермическими:



Выражение константы равновесия является одинаковым для всех реакций науглероживания в данной системе и имеет вид:

$$K_{7.17} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{C}}}{p_{\text{CH}_4}}. \quad (7.19)$$

На диаграмме цементации метаном (рис. 7.2), в отличие от аналогичной диаграммы для цементации оксидом углерода, отсутствуют области оксидов железа, так как в газовой фазе не содержатся окислители. Области $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3C имеют на диаграмме большую протяженность при сужении области существования аустенита. Она расположена при малых содержаниях CH_4 . Это свидетельствует о высокой науглероживающей способности метана и в

то же время о необходимости точного контроля состава газа для получения заданного содержания углерода.

Направление равновесных линий на диаграмме соответствует знаку теплового эффекта реакций науглероживания железа метаном. С понижением температуры расширяется область обезуглероживания железа с получением малоуглеродистой фазы α -Fe. Равновесное содержание углерода в ней будет тем ниже, чем меньше примеси метана в водороде. Величина коэффициента активности углерода и в этом случае определяется относительно стандартного состояния углерода – графита. При пересчете активностей на молярные или процентные доли углерода необходимо (это касается и системы с CO и CO₂) учитывать концентрации углерода в аустените, соответствующие активности углерода, равной 1.

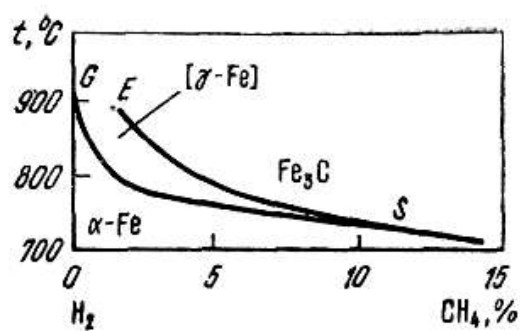


Рис. 7.2. Диаграмма равновесий науглероживания железа метаном

Практически процесс обезуглероживания поверхностных слоев железа реализуется при так называемом *светлом отжиге*. Состав газовой фазы и температура при этом подбираются такими, чтобы окислялся лишь углерод, а поверхность железа оставалась неокисленной (светлой). В атмосфере H₂–CH₄ такие условия обеспечиваются отсутствием в карбюризаторе окислительных составляющих. При использовании в качестве карбюризатора CO имеющаяся или появляющаяся по реакциям цементации составляющая газовой смеси CO₂ вызывает при изменении условий опасность окисления одновременно с углеродом и железа. В этом случае реализуется так называемый *темный отжиг* с образованием на поверхности металла пленки вюстита.

Глава 8 МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ

8.1. Общая характеристика металлургических расплавов

Многие металлургические процессы протекают с участием жидких фаз: металлической, оксидной (шлаковой), сульфидной (штейновой), солевой (галогениды металлов и соли кислородных кислот). Взаимодействие между жидкими фазами, а также с обычно присутствующей газообразной фазой зависит от структуры (строения) и свойств металлургических расплавов.

В соответствии с принятой классификацией жидкостей, учитывающей их природу и строение, их подразделяют на следующие виды: 1) с водородными связями (вода, спирты, органические кислоты); 2) с молекулярными связями (бензол, расплавленные парафины, нафталин и др.); 3) с ионными связями (оксидные и сульфидные расплавы, расплавы солей, водные растворы солей, кислот, щелочей); 4) металлические, для которых характерно взаимодействие катионов со свободными электронами.

Оксидные и сульфидные расплавы, участвующие в металлургических процессах, являются многокомпонентными жидкостями, для которых характерно сложное строение. Причем во многих случаях в них наряду с преимущественно ионной межчастичной связью проявляется и ковалентная связь, что предопределяет их микронеоднородное строение. Для расплавленных солей, относящихся также к ионным жидкостям, характерно сильное межчастичное взаимодействие и высокая концентрация ионов в единице объема. В сложных солевых расплавах также не исключено проявление микронеоднородного строения, связанное с образованием комплексных ионов, т.е. возникновением ковалентных связей.

Чистые жидкие металлы имеют относительно простое строение, в отличие от промышленных металлических расплавов, которые являются многокомпонентными жидкостями, включающими не только металлические, но и металлоидные составляющие. Это обстоятельство и предопределяет их сложное строение.

Под структурой или строением металлургических расплавов понимают количественное описание взаимного расположения в пространстве составляющих их частиц, т.е. в случае жидких металлов – атомов, а у оксидных и сульфидных расплавов – ионов. Взаимное расположение в пространстве частиц будет обуславливаться характером и величиной сил взаимодействия между ними. В свою очередь,

структура расплава непосредственно связана с его физико-химическими свойствами. Некоторые из физических свойств расплавов, а именно: вязкость, плотность, поверхностное натяжение, электрическая проводимость, скорость звука – отражают структурные особенности металлургических расплавов, поэтому их называют *структурно-чувствительными* свойствами. Закономерности изменения этих свойств под влиянием температурного и концентрационного факторов (в случае двух- и многокомпонентных систем) позволяют выявить особенности строения металлургических расплавов. Прямые, непосредственные данные о строении расплавов можно получить на основе дифракционных методов структурного анализа, которые широко используют для жидких металлов и их сплавов.

8.2. Строение жидких металлов

Чистые жидкие металлы относят к так называемым простым жидкостям.

Простые жидкости состоят из сферически симметричных частиц, между которыми действуют ненаправленные и ненасыщенные силы связи. В жидких чистых металлах межчастичная связь осуществляется коллективизированными (обобщенными) валентными электронами.

Металлические ионы, составляющие расплав, сферически симметричны, так как имеют структуру внешних электронных оболочек, аналогичную атомам инертных газов. Это характерно при больших перегревах металлов над точкой кипения. При небольших перегревах жидкие металлы ближе по своей структуре к кристаллическому состоянию, но имеют свои характерные особенности.

Детальное обоснование близости структуры жидкости и твердых тел вблизи температуры кристаллизации было дано Я.И. Френкелем.

Согласно Френкелю, тепловое движение атомов или молекул в жидкости сводится к нерегулярным колебаниям вокруг положений равновесия.

Эти положения равновесия не являются строго фиксированными на одном месте, как в кристалле. Они временны и непрерывно изменяют свои координаты. В связи с большой плотностью и сильным взаимодействием частиц в жидкости частота колебаний группировок атомов вокруг временных неустойчивых положений близка к частоте колебаний атомов в твердом теле. Частота перескоков группировок атомов из одного положения равновесия в другое описывается уравнением:

$$\tau = \tau_0 \exp E/kT, \quad (8.1)$$

где τ_0 – период колебаний атомов вблизи положения равновесия, с; τ – время между двумя перескоками, с; E – энергия активации, необходимая одному атому для преодоления потенциального барьера, разделяющего два возможных положения равновесия.

При этом $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с, а τ составляет порядка 10^{-11} с и зависит от значения E , т.е. от природы жидкости.

Сходство жидкого и кристаллического состояний при температуре, близкой к температуре кристаллизации, состоит в сходстве характера межчастичного взаимодействия и термодинамических свойств. Основное отличие заключается в разном строении фаз и в освобождении атомов или молекул, из которых состоит жидкость.

Атомы и молекулы в жидкости находятся на расстояниях друг от друга, близких к расстояниям между частицами в кристаллах, но они не образуют регулярной структуры. Эти утверждения подтверждаются данными об изменении удельного объема, теплоемкости, значений теплоты плавления и др.

У большинства металлов при плавлении объем увеличивается лишь на 3–6%. Теплота плавления составляет около 10 % от теплоты испарения. Электрическое сопротивление увеличивается в 1,5–2 раза.

Теплоемкость вблизи точки плавления также изменяется незначительно. В определённых условиях в жидкостях проявляются черты упругости, свойственной кристаллическим телам.

Высокочастотные ультразвуковые колебания, возбуждаемые в жидкостях, вызывают сдвиговые волны, аналогичные упругим волнам в твердых телах. В жидкостях наблюдается хрупкость при быстрых деформациях; при взрывах в жидкости могут возникать кратковременные трещины.

Прямым доказательством близости строения жидких и твердых металлов при T – около точки плавления – являются результаты дифракционного структурного анализа жидких металлов. Были предложены различные модели квазикристаллического строения жидких металлов, структурными единицами в которых являются микрогруппировки атомов, названные *сиботаксисами* (греческое слово ковчег), *кластерами* (английское – рой, гроздь), *квантами структуры*, *квазикристаллами* и др. Все эти термины означают микрогруппировки с упорядоченным строением, в которых имеет место определенный ближний порядок.

8.3. Дифракционный анализ структуры жидких металлов и их сплавов

Для изучения структуры жидких металлов используют упругорассеиваемые частицы – *рентгеновские фотоны, электроны или нейтроны*. Все они имеют длину волны порядка межатомных расстояний. При исследовании на объект направляют концентрированный пучок этих частиц. Регистрируют получаемую дифракционную картину, на основании которой судят о строении вещества.

Первичной информацией в рентгеноструктурных исследованиях является кривая зависимости рассеянного излучения от $\sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеивания (рис. 8.1), λ – длина волны, J – интенсивность рассеянного излучения.

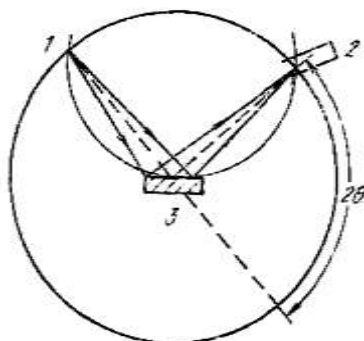


Рис. 8.1. Схема рентгеноструктурного исследования жидких металлов методом отражения: 1 – источник рентгеновского излучения; 2 – детектор; 3 – исследуемый расплав

Вид функции $J = f \sin\theta/\lambda$, как это следует из рис. 8.2, а, отражает неравномерность распределения частиц в расплаве. Наличие интерференционных максимумов на кривой свидетельствует о наличии определенного порядка в расположении атомов. Рентгенограммы для жидких металлов имеют как бы промежуточный характер, но ближе к таковой для твердого состояния, но не парообразного.

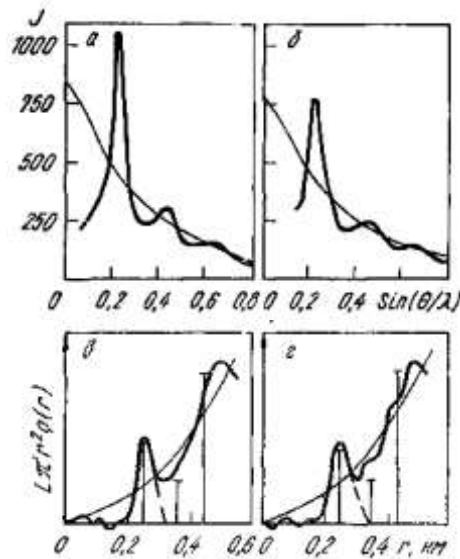


Рис. 8.2. Интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного жидкой медью (а) и никелем (б), и кривые радиального распределения атомов в расплавленной меди (в) и никеле (з)

Плавная кривая на рис. 8.2, а выражает интенсивность рассеивания рентгеновских лучей неупорядоченной системой атомов, т.е. она характерна для нерегулярной, несвязанной структуры. Для кристаллического состояния график интенсивности излучения выражается прямыми линиями, что свидетельствует о рассеянии лучей строго фиксированными атомами.

В жидких металлах рентгеновские лучи, рассеянные одним атомом, интерферируют с лучами, рассеянными его ближайшими соседями. Причем ближайшие соседи и расстояние между ними непрерывно изменяются из-за высокой подвижности атомов в жидких металлах, поэтому возникающий дифракционный эффект является результатом усредненного во времени распределения атомов. При этом среднее распределение не зависит от атома, выбранного за начало отсчета.

На основе кривых интенсивности рассеянного излучения рассчитывают и строят кривые радиального распределения атомной плотности $\rho(r)$ или радиальной функции атомного распределения $g(r)$. Функция $g(r)$ определяет вероятность $dW(r)$ обнаружения какой-либо частицы в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от некоторой другой частицы, центр которой выбран за начало координат:

$$dW(r) = g(r) 4\pi r^2 dr / V, \quad (8.2)$$

где V – объем системы.

Функции интенсивности и радиального распределения – это два различных способа выражения одной и той же информации. Функция радиального распределения дает описание усредненного во времени и по объему распределения атомов расплава в обычном пространстве, функция интенсивности является описанием расположения атомов в обратном пространстве, необходимом для объяснения дифракции рентгеновских лучей. Переход от одного пространства к другому осуществляется посредством преобразования Фурье.

Функция радиальной атомной плотности $\rho(r)$ связана с функцией $g(r)$ соотношением:

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0,$$

где ρ_0 – среднее число частиц в единице объема ($\rho_0 = N_A / V$; N_A – число Авогадро; V – атомный объем).

Связь интенсивности рентгеновского излучения J с атомарной плотностью $\rho(r)$ и концентрацией частиц в единице объема ρ_0 имеет вид:

$$J = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Kr}{Kr} dr \right\}, \quad (8.3)$$

где N – общее число атомов, дающих дифракционную картину; f – фактор атомного рассеяния, характеризующий интенсивность рассеяния рентгеновского пучка изолированным атомом данного металла; ρ_0 – число атомов в 1 см^3 ; $\rho(r)$ – среднее число атомов в единице объема на расстоянии r , выбранного $K = 4\pi \sin\theta / \lambda$.

Обычно для расчета структурных параметров жидких металлов (межатомного расстояния и координационного числа) используют функцию радиальной плотности $4\pi r^2 \rho(r)$, сопоставляя ее с функцией $4\pi r^2 \rho_0$.

Величина $4\pi r^2 \rho(r)$ представляет собой среднее число атомов в сферическом слое толщиной dr , находящихся на расстоянии r от любого атома жидкости, положение которого принято за начало координат.

Эта величина определяется из уравнения:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{N_0} \int_0^\infty [a(K) - 1] K \sin Kr dK, \quad (8.4)$$

где

$$a(K) = J / Nf^2.$$

На рис. 8.2, в, г, представлены кривые функции $4\pi r^2 \rho(r)$ для жидкой меди и никеля. Кривые осциллируют вокруг кривой средней плотности ρ_0 . Здесь же нанесены вертикальные (дискретные) линии, показывающие положение первой, второй и третьей координационной сфер в твердой меди и никеле. Длина каждого отрезка соответствует координационным числам. Сравнение функций атомного распределения для жидкого и кристаллического состояний показывает, что они имеют сходства и различия.

Сходства. Положение максимумов, особенно первого, соответствует дискретным линиям твердого металла. Расстояние до первого максимума для металлов с плотной упаковкой совпадает с радиусом первой координационной сферы. Это свидетельствует, что наиболее часто реализуемое межатомное расстояние в жидком металле приблизительно равно расстоянию между ближайшими соседями атомами в кристалле. Радиусы первых координационных сфер в жидких металлах соответствуют положению 1-го, 2-го и 3-го максимумов.

Различия. В жидких металлах ни один максимум не достигает нуля. Первый максимум ассиметричен, и у некоторых металлов имеется побочный максимум. 2-ой и 3-ий максимумы несколько смещены по отношению к дискретным линиям и выражены менее отчетливо.

Осцилляция кривой радиального распределения вокруг кривой средней плотности практически исчезает на нескольких межатомных расстояниях (порядка 1,0–1,5 нм), т.е. исчезает регулярность структуры. Эти различия говорят об интенсивном тепловом перемещении атомов в жидких металлах, непрерывной смене соседей вокруг центрального атома и переходах атомов из одного координационного слоя в другой, т.е. указывают на отсутствие дальнего порядка в жидких металлах.

Металлы, имеющие в кристаллическом состоянии один из типов плотнейшей упаковки (первое координационное число $Z=12$), сохраняют плотную упаковку и в жидком состоянии. Металлы, неплотно упакованные в твердом состоянии, ($Z=6$) – Hg, Ga, Ge, In, Sn,

V_i , – при плавлении изменяют структуру ближнего порядка. У них происходит уплотнение структуры и соответственно увеличение координационного числа. Это отражается на радиальной кривой: второй и третий максимумы смещаются в сторону меньших значений r по сравнению с соответствующими линиями для твердого состояния.

Все металлы независимо от их структуры в твердом состоянии, в жидком состоянии имеют сходное (но не аналогичное) строение, выражающееся в примерно одинаковом характере кривых радиального распределения атомной плотности $4\pi r^2 \rho$ r .

Необходимо отметить, что с повышением температуры перегрева над точкой плавления размах колебаний кривой $4\pi r^2 \rho$ r около значений $4\pi r^2 \rho_0$ уменьшается, максимумы по высоте сглаживаются и расширяются. При очень больших перегревах за пределами первой координационной сферы устанавливается атомное распределение, соответствующее радиальной плотности $4\pi r^2 \rho_0$, т.е. происходит своего рода размытие ближнего порядка и переход к случайной упаковке.

8.4. Вязкость жидких металлов

Свойство вязкости тесно связано со структурой жидкости и определяется межчастичным взаимодействием. Для характеристики вязкости жидкости принят коэффициент η , называемый *динамической вязкостью*. Значение этого коэффициента, который зависит от природы жидкости, можно определить исходя из закономерностей изменения силы внутреннего трения, возникающей между двумя слоями несжимаемой жидкости, перемещающимися с различной скоростью по отношению друг к другу. Для стационарного потока справедливо уравнение:

$$F = \eta \cdot S d\omega / dx , \quad (8.5)$$

где F – сила взаимодействия двух движущихся слоев, Н; S – площадь соприкосновения слоев, m^2 ; $d\omega / dx$ – градиент скорости слоев жидкости по нормали к направлению потока c^{-1} .

В системе СИ в качестве единицы динамической вязкости η принято Па·с.

Кинематическая вязкость ν определяется, как $\nu = \eta / \rho$, т.е. отношение динамической вязкости к плотности. В системе СИ единицей ν является m^2 / c .

ν характеризует скорость передачи импульса в потоке единичной массы жидкости. Вязкость жидких металлов близка к вязкости воды при 25 °С – 0,00089 Па·с.

Согласно периодической системе Д.И. Менделеева щелочные металлы имеют наименьшее значение вязкости, переходные металлы – наибольшее. Так при температуре на 50 °С выше точки плавления вязкость (мПа·с) жидкого калия – 0,64; магния – 1,7; алюминия – 1,13; меди – 4,1; железа – 5,4; никеля – 5,0. С повышением чистоты вязкость жидких металлов снижается.

Для описания температурной зависимости вязкости жидких металлов используют уравнение Френкеля:

$$\eta = A \cdot \exp E_{\eta} / RT , \quad (8.6)$$

где A – постоянная, зависящая от природы металлов; E_{η} – энергия активации вязкого течения (т.е. энергия, необходимая для перехода частицы или группы частиц из одного положения равновесия в другое). Оно справедливо для интервала 100–200 °С выше точки плавления.

Отклонение от линейной зависимости при высоких нагревах свидетельствует об уменьшении E_{η} . Энергия активации изменяется в широких пределах и зависит от природы металла от 5 до 50 кДж/моль. Ее приближенное значение может быть оценено исходя из эмпирического уравнения:

$$E_{\eta} = 14,33T_{пл} . \quad (8.7)$$

Температурная зависимость динамической вязкости чистого железа описывается уравнением (до 1997 К):

$$\lg \eta = 1951/T - 2,327 . \quad (8.8)$$

Наличие примесей в жидких металлах влияет на величину их вязкости, так кислород O_2 и сера S вызывают повышение вязкости жидкого железа, а C , Si , Mn , P , Ni – понижение вязкости жидкого железа.

Для бинарных металлических систем изменение вязкости в зависимости от их состава подчиняется общим закономерностям. Для систем, в которых компоненты образуют ряд непрерывных твердых растворов, характерно монотонное изменение вязкости при изменении

состава. Изотермы вязкости представляют собой либо прямые (для растворов, близких к идеальным), либо плавные кривые, слегка изогнутые в ту или другую сторону от оси составов.

Для металлических растворов, близких к идеальным, значение вязкости ($\eta_{\text{н.р}}$) рассчитывается исходя из вязкости компонентов η_1 и η_2 их мольных долей x_1 и x_2 и имеет вид:

$$\eta_{\text{с.п}} = x_1 \cdot \eta_1 + x_2 \eta_2 \quad (8.9)$$

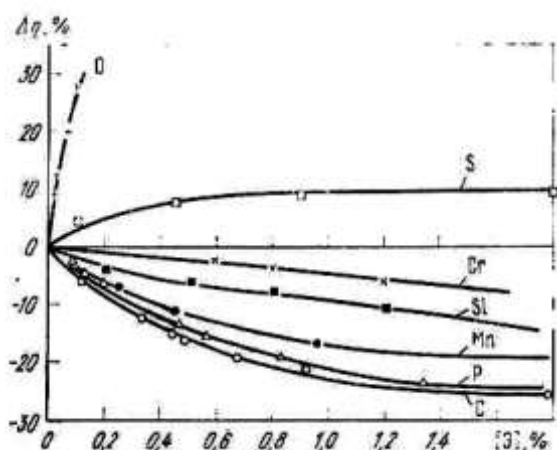


Рис. 8.3. Влияние концентрации примесей на вязкость жидкого железа при 1873 К

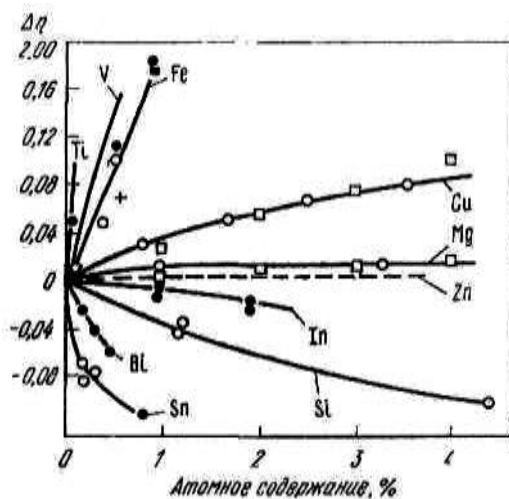


Рис. 8.4. Влияние концентрации примесей на вязкость жидкого алюминия при 973 К

Вязкость металлических растворов, имеющих небольшие отклонения от идеальных, зависит также от теплоты смешения ΔH , что учитывается в уравнении Мелвина–Хьюза:

$$\eta_{c.п} = x_1 \cdot \eta_1 + x_2 \eta_2 \left(1 - \frac{2\Delta H}{RT} \right). \quad (8.10)$$

8.5. Плотность жидких металлов

Изменения плотности металлов при плавлении отражают изменение координационного числа и величин межатомных расстояний. Металлы, имеющие плотную упаковку, сохраняют ее и в жидком состоянии. Так, плотность алюминия в жидком состоянии составляет 2368 кг/м^3 , в твердом – 2550 кг/м^3 ; соответственно у меди – 7938 и 8382 кг/м^3 , у железа – 7035 и 7265 кг/м^3 , т.е. уменьшение плотности небольшое, в пределах от 1 до 7 %.

Металлы, не плотноупакованные в кристаллическом состоянии (Hg, Ga, Ge, In, Sn, Bi), при плавлении увеличивают координационное число и, следовательно, плотность. Так у Bi в жидком состоянии при температуре плавления $\rho = 10034 \text{ кг/м}^3$, а в твердом состоянии $\rho = 9700 \text{ кг/м}^3$.

Температурная зависимость плотности жидких металлов подчиняется уравнению:

$$\rho_t = \rho_0 - at, \quad (8.11)$$

где ρ_0 и a – постоянные, зависящие от природы металла.

На основе экспериментальных данных о плотностях 3d переходных металлов предложено следующее соотношение, учитывающее температуру плавления ($T_{пл}$):

$$\rho = \rho_{пл} \left[1 - X' (T - T_{пл}) \right], \quad (8.12)$$

где $\rho_{пл}$ – плотность жидкого металла в точке плавления; X' – эффективный температурный коэффициент плотности, не зависящий от температуры.

При небольших перегревах выше точки плавления X' незначительно отличается от истинного температурного коэффициента плотности и имеет вид:

$$X = \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p.$$

Для бинарных металлических расплавов, образуемых компонентами с близкими физико-химическими свойствами, плотность подчиняется закону аддитивности и может быть определена исходя из *закона Вегарда*:

$$\rho_{с.п} = \rho_1 X_1 + \rho_2 X_2, \quad (8.13)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотности чистых компонентов; X_1, X_2 – атомные доли компонентов.

Эта зависимость справедлива для расплавов Fe–Ni; Fe–Co; Co–Ni.

Если физико-химические свойства различаются, имеет место отклонение от закона аддитивности (рис.8.5).

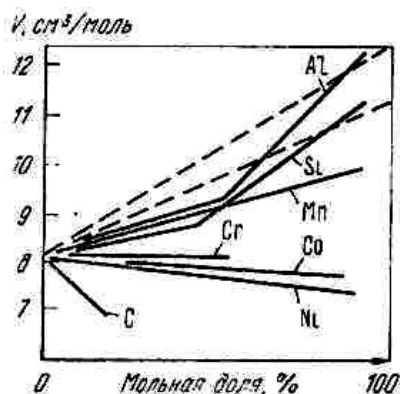


Рис. 8.5. Изотермы молярных объемов железа с другими элементами 1873 К (пунктир – аддитивные прямые)

8.6. Поверхностное натяжение жидких металлов

На поверхности раздела жидкий металл–насыщенный пар существует асимметричное силовое поле, т.е. силы взаимодействия атомов, находящихся в граничном слое, с атомами в объеме жидкого металла оказываются нескомпенсированными. Эта избыточная свободная энергия, отнесенная к единице поверхности, называется *удельной свободной энергией* ($\text{Дж}/\text{м}^2$) или *поверхностным натяжением* ($\text{Н}/\text{м}$).

Поверхностное натяжение отражает характер и величину сил межчастичного взаимодействия. Величина поверхностного натяжения жидких металлов значительно выше, чем у молекулярных и даже ионных жидкостей. Это свидетельствует о значительных силах межчастичного взаимодействия и высокой плотности частиц, приходящихся на единицу поверхности.

Поверхностное натяжение связано с работой выхода электрона и радиусом атома следующим соотношением:

$$\sigma = 444,5 \varphi / R_a^2 - 110, \quad (8.14)$$

где φ – работа выхода электрона, эВ; R_a – радиус атома, Нм.

Температурная зависимость σ для многих металлов имеет линейный характер:

$$\sigma = \sigma_0 + d\sigma/dT \cdot T - T_{пл}, \quad (8.15)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение в точке плавления.

Температурный коэффициент $d\sigma/dT$ отрицателен, т.е. поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры.

Для металлических растворов, близких к идеальным,

$$\sigma = \sigma_1 - \left(\frac{RT}{\omega} \right) \ln \sum_{i=1}^k x_i F_i, \quad (8.16)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение растворителя; ω – мольная поверхность раствора; x_i – мольная доля компонента; F_i – параметр, характеризующий капиллярную активность компонента в металле-растворителе.

В частности, для растворов на основе железа это уравнение имеет вид:

$$\sigma = 1860 - 2000 \lg \sum_{i=2}^k F_i x_i. \quad (8.17)$$

Параметры F_i рассчитываются теоретически или определяются по экспериментальным данным.

8.7. Электрическое сопротивление жидких металлов

У большинства металлов электрическое сопротивление при плавлении увеличивается в 1,5–2 раза, а у железа, кобальта, никеля – всего на несколько процентов. Некоторые металлы (сурьма, висмут, мышьяк) аномальны, и при плавлении их электрическое сопротивление уменьшается.

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления (Ом·м) подчиняется следующему уравнению:

$$\rho_t = \rho_0 (1 + \alpha t) , \quad (8.18)$$

где α – температурный коэффициент электрического сопротивления.

Согласно Мотту, соотношение удельных сопротивлений $\rho_{ж} / \rho_{тв}$ может быть оценено по уравнению:

$$\rho_{ж} / \rho_{тв} = \exp \left(\frac{2Q_{пл}}{3kT_{пл}} \right) , \quad (8.19)$$

где $Q_{пл}$ – теплота плавления; $T_{пл}$ – температура плавления; k – постоянная Больцмана.

Это уравнение неприменимо для полуметаллов (Sb, Bi, Se, Te) и полупроводников (Ge, Si).

Для оценки электрического сопротивления разбавленных металлических растворов $\rho_{с.п}$ применяют *правило Маттиссена*:

$$\rho_{с.п} = \rho_T + \rho_{X_2} , \quad (8.20)$$

где ρ_T – сопротивление чистого металла, зависящее от температуры; ρ_{X_2} – остаточное сопротивление, не зависящее от температуры и определяющееся типом примеси и ее концентрацией в соответствии с *правилом Линде и Нордгейма*.

Согласно *правилу Линде*, для разбавленных растворов увеличение электрического сопротивления при добавлении одного атомного процента примеси пропорционально квадрату разности валентностей примеси и металла-растворителя и будет:

$$\Delta\rho = a + b \Delta Z^2 . \quad (8.21)$$

По своему возрастающему эффекту на электрическое сопротивление жидкого железа элементы располагаются в следующем порядке: Cr, Mn, P, S, Si, C, O₂. При атомном содержании 0,5% растворенного кислорода в железе его сопротивление возрастает на 15% (рис. 8.6; 8.7).

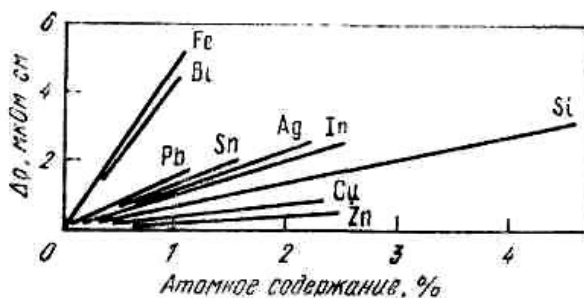


Рис. 8.6. Зависимость удельного электрического сопротивления жидкого алюминия при 973К от атомного содержания примесей

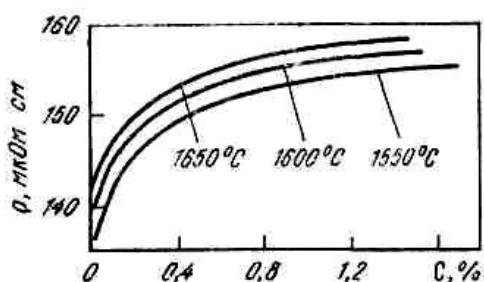


Рис. 8.7. Изотермы удельного электрического сопротивления железоуглеродистых расплавов

8.8. Ионные расплавы (шлаки)

В настоящее время значительно вырос интерес к ионным расплавам в связи с расширением областей их практического применения и перспективам использования в ряде областей техники. Большое значение имеют ионные расплавы в машиностроении. Они используются для химико-термической обработки металлов в качестве электросварочных флюсов, для электрохимической очистки стальных отливок, обработки металлических поверхностей, антиокислительных флюсов, дегазаторов и т.д.

Ионные расплавы широко применяются для антикоррозионных покрытий (гальванические покрытия легкоплавкими и тугоплавкими металлами, электролитическое алюминирование, электролитические покрытия из неметаллов и диффузионные покрытия).

Ионные расплавы используются для выращивания монокристаллов, для получения ряда неорганических веществ и в такой важной отрасли промышленности, как химия и технология стекла.

Изучаются вопросы использования ионных расплавов для создания высокотемпературных гальванических элементов и преобразователей, а также применения их в качестве сред или растворителей для проведения некоторых неорганических и

органических химических реакций. Нашли применение ионные расплавы и в атомной энергетике.

Наиболее широко используются ионные расплавы в металлургии в процессах получения и рафинирования металлов и их сплавов, получения неметаллов и т.д. Сюда относится проблема использования пирометаллургических шлаков. Ионные расплавы применяются в металлотермии для электрохимического получения легких и тяжелых металлов, получения металлических сплавов, неметаллов, соединений, прямой электрохимической переработки халькогенидных руд.

Металлургические процессы, кроме основного продукта металла или сплава сульфидов (штейна), дают второй продукт – ионный расплав (шлак). Шлак и металлический продукт, или штейн, образуют две отдельные жидкие фазы, различающиеся по плотности.

Не во всех процессах шлак является побочным продуктом. В одном из способов первичной обработки ильменитовых концентратов титановый шлак является главным продуктом плавки.

Ионные расплавы принимают непосредственное участие в физико-химических процессах в пирометаллургии: межфазном распределении компонентов, массопереносе в шлаке, и через границы раздела шлак–газ и шлак–металл, кинетике реакций в многокомпонентной гетерогенной системе газ–шлак–металл.

Шлаковые расплавы ассимилируют вредные примеси, например серу и фосфор, защищают металл от газовой фазы, поглощают неметаллические включения, их используют как защитные средства от вторичного окисления.

Ионные расплавы широко используются в металлургии и рафинировании стали синтетическими шлаками и при электрошлаковом переплаве.

В настоящее время отработанные шлаки являются источником ценных компонентов, они используются также для внепечной обработки металла.

8.9. Химический и минералогический состав шлаков

Состав шлаков разнообразен. В табл. 8.1 приведены составы шлаков некоторых процессов черной металлургии. Необходимо отметить, что состав ионных расплавов для электрошлакового переплава включает: 25–45 % Al_2O_3 ; 20–95 % CaF_2 ; 5–15 % CaO . В шлаках цветной металлургии, кроме SiO_2 , CaO , FeO , Al_2O_3 , MgO , имеется ZnO , например, при отражательной плавке медных концентратов, а также соединения ZnS , Ni_3S_2 , MnS , Cu_2S и др.

Таблица 8.1а

Химический состав металлургических шлаков

Процесс	Массовое содержание, %				
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	MgO
Доменный	36–42	40–46	8–18	2–3	2–10
Основной скрап-рудный (перед раскислением)	8,0–18,5	37,2–44,6	5,2–12,6	6,8–15,7	7,5–10,2
Кислородно-конвертерный (в конце продувки)	7,2–17,2	41,6–51,2	2,35–3,8	8,75–13,6	6,3–8,56
Электросталеплавильный основной (в конце плавления)	15–25	35–45	3–6	5–10	5–8
Рафинировочный (синтетические шлаки)	≤6,0	50–55	35–43	–	≤3,0

Таблица 8.1б

Химический состав металлургических шлаков

Процесс	Массовое содержание %					
	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaF ₂	P ₂ O ₅	S
Доменный	0,2–0,6	–	–	–	–	0,3–2,0
Основной скрап-рудный (перед раскислением)	9,0–22,4	3,45–6,2	–	до 1,2	0,2–1,20	–
Кислородно-конвертерный (в конце продувки)	9,4–16,2	3,7–5,0	–	–	2,1–3,6	–
Электросталеплавильный основной (в конце плавления)	5–20	–	–	–	0,5–1,2	0,1–0,2
Рафинировочный (синтетические шлаки)	≤1,0	–	≤4,0	–	–	–

Главную массу шлаков ~ 71,1% составляют силикаты и алюмосиликаты соединений типа RO·R₂O₃ ~ 14,7%, свободных оксидов ~ 4,4% и прочих минералов ~ 9,8%.

В твердых шлаках встречается до 28 различных оксидов и элементов, образующих около 100 минералов, из которых чаще встречаются оксиды, соединения типа шпинелей $RO \cdot R_2O_3$, алюминаты, сульфиды, силикаты, алюмосиликаты, фосфаты и т.д.

Перечислим некоторые из минеральных фаз: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – анортит; $Mn \cdot SiO_2$ – родонит; Al_2O_3 – корунд; $3CaO \cdot 2SiO_2$ – ранкинит; $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ – диопсид; TiO_2 – рутил; $2FeO \cdot SiO_2$ – фаялит; $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ – сфен; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – геленит; $2Mn \cdot SiO_2$ – тефроит; $FeO \cdot TiO_2$ – ильменит; $ZrO_2 \cdot SiO_2$ – циркон; $MgO \cdot Fe_2O_3$ – магнезиоферрит; $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – нефелин; $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – муллит.

Важнейшими шлакообразующими являются следующие семь оксидов: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MnO , MgO , FeO , Fe_2O_3 .

Часто ионные расплавы характеризуют по отношению суммы основных оксидов к сумме кислотных, которое называют *основностью*: основные оксиды – CaO , MgO , BaO , FeO , MnO ; кислотные – SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , As_2O_5 ; амфотерные – Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO .

Можно разделить металлургические шлаки на пять групп (табл.8.2), в зависимости от их основности.

Таблица 8.2

Классификация шлаков по их основности

Группы шлаков	RO	
	$\frac{SiO_2 + TiO_2 + P_2O_5}{100}$	
Ультраосновные	>2,5	<25
Основные	2,5–1,5	25–40
Средние	1,5–1,0	40–45
Кислые	1,0–0,5	45–60
Ультракислые	<0,5	>60

Данные о химическом и минералогическом составе дают лишь общее представление о твердых шлаках. Для анализа процесса затвердевания ионных расплавов необходимо рассмотреть диаграммы состояния.

8.10. Диаграммы состояния шлаковых систем

Большое значение для анализа процессов затвердевания, равновесного сосуществования фаз и физико-химических свойств ионных расплавов имеют двух- и трехкомпонентные системы.

На основе этих диаграмм можно перейти к рассмотрению более сложных многокомпонентных шлаковых систем.

Двухкомпонентных систем в пирометаллургических процессах достаточно много. Если ограничиться лишь семью важнейшими оксидами, то число таких систем, равное числу сочетаний из 7 по 2, составит 21, при увеличении числа оксидов до 9, число двойных систем возрастает до 36, поэтому целесообразно рассмотреть общие для этих систем закономерности и проиллюстрировать их отдельными примерами.

Из правила фаз следует, что поскольку число фаз не может быть меньше 1, то для двухкомпонентных систем максимальное число степеней свободы равно 3: $C_{\max} = 2 + 2 - 1 = 3$.

В качестве независимых переменных обычно принимают давление p , температуру T и концентрацию одного из компонентов x_1 , так как $x_1 + x_2 = 1$, поэтому условия равновесия в двухкомпонентных системах можно представить пространственной диаграммой в координатах p , T , x_1 . Условия равновесия двухфазных систем, обладающих двумя степенями свободы: $C = 2 + 2 - 2 = 2$, определяются точками поверхностей, разграничивающих части пространства, отвечающего однофазным системам. Уравнение каждой поверхности $\varphi_i(p, T, x_1) = 0$ устанавливает связь между переменными p , T и x_1 , поэтому независимыми становятся только любые два из них.

Для трехфазной моновариантной системы равновесные условия изображаются кривой, получающейся при пересечении двух поверхностей: $\varphi_1(p, T, x_1) = 0$; $\varphi_2(p, T, x_1) = 0$.

Это снижает число независимых переменных до одной. Максимальное число фаз, которое может находиться в равновесии для двухкомпонентной системы, равно четырем. Оно отвечает наименьшему числу степеней свободы, равному нулю. Равновесные условия, т. е. строго фиксированные значения p , T и x_1 , определяются в этом случае на диаграмме точкой пересечения трех пограничных поверхностей: $\varphi_1(p, T, x_1) = 0$; $\varphi_2(p, T, x_1) = 0$; $\varphi_3(p, T, x_1) = 0$ или двух из соответствующих им пограничных кривых.

Практическое пользование этим графическим методом затруднено сложностью построения пространственных диаграмм. Однако здесь могут быть сделаны некоторые упрощения. В металлургии в большинстве случаев при затвердевании ионных расплавов равновесия конденсированных фаз практически не зависят от давления.

Это позволяет (если такое допущение правомерно) ограничиться рассмотрением диаграмм, построенных в координатах T – x . В подобных диаграммах однофазным системам отвечают отдельные участки

плоскости, двухфазным – пограничные кривые и трехфазным – точки. Степень свободы будет равна: $C = K + 1 - \Phi$.

Взаимное расположение участков плоскости, число и форма пограничных линий, количество тройных и особых точек зависят от индивидуальных свойств компонентов системы.

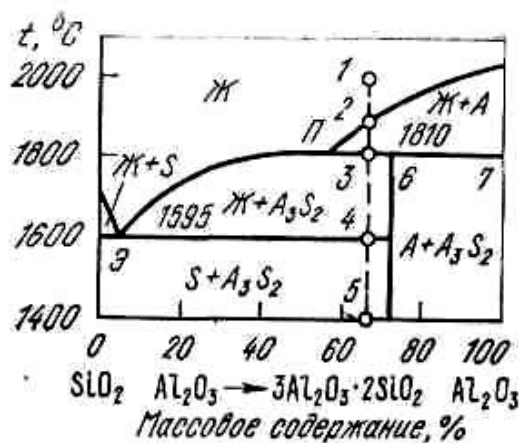


Рис. 8.8. Диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

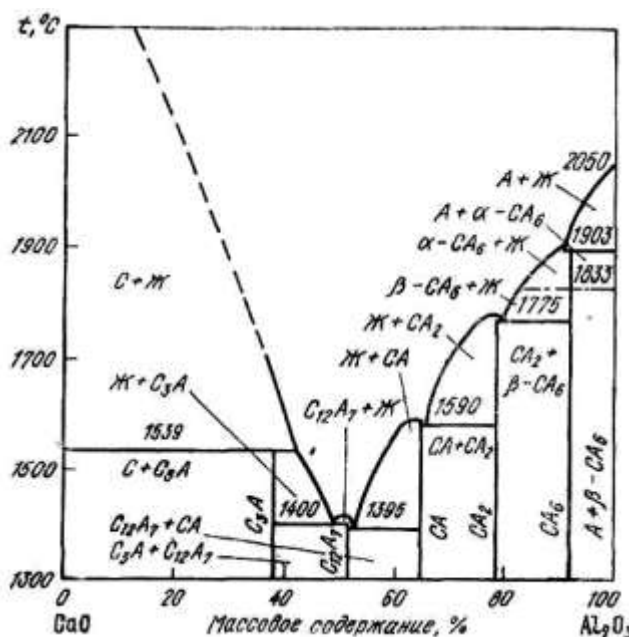


Рис. 8.9. Диаграмма состояния системы $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$

Система $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. В этой системе с эвтектикой примерно при 5,5 % Al_2O_3 имеется инконгруэнтно плавящееся при температуре 1810 °С соединение $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (A_3S_2) (муллит). Плавление называется *инконгруэнтным*, если состав расплава не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого расплав образовался.

Когда два компонента образуют химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно, максимум, отвечающий температуре плавления этого соединения, не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса одного из компонентов. Такой максимум называется скрытым. Инконгруэнтно плавящееся соединение, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, неустойчиво при температурах ликвидуса и плавится с выделением твердого Al_2O_3 и расплава, обогащенного SiO_2 .

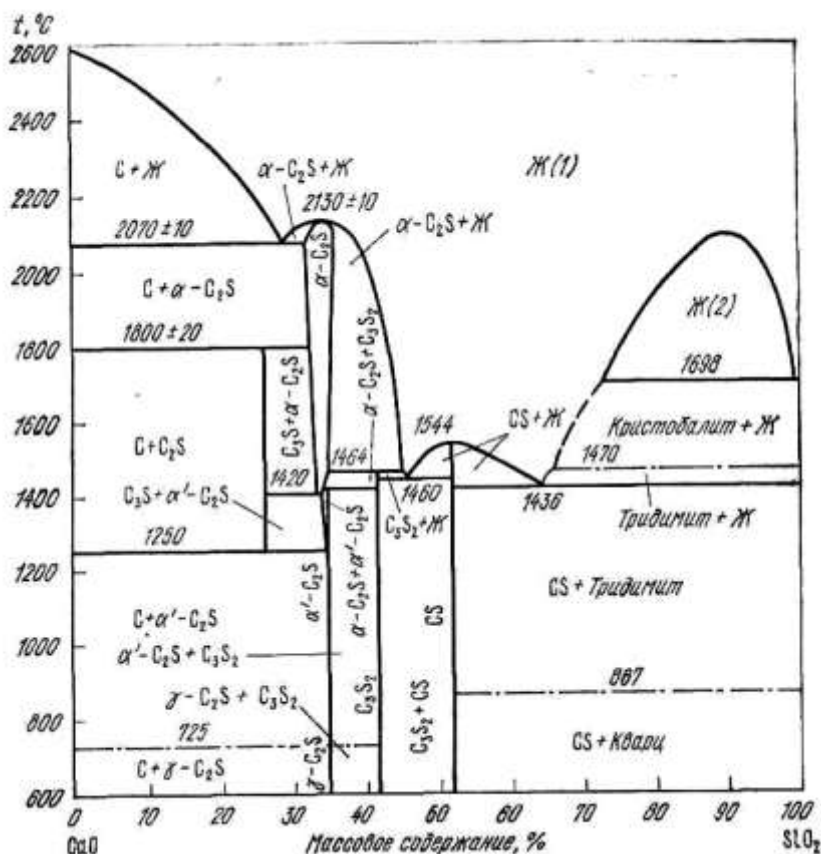
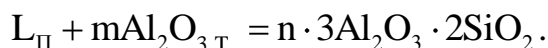


Рис. 8.10. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Рассмотрим процесс охлаждения расплава системы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ для состава, соответствующего точке 1 (рис. 8.8). В интервале температур t_1-t_2 существует лишь одна жидкая фаза (L). При понижении температуры от t_2 до t_3 будут выпадать кристаллы корунда (A), а состав расплава меняться по линии 2-П. При температуре 1810°C в результате взаимодействия расплава с корундом образуется муллит:



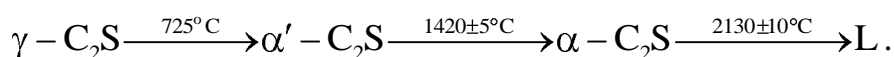
Количество расплава и корунда до начала образования кристаллов муллита определяется отношением отрезков 3–7 и 3–П. В результате превращения весь корунд израсходуется и система будет состоять из расплава и муллита в отношении 3–6 : 3–П. Последующее охлаждение от температуры t_3 до t_n (1595 °С) вызовет дополнительное выделение кристаллов муллита и обогащение жидкости кремнеземом в соответствии с линией П–Э. По достижении эвтектической температуры, 1595 °С, система становится условно инвариантной, так как содержит три фазы – кремнезем, муллит и расплав, поэтому отвод тепла не будет вызывать изменения температуры до тех пор, пока не исчезает жидкая фаза с образованием двойной эвтектики $\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (S + A₃S₂).

В этой системе на значительном интервале содержания Al_2O_3 существует довольно развитая область твердожидкого состояния. Нижней границей полного затвердевания сплавов является эвтектическая температура (1595 °С).

Система CaO–Al₂O₃. В этой системе имеются две эвтектики, характеризующиеся температурами 1395 и 1400 °С, три конгруэнтно плавящихся соединения: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₁₂A₇); $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA₂). Плавление называется *конгруэнтным*, если состав расплава совпадает с составом твердого химического соединения, из которого расплав образовался. Кроме этого, имеются два инконгруэнтно плавящихся соединения: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C₃A), устойчивое до температуры 1539 °С, и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, устойчивое до 1903 °С (рис. 8.9).

На диаграмме необходимо отметить выклинивающуюся область жидкого состояния. Около 1500 °С начинают затвердевать расплавы в интервале концентраций 45–55 % Al_2O_3 .

Система CaO–SiO₂. Эта система характеризуется тремя эвтектиками при температурах 2070 ± 10 , 1460 и 1436 °С (рис. 8.10). В этой системе существуют два конгруэнтно плавящихся соединения α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (α -C₂S) – 2130 ± 10 °С и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS) – 1544 °С. Кроме того, имеются два инконгруэнтно плавящихся соединения: $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C₃S₂) – устойчивое до 1464 °С и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C₃S); устойчивое в интервале температур 1250 – 1800 ± 20 °С. Расслаивание в этой системе наступает около 1690 °С при содержании $\text{SiO}_2 \approx 73$ %. Фазовые переходы $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C₂S) при давлении 0,1 МПа можно представить следующей схемой:



8.11. Строение шлаков

Рентгеноструктурные исследования твердых оксидов и силикатов показали, что основные оксиды имеют решетку типа NaCl. Элементарной ячейкой различных модификаций SiO_2 является тетраэдр, в центре которого расположен катион кремния, а по вершинам – четыре аниона кислорода. Таким образом, кристаллические оксиды имеют ионное строение. Значительная доля ковалентной связи обуславливает высокую стабильность кремнекислородных тетраэдров. Кристаллические силика-ты и силикатные стекла также имеют ионное строение, причем заряды ионов кислорода оказываются различными в зависимости от того, какие катионы их окружают.

Поскольку в общем случае в многокомпонентном растворе оценка зарядов ионов затруднена, а на границе с металлом ионы обмениваются целым числом электронов, равным их валентностям, то вместо зарядов ионов в твердых и расплавленных силикатах принимают их валентности, например, Ca^{2+} , O^{2-} и т.д. При малых концентрациях SiO_2 в оксидных системах кремнекислородные тетраэдры разделены катионами. С повышением доли SiO_2 тетраэдры начинают объединяться вершинами, образуя цепочки, кольца и более сложные структуры.

Существование различных комплексных анионов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ подтверждено экспериментально. Например, обнаружены анионы SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ и др. Аналогично в фосфатах обнаружены анионы PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$. Рентгеноструктурные исследования жидких оксидов SiO_2 , FeO , бинарных систем CaO-SiO_2 , FeO-SiO_2 , MgO-SiO_2 и других, показали, что кремнекислородные тетраэдры существуют как в жидком SiO_2 , так и в силикатных расплавах более сложного состава.

Эти данные позволяют заключить, что жидкие шлаки представляют собой ионные расплавы, состоящие из одноатомных катионов металлов, вносимых основными оксидами, анионов кислорода O^{2-} и многоатомных кремнекислородных анионов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ различной степени сложности: от простейшего тетраэдра SiO_4^{4-} при малых концентрациях SiO_2 до цепочек большой протяженности и других сложных структур, получающихся полимеризацией тетраэдров при высоких содержаниях SiO_2 .

Катионы алюминия, железа, ванадия как металлов, дающих амфотерные оксиды, могут замещать кремний в кремнекислородных тетраэдрах, а могут находиться в октаэдрической координации как

катионы основных металлов. Наряду с этим в шлаках допускают наличие комплексных анионов AlO_2^- ; AlO^+ ; FeO^{2-} ; VO^{2-} ; TiO_4^{4-} и др.

Фосфор образует с кислородом, подобно кремнию, устойчивые комплексные анионы, простейшим из них является также тетраэдр PO_4^{3-} . Эти простые анионы с повышением содержания фосфора также могут быть полимеризованы с образованием, например, $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_9^{6-}$ и других более сложных комплексов.

Сера находится в шлаках в форме одноатомного аниона, окруженного катионами основных металлов.

Эти особенности строения подтверждаются и анализом физико-химических свойств ионных расплавов. Так, их высокая вязкость при больших концентрациях SiO_2 обусловлена присутствием полимеризованных ионов $Si_xO_y^{z-}$. Высокие значения поверхностного натяжения (300–600 мДж/м²) свидетельствуют об отсутствии в шлаках молекул с насыщенными внутренними связями. Поверхностное натяжение молекулярных жидкостей не превышает 50 мДж/м². Если бы в оксидном расплаве были незаряженные молекулы даже в малых концентрациях, то, имея слабое силовое поле, они вытеснялись бы в поверхностный слой, снижая σ до десятков мДж/м².

Электрическая проводимость большинства шлаков составляет 0,1–1,0 Ом⁻¹·см⁻¹ и возрастает с повышением температуры, что характерно для ионных расплавов. Только при высокой концентрации ионов переменной валентности железа, марганца, хрома, ванадия оксидные и оксисульфидные расплавы наряду с ионной обладают сравнительно высокой электронной проводимостью. По величине электронной проводимости их можно отнести к полупроводникам.

8.12. Физико-химические свойства шлаков

Плотность и мольные объемы

Плотность и мольный объем являются структурно-чувствительными свойствами. Обычно изучают их зависимость от состава и температуры. Влияние состава определяется в основном изменением коэффициента упаковки или координационного числа и характеризуется изменением свободного объема. Зависимость от температуры связана с изменением межатомного расстояния вследствие увеличения амплитуды колебания атомов. Обе эти характеристики необходимы для расчетов кинетических свойств ионных расплавов, таких, как вязкость, электрическая проводимость, коэффициенты диффузии.

Вблизи температур плавления плотность FeO составляет 4,8 (1673 К), SiO₂ – 2,07 (2033 К) и MnO – 4,60 г/см³ (2123 К). Парциальные мольные объемы компонентов в системе MnO–SiO₂ практически постоянны во всем диапазоне составов, а в расплавах CaO–SiO₂ и FeO–SiO₂ они изменяются лишь вблизи соединений (рис. 8.11, 8.12). Эти изменения свидетельствуют о перестройке структуры расплава вблизи составов, соответствующих ортосиликатам.

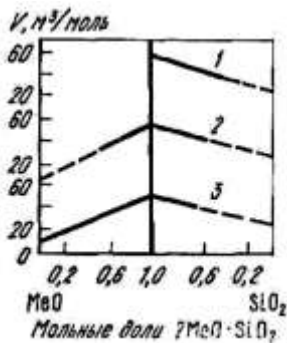


Рис. 8.11. Изотермы мольных объемов квазибинарных расплавов MeO–Me₂SiO₄ и Me₂SiO₄–SiO₂ при 1673К: 1 – CaO–SiO₂; 2 – MnO–SiO₂; 3 – FeO–SiO₂

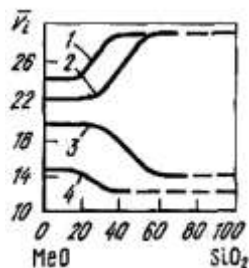


Рис. 8.12. Парциально-мольные объемы компонентов в расплавах MeO–SiO₂: 1,2 – \bar{V}_{SiO_2} соответственно в расплавах FeO–SiO₂ и CaO–SiO₂; 3 – \bar{V}_{CaO} ; 4 – \bar{V}_{FeO}

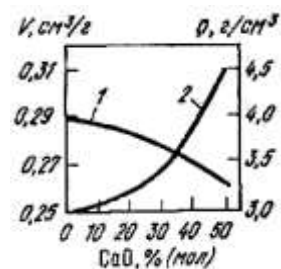


Рис. 8.13. Влияние замены FeO на CaO в системе CaO–FeO–SiO₂ на плотность (1) и удельный объем (2) расплава

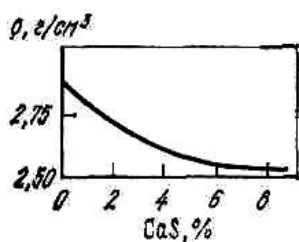


Рис. 8.14. Зависимость плотности расплавов системы CaO–SiO₂–CaS от содержания CaS

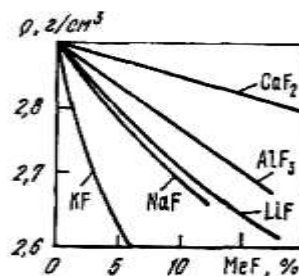


Рис. 8.15. Влияние содержания фторидов на плотность системы CaO–Al₂O₃ при 1550 °С

Парциальные мольные объемы компонентов в тройных и более сложных системах при данном содержании SiO₂ вдали от соединений слабо изменяются при изменении состава. Это позволяет использовать значения \bar{V}_i , полученные для бинарных сплавов, к описанию концентрационной зависимости объемов в более сложных системах:

$$V \approx \sum_{i=1}^k x_i \bar{V}'_i. \quad (8.22)$$

Мольные объемы квазибинарных систем $\text{MnO-Me}_2\text{SiO}_4$ и $\text{SiO}_2\text{-Me}_2\text{SiO}_4$ линейно изменяются при изменении состава (рис. 8.11).

Влияние замены FeO на CaO в системе CaO-FeO-SiO_2 на плотность ρ и удельный объем расплава, содержащего 21–25 % SiO_2 , приведены на рис. 8.13. На рис. 8.14 показано влияние CaS на плотность шлака при основности 1,0. На рис. 8.15 приведено влияние фторидов на плотность расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MeF}$.

Поверхностные свойства

Значения поверхностного натяжения чистых оксидов вблизи точек плавления довольно высоки, мДж/м²: SiO_2 – 390, MnO – 620, FeO – 630, Al_2O_3 – 670.

В большинстве бинарных систем поверхностное натяжение линейно изменяется с концентрацией, причем замена одного основного оксида другим мало сказывается на значениях σ , а добавление SiO_2 вызывает его линейное снижение (рис. 8.16, 8.17). Сравнительно слабые изменения σ при изменении состава обусловлены особенностями строения оксидных расплавов, состоящих из сравнительно крупных анионов кислорода, между которыми размещаются катионы металлов: Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , P^{5+} . При введении в оксидный расплав сульфидов, даже в случае близких значений энергии связи Me-O и Me-S , поверхностное натяжение снижается, так как радиус аниона серы больше, чем кислорода и на каждой единице поверхности разместится меньше молей сульфида, чем молей оксида (рис. 8.18).

При описании поверхностного натяжения двухкомпонентных и более сложных оксидных расплавов можно использовать уравнение:

$$\sum_{i=1}^k x_i \exp\left(\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT}\right) = \frac{V}{V^0}, \quad (8.23)$$

где $\bar{\omega}_i$; – парциально-мольная поверхность;

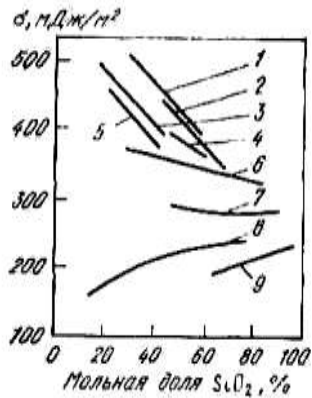


Рис. 8.16. Изотермы поверхностного натяжения бинарных расплавов MeO (Me_2O)– SiO_2 вблизи ликвидуса: 1 – $FeO-SiO_2$; 2 – $Mn-SiO_2$; 3 – $CaO-SiO_2$; 4 – $Mg-SiO_2$, 5 – $BaO-SiO_2$; 6 – Li_2O-SiO_2 ; 7 – Na_2O-SiO_2 ; 8 – $PbO-SiO_2$; 9 – K_2O-SiO_2

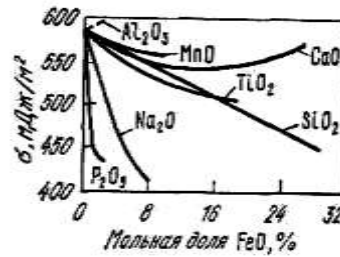


Рис. 8.17. Поверхностное натяжение расплавов, содержащих оксид железа, при $1400^\circ C$

$$\bar{\omega}_i = fN_A^{2/3}\bar{V}_i^{2/3}; \quad (8.24)$$

Δ_i – работа выхода i -го компонента из объема раствора на поверхность:

$$\Delta_i = \sigma_i\omega_i - \alpha_iRT \ln \gamma_i, \quad (8.25)$$

где σ_i ; – поверхностное натяжение чистого i -го компонента; ω_i – его мольная поверхность; α – структурный коэффициент, определяющий долю недостающих связей у частицы на поверхности; γ_i – коэффициент активности; V^\ominus , V – мольные объемы растворов соответственно в поверхностном слое и в объеме при равновесии.

Строго говоря, уравнение (8.25) получено для описания поверхностных свойств металлических расплавов. При описании поверхностного натяжения двухкомпонентных и более сложных оксидных систем уравнением (8.25) оказалось, что работа выхода компонентов слабо меняется при изменении состава.

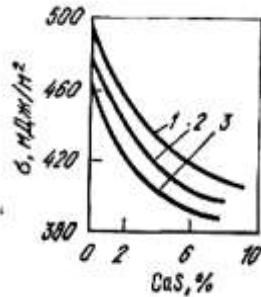


Рис. 8.18. Влияние содержания CaS на поверхностное натяжение расплавов: 1,2,3 – основность шлака соответственно 1,2; 1,0; 0,8

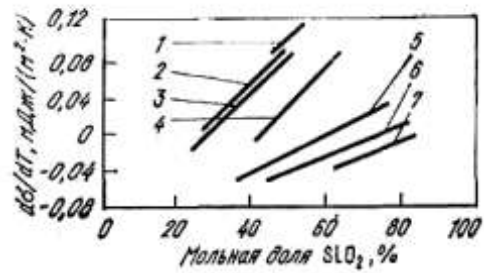


Рис. 8.19. Температурные коэффициенты поверхностного натяжения бинарных оксидных расплавов: 1 – MgO–SiO₂; 2 – MnO–SiO₂; 3 – FeO–SiO₂; 4 – CaO–SiO₂; 5 – Li₂O–SiO₂; 6 – Na₂O–SiO₂; 7 – K₂O–SiO₂

Это позволяет использовать для приближенных расчетов поверхностного натяжения шлаков уравнения:

$$\sigma = \sigma_i - \frac{RT}{\omega} \ln \sum_{i=1}^k x_i F_i ; \quad (8.26)$$

$$x_i^{\omega} = \frac{x_i F_i}{\sum_{i=1}^k x_i F_i} ; \quad (8.27)$$

$$F_i = \exp\left(\frac{\Delta_i - \Delta_1}{RT}\right), \quad (8.28)$$

где x_i^{ω} – мольная доля i -го компонента в поверхностном слое. С повышением температуры поверхностное натяжение изменяется практически линейно (рис. 8.19).

Вязкость

Вязкость – структурно-чувствительное свойство, являющееся важной кинетической характеристикой расплавов, имеющей теоретическое и практическое значение. Вязкость шлаков находится, как правило, в пределах 0,1–1,0 Па·с, что на два порядка и более выше вязкости жидких металлов. Это объясняется наличием в шлаках сравнительно крупных единиц течения в виде кремнекислородных комплексов различной степени сложности. Зависимость вязкости от температуры описывается уравнением:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right). \quad (8.29)$$

На рис. 8.20 приведена зависимость вязкости от температуры кислых (1) и основных (2) шлаков. Влияние температуры на вязкость алюмосиликатных расплавов в зависимости от их состава приведено на рис. 8.21. Вязкость системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ при 10 % Al_2O_3 и 1300 °С представлена на рис. 8.22.



Рис. 8.20. Зависимость вязкости от температуры кислых (1) и основных (2) шлаков

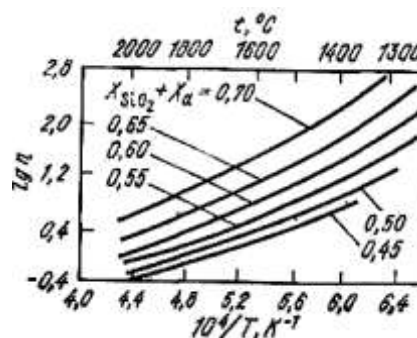
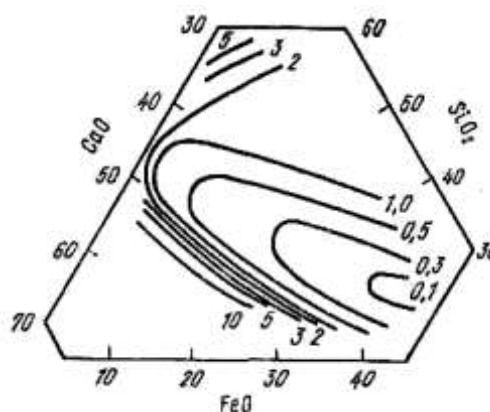


Рис. 8.21. Зависимость вязкости алюмосиликатных расплавов от температуры и состава

Рис. 8.22. Диаграмма вязкости шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ при 10 % Al_2O_3 и 1300 °С



Диффузия в ионных расплавах

Знание коэффициентов диффузии D_i необходимо при анализе кинетики высокотемпературных гетерогенных реакций с участием шлака: скорости этих процессов часто лимитируются диффузионными звеньями.

Плотность диффузионного потока J_i^D частиц i -го сорта можно определить соотношением:

$$J_i^D = -\frac{D_i}{RT} C_i \frac{d\mu}{dx}. \quad (8.30)$$

В ионных расплавах диффузионный поток ионов обусловлен не только градиентом химического потенциала, но и электростатическими силами. Плотность полного потока заряженных частиц J_i определяется градиентом электрохимического потенциала $\bar{\mu}_i$, как

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \psi, \quad (8.31)$$

где μ_i – химический потенциал i -й частицы; Z_i – ее заряд; ψ – электрический потенциал фазы; F – постоянная Фарадея.

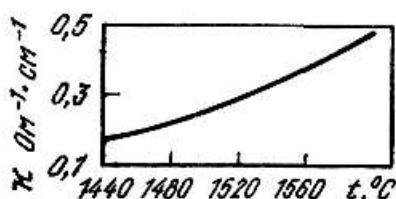


Рис. 8.23. Зависимость электрической проводимости шлага, содержащего 50,05 % SiO_2 ; 9,9 % Al_2O_3 ; 50,05 % CaO от температуры

В общем случае справедливо выражение:

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} C_i \frac{d\bar{\mu}_i}{dx}. \quad (8.32)$$

Удельная электрическая проводимость χ характеризует способность ионов сорта i переносить электрический заряд под действием градиента электрохимического потенциала. Диффузия ионов одного знака может привести к накоплению электрического заряда на межфазных границах, т.е. к появлению градиента потенциала $d\psi/dx$.

Количественная связь D_i и η может быть описана соотношением:

$$D_i^n \eta = \text{const}; \quad (8.33)$$

где $n = E_{\eta} / E_D$.

Температурная зависимость удельной электрической проводимости выражается уравнением:

$$\chi = \chi_0 \exp -E_{\chi} / RT . \quad (8.34)$$

На рис. 8.23 представлена температурная зависимость электрической проводимости шлака системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При содержании оксидов переходных металлов более 10 % шлаки становятся смешанными проводниками. В ряде случаев может преобладать доля электронной проводимости, что может быть объяснено нарушением стехиометрии расплава.

Глава 9 ПРОЦЕСС ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ СТАЛИ

Обезуглероживание играет важную роль в металлургии. При окислении углерода происходит не только понижение до нормы его концентрации в металле. Происходит интенсификация теплопередачи, ускорение переноса реагентов, выравнивание состава металла и шлака, частичная дегазация ванны, облегчение удаления неметаллических включений и т. п.

В дальнейшем будет обсуждаться главным образом ход обезуглероживания в мартеновской печи. В начальный период плавления шихты куски металла непосредственно соприкасаются с окислительными газами печи. И наряду с частичным выгоранием углерода происходит образование железистого шлака. Последний интенсивно реагирует с металлом и насыщает его кислородом, окисляющим углерод.

После того как металл покрывается шлаком, непосредственное соприкосновение его с печными газами прекращается. Оно может вновь возникнуть вследствие оголения расплавленного металла струей газа (вблизи головок печи) или, что более существенно, в результате выброса его капелек (*корольков*) пузырьками выделяющейся окиси углерода. Несмотря на это, доминирующим процессом остается все же окисление металла печными газами через слой шлака.

В ряде случаев для ускорения взаимодействия в шлак вводится железная руда, резко увеличивающая его окислительную способность.

9.1. Схема процесса окисления углерода

Трехфазная система *газ – шлак – металл* неравновесная в условиях сталеплавильной печи. Химический потенциал кислорода оказывается наибольшим в первой фазе и наименьшим – в последней. В силу этого кислород переходит из печных газов в шлак, а из него – в металл.

1. Молекулы газов окислителей O_2 , CO_2 , H_2O доставляются конвективной диффузией к поверхности шлака, где происходит их химическая адсорбция, например,



2. Ионизированный кислород окисляет двухвалентное железо до трехвалентного железа и представлен формулой:

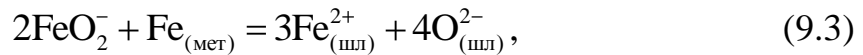


Эти не отделимые друг от друга этапы вызывают обогащение поверхностного слоя шлака ионами FeO_2^- и обедняют его катионами Fe^{2+} и анионами O^{2-} .

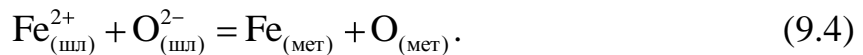
Повышение концентрации ионов FeO_2^- обуславливает их диффузию внутри шлака к металлу.

Она сильно ускоряется конвекционными потоками, вызванными поднимающимися пузырьками CO , опускающимися каплями металла, неоднородностью температурного поля и другими причинами.

3. На границе шлак–металл анионы трехвалентного железа восстанавливаются, как видно ниже:



а ионы Fe^{2+} и O^{2-} частично переходят в металл:



В результате реакции (9.3) содержание двухвалентного железа и анионов O^{2-} здесь увеличивается, что вызывает совместное перемещение их к границе шлака с газом. В этом смысле можно говорить о потоке закиси железа.

4. Атомы кислорода, перешедшие в металл, передвигаются конвективной диффузией к реакционной поверхности, т.е. к границе металл–пузырек газа:



Реакция (9.5) является гетерогенной. Для ее осуществления нужны не столкновения атомов углерода и кислорода в объеме металла, а их диффузионные и конвективные потоки к поверхности пузырьков газа. На этих поверхностях раздела происходят химическая реакция и десорбция (т.е. удаление, сопряженное с поверхностной реакцией) атомов углерода и кислорода в виде молекул CO .

Наконец, существенным условием течения этапа (9.5) является наличие пузырьков окиси углерода. Возникновение их представляет

собой весьма важную стадию процесса. Так как трудности зарождения новой газообразной фазы внутри металла слишком велики, то образование пузырьков СО происходит обычно на границе металла с подиной.

Однако в отдельных случаях может иметь место так называемое поверхностное кипение, когда пузырьки газа возникают на поверхности раздела металла со шлаком.

В целом схема процесса обезуглероживания сводится к поглощению кислорода и выделению СО. По образному сравнению М.М. Карнаухова, процесс можно уподобить дыханию: ванна вдыхает кислород печных газов и выдыхает в них окись углерода.

Рассматривая выгорание углерода детально, видим, что это очень сложный процесс. В частности, изложенное выше позволяет наметить следующие этапы:

1. Передача кислорода из газа в металл:
 - а) диффузия газов и переход кислорода в шлак;
 - б) его диффузия к металлу;
 - в) передача кислорода из шлака в металл.
2. Взаимодействие углерода и кислорода в металле:
 - а) диффузия кислорода и углерода к реакционной поверхности;
 - б) химическая десорбция атомов С и О в виде молекул СО в пузырек.
3. Зарождение пузырьков и их движение через металл и шлак.

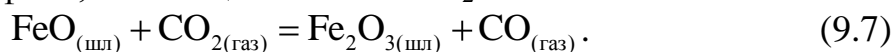
9.2. Переход кислорода из газа в шлак

9.2.1. Равновесие в чисто железистых шлаках

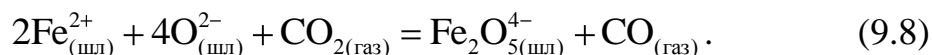
Если объединить этапы адсорбции (9.1) и ионизации (9.2) кислорода, то переход его из газа в шлак можно представить, например, следующей стехиометрической формулой:



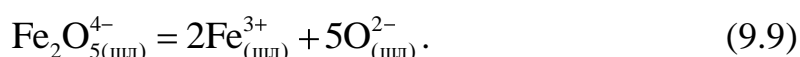
Равновесие подобной реакции было исследовано в интервале температур от 1400 до 1600° С для чисто железистых шлаков (FeO + Fe₂O₃) и газовой фазы, состоящей из СО и СО₂:



Исследования показали, что трехвалентное железо находится в шлаке как в форме аниона $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$, так и в виде катиона Fe^{3+} . При небольшом содержании $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ реакция изображается схемой:



При больших концентрациях $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ происходит частичная диссоциация аниона:



9.2.2. Влияние основности шлака

При фиксированном составе газовой фазы и постоянной температуре относительная концентрация Fe_2O_3 , определяемая выражением:

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}} \cdot 100\%, \quad (9.10)$$

увеличивается, как показывает опыт, с ростом содержания CaO и с падением содержания SiO_2 .

На рис. 9.1 изображена тройная диаграмма $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, на которой показаны линии равных значений $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$. Экспериментальные данные относятся к равновесию шлака с воздухом при температуре 1592 °С.

Подобная зависимость легко объяснима, если принять, что трехвалентное железо находится в шлаке в виде комплексных анионов. Действительно, из уравнений (9.7) и (9.8) следует, что с ростом основности шлака, т.е. с повышением концентрации «свободных» ионов O^{2-} , равновесие сдвигается в сторону увеличения содержания трехвалентного железа.

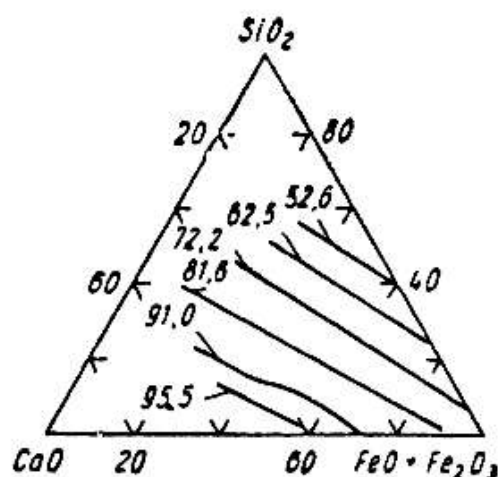


Рис. 9.1. Относительные содержания окиси железа ($100 \text{ Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, равновесной с воздухом при 1592°C

9.2.3. Кинетика перехода кислорода из газа в шлак

Кинетика перехода кислорода в жидкий шлак может определяться скоростью подачи газа к поверхности собственно реакцией и диффузией ионов в расплаве. При нормальных условиях плавки все три стадии лимитируют течение процесса выгорания углерода.

Опытные данные состава шлака по его глубине показывают вполне равномерное распределение CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и MnO . Напротив, окислы железа оказываются распределенными весьма неравномерно.

Подтверждением достаточной быстроты ассимиляции кислорода шлаком может также служить хорошо кинетически изученный процесс окисления твердого железа газовой фазой. Опыт показывает, что в этом случае переход кислорода из газа в окалину определяется с известной ее толщины в основном диффузией ионов.

Начальная скорость окисления ν - ионов двухвалентного железа в расплавленных шлаках, содержащих CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO и Fe_2O_3 , описывается формулой:

$$\nu = \frac{k \text{ Fe}^{2+} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + \frac{k}{k_1} \eta p_{\text{O}_2}^{0.5}}, \quad (9.11)$$

где k – константа скорости диффузии; k_1 – константа скорости поверхностной реакции.

Из формулы (9.11) следует, что при достаточно больших вязкостях (малые содержания окислов железа) скорость процесса окисления, в согласии с опытом, не зависит от парциального давления кислорода и определяется уравнением:

$$v = k_1 \%Fe^{2+} / \eta. \quad (9.12)$$

Напротив, при малых вязкостях (при высоком $\%Fe^{2+}$ и $\%Fe^{3+}$) она возрастает вместе с p_{O_2} , причем выражение (8.46) можно заменить с известной точностью соотношением:

$$v = k_2 p_{O_2}^m, \quad (9.13)$$

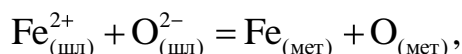
в котором $m < 0,5$. Это соотношение согласуется с экспериментальными данными.

9.3. Переход кислорода из шлака в металл

9.3.1. Равновесия с чисто железистыми шлаками

На границе шлака с металлом происходят два процесса – восстановление трехвалентного железа до двухвалентного и переход последнего вместе с анионами кислорода в сталь.

Изучая реакцию (9.4):



было отмечено, что растворимость кислорода в жидком металле возрастает вместе с температурой.

Опираясь на опытные данные, для равновесия (9.4) предложили температурную зависимость:

$$\lg L = \lg \frac{a_{FeO}}{\%O} = \lg \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}}{\%O} = -\frac{6000}{T} - 2,57. \quad (9.14)$$

Из выражения (9.14) следует, что теплота перехода закиси железа из шлака в металл велика и составляет 27450 кал/моль. Она оказывается близкой к теплоте, поглощаемой при растворении газообразного кислорода $\frac{1}{2}O_2$ в жидком железе, – 27930 кал на 1 г-атом кислорода. Это обстоятельство указывает на значительные энергетические затруднения, возникающие при переходе ионов O^{2-} и Fe^{2+} через границу шлак–металл.

Концентрация трехвалентного железа сильно снижается, когда шлак приходит в равновесие с металлом. Для реакции:



по опытным данным для чисто железистых шлаков была оценена величина константы равновесия:

$$K = \frac{a_{Fe_2O_5^{4-}}}{a_{Fe^{2+}}^3 \cdot a_{O^{2-}}^5} \quad (9.16)$$

Она оказалась равной 0,0255 при температуре 1600 °С и 0,0395 при 1400 °С, т.е. была в 4–5 раз меньше значений, относящихся к границе шлак–газ.

9.3.2 Влияние окиси кальция и кремнезема.

При добавлении в чисто железистый шлак окиси кальция или окиси магния происходит понижение содержания кислорода в металле и повышение концентрации анионов $Fe_2O_5^{4-}$. Равновесие сдвигается вправо.

Согласно уравнению (9.14),

$$a_{FeO} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{O^{2-}} = L \%O \quad (9.17)$$

т.е. величина [%O] является мерой активности закиси железа в шлаке.

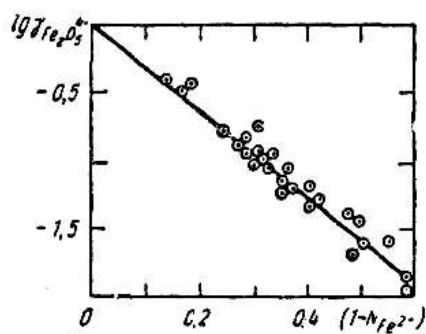


Рис. 9.2. Влияние ионной доли железа $N_{Fe^{2+}}$ на коэффициент активности ферритного иона $Fe_2O_5^{4-}$

Исследование величин [%O] показало, что введение CaO в шлак мало отражается на коэффициенте активности $\gamma_{FeO}^2 = \gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{O^{2-}}$. Из опытных данных вытекает, что γ_{FeO}^2 колеблется в пределах 0,9–1,15 при замене около 60 % FeO на CaO.

Напротив, коэффициент активности аниона $Fe_2O_5^{4-}$ сильно уменьшается с ростом содержания CaO и одновременным падением концентрации FeO, как это видно из рис. 9.2.

Одновременное добавление CaO и SiO_2 к чисто железистым шлакам (в противоположность введению одного CaO) резко повышает коэффициент активности закиси железа.

9.4. Диффузия кислорода внутри шлака

Сопоставление диаграмм равновесия для реакций (9.3) и (9.4) приводит к выводу, что концентрация трехвалентного железа вблизи границы шлак–газ больше, а двухвалентного меньше, чем на поверхности шлак–металл. Разности $\Delta(Fe_2O_3)$ и $\Delta(FeO)$ возрастают с повышением основности шлака.

Для гомогенных сталеплавильных шлаков вязкость падает с ростом основности. Поэтому увеличение последней вызывает не только повышение движущей силы, но и снижение «сопротивления» диффузии. В связи с этим скорость ее возрастает.

Если константы скорости реакции (9.3) и (9.4) сравнимы по величине с коэффициентами диффузии окислов железа, то фактически наблюдаемые разности содержаний Fe_2O_3 и FeO должны снижаться или оставаться неизменными при увеличении основности шлака.

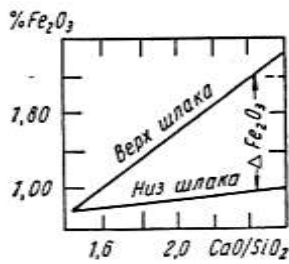


Рис. 9.3. Влияние основности на неравномерность распределения окиси железа по высоте слоя шлака

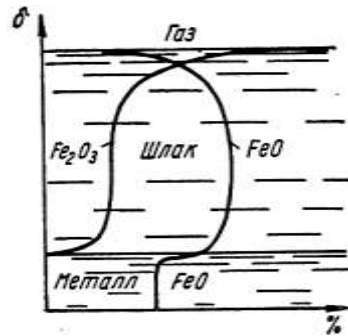


Рис. 9.4. Схема распределения концентраций % закиси и окиси железа по высоте слоя шлака δ

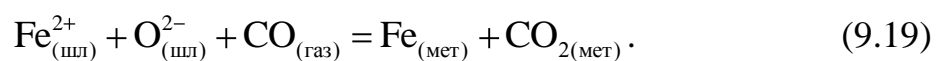
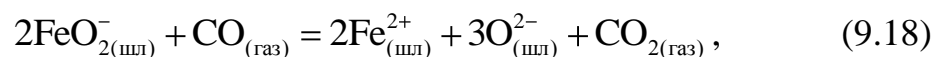
В действительности наблюдается обратная картина. Исследования В.И. Лапицкого и М.Я. Меджибожского, проведенные для ряда плавок в различных условиях, показывают (рис. 9.3), что перепад концентраций Fe_2O_3 между верхним и нижним слоем шлака увеличивается вместе с отношением CaO к SiO_2 .

Это обстоятельство свидетельствует о том, что диффузия является лимитирующей стадией. Она протекает во много раз медленнее, чем реакции (9.3) и (9.4). Действительно, несмотря на известное ускорение, обусловленное падением вязкости шлака, диффузия оказывается не в состоянии заметно сгладить существующую разность концентраций.

По-видимому, реакции окисления (9.3) и восстановления (9.4), разыгрывающиеся на границах шлака с газом и металлом, происходят настолько быстро, что устанавливаются состояния, близкие к равновесным.

Даже такой мощный добавочный фактор, как перемешивание шлака выделяющимися пузырьками окиси углерода и корольками опускающегося металла, не всегда в состоянии выровнять концентрации двух- и трехвалентного железа. Этот факт только подчеркивает малую величину коэффициентов диффузии.

Говоря о пузырьках CO и о корольках стали, нужно иметь в виду не только их гидродинамическое воздействие на шлак, но также и химическое. До 20 % всей выделяющейся окиси углерода расходуется на восстановление окислов железа:



Кроме того, попадающие в шлак корольки стали также являются крупными потребителями окислов железа. Интенсивное окисление корольков обеспечивает выгорание до 20 % общего количества углерода.

Вышеизложенное приводит к следующей схеме (рис. 9.4) распределения концентраций двух- и трехвалентного железа в толще шлака: вблизи пограничных поверхностей шлака с газом и металлом содержания FeO и Fe_2O_3 быстро спадают, но не до нуля, а до величин, не меньших равновесных с атмосферой печи и сталью.

Концентрации FeO и Fe_2O_3 непрерывно меняются по высоте шлака, причем первая проходит, вероятно, через максимум, а вторая непрерывно падает при приближении к поверхности металла.

9.5. Зарождение газовых пузырьков CO в металлической ванне

Вопрос о фактических содержаниях углерода и кислорода в ванне мартеновской печи имеет существенное значение. Даже по усредненным данным об изменении содержания их в процессе плавки представляется возможным судить о степени отклонения процесса от равновесия. Так как кислород подводится из шлака и расходуется на окисление углерода, то фактическая концентрация его $[\% \text{O}]$ является промежуточной между равновесными с углеродом $[\% \text{O}]_c$ и со шлаком $[\% \text{O}]_{\text{шл}}$.

Сказанное подтверждается многочисленными наблюдениями. Исследования показывают (рис. 9.5), что фактическое содержание кислорода в ванне больше равновесного с углеродом: $[\text{O}]_ф > [\text{O}]_c$.

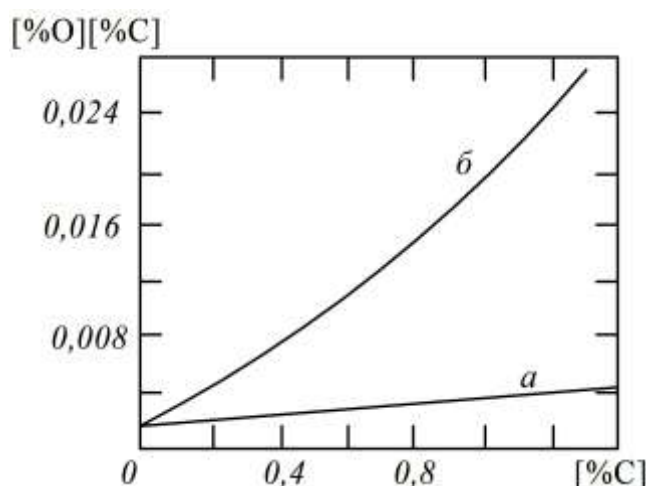


Рис. 9.5. Зависимость произведения $[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}]$ от $[\% \text{C}]$ в условиях равновесия (а) и технологических плавков (б)

Существование молекул CO в жидком железе маловероятно. Поэтому реакция:



является в основном не гомогенной, а гетерогенной. Она развивается на границе металла с пузырьками. В связи с этим фронт реакции располагается там, где имеются пузырьки.

Если пузырьки зарождаются на подине и затем прорываются через металл в атмосферу печи, то реакция (9.20) происходит на поду и в объеме всей ванны. Напротив, если пузырьки возникают только на поверхности раздела шлак–металл, то фронт реакции стягивается к этой границе.

При этом наблюдали, что выделяется два типа пузырьков: крупные – донные и мелкие – поверхностные. Последние наблюдаются после загрузки руды и тем дольше, чем ниже температура ванны. По мере расходования руды и повышения температуры поверхностное кипение ослабевает.

В зависимости от условий ведения процесса (состав шлака и металла, их температура, наличие и характер неметаллических включений, состояние пода и откосов и др.) возможны различные типы кипения: *подовое, поверхностное и смешанное*.

Данные о расположении фронта реакции можно получить не только на основании визуальных наблюдений за частотой появления, размерами пузырьков и энергией их подъема, но и путем изучения распределения концентраций различных элементов (H, C, O и др.) по высоте ванны.

Например, при подовом кипении N₂ и H₂ интенсивнее удаляется из металла, чем при поверхностном.

Положение фронта реакции различно в отдельные периоды плавки. В частности, исследования, проведенные на мартеновской печи, показали, что при плавлении и начале доводки при низких температурах и большом содержании углерода реакция протекает, главным образом, на границе металла со шлаком. При повышении температуры, начиная с 1560–1580 °С и падении [% C], пузырьки зарождаются в основном у пода, а выгорание углерода осуществляется во всем объеме ванны (на поверхности всплывающих пузырьков). Окисление углерода в подшлаковом слое происходит во время всей доводки, пока здесь имеется слой, содержащий большое количество корочек металла и пузырьков CO.

9.6. Равновесие пузырька окиси углерода с металлом

Если в равновесии с металлом находится пузырек CO, то необходимо считаться с его размерами и местом расположения внутри ванны. Давление окиси углерода внутри пузырька определяется уравнением:

$$p_{\text{CO}} = P_a + h_{(\text{шл})} \cdot \gamma_{(\text{шл})} + h_{(\text{мет})} \cdot \gamma_{(\text{мет})} + \frac{2\sigma}{r}, \quad (9.21)$$

где P_a – атмосферное давление; h_i и γ_i – высота столба и удельный вес шлака и стали; σ – поверхностное натяжение; r – радиус пузырька. Объединяя три первых слагаемых в одно, имеем:

$$p_{\text{CO}} = P_0 + \frac{2\sigma}{r}. \quad (9.22)$$

Формула (9.22) позволяет рассчитать давление CO в пузырьке, находящемся на каком-либо горизонте ванны и имеющем определенный размер. Знание величины p_{CO} необходимо для выяснения вопроса о термодинамической устойчивости пузырька. Как известно, последняя зависит от знака ΔG , причем в общем случае

$$\Delta G = RT \ln \prod_i a_i - \ln K_p. \quad (9.23)$$

При заданных активностях углерода и кислорода уравнение (9.23) упрощается и принимает вид:

$$\Delta G = RT \ln p_{\text{CO},r} - \ln p_{\text{CO},r}^{\circ}. \quad (9.24)$$

Отсюда следует, что состояние равновесия металла с пузырьком достигается тогда, когда

$$\ln p_{\text{CO},r} = \ln p_{\text{CO},r}^{\circ}. \quad (9.25)$$

Константа равновесия реакции $\text{C}_{\text{мет}} + \text{O}_{\text{мет}} = \text{CO}_{\text{газ}}$ в случае плоской поверхности раздела фаз запишется:

$$K_p = \frac{p_{CO,\infty}^o}{a_C \cdot a_O}. \quad (9.26)$$

Так как граница раздела у пузырька вогнутая, то равновесное давление будет иное, а именно:

$$\ln p_{CO,r}^o = \ln p_{CO,\infty}^o - \frac{2\sigma M_{CO}}{RT\gamma_{CO}}. \quad (9.27)$$

Здесь M_{CO} – молекулярный вес CO; γ_{CO} – плотность газа; r – радиус пузырька.

Комбинируя выражения (9.22), (9.25), (9.26) и (9.27), находим:

$$\ln\left(p_0 + \frac{2\sigma}{r}\right) = \ln K_p + \ln a_C \cdot a_O - \frac{2\sigma M_{CO}}{RT\gamma_{CO}}. \quad (9.28)$$

Последнее уравнение позволяет найти устойчивый размер пузырька, если известны давление P_0 на рассматриваемом горизонте ванны, температура и состав стали (%Cu и %O). Этот радиус пузырька получил название *критического*. При таких размерах пузырек не сжимается (или не расширяется) под влиянием сил внешнего давления и, кроме того, не реагирует с металлом, т. е. не только механически, но и химически равновесен с ним.

В самом деле, если радиус пузырька окажется почему-либо меньше критического, т.е. если $r < r_{кр}$, то равенство (9.28) нарушится. Левая часть его станет больше, а правая часть уменьшится. Иначе говоря, фактическое давление в пузырьке будет больше требуемого по условиям равновесия реакции $C_{мет} + O_{мет} = CO_{газ}$, т.е.

$$p_{CO,r} > p_{CO,r}^o,$$

согласно уравнению (9.24), что означает, что $\Delta G > 0$ и пузырек неустойчив. Он должен уменьшать свои размеры путем перехода газообразного CO в металл в виде атомов C и O по реакции $C_{мет} + O_{мет} = CO_{газ}$. Последняя должна идти справа налево, что вызовет еще большее уменьшение r , увеличит $\Delta G > 0$ и, в конечном счете, обусловит растворение всей окиси углерода в металле, т.е. исчезновение пузырька.

Напротив, если размеры пузырька больше критических, т.е. если $r > r_{кр}$, то $\ln p_{CO,r} < \ln p_{CO,r}^0$. Так как при этом $\Delta G < 0$, то становится возможным самопроизвольное течение реакции $C_{i \text{ в } \text{ж}} + O_{i \text{ в } \text{ж}} = CO_{\text{газ}}$ слева направо. Радиус пузырька будет возрастать, что обеспечит успешное развитие обезуглероживания.

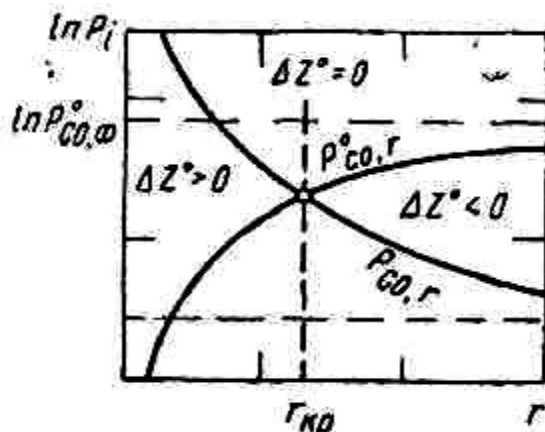


Рис. 9.6. Влияние размера пузырька на p_{CO} , соответствующее механическому ($p_{CO,r}$) и химическому ($p_{CO,r}^0$) равновесию с металлом

Сказанное иллюстрирует рис. 9.6, на котором нанесены две кривые, одна из них отвечает механическому равновесию (формула 9.22), а другая – химической устойчивости (уравнение 9.27). Точка пересечения этих кривых соответствует критическим параметрам пузырька.

9.7. Условия возникновения пузырьков в жидкой стали

Из сказанного выше следует, что пузырек газа, возникший в жидкости, способен к последующему росту только в том случае, когда его радиус достиг критического. Пузырьки меньших размеров так же, как и зародыши кристаллов, являются неустойчивыми и снова растворяются в жидкой фазе. Критический радиус пузырька весьма чувствителен, как это следует из уравнения (9.28), к величине поверхностного натяжения σ и степени пересыщения жидкости. Влияние этих факторов может быть представлено данными табл. 9.1.

Таблица 9.1

Число молекул CO в пузырьке критического размера в зависимости от условий

σ , эрг/см ²	Внешнее давление, атм	Критический радиус $r \cdot 10^3$, см, при пересыщении p_{∞}/p^0						Число молекул в пузырьке при пересыщении, равном δ	$\exp \left\{ \frac{4\pi r_{кр}^2 \sigma}{3kT} \right\}$
		1,1	1,5	2,0	4,0	6,0	8,0		
70	1,0	2,85	0,59	0,31	0,11	0,07	0,05	$4,98 \cdot 10^7$	$10^{-8,3 \cdot 10^6}$
900	1,35	27,2	5,66	2,99	1,07	0,66	0,48	$0,94 \cdot 10^{10}$	$10^{-1,46 \cdot 10^{11}}$
1500	1,35	45,2	9,42	4,91	1,77	1,10	0,80	$4,16 \cdot 10^{10}$	$10^{-6,7 \cdot 10^{11}}$
2000	1,35	60,3	12,6	6,56	2,36	1,47	1,07	$10,1 \cdot 10^{10}$	$10^{-16,2 \cdot 10^{11}}$

Так как поверхностное натяжение железа близко к 1800 эрг/см², то для внутренних горизонтов мартеновской ванны наиболее интересны две последние строки табл. 9.1. Из них следует, что в этих условиях критический радиус пузырька относительно велик и измеряется сотыми долями миллиметра.

Его образование связано со скоплением в данной точке значительного числа молекул (порядка $10^{10} \div 10^{11}$). Самопроизвольное осуществление подобного события мало вероятно, так как требует весьма большой единовременной концентрации атомов углерода и кислорода в малом объеме металла.

В самом деле, вероятность флуктуации изобарного потенциала системы на величину ΔG выражается уравнением:

$$P = A \exp \left\{ -\frac{\Delta G}{kT} \right\}. \quad (9.29)$$

Здесь число A приблизительно равно общему числу молекул. Его порядок колеблется от 10^{10} до 10^{30} . Величина ΔG в случае образования зародышей составляет одну треть его поверхностной энергии и имеет вид:

$$\Delta G = \frac{1}{3} 4\pi r^2 \sigma. \quad (9.30)$$

Как видно из последней колонки табл. 9.1, отношение $\Delta G/kT$ весьма велико, вследствие чего вероятность образования пузырька, согласно выражению (9.29), становится близкой к нулю.

Следует отметить, что такое заключение получается для наиболее благоприятных условий образования зародышей.

Для меньших пересыщений значение $r_{кр}$ возрастает, а вероятность возникновения пузырька падает. На этом основании обычно делается заключение о невозможности самопроизвольного образования устойчивого пузырька окиси углерода в объеме чистой жидкой стали.

Этот вывод иллюстрируется также и сопоставлением величин возможных и необходимых пересыщений. Вероятность спонтанного зарождения пузырька СО в ванне становится измеримой тогда, когда при $\sigma = 900$ эрг/см² критический радиус уменьшается до величины порядка 10^{-7} см. Такие значения $r_{кр}$ возможны лишь в случае чрезмерного пересыщения металла по отношению к окиси углерода. Пересыщение должно составлять 3800, а $p_{CO,\infty}^{\circ} = 5130$ атм, что весьма маловероятно.

Действительно, пересыщенность мартеновской ванны в отношении СО, как правило, невелика. Исследования показали, что концентрации углерода и кислорода в металле таковы, что они способны находиться в равновесии с газообразным СО, имеющим давление $p_{CO,\infty}^{\circ} = 1,5-5,0$ атм. Такое небольшое пересыщение (2-3 раза) делает, согласно изложенному, невозможным самопроизвольное зарождение пузырьков внутри чистой жидкой стали.

К аналогичным выводам приходим, подсчитав критический радиус пузырька ($2 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ см) для различных степеней переокисления металла ($\Delta O = O - O_p = 0,05 \div 0,005\%$) при 1600 °С на различных глубинах ванны.

Например, существует возможность перегрева чистой воды до 200 °С при давлении 1 атм. При этом необходимо отметить, что введение шероховатых тел резко облегчает газообразование.

То же можно сказать не только о кипении органических и водных растворов, но и о газообразовании в результате химической реакции в жидкости.

Для металлов, поверхностное натяжение которых в десятки раз больше, чем у водных растворов, эти затруднения, естественно (уравнение 9.29), еще больше. Спрашивается, чем же объясняется факт выделения СО в мартеновской ванне при пересыщениях в тысячи раз меньших, чем ожидаемые (табл. 9.1)?

Один из ответов на этот вопрос дает анализ влияния твердых тел на вероятность образования зародышей.

9.8. Влияние поверхности твердого тела на зарождение пузырьков

Общеизвестно, что при дегазации пузырьки обычно возникают не в объеме жидкости, а в местах соприкосновения ее с твердыми телами. Например, холодная водопроводная вода, налитая в сосуд, оказывается пересыщенной воздухом, так как повысилась ее температура и уменьшилось давление. Удаление газа из нее начинается с образования и роста пузырьков на стенках сосуда.

То же наблюдается и при кипении жидкости. Парообразование концентрируется на поверхности твердых тел. Кипение без большого перегрева происходит в сосудах с шероховатой поверхностью или при введении в жидкость пористых тел, капилляров и т. п.

Все эти и другие многочисленные наблюдения показывают, что присутствие твердых и особенно пористых тел существенно облегчает возникновение зародышей газовой фазы.

9.8.1. Причины влияния

При образовании пузырька на ровной горизонтальной поверхности форма его определяется соотношением межфазных натяжений на границах твердого тела с жидкостью ($\sigma_{\text{тв.ж}}$) и с газом ($\sigma_{\text{тв.г}}$), а также последнего с жидкостью ($\sigma_{\text{ж.г}}$).

При этом возможны два случая (рис. 9.7). В первом из них жидкость смачивает твердое тело лучше, чем газ ($\sigma_{\text{тв.г}} > \sigma_{\text{тв.ж}}$), во втором – наоборот, т. е. $\sigma_{\text{тв.г}} < \sigma_{\text{тв.ж}}$. Случай I отвечает острому углу смачивания. Напротив, для случая II угол θ – тупой, и пузырек имеет линзоподобную форму.

Связь между межфазными натяжениями и краевым углом дается обычно уравнением:

$$\sigma_{\text{ж.тв}} = \sigma_{\text{тв.г}} - \sigma_{\text{ж.г}} \cdot \cos \theta. \quad (9.31)$$

Выражение (9.31) справедливо лишь в частных случаях, когда твердая подкладка однородна по всему периметру соприкосновения фаз и когда пузырек (или капля) располагается на горизонтальной поверхности.

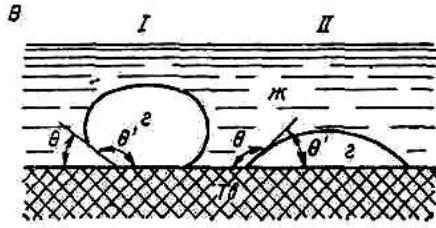


Рис. 9.7. Форма пузырьков, образовавшихся на горизонтальной поверхности твердого тела: I – жидкость смачивает твердое тело лучше газа; II – газ смачивает твердое тело лучше жидкости

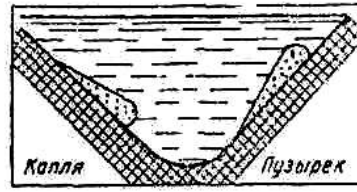


Рис. 9.8. Схема скатывающейся капли и поднимающегося по наклонной поверхности пузырька

Для наклонной поверхности характерна несимметричная форма пузырька (капли) с переменным углом θ , обусловленная действием гравитационных сил (рис. 9.8). Этот случай имеет место на откосах ванн, причем пузырек может подниматься, а капля скатываться лишь при определенной, критической массе.

Последняя может быть найдена из соотношения:

$$\sin \alpha = 2r \frac{\Delta\sigma}{mg}, \quad (9.32)$$

где r – радиус; m – масса пузырька (капли); $\Delta\sigma = \sigma_{\text{тв.г}} + \sigma_{\text{ж.г}} - \sigma_{\text{ж.тв}}$ – энергия адгезии (прилипания); g – ускорение земного тяготения.

Отсюда

$$m_{\text{мин}} = \frac{2r\Delta\sigma}{g \cdot \sin \alpha}. \quad (9.33)$$

Общее дифференциальное уравнение той части поверхности капли, на которой вследствие ее отдаленности не отражается материал подкладки (случай I, рис. 9.7), имеет вид:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\Delta d}{\sigma} x + \frac{2}{R_0} \quad (9.34)$$

Здесь R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны каждой точки поверхности; Δd – разность плотностей контактирующих фаз (без твердой); σ – межфазное натяжение ($\sigma_{\text{ж.ж}}$ или $\sigma_{\text{ж.г}}$); x – расстояние точки от вершины капли по вертикали; R_0 – радиус кривизны в вершине.

Это уравнение справедливо для поверхности капли, удаленной от места соприкосновения жидкости с твердым телом. В нем учтены только силы тяжести и поверхностного натяжения.

Формула (9.34) верна и для поверхности пузырька. В этом случае, однако, величина Δd будет отрицательной.

Для характеристики формы пузырька, расположенного на горизонтальной поверхности, можно воспользоваться уравнением:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{1}{4a^2} h^2 - y^2 + \lambda y - h, \quad (9.35)$$

где y – ордината контура пузырька; $h = y_{\text{макс}}$ – высота пузырька в центре; λ – неопределенный множитель Лагранжа; $a^2 = \sigma_{\text{ж.г}} / \rho g$ – параметр, имеющий размерность квадрата длины; ρ – плотность; g – ускорение силы тяжести.



Рис. 9.9. Схема роста пузырька, сидящего на поверхности твердого тела

Уравнение (9.35) иллюстрирует изменение формы пузырька при его росте вплоть до отрыва.

С его помощью можно показать, что рост пузырька под влиянием архимедовых сил вызывает постепенное увеличение угла θ и появление пережима (рис. 9.9), приводящее к отрыву. Это наступает тогда, когда подъемная сила становится равной силам сцепления вдоль перешейка. После отрыва основной массы газа на поверхности твердого тела остается линзоподобный пузырек.

Сказанное имеет место в случае II, рис. 9.7, когда $\theta > 90^\circ$. Здесь однажды возникший пузырек будет всегда оставлять после отрыва готовый зародыш. Это устраняет указанные выше затруднения для перехода атомов углерода и кислорода в газовую фазу.

Более того, твердая поверхность, не смачиваемая металлом ($\theta > 90^\circ$), не только сохраняет ранее возникшие зародыши в виде остатков пузырька, но и существенно облегчает их появление заново. Это обстоятельство вызвано тем, что радиус кривизны линзоподобных пузырьков может достигать больших значений даже при очень малом объеме газа. Следовательно, капиллярное давление в этом случае

понижается. Иначе говоря, здесь, по сравнению со сферическим пузырьком, значительно меньшее число молекул может образовать зародыш критических размеров. Все это весьма облегчает процесс образования зародышей.

Кроме того, способствовать возникновению пузырьков будет избирательная адсорбция молекул газа на поверхности твердого тела, не смачиваемого жидкостью ($\theta > 90^\circ$). Она особенно велика для негладкого, сильно пересеченного рельефа границы раздела.

В самом деле, изменение изобарного потенциала ΔG° при формировании зародыша газовой фазы на твердой подкладке составляет

$$\Delta G^0 = \frac{1}{3} \sigma_{ж.г} S_{ж.г} + \sigma_{тв.г} S_{тв.г} - \sigma_{ж.тв} S_{ж.тв} . \quad (9.36)$$

Допуская в первом приближении, что поверхность зародыша является частью сферы, и вводя краевой угол θ (уравнение 9.31), получим

$$\Delta G^0 = \frac{1}{3} \sigma_{ж.г} S_{ж.г} \left(1 + \cos \theta + \operatorname{ctg}^2 \frac{\theta}{2} \right). \quad (9.37)$$

Из последнего выражения вытекает, что с ростом угла θ , т.е. с увеличением адгезии газа твердым телом, величина, стоящая в скобках, уменьшается. Поэтому при заданной величине поверхности $S_{ж.г}$ изменение изобарного потенциала ΔG падает. Это означает увеличение вероятности гетерофазной флуктуации, обеспечивающей формирование устойчивого пузырька. К этому же должно приводить и понижение поверхностного натяжения металла.

Иначе обстоит дело, когда жидкость смачивает твердое тело ($\theta < 90^\circ$). В этом случае образуются сравнительно небольшие, почти сферические пузырьки, которые после отрыва не оставляют на поверхности зародышей. Это связано с тем, что для угла смачивания $\theta < 90^\circ$ работа отрыва всего пузырька меньше, чем та, которая необходима для его частичного разрыва. Кроме того, малая эффективность подобных гладких поверхностей обусловлена также большой кривизной частиц, существенно повышающей равновесное давление $p_{со,г}$.

9.8.2. Влияние шероховатости

Какое существенное значение имеют пористые и шероховатые поверхности для процесса обезуглероживания, видно, например, из следующих опытов. Если при плавке стали в высокочастотной индукционной печи достичь путем увеличения мощности такой циркуляции, при которой жидкий шлак изолирует металл от стенок тигля, то газовыделение резко замедляется, а содержание углерода может стать в десятки или сотни раз больше равновесного.

При возобновлении контакта между сталью и огнеупорной футеровкой либо вследствие снижения мощности, подводимой к печи, либо в результате разрушения изолирующей прослойки шлака концом кварцевой палочки можно снова достичь интенсивного обезуглероживания.

Причина влияния рельефа пода заключается в том, что шероховатость изменяет угол смачивания, а пористость обуславливает сохранение зародышей газовой фазы.

Говоря о шероховатости, целесообразно ввести разграничение между макроскопическим краевым углом θ и микрокраевым углом θ_0 . Между ними существует следующая связь:

$$\cos \theta = k \cos \theta_0 = \frac{S}{S_0} \cos \theta_0. \quad (9.38)$$

Здесь S и S_0 – истинная и кажущаяся поверхности твердого тела; k – коэффициент шероховатости.

Иногда пользуются выражением:

$$k = \frac{1}{\overline{\cos \beta}}, \quad (9.39)$$

в котором $\overline{\cos \beta}$ – среднее значение косинуса крутизны микрорельефа.

Соотношение (9.38) справедливо, когда высота и расстояние между соседними гребнями микрорельефа малы по сравнению с капиллярной постоянной и радиусами микрокривизны мениска вблизи стенок. Необходимо, кроме того, чтобы сфера молекулярного действия обладала радиусом, меньшим такового для кривизны микрорельефа, и чтобы соблюдалось неравенство:

$$k \cos \theta_0 < 1.$$

Из уравнения (9.38) следует, что с ростом шероховатости увеличивается краевой угол, т.е. уменьшается смачиваемость. Последнее облегчает зарождение пузырька.

Таблица 9.2

Зависимость краевого угла от шероховатости поверхности

Содержание в стали, %		Краевой угол θ , град., на поверхности магнезита	
C	Mn	шероховатой	гладкой
1,14	0,13	150–153	139–135
0,15	0,50	162–170	124
0,16	0,50	151–157	121–126

В ряде случаев острые грани (гребни) шероховатой поверхности могут заметно снижать пересыщение, необходимое для образования зародыша пузырька.

9.8.3. Поры, смачиваемые жидким металлом

Когда жидкость находится в контакте с твердым телом, в порах которого содержится хотя бы небольшое количество газа, образование пузырьков сильно облегчается. При совершенной смачиваемости поверхность металла окажется не только выгнутой, но ее радиус кривизны r будет равен таковому для поры r_p (рис. 9.10). Иначе говоря, газ, находящийся в объеме поры, является зародышем пузырька, который будет устойчивым, если $r_i \geq r_{\text{сд}}$.

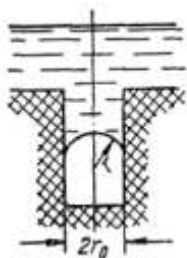


Рис. 9.10. Схема поры, частично заполненной жидкостью, смачивающей твердое тело

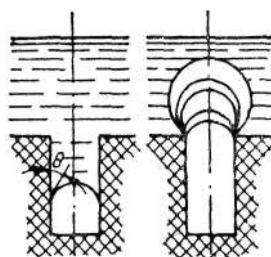


Рис. 9.11. Схема роста пузырька в поре, смачиваемой жидкостью

Таким образом, в случае совершенного смачивания поверхности твердого тела металлом, активными станут лишь те поры, радиус которых больше или равен критическому для пузырька. Сказанное относится, естественно, только к порам, не полностью заполненным сталью. Если же, в силу тех или иных обстоятельств, газ в них совершенно отсутствует, то такие поры при любых размерах неактивны.

Условия несколько изменяются, когда металл смачивает подкладку несовершенно ($0 < \theta < 90^\circ$). В этом случае

$$r_{п,кр} = r_{кр} \cdot \cos \theta, \quad (9.40)$$

т.е. критический размер пор возрастает с ухудшением смачиваемости (с уменьшением угла θ).

Небольшие давления газа в пузырьке имеют место, очевидно, до тех пор, пока он находится в объеме поры. После его выхода в объем ванны условия роста становятся более благоприятными.

При этом отрыв пузырька будет происходить у вершины поры (рис. 9.11). Однако, в отличие от гладкой поверхности, где отрыв при $\theta < 90^\circ$ ведет к ликвидации зародыша, здесь, в порах, остается небольшое количество газа, облегчающее последующее формирование пузырьков.

9.8.4. Поры, не смачиваемые жидким металлом

В тех случаях, когда пористое твердое тело не смачивается жидким металлом, поверхность металла в поре будет выпуклой в сторону газовой фазы ($\theta > 90^\circ$). Такая кривизна обеспечивает лучшие условия газовой выделения, чем те, которые имеются на плоской поверхности.

При $\theta > 90^\circ$ давление газа в поре будет:

$$p_r = p_{внеш} - \frac{2\sigma}{r}, \quad (9.41)$$

что меньше внешнего ($p_{внеш}$). В силу этого в пересыщенной системе будет происходить самопроизвольное разрастание объема газа в поре. Жидкость вытиснится из капилляра газом.

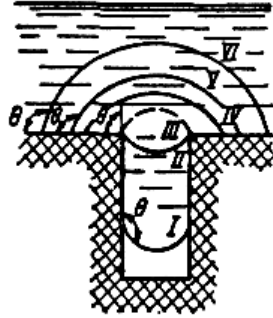


Рис. 9.12. Схема роста пузырька в поре, не смачиваемой жидкостью

Когда пограничная поверхность достигнет среза поры (рис. 9.12), она из выпуклой по отношению к газу (I, II) станет вогнутой (III) при том же краевом угле θ . Согласно уравнению 9.41, переход границы из положения I в положение II может осуществляться под действием капиллярных сил даже тогда, когда давление газа в поре меньше внешнего. Этого нет при передвижении границы из позиции II в позицию III, так как здесь поверхность раздела в начальный момент плоская.

Здесь рост пузырьков и переход поверхности в состояние с устойчивым краевым углом ($\theta > 90^\circ$) возможны лишь при пересыщении металла углеродом и кислородом, соответствующем плоской границе раздела.

Таким образом, для не смачиваемых подкладок центрами дегазации могут служить все не заполненные металлом поры. Если сталь в начале передела не была пересыщена газом, то последний может растворяться, переходя из пор в металл. Сталь будет заполнять капилляры, если их радиус удовлетворяет условию:

$$r_{\text{п}} \geq \frac{2\sigma}{P_{\text{внеш}}} \cdot \cos \theta. \quad (9.42)$$

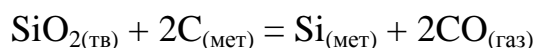
В результате этого подобные поры могут оказаться дезактивированными, т.е. не будут принимать участия в образовании пузырьков при последующем пересыщении металла.

Рост пузырька, сформировавшегося над порой, происходит в условиях постоянного угла θ путем постепенного расширения периметра контакта трех фаз (газ–пожина–металл). Отрыв пузырька при $\theta > 90^\circ$ осуществляется так же, как и на плоской поверхности, т.е. отделяется только верхняя часть пузырька. Его остаток (ножка) сохраняется на твердом теле и служит местом аккумуляции новых порций окиси углерода.

В заключение необходимо заметить, что оба рассмотренных случая ($\theta < 90^\circ$ и $\theta > 90^\circ$) являются предельными. В процессе плавки величина θ не сохраняется постоянной. Так, например, для свеженаваренной футеровки, пористость которой близка в среднем к 6–7%, краевой угол – тупой и колеблется от 108 до 128°. Здесь подавляющая масса пор является активной.

По мере ошлакования подины угол θ убывает и достигает значений, значительно меньших 90° . В этом случае активными становятся только те капилляры, радиус которых удовлетворяет выражению (9.40). В связи с этим выделение газа затрудняется и процесс обезуглероживания может замедляться.

Интенсивность кипения нередко повышается также и вследствие разрыхления верхнего слоя подины в результате реакции:



9.9. Всплывание пузырьков

Всплывание пузырьков завершает процесс обезуглероживания. Оно выполняет при этом ряд весьма важных функций.

К ним, прежде всего, относится развитие фронта реакции в объеме ванны. Поднимающиеся пузырьки играют роль центров газообразования. Они растут за счет входящих в них молекул окиси углерода, а также растворенных в металле газов (N_2 , H_2 и др.), являясь, таким образом, активными дегазаторами стали. Далее проходящие через шлак пузырьки реагируют с окислами железа, восстанавливая их до металла или ионов низшей валентности.

Они оказывают исключительно важное гидродинамическое воздействие на ванну, обуславливая ее сильное перемешивание. Этим самым резко увеличиваются коэффициенты массо- и теплопередачи, а также выброс капель металла в шлак и в атмосферу печи. Последнее имеет немаловажное значение для обезуглероживания и насыщения стали газами.

Глава 10

ОСНОВЫ ЛИКВАЦИОННЫХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ МЕТОДОВ РАФИНИРОВАНИЯ

10.1. Общая характеристика ликвационных явлений

Во многих металлургических процессах имеют место различного рода ликвационные явления, приводящие к разделению фаз. Под *ликвацией* (лат. – плавить, выплавлять) понимается нарушение однородности расплава, протекающее в жидком или затвердевающем металле. Гетерогенизация расплава обусловливается различием характера и величин сил взаимодействия между однородными и разнородными частицами составляющих расплавов.

Из гомогенного расплава при охлаждении и последующей выдержке при постоянной температуре происходит выделение одной или нескольких фаз в жидком или твердом виде, которые вследствие различия плотности с течением времени отделяются друг от друга. Таким образом, движущей силой ликвации в расплаве является гравитационное поле.

Несколько иного рода ликвация происходит при кристаллизации расплава, когда из однородной жидкой фазы выпадают частицы твердой фазы, обогащенные или обедненные вторым компонентом. В этом случае наиболее резко ликвационные явления проявляются в системах, для которых характерен большой температурный интервал кристаллизации, т.е. при наличии на диаграммах состояния широкой области между линиями ликвидуса и солидуса.

В процессе кристаллизации при формировании слитков или отливок ликвация носит обычно дендритный и зональный характер и является нежелательным явлением, так как сопровождается микро- и макронеравномерностью распределения примесей, что отрицательно сказывается на качестве металлопродукции.

Вместе с тем, ликвационные явления используются в качестве одного из методов рафинирования ряда цветных металлов. Эти методы предусматривают охлаждение рафинируемого расплава до определенной температуры и длительную выдержку при ней, при этом происходит выделение новой фазы, обогащенной примесью, и последующее ее отделение. Возможно проведение ликвационного процесса при охлаждении расплава, а также при нагреве твердого сплава. В последнем случае при так называемом *зейгервании* происходит выплавление легкоплавкой структурной составляющей и

получение достаточно чистых от примесей кристаллов основного металла.

Явление разделения фаз, характерное для ликвационных методов рафинирования, имеет место и в ряде других металлургических процессов:

1) при окислительном рафинировании черновых металлов, при котором образуются частички оксидов примесей, переходящие из металлического расплава в шлаковую фазу;

2) при плавке на штейн и его переработке, при которой происходит разделение на металлическую, шлаковую и штейновую фазы;

3) при раскислении металлов, когда в результате присадки в кислородсодержащий расплав элементов-раскислителей образуется новая оксидная фаза – продукты раскисления;

4) при рафинировании металлов добавками серы (например, рафинировании свинца от меди) и при извлечении ценных примесей из расплавов присадками элементов, обладающих высоким химическим сродством к примесям (например, извлечение серебра и золота из свинца при помощи цинка) и др.

Во всех этих процессах, связанных с разделением фаз, на первой стадии происходит зарождение и рост новой фазы. Закономерности этих стадий были ранее рассмотрены применительно к термической диссоциации химических соединений. Эти закономерности остаются в значительной мере справедливыми и для вышеуказанных процессов. Последующими стадиями ликвационных процессов является укрупнение новой жидкой или твердой фазы и их отделение (т.е. всплывание или осаждение) из расплава.

10.2. Укрупнение новой фазы

В соответствии с закономерностями гомогенного зарождения новой фазы устойчивы частицы, радиус которых превышает критический. Обычно образовавшиеся частицы новой фазы, взвешенные в расплаве, имеют размер 10^{-7} см. Эти частицы представляют собой метастабильную, термодинамически неустойчивую фазу, поэтому испытывают естественное стремление к укрупнению. Укрупнение будет происходить за счет их столкновения, а также путем диффузионного роста частиц при наличии соответствующего пересыщения реагирующих веществ. Термодинамическая неустойчивость системы расплав – новая фаза обусловлена наличием избыточной энергии на поверхности раздела, поэтому движущей силой

укрупнения частиц новой фазы является межфазная энергия, сосредоточенная на поверхности расплав – новая фаза. Процесс укрупнения сопровождается уменьшением поверхности раздела, чему способствуют высокие значения межфазного натяжения.

Уменьшение энергии Гиббса на единицу поверхности ω при укрупнении двух частиц новой (А и В) фазы может быть оценено исходя из соотношения:

$$\frac{\partial G}{\partial \omega} = \sigma_{A-B} - \sigma_{A-Me} + k\sigma_{B-Me} , \quad (10.1)$$

где σ_{A-B} – удельная межфазная энергия на границе двух контактирующих частиц А и В; $\sigma_{A-Me}, \sigma_{B-Me}$ – то же на границе контакта частица А или В – расплав; ω – поверхность включений; k – коэффициент, учитывающий неодинаковое изменение поверхности частиц А, В при их укрупнении.

Это соотношение справедливо как для слияния (*коалесценции*) жидких частиц, так и для слипания (*коагуляции*) твердых частиц. Явление укрупнения жидких частиц – **коалесценция** – это вполне естественный процесс, протекающий при их столкновении. При слиянии частиц, обычно имеющих сферическую форму, происходит уменьшение поверхности раздела, а следовательно, и снижение величины межфазной энергии на границе раздела фаз. Укрупнению жидких частиц способствуют высокие значения межфазного натяжения и соответственно малые величины вязкости расплава и частиц новой фазы. Скорость слияния ω двух капель одинакового размера пропорциональна межфазному натяжению и обратно пропорциональна вязкости и имеет вид:

$$\frac{\eta}{\omega} = k \left(\frac{\sigma_{A-Me}}{\eta} \right), \quad (10.2)$$

где η – динамическая вязкость; k – коэффициент.

При слиянии двух жидких частиц вначале происходит образование перешейка. Изменение радиуса перешейка a со временем τ при слиянии двух соприкасающихся капель радиуса r описывается уравнением Я.И. Френкеля:

$$a^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{\sigma r \tau}{\pi \eta} \right), \quad (10.3)$$

где a – радиус кривизны перешейка; σ – поверхностное натяжение; η – вязкость расплава.

В том случае, если сливаются капли с различными радиусами кривизны, то скорость слияния определяется меньшим радиусом. При различии значений вязкости расплава и капель новой фазы скорость коалесценции определяется вязкостью новой фазы.

Уравнение (10.3) дает достаточно хорошее совпадение расчетных и опытных данных при больших значениях вязкости новой фазы (более 0,7 Па·с). При малых значениях вязкости сопротивление носит инерционный характер, и соотношение для радиуса перешейка имеет вид:

$$a^2 = k\sqrt{\sigma\tau/\eta}. \quad (10.4)$$

Явление укрупнения твердых частиц новой фазы, т.е. **коагуляция**, также является термодинамически возможным процессом. При коагуляции в результате столкновения происходит слипание частиц и последующее их спекание. Возможность протекания этого явления обусловлена тем, что в месте контакта двух частиц межфазная поверхностная энергия меньше, чем на поверхности раздела твердая частица – расплав. Таким образом, и при явлении коагуляции наблюдается стремление к уменьшению метастабильности системы, которая сопровождается снижением межфазной поверхностной энергии.

Вследствие несовершенства контакта при встрече двух твердых частиц, он может быть нарушен при малейшем движении металла, который образует прослойку (своего рода манжету) между частицами. Это обстоятельство обуславливает значительно меньшую скорость коагуляции (примерно в 10^5 раз) по сравнению с коалесценцией жидких частиц.

Жидкая манжета между частицами может быть удалена, следовательно, обеспечено достаточное слипание частиц при отрицательном значении изменения энергии Гиббса этого процесса, представленного следующим видом:

$$\Delta G = 2 \sigma_{\text{А-газ}} - \sigma_{\text{А-Ме}} < 0. \quad (10.5)$$

Эта величина зависит от значения краевого угла смачивания θ расплавом поверхности твердой частицы. При $\theta > 90^\circ$ обеспечивается слипание частиц и образование их скоплений; если $\theta < 90^\circ$, то процесс коагуляций термодинамически невозможен. Расчеты показывают, что

если краевой угол смачивания превышает 100° , турбулентный поток жидкого металла не может разорвать связь между контактирующими частицами и разобщить скопление частиц твердой фазы.

Скорость укрупнения твердых частиц определяется частотой и эффективностью их столкновения. Не каждая встреча частиц приводит к их сцеплению. Столкновение и укрупнение частиц возможно:

1) в результате броуновского движения, т.е. под влиянием сил, действующих с одинаковой интенсивностью во всех направлениях (в этом случае происходит самопроизвольная или так называемая *перикинетическая коагуляция*);

2) под воздействием направленного силового поля (гравитационного, электрического, концентрационного), в условиях естественной и принудительной конвекции (магнитного перемешивания, центробежных сил, температурного градиента). В этом случае имеет место так называемая *ортокинетическая* или *кинематическая коагуляция*.

Перикинетический характер коагуляции свойственен частицам размерами 10^{-3} – 10^{-5} см, более крупные частицы не могут перемещаться под воздействием броуновских сил, т.е. по законам случайных блужданий. Если принять диффузионный механизм укрупнения частиц радиусами r_1 и r_2 , то скорость процесса выражается следующим уравнением:

$$\omega_{1,2} = 4\pi r_{1,2} D_{1,2} n_1 n_2, \quad (10.6)$$

где $r_{1,2} = r_1 + r_2$ – расстояние между центрами частиц; $D_{1,2}$ – константа массопереноса, представляющая собой сумму констант массопереноса частиц 1-го и 2-го типов; n_1 и n_2 – число частиц 1-го и 2-го типа в 1 см^3 расплава.

Согласно С.И. Попелю, время τ перикинетической коагуляции (т.е. время, необходимое для уменьшения концентрации частиц вдвое) зависит от вязкости расплава и исходной концентрации коагулирующих частиц, но не зависит от их размеров, т.е.

$$\tau = \frac{3\eta}{4kTn_0}, \quad (10.7)$$

где n_0 – начальное количество частиц в 1 см^3 расплава; k – постоянная Больцмана.

Расчеты показывают, что укрупнение мелких частиц только за счет броуновского движения происходит очень медленно. Ускорения можно добиться путем ультразвуковой обработки расплава.

Существенно изменяется скорость укрупнения при наличии конвективных потоков в расплаве. При этом создается градиент скорости и соответственно повышается частота встреч частиц друг с другом. Соотношение между скоростью ортокинетической и перикинетической коагуляций, по данным Кройта, имеет следующий вид:

$$\omega_0 / \omega_n = \left[\eta r_{1,2}^3 / 2kT \right] du / dx , \quad (10.8)$$

где ω_0 и ω_n – скорости ортокинетической и перикинетической коагуляций; η – динамическая вязкость расплава; du/dx – градиент скорости движения частиц разных размеров. Наиболее резкое различие скоростей укрупнения проявляется при наличии наряду с мелкими частицами ($r \leq 1$ мкм) относительно крупных частиц ($r = 10 \div 100$ мкм). Крупные частицы, всплывающие или падающие в расплаве с большими скоростями, чем мелкие, чаще сталкиваются с ними, захватывают их, образуя скопления. Скорость ортокинетической коагуляции в тысячи раз превышает скорость перикинетической коагуляции, и она обычно является определяющей при укрупнении частиц.

Повышение скорости коагуляции частиц любых размеров наблюдается также при наличии в расплаве турбулентных пульсаций. При изменении пульсации на величину Δu время коагуляции частиц может быть определено из соотношения:

$$\tau = \eta l^{1/2} / 12\pi r^3 n \Delta u^{3/2} , \quad (10.9)$$

где l – величина пульсаций; ρ – плотность расплава; n – общее число частиц.

Для относительно крупных частиц время коагуляции в результате турбулентных пульсаций убывает обратно пропорционально радиусу частиц в третьей степени. Следует иметь в виду, что вышеуказанные закономерности относятся к случаю, когда каждое сближение частиц на расстояние $r_1 + r_2$ приводит к их сцеплению. Однако подобные столкновения не всегда заканчиваются соединением частиц, т.е. необходимо учитывать эффективность встреч.

10.3. Скорость разделения фаз

Наряду с явлением укрупнения твердых или жидких частиц новой фазы происходит их самопроизвольное отделение от расплава. Под влиянием гравитационного поля частицы или всплывают на поверхность расплава, или оседают, скапливаясь в нижней части, например, на подине металлургического агрегата. Скорость разделения зависит от размера, геометрии и агрегатного состояния частиц фазы, разности плотностей расплава и новой фазы, вязкости расплава и жидких частиц, наличия конвективных потоков в расплаве, величины адгезии частиц к расплаву, содержания в расплаве поверхностно-активных веществ.

Для приближенной оценки скорости (ω , см/с) всплывания (или падения) твердых частиц сферической формы радиусом (r , см) можно использовать известную формулу Стокса, которая выведена из условия равенства сил сопротивления шара в вязкой среде ($F = 6\pi r\eta\omega$) и силы Архимеда $F = \frac{4}{3}\pi r^2 g (\rho_{\text{Ме}} - \rho_{\text{н.ф.}})$ и имеет вид:

$$\omega = \frac{2}{9} g (\rho_{\text{Ме}} - \rho_{\text{н.ф.}}) \frac{r^2}{\eta}, \quad (10.10)$$

где $\rho_{\text{Ме}}$ и $\rho_{\text{н.ф.}}$ – плотность расплава и новой фазы, г/см³; η – динамическая вязкость расплава, Па·с; g – ускорение свободного падения, см/с².

Это уравнение справедливо для случая полного смачивания твердой частицы расплавом, в котором отсутствуют конвективные потоки, т.е. для случая неподвижного жидкого металла, когда *число Рейнольдса* $Re = 2r\omega\rho_{\text{Ме}}/\eta \leq 0,6$. Последнее условие накладывает ограничения применимости формулы Стокса для размера частиц. Их величина не должна превышать более 100 мкм. Для более крупных частиц справедливо следующее уравнение:

$$\omega = \sqrt{\frac{8}{3} g \frac{r (\rho_{\text{Ме}} - \rho_{\text{н.ф.}})}{\rho_{\text{Ме}} k}}, \quad (10.11)$$

где k – коэффициент сопротивления, зависящий от вязкости расплава и размера частиц ($k = 24/Re$).

Следует отметить, что на скорость разделения оказывает заметное влияние форма частиц. Отклонение от сферической формы частиц

снижает скорость разделения. Частицы неправильной формы при всплывании или осаждении принимают такое положение, при котором сопротивление среды будет максимальным. Например, частицы пластинчатой формы падают в расплаве плашмя, т.е. наиболее развитая грань частицы располагается перпендикулярно ее движению. Влияние формы частиц учитывается введением в формулу Стокса так называемого *фактора формы* (Φ), который равен отношению площадей поверхности сферической частицы ($S_{сф}$) и реальной частицы (S), т.е. $\Phi = S_{сф}/S$. Фактор формы всегда меньше единицы, причем его величина практически зависит не только от соотношения поверхностей. Иногда для оценки влияния формы используют эквивалентный радиус, тогда фактор формы определяется по формуле:

$$\chi = r_3 / r_c,$$

где r_3 – эквивалентный радиус шара, объем которого равен объему включения; r_c – радиус шара с той же плотностью и скоростью движения по Стоксу. Формула Стокса для движения частиц неправильной формы приобретает вид:

$$\omega = \frac{2}{9} \cdot \frac{gr^2}{\eta_{Ме}\chi} \frac{\rho_{Ме} - \rho_{н.ф.}}{\eta_{Ме}\chi}. \quad (10.12)$$

Значение фактора формы χ изменяется в пределах 2–5, т.е. частицы многогранной, пластинчатой, удлиненной и другой неправильной формы отделяются из расплава с меньшими скоростями, чем частицы сферической формы. Жидкие частицы всплывают или падают с большими скоростями, если их вязкость близка к вязкости металлического расплава. Это учитывается поправкой Адамара–Рыбчинского к формуле Стокса:

$$\omega = \frac{2}{3} g \frac{r^2}{\eta_{Ме}} \frac{\rho_{Ме} - \rho_{н.ф.}}{\eta_{Ме}} \cdot \frac{\eta_{Ме} + \eta_{н.ф.}}{2\eta_{Ме} + 3\eta_{н.ф.}}. \quad (10.13)$$

Если учесть, что вязкость жидких металлов в зависимости от их природы при температурах на 50 °С выше точки плавления колеблется в пределах 0,002–0,006 Па·с, то при ликвационном рафинировании металлических расплавов, в случае образования частиц новой фазы в

жидком виде, скорость их выделения из расплава примерно на 20–30 % больше, чем в случае образования твердых частиц.

При окислительном рафинировании черных металлов, а также при раскислении образующаяся новая оксидная фаза в жидком виде имеет обычно в $10\text{--}10^3$ раз большую вязкость, чем металлическая фаза. В этом случае поправка не имеет существенного значения, т.е. сильно вязкие частицы новой фазы отделяются с теми же скоростями, что и твердые шарики. Как уже отмечалось, формула Стокса, а также уравнение (10.13) справедливы для оценки скорости разделения мелких частиц (≤ 100 мкм). С увеличением размера жидких частиц возможна их деформация. Капли приобретают сплюснутую форму, что тормозит разделение фаз. Деформация частиц становится заметной, когда $2\sigma \geq 3\eta\omega$, т.е. чем меньше величина межфазного натяжения, тем при меньших радиусах происходит деформация жидких частиц. Обычно деформация имеет место при радиусе 0,4–1,0 см.

На скорость разделения может влиять присутствие в расплаве поверхностно-активных веществ. В этом случае при движении капель в их лобовой части концентрация поверхностно-активных веществ может стать меньше равновесной, а в кормовой части – больше. Возникающий градиент вызывает тангенциальное движение расплава, которое препятствует разделению.

Согласно С.И. Попелю и А.А. Дерягину, в уравнение (10.13) необходимо дополнительно ввести коэффициент торможения γ_1 , имеющий размерность вязкости, тогда будет:

$$\omega = \frac{2}{3} gr^2 \frac{\rho_{\text{Me}} - \rho_{\text{н.ф.}}}{\eta_{\text{Me}}} \cdot \frac{\eta_{\text{Me}} + \eta_{\text{н.ф.}} + \gamma_1}{2\eta_{\text{Me}} + 3\eta_{\text{н.ф.}} + 3\gamma_1}. \quad (10.14)$$

В зависимости от величины и скорости адсорбции коэффициент торможения может изменяться от 0 до $\geq \eta_{\text{Me}} + \eta_{\text{н.ф.}}$. В последнем случае жидкая капля двигается как твердый шарик.

Тормозящее воздействие поверхностно-активных веществ усиливается с понижением скорости их адсорбции и повышением температуры. Явление адсорбции изменяет на десятки процентов скорость разделения не только мелких, но и относительно крупных частиц размером порядка 1 мм.

Согласно Ю.А. Минаеву, наличие градиента концентраций поверхностно-активных веществ наиболее существенным образом сказывается на движении мелких частиц размером 1–20 мкм. При

отделении этих частиц играют большую роль поверхностные силы, чем гравитационное поле. Уравнение скорости разделения в этом случае имеет два слагаемых – стоксовскую скорость (ω_c) и скорость, обусловленную адсорбционными силами (ω_ϕ):

$$\omega = \omega_c + \omega_\phi = \left(\frac{2}{9} g \right) \frac{r^2}{\eta_{Me}} \rho_{Me} - \rho_{н.ф.} + \frac{2r\Gamma RT}{3\eta_{Me}c} \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (10.15)$$

где Γ – адсорбция; c – концентрация поверхностно-активного вещества; dc/dx – градиент концентрации.

К числу факторов, отражающихся на скорости разделения фаз, иногда относят величину работы адгезии (т.е. $\omega = \sigma_{Me} + \sigma_{н.ф} - \sigma_{Me+н.ф}$). Предполагается, что чем выше межфазное натяжение, тем в меньшей степени смачивается твердая частица расплавом, а следовательно, тем выше скорость разделения фаз. Расчеты показывают, что возникающий в этом случае эффект проскальзывания в жидкостях, не смачивающих твердое тело, имеет значение только для очень мелких частиц (радиусом 10^{-6} – 10^{-7} см). Тогда для расчета скорости разделения в формулу Стокса необходимо ввести коэффициент скольжения (k), т.е.

$$\omega = \omega_c \frac{3\eta_{Me} + kr}{2\eta_{Me} + kr}. \quad (10.16)$$

Значение коэффициента скольжения, например, для частиц Al_2O_3 и SiO_2 (продуктов раскисления кислородсодержащего железа) радиусом 10^{-6} – 10^{-7} см составляет 0,76–0,84, для более крупных частиц ($r > 10^{-4}$ см) он близок к 1.

Вышеуказанные закономерности разделения фаз относятся к неподвижной вязкой среде, т.е. к случаю, когда в расплаве отсутствуют конвективные потоки. Наличие перемешивания приводит к значительному возрастанию скорости разделения фаз. При этом увеличивается число столкновений между частицами, что сопровождается ускорением укрупнения частиц, а также ростом вероятности выхода частиц на поверхность металла (в случае их всплывания) и объединением их в самостоятельный слой.

Результирующая скорость разделения при конвективном перемешивании наряду со стоксовской скоростью включает слагаемое $\omega_{Me} \cdot \cos\gamma$ (где ω_{Me} – скорость движения расплава; γ – угол между вертикальной составляющей скорости и направлением вектора скорости). Расчеты показывают, что для частиц радиусом 10–70 мкм

конвективное слагаемое скорости превалирует над стоксовским, если $\omega_{Me} \cdot \cos \gamma > (0,46-22,7) \cdot 10^{-4}$ м/с.

Особенно сильное влияние на скорость разделения фаз оказывает продувка расплавов инертными газами. В сталеплавильных процессах такое же воздействие имеет место при обезуглероживании металла, сопровождающееся выделением из металлической ванны пузырей монооксида углерода и вызывающее интенсивное перемешивание жидкого металла. Частицы новой фазы или существующие в расплаве неметаллические включения прилипают к пузырькам газа и выносятся на поверхность. Причем легче прилипают частицы малых размеров, чему способствуют небольшие краевые углы смачивания θ .

В этих случаях особая роль принадлежит эффекту флотации. Частицы как бы прилипают к газовым пузырькам и выносятся на поверхность металла. Предполагается существование трех механизмов прилипания частиц к всплывающим из расплава газовым пузырькам: инерция, зацепление и миграция. Для мелких частиц ($r < 10^{-4}$ см) преобладающей является диффузия из турбулентного потока, для частиц размером $< 10^{-3}$ см – зацепление, а для более крупных частиц – инерционное отклонение от линии движения потока.

Ускорение разделения фаз достигается также центрифугированием, вибро- и ультразвуковой обработкой.

10.4. Разновидности процессов ликвационного рафинирования

Как уже указывалось, на первый взгляд отрицательное физико-химическое явление, ликвация, в некоторых случаях используется в качестве одного из способов рафинирования черновых металлов. Этим способом рафинируют ряд цветных металлов: свинец от меди, олово от железа, цинк от свинца и железа. Он также используется для извлечения серебра и золота из свинца (процесс обессеребривания свинца при помощи цинка), получения силумина (сплав алюминия с 13 % Si) из силикоалюминия (30–70 % Si) и др.

Ликвационные способы очистки металлов отличаются друг от друга температурными условиями их осуществления. Они могут проводиться:

- 1) при охлаждении расплава и последующей длительной выдержке при определенной температуре. В этом случае имеет место выпадение из жидкого металла твердой или жидкой фаз, обогащенных примесью;

2) при нагреве твердого сплава до температуры, при которой происходит выплавление легкоплавкой структурной составляющей, богатой примесью;

3) при постоянной температуре, при которой в расплав вводится добавка, обладающая высоким химическим сродством к примеси и образующая с ней самостоятельную твердую или жидкую фазу.

Возможность осуществления того или иного ликвационного процесса следует из особенностей строения диаграмм состояния: рафинируемый металл – примесь. Исходя из диаграмм состояния, можно выявить температурные условия, обеспечивающие достаточную полноту удаления примеси, а также количественные соотношения фаз, которые получаются в процессе ликвационного рафинирования.

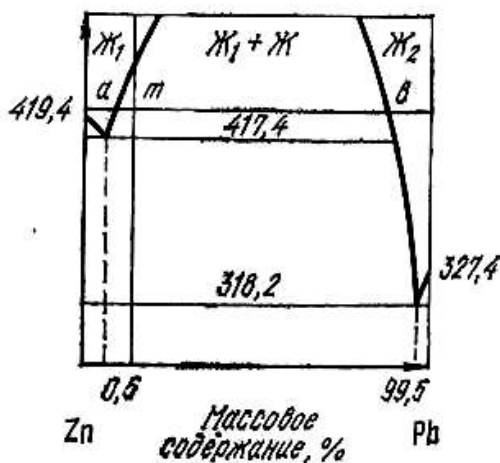


Рис.10.1. Диаграмма состояния Zn–Pb

Степень удаления примеси определяется исходя из состава сосуществующих при температуре рафинирования фаз, т.е. по соответствующим точкам на концах коноды. Если конода пересекает область расслаивания (рис. 10.1), то точки пересечения ее с линиями насыщения указывают концентрации двух жидких фаз. Если же она пересекает область между линиями ликвидуса и солидуса, точки показывают составы жидкой и твердой фаз.

Выход продуктов ликвации рассчитывается по известному правилу рычага, которое показывает соотношение между массами сосуществующих при температуре ликвации фаз (рис. 10.1):

$$G' / G'' = am / bm , \quad (10.17)$$

где G' и G'' – массы сосуществующих фаз; a_m и b_m – отрезки коноды ($ab = a_m + b_m$). В качестве примеров рассмотрим ликвационное рафинирование цинка от свинца, свинца от меди и обессеребривание свинца при помощи цинка.

Рафинирование цинка от свинца. Возможность рафинирования цинка от свинца следует из характера диаграммы состояния (рис. 10.1). Существование области расслоения в жидком состоянии позволяет при охлаждении однородного расплава и последующей выдержке при определенной температуре выделить жидкую фазу, обогащенную свинцом (обычно в цинке содержится до 1–3 % свинца). Разделению двух жидких фаз способствует существенное различие их плотностей. Минимальное содержание цинка в жидкой свинцовой фазе, равное 0,5 %, соответствует температуре 417,4 °С, ниже которой цинк уже выпадает в твердом состоянии. На практике для обеспечения эффективного разделения двух жидких фаз температура рафинирования поддерживается несколько выше: в пределах 430–450 °С. Это соответственно отражается на глубине очистки цинка от свинца, которая достигает порядка 0,7–0,8 % свинца. Рафинирование обычно проводят в отражательных печах, выдерживая расплав чернового цинка при указанной температуре в течение 2–3 сут. Свинцовая фаза, имеющая плотность 10,5 г/см³ (плотность цинка 6,92 г/см³) скапливается на дне ванны.

В связи с тем, что обычно в цинке содержится также значительное количество железа (до 3 %), в процессе выдержки происходит выпадение из расплава кристаллов твердой фазы, обогащенной железом. Твердая фаза (в соответствии с диаграммой состояния Zn–Fe) представляет собой твердый раствор цинка в интерметаллиде FeZn₇, имеющего температуру плавления 647 °С. Эти кристаллы, образуя губчатую массу, скапливаются над свинцовым слоем. Ликвационным способом можно удалить из цинка железо до сотых долей процента.

Рафинирование свинца от меди основано на малой растворимости меди в свинце при сравнительно невысоких температурах. Из диаграммы состояния Pb–Cu следует, что содержание меди, растворенной в жидком свинце, резко снижается с понижением температуры и при эвтектической температуре (326 °С) составляет 0,06 % (рис. 10.2).

Таким образом, наибольшая полнота очистки (обычно в черновом свинце содержится от 0,2 до 2,4 % Cu) в соответствии с диаграммой состояния достигается при выдержке расплава вблизи эвтектической температуры. При этом медь выпадает из жидкости в виде твердых

кристаллов (твердого раствора свинца на основе меди), и вследствие различия плотности они всплывают на поверхность расплава.

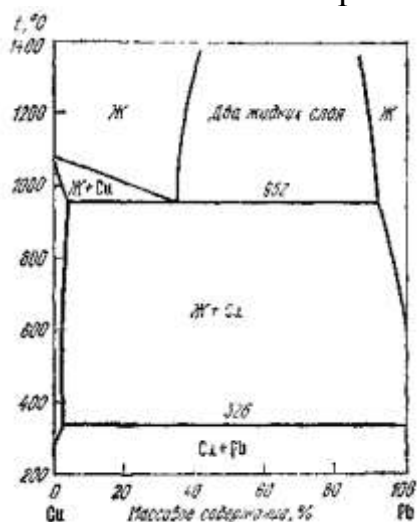


Рис. 10.2. Диаграмма состояния Cu–Pb

Чтобы обеспечить достаточно эффективную очистку и уменьшить длительность процесса, его проводят в две стадии. Вначале расплав охлаждают и выдерживают при 450–500 °С, а затем вблизи эвтектической температуры при 330–340 °С. Остаточная концентрация меди в свинце при таком режиме составляет 0,07–0,1 %. Дальнейшее рафинирование свинца от меди осуществляется при помощи серы.

Обессеребривание свинца при помощи цинка. Этот способ относится к ликвационным процессам, в которых предусматривается присадка в расплав элемента, обладающего высоким химическим сродством к примеси. При этом образуются соответствующие соединения (обычно в твердом виде), которые удаляются из расплава при выдержке его при постоянной температуре. Способ основан на особенностях диаграмм состояния Pb–Zn, Zn–Ag, Pb–Ag, а также тройной системы Pb–Zn–Ag. Цинк с серебром образует ряд твердых растворов с температурой плавления в пределах 710–636 °С.

При присадке цинка в свинец, содержащий серебро (500–2000 г/т), образуются кристаллы твердого раствора, обогащенного серебром. Эта фаза значительно легче свинца, поэтому всплывает на поверхность свинцового расплава, образуя так называемую серебряную пену.

Полнота извлечения серебра зависит от концентрации цинка в свинце и температуры. Максимальное содержание цинка в свинце в жидкой фазе определяется диаграммой состояния Pb–Zn (рис. 10.1). При температуре 450–500 °С оно составляет 1,5–2,0 %. На практике обычно в расплав вводят некоторый избыток цинка по отношению к его максимальной растворимости (до 2 % от массы свинца). Процесс

проводят при температурах 480–330 °С иногда в две или три стадии. Вначале при более высоких, а затем при более низких температурах. С точки зрения повышенной растворимости цинка в свинец можно было бы проводить присадку цинка при повышенных температурах, но при этом происходит интенсивное испарение цинка.

В результате присадки цинка в свинец содержание серебра в нем снижается до 2–6 г/т. Обычно наряду с серебром черновой свинец содержит золото, которое также обладает повышенным химическим сродством к цинку, поэтому в серебряной пене присутствуют твердые частички, обогащенные золотом.

10.5. Сущность кристаллизационных методов очистки металлов и полупроводниковых материалов

За последние 30–40 лет возросла потребность в особо чистых металлах, их сплавах и полупроводниковых материалах. Сверхчистые металлы и полупроводниковые материалы необходимы для атомной энергетики, ракетно-космической техники, радиоэлектроники, а также для ряда других областей народного хозяйства.

Степень чистоты металлов и веществ принято оценивать в единицах ppm, т. е. числом частей примесей на миллион частей основного вещества ($\text{ppm} = 10^{-6} \%$). Используется также единица ppb, равная $10^{-7} \%$.

В настоящее время для ряда веществ, в частности для германия и кремния достигнута еще более высокая степень чистоты, порядка 10^{-8} – $10^{-12} \%$. Для очистки металлов и полупроводниковых веществ широко используются так называемые *кристаллизационные методы*. Как правило, они применяются на конечной стадии рафинирования с целью удаления из расплава очень малых концентраций примесей.

К этим методам относятся: 1) нормальная направленная кристаллизация; 2) вытягивание кристаллов из расплавов; 3) зонная перекристаллизация или плавка. Наибольшее значение из этих методов в последнее время приобрела зонная плавка. Она широко используется для очистки металлов и полупроводниковых материалов, органических веществ, для выравнивания состава и легирования, изготовления однородных материалов со строго определенным содержанием примесей.

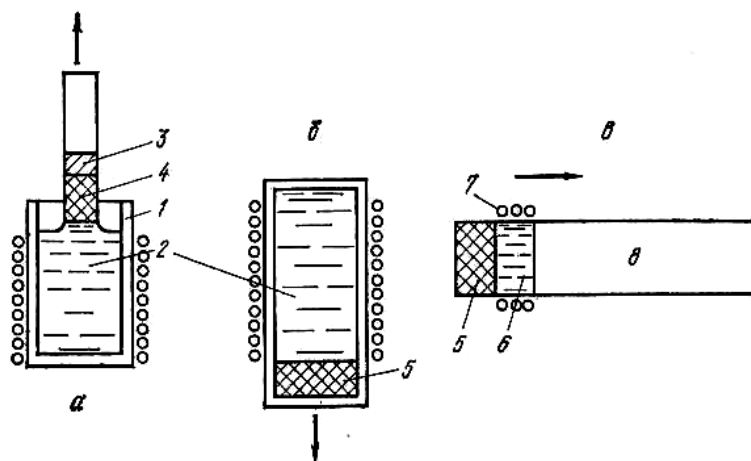


Рис. 10.3. Схемы перекристаллизационных способов очистки:
а – вытягивание монокристаллов из расплава; *б* – нормальная направленная кристаллизация; *в* – зонная плавка; 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – затравка; 4 – вытягиваемый кристалл; 5 – затвердевшая часть слитка; 6 – расплавленная зона; 7 – нагреватель; 8 – твердая исходная часть слитка

Одним из первых способов очистки расплавов от примесей является метод вытягивания кристаллов из расплава, предложенный Чохральским в 1916г. Им были получены нитевидные монокристаллы олова, свинца, цинка и некоторых других металлов.

Сущность *способа вытягивания из расплава* (рис. 10.3, *а*) состоит в том, что в расплав, находящийся при строго определенной температуре, опускают затравку в виде небольшого кристалла того же состава, что и расплав. Затем затравку, находящуюся на поверхности расплава, постепенно с малой скоростью поднимают вверх, при этом затравка увлекает за собой столбик расплава, который, попадая в зону с более низкой температурой, охлаждается и кристаллизуется. При кристаллизации происходит перераспределение примеси, и если примесь понижает температуру плавления металла, то кристаллизующийся металл будет обеднен примесью.

Способ нормальной направленной кристаллизации (предложен Бриджменом в 1926 г.) предусматривает расплавление в тигле и выдержку (для гомогенизации) расплава при определенной температуре (рис. 10.3, *б*). Затем тигель с расплавом постепенно выводится из зоны высоких температур, при этом происходит затвердевание, причем кристаллизация носит направленный характер в сторону отвода тепла. При кристаллизации происходит перераспределение примесей между твердой и жидкой фазами, поэтому получившийся слиток, если примесь

понижает температуру плавления, будет обогащен в хвостовой его части примесью.

Сущность способа зонной перекристаллизации или *зонной плавки* (разработан Пфанном в 1952 г.) состоит в том, что вдоль твердого слитка (так называемой загрузки) медленно передвигается узкая расплавленная зона, создаваемая специальной печью или индуктором (рис. 10.3, в). Таким образом, начиная с одного конца слитка, эта узкая зона расплавленного металла постепенно перемещается к другому концу, при этом в процессе кристаллизации также происходит перераспределение примеси с одного конца слитка к другому.

Все вышеуказанные методы основаны на закономерностях кристаллизации сплавов. Как в методе вытягивания из расплава, так и в методе нормальной направленной кристаллизации имеется один фронт кристаллизации. В то время как в зонной плавке наряду с фронтом кристаллизации имеется и фронт плавления. В этом заключается принципиальное различие между этими способами очистки металлов от примесей, что и обуславливает различие в распределении примеси по длине слитка.

Задачей этих способов очистки является наиболее полное удаление из металла примеси. Как известно, в металле присутствуют растворимые и нерастворимые примеси. В процессе кристаллизации происходит перераспределение этих примесей. Нерастворимые примеси (оксиды, нитриды, сульфиды) всплывают на поверхность затвердевающего слитка или погружаются в донную часть, растворимые примеси перераспределяются между жидкой и твердой фазами в соответствии с коэффициентом распределения.

Рафинирование металлов от примесей методами вытягивания из расплава, нормальной направленной кристаллизацией и зонной плавкой основано на различии между растворимостью примесей в жидком и твердом металле, а также на очень медленной диффузии примесей в твердой фазе. Оценка эффективности очистки вещества от примесей кристаллизацией из расплава может быть осуществлена на основе равновесного и эффективного коэффициента распределения.

10.6. Равновесный и эффективный коэффициент распределения

Под *коэффициентом распределения примеси* понимается отношение ее концентраций в твердой и жидкой фазах:

$$K_0 = c_{\text{тв}} / c_{\text{ж}}. \quad (10.18)$$

Коэффициент распределения, относящийся к равновесным условиям, т.е. равновесию между жидкой и твердой фазами, носит название равновесного коэффициента распределения. Значение равновесного коэффициента распределения может быть определено исходя из диаграмм состояния основное вещество – примесь. Величина K_0 изменяется в пределах от 10 до 10^{-4} , т.е. может быть больше или меньше единицы. В том случае, если примесь понижает температуру плавления основного вещества (рис. 10.4, а), тогда значение K_0 меньше единицы. Если добавка примеси повышает температуру плавления вещества, то K_0 больше единицы (рис. 10.4, б).

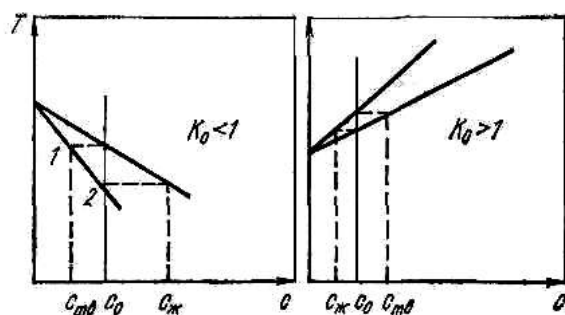


Рис. 10.4. Участки диаграмм состояния металл–примесь для $K_0 < 1$ (а) и $K_0 > 1$ (б)

Чем больше расстояние между линиями солидуса и ликвидуса, тем в большей степени K_0 отличается от единицы. Если величина K_0 близка к единице, то эффективность очистки уменьшается. Чем больше величина K_0 отличается от единицы, тем выше степень рафинирования.

В том случае, если компоненты (А и В) образуют между собой идеальные жидкие и твердые растворы и при этом теплота смешения компонентов равна нулю, а теплота плавления обоих компонентов не изменяется с температурой, то значение коэффициента распределения примеси В, согласно Ван Лаару, примет вид:

$$\ln K_{0(B)} = \ln \frac{x_{B_{тв}}}{x_{B_{ж}}} = \frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right), \quad (10.19)$$

где $x_{B_{тв}}$ и $x_{B_{ж}}$ – молярные концентрации примеси В соответственно твердой и жидкой фазам; ΔH_B – энтальпия плавления примеси В; T_B – температура плавления компонента В. Таким образом, для идеальных растворов значение $\ln K_0$ представляет собой линейную функцию обратной абсолютной температуры ($1/T$ К).

Для разбавленных растворов, в которых имеет место взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества, следует учитывать теплоту смешения. При условии, если теплота смешения не зависит от температуры, коэффициент распределения примеси выражается следующим уравнением:

$$\ln K_{0(B)} = \frac{\Delta H_B - \Delta H_B^c}{RT} - \frac{\Delta H_B}{RT_B}, \quad (10.20)$$

где ΔH_B^c – энтальпия смешения. В случае образования регулярных растворов значение коэффициента распределения может быть определено на основе соотношения:

$$\ln K_{0(B)} = \left[\Delta H_B + \Delta H_{Ж} - \Delta H_{ТВ} \right] / RT - \Delta S / R, \quad (10.21)$$

где ΔH_B – энтальпия плавления компонента В; $\Delta H_{Ж} = (1 - c_{Ж})^2 - \omega_{Ж}$; $\Delta H_{ТВ} = (1 - c_{ТВ})^3 - \omega_{ТВ}$; ΔS – энтропия кристаллизации; $\omega_{Ж}$ и $\omega_{ТВ}$ – постоянные, не зависящие от температуры, характеризующие межчастичное взаимодействие в жидком и твердых растворах и называемые энергиями смешения (энергия взаимодействия, параметры взаимодействия).

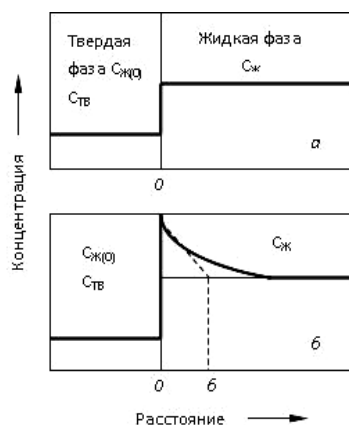


Рис. 10.5. Схема распределения примесей на границе раздела твердой и жидкой фаз при кристаллизации расплава в равновесных (а) и неравновесных (б) условиях

Расчет величины K_0 может быть выполнен на основе двойных диаграмм равновесия металл – примесь, однако его точное определение затруднено, так как фазовые диаграммы для малых концентраций примеси обычно недостаточно точны. При очень малых концентрациях примеси можно воспользоваться законами бесконечно разбавленных

растворов и считать линии солидуса и ликвидуса близкими к прямым. Таким образом, при малых концентрациях примеси отношение состава твердой фазы $c_{тв}$ к составу жидкой $c_{ж}$, т.е. K_0 не зависит от концентрации и является величиной постоянной.

При более высоких концентрациях примеси, когда имеют место значительные отклонения от законов разбавленных растворов, линии ликвидуса и солидуса обычно искривляются, величина K_0 зависит от концентрации и не является постоянной величиной.

Для приближенной оценки K_0 можно к линиям ликвидуса и солидуса провести касательные из точки плавления чистого компонента и по отношению отрезков, отсекаемых касательными на прямой параллельной оси абсцисс, определить $K_{0(A)}$ и $K_{0(B)}$.

Как уже отмечалось, K_0 относится к равновесным условиям. В этом случае кристаллизация расплава протекает очень медленно. Концентрация растворенного вещества (примеси) будет одинаковой во всем объеме жидкой фазы. Концентрация примеси в затвердевшей фазе будет составлять K_0 -ю часть концентрации в жидкости, т.е. примесь будет распределяться между жидкой и твердой фазами в строгом соответствии с законом распределения (рис. 10.5).

При более быстром затвердевании будет иметь место иное распределение примеси. В этом случае движущийся фронт кристаллизации оттесняет растворенную примесь быстрее, чем та успевает диффундировать в основную часть жидкой фазы, поэтому впереди фронта кристаллизации возникает слой расплава толщиной δ (рис. 10.5), обогащенный примесью. В этих неравновесных условиях зависимость между концентрацией примеси в твердой фазе и жидкости оценивается так называемым *эффективным коэффициентом распределения*:

$$K_{\text{эф}} = c_{\text{тв}}/c_{\text{ж}} . \quad (10.22)$$

Эффективный коэффициент распределения связан с равновесным следующим соотношением:

$$K_{\text{эф}} = \frac{K_0}{K_0 + 1 - K_0 \exp -f\delta/D} . \quad (10.23)$$

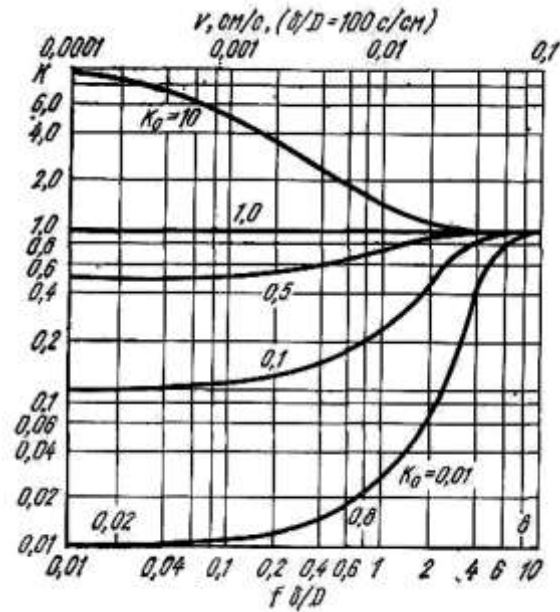


Рис. 10.6. Зависимость эффективного коэффициента распределения K примеси от приведенной скорости роста $f\delta/D$

Безразмерная величина $f\delta/D$ носит название приведенной скорости роста и включает три параметра: f – скорость перемещения фронта кристаллизации, см/с; δ – толщину диффузионного слоя, см; D – коэффициент диффузии примеси в расплаве, см²/с. Таким образом, на основе значений f , δ , D и равновесного коэффициента распределения K_0 представляется возможным определить значение $K_{эф}$.

Изменение величины критерия $f\delta/D$ соответственно изменяет значение $K_{эф}$. Причем увеличение его смещает $K_{эф}$ в сторону единицы независимо от значения K_0 . Наоборот, уменьшение критерия $f\delta/D$ приближает значение $K_{эф}$ к K_0 (рис. 10.6). Из трех величин f , δ и D наибольшее влияние на значение $K_{эф}$ и на степень приближения его к K_0 оказывает скорость кристаллизации. Чем меньше скорость перемещения фронта кристаллизации, тем ближе значения эффективного коэффициента распределения к его равновесному значению, т.е. если $f \rightarrow 0$, то $K_{эф} \rightarrow K_0$. Чем выше скорость перемещения фронта кристаллизации, тем ближе значение $K_{эф}$ к единице, т.е. если $f \rightarrow \infty$, то $K_{эф} \rightarrow 1$. На толщину диффузионного слоя δ влияют скорости диффузии и кристаллизации. Так, при скорости кристаллизации 1 мм/мин и коэффициенте диффузии примеси в расплаве 10^{-4} – 10^{-6} см²/с толщина диффузионного слоя составляет $\sim 0,07$ см. При больших скоростях кристаллизации величина δ уменьшается, а при меньших – увеличивается. При этом, чем меньше скорость кристаллизации, тем на большее расстояние от фронта кристаллизации распространяется

примесь, но перепад концентрации примеси на границе твердая–жидкая фаза будет меньше.

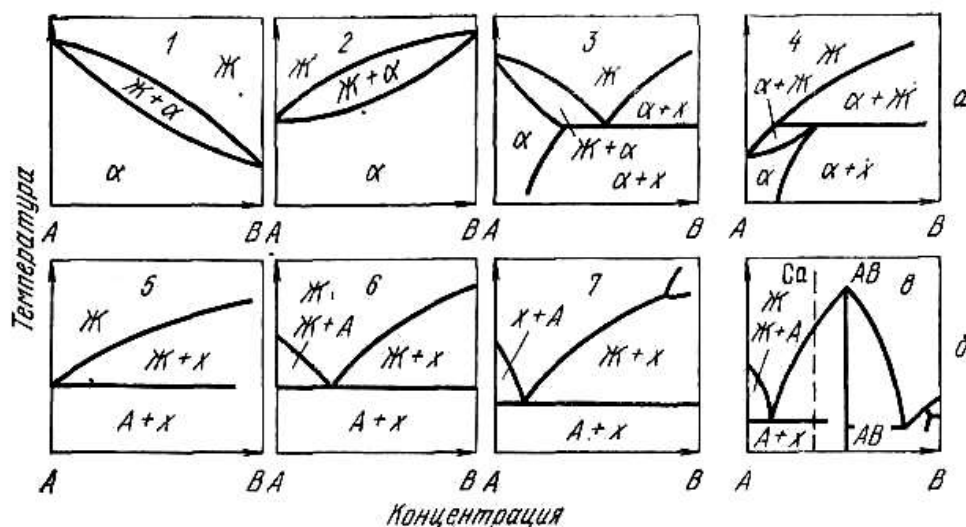


Рис. 10.7. Характерные типы диаграмм состояния металл (А) – примесь (В): а – значительная; б – незначительная растворимость в твердом состоянии

Наоборот, при больших скоростях кристаллизации толщина слоя будет уменьшаться, но соответственно возрастать перепад концентрации примеси. Приближению $K_{эф}$ к K_0 способствует искусственное перемешивание расплава. При перемешивании уменьшается перепад концентрации на границе твердая – жидкая фаза и возрастает скорость выравнивания концентрации примеси в расплаве. Таким образом, в общем случае значение эффективного коэффициента распределения зависит от характера диаграммы состояния, что отражает величина K_0 , условий затвердевания, скорости перемещения фронта кристаллизации и интенсивности перемешивания в жидкой фазе.

Как уже отмечалось, значение K_0 может быть оценено на основе диаграмм состояния металл – примесь. На рис. 10.7 представлены наиболее типичные, простейшие диаграммы состояния. Для систем 1,3,6,7,8 примесь В понижает температуру плавления металла А, поэтому для этих систем $K_{0(B)} < 1$. Во время кристаллизации примесь в сплавах этих систем перемещается в направлении движения расплавленной зоны и концентрируется в конце слитка.

Для систем 2, 4, 5 характерно повышение температуры плавления компонента А под влиянием примеси В, следовательно, для них $K_{0(B)} > 1$ и примесь в процессе кристаллизации будет сосредотачиваться в начале слитка. Относительно влияния характера диаграмм состояния на эффективность очистки от примесей следует отметить, что для систем

5–8, для которых характерно отсутствие растворимости примеси в твердом металле, а, следовательно, и малая величина K_0 , имеются благоприятные условия для очистки металла от примеси. Причем примесь будет накапливаться в жидкой фазе и сосредотачиваться в конце слитка, затвердевающего в последнюю очередь. Для систем 1–4 характерно наличие полной растворимости примеси в твердом состоянии. Это также отражается на степени очистки. Более полно будет удаляться примесь из сплавов систем 2 и 4 и в меньшей степени в системах 1 и 3. В сплавах, соответствующих эвтектике, не будет происходить разделения.

10.7. Распределение примесей по длине слитка при нормальной направленной кристаллизации и вытягивании из расплава

Как уже ранее отмечалось, в зависимости от величины коэффициента распределения примесь при перекристаллизационных способах очистки либо будет скапливаться в конце затвердевающего слитка (при $K_0 < 1$) или в начале слитка (при $K_0 > 1$). При этом примесь неравномерно распределяется по длине слитка. Характер распределения примесей зависит от целого ряда факторов: значения K_0 (коэффициента распределения), условий кристаллизации, степени перемешивания, способа перекристаллизационной очистки и др.

В связи с тем, что метод нормальной направленной кристаллизации и метод вытягивания из расплава имеют принципиальное сходство: они имеют только фронт кристаллизации, различие сводится к форме и объему жидкой фазы. Рассмотрим применительно к этим методам очистки закономерности распределения примесей по длине слитка. Примем ряд допущений, которые позволяют упростить картину процесса:

1. В жидкой фазе примесь распределяется равномерно, т.е. имеет место идеальное перемешивание.
2. Диффузия примеси в твердой фазе практически отсутствует.
3. Сечение слитка, коэффициент распределения, скорость и условия кристаллизации постоянны и не изменяются по ходу процесса.

Представим, что процесс нормальной направленной кристаллизации или вытягивания из расплава протекает, спустя некоторое время после его начала. Пусть g – масса расплава до кристаллизации, dg – масса закристаллизовавшегося слоя, $c_{ТВ}$ – концентрация примеси в твердой фазе, $c_{ж}$ – концентрация примеси в расплаве в любой момент кристаллизации, c_0 – исходное содержание примеси в расплаве перед началом кристаллизации.

Для этих условий дифференциальное уравнение материального баланса элементарного процесса кристаллизации выглядит следующим образом:

$$c_{\text{ж}} - dc_{\text{ж}} \quad g - dg + c_{\text{ТВ}} dg = c_{\text{ж}} g. \quad (10.24)$$

Преобразуя выражение (10.24)

$$c_{\text{ж}} g - gdc_{\text{ж}} - c_{\text{ж}} dg + dc_{\text{ж}} dg + c_{\text{ТВ}} dg = c_{\text{ж}} g, \quad (10.25)$$

Получаем:

$$-gdc_{\text{ж}} - c_{\text{ж}} dg + dc_{\text{ж}} dg + c_{\text{ТВ}} dg = 0. \quad (10.26)$$

Пренебрегая членом $dc_{\text{ж}} dg$, получим:

$$c_{\text{ТВ}} - c_{\text{ж}} \quad dg = gdc_{\text{ж}}, \quad (10.27)$$

или

$$\frac{dg}{g} = \frac{dc_{\text{ж}}}{c_{\text{ТВ}} - c_{\text{ж}}}. \quad (10.28)$$

В интегральной форме имеет вид:

$$\int_{g_{\text{ж}}}^{g_0} \frac{dg}{g} = \int_{c_{\text{ж}}}^{c_0} \frac{dc_{\text{ж}}}{c_{\text{ТВ}} - c_{\text{ж}}}, \quad (10.29)$$

где верхние пределы интегрирования отвечают началу образования твердой фазы, нижние – любому моменту процесса кристаллизации; g_0 – масса расплава до кристаллизации; $g_{\text{ж}}$ – масса незакристаллизовавшегося расплава в любой момент кристаллизации (конец кристаллизации отвечает $g_{\text{ж}} = 0$). Интегрируя, получаем выражение:

$$\ln g_0/g_{\text{ж}} = \int_{c_{\text{ж}}}^{c_0} \frac{dc_{\text{ж}}}{c_{\text{ТВ}} - c_{\text{ж}}}. \quad (10.30)$$

Решение второй части уравнения возможно, если известна зависимость $c_{ТВ}$ от $c_{ж}$, т.е. известен равновесный коэффициент распределения, тогда $c_{ТВ} = K_0 c_{ж}$.

Следовательно,

$$\ln g_0 / g_{ж} = \int_{c_{ж}}^{c_0} \frac{1}{K_0 - 1 c_{ж}} dc_{ж}. \quad (10.31)$$

Интегрируя выражение (10.31), получаем

$$\ln g_0 / g_{ж} = \frac{1}{K_0 - 1} \ln c_0 / c_{ж}, \quad (10.32)$$

$$\text{или } g_0 / g_{ж}^{K_0 - 1} = c_0 / c_{ж}. \quad (10.33)$$

Предположим, что $g_0 = 1$, а $g_{ж} = 1 - g_{ТВ}$, где $g_{ТВ}$ – доля закристаллизовавшегося расплава. Принимая во внимание, что $c_{ж} = c_{ТВ} / K_0$, получаем формулу:

$$\left(\frac{1}{1 - g_{ТВ}} \right)^{K_0 - 1} = \frac{c_0}{c_{ТВ} / K_0}. \quad (10.33)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{1 - g_{ТВ}^{K_0 - 1}} = \frac{c_0 K_0}{c_{ТВ}}. \quad (10.35)$$

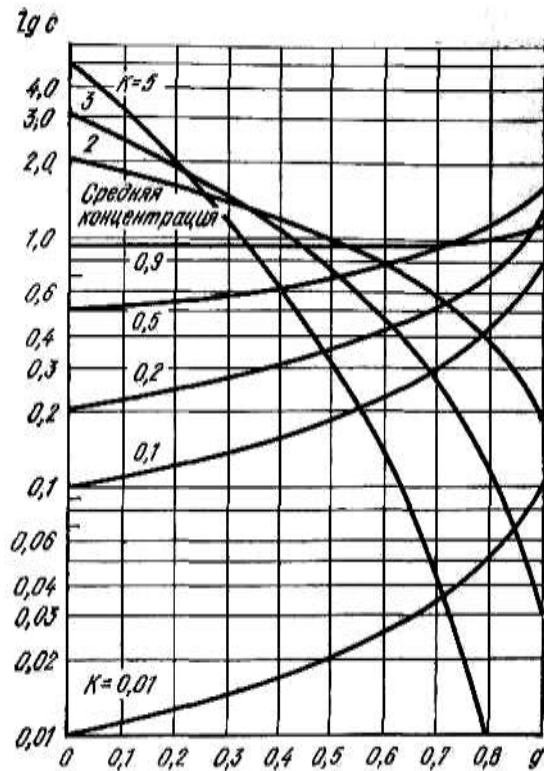


Рис. 10.8. Распределение примеси по длине слитка при нормальной направленной кристаллизации в зависимости от величины коэффициента распределения ($K_0/c_0 = 1$ для всех кривых, $c = K_0 c_0 (1 - g)^{K_0-1}$)

Окончательное уравнение для определения концентрации примеси в любой части слитка при нормальной направленной кристаллизации или вытягивании из расплава имеет вид:

$$c_{\text{ТВ}} = K_0 c_0 (1 - g_{\text{ТВ}})^{K_0-1} \quad (10.36)$$

Используя полученное уравнение и приняв исходную концентрацию за единицу, представляется возможным рассчитать распределение примесей по длине слитка для различных значений K_0 . Эти данные обобщены на рис. 10.8 в виде кривых.

Из рис. 10.8 следует, что изменение концентрации примеси по длине слитка при нормальной направленной кристаллизации характеризуется плавными кривыми. Для $K_0 > 1$ концентрация примеси максимальна в начале слитка и резко уменьшается к концу слитка. Наоборот, для $K_0 < 1$ концентрация примеси увеличивается к концу слитка. Эффективность очистки возрастает тем значительней, чем

больше K_0 отличается от единицы (разность $1-K_0$ должна быть не менее 0,5).

Как уже было указано ранее, отмеченные закономерности в распределении примесей по длине слитка справедливы для случая идеального перемешивания. Если оно отсутствует, то отвод примеси от фронта кристаллизации будет происходить только за счет ее диффузии. Учитывая малое значение коэффициента диффузии примеси в жидкой фазе (10^{-4} – 10^{-6} см²/с), в процессе кристаллизации будет происходить накапливание примеси у фронта затвердевания в узкой зоне (рис. 10.5), что приведет к изменению коэффициента распределения (вместо K_0 будет $K_{эф}$) и снизит степень очистки. Для реальных условий приближенная оценка распределения примеси по длине слитка может быть осуществлена по уравнению (10.36) при условии замены равновесного коэффициента распределения K_0 на эффективный $K_{эф}$. С целью приближения $K_{эф}$ к K_0 в процессе нормальной направленной кристаллизации или вытягивании из расплава создают искусственное перемешивание расплава вблизи фронта кристаллизации путем вращения тигля или затравки, создания градиента температур и др. Регулировать величину $K_{эф}$ можно также за счет изменения скорости роста кристаллов. Последний способ наиболее распространен в практике.

10.8. Распределение примесей по длине слитка при зонной плавке

При зонной перекристаллизации, в отличие от нормального направленного затвердевания или вытягивания из расплава наряду с фронтом кристаллизации имеется также фронт плавления. Эта особенность зонной плавки накладывает отпечаток на характер распределения примесей по длине слитка. Так же, как и в предыдущем случае, рассмотрим процесс зонной перекристаллизации при следующих допущениях: 1) скорость диффузии примеси в жидкой фазе достаточно велика; 2) скорость диффузии примеси в твердой фазе ничтожно мала, и ею можно пренебречь; 3) сечение слитка, длина зоны, скорость ее движения и коэффициент распределения примеси во время процесса остаются постоянными; 4) объемное изменение рафинируемого вещества при кристаллизации отсутствует.

Примем следующие обозначения основных параметров процесса (рис. 10.9): c_0 – исходная концентрация примеси; $c_{тв}$ – концентрация примеси в затвердевшей части; $c_{ж}$ – концентрация примеси в расплавленной зоне; L – общая длина слитка; l – длина расплавленной зоны; x – длина затвердевшей части слитка.

Предположим, что расплавленная зона, начало которой находится на расстоянии x от левого конца слитка, переместится на бесконечно малое расстояние dx вправо (рис. 10.9). В этом случае, справа от зоны, имеющей концентрацию примеси $c_{ж}$, расплавится бесконечно тонкий слой толщиной dx с исходной концентрацией примеси c_0 , а слева от зоны затвердеет такой же слой dx с концентрацией примеси $c_{ТВ}$.

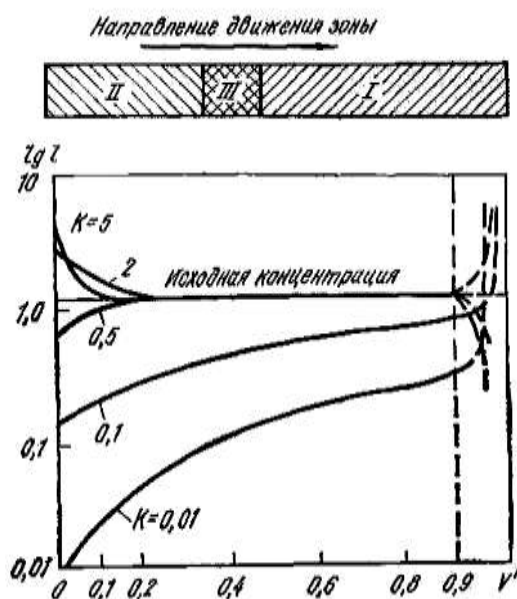


Рис. 10.9. Распределение примеси по длине слитка при зонной плавке после одного прохода в зависимости от значения K (c – концентрация растворимой примеси; V – относительная доля затвердевшей части образца): I – твердая исходная часть слитка; II – твердая перекристаллизационная зона; III – расплавленная зона

В результате перемещения зоны на расстояние dx концентрация примеси в ней изменится на величину:

$$dc_{ж} = c_0 dx - c_{ТВ} dx / l . \quad (10.37)$$

При условии, если $K_0 < 1$ и поперечное сечение слитка $S = 1$, уравнение (10.37) можно представить в виде

$$dc_{ж} = dx \ c_0 - c_{ТВ} / l , \quad (10.38)$$

$$\text{или } dx = l \cdot dc_{ж} / c_0 - c_{ТВ} . \quad (10.39)$$

После интегрирования получаем

$$x = l \int_{c_0}^{c_{жк}} \frac{dc_{жк}}{c_0 - c_{ТВ}}. \quad (10.40)$$

Принимая для простейшего случая линейную зависимость между $c_{ТВ}$ и $c_{жк}$ ($c_{ТВ} = K_0 c_{жк}$), получаем:

$$x = l \int_{c_0}^{c_{жк}} \frac{dc_{жк}}{c_0 - K_0 c_{жк}}. \quad (10.41)$$

Для решения интеграла положим:

$$c_0 - K_0 c_{жк} = Z \text{ или } c_{жк} = c_0 - Z / K_0. \quad (10.42)$$

После дифференцирования имеем:

$$dc_{жк} = \frac{1}{K_0} d c_0 - Z ; dc_{жк} = -\frac{1}{K_0} dZ, \quad (10.43)$$

подставляем выражения (10.42) и (10.43) в уравнение (10.41) и, интегрируя, получаем:

$$x = \frac{l}{K_0} \int_{Z_0}^Z \frac{dZ}{Z} = -\frac{l}{K_0} \ln \frac{Z}{Z_0}. \quad (10.44)$$

Подставляя вместо Z и Z_0 их значения ($Z = c_0 - K_0 c_{жк}$ и $Z_0 = c_0 - K_0 c_0$), находим, что

$$x = \frac{l}{K_0} \ln \frac{c_0 - K_0 c_{жк}}{c_0 - K_0 c_0}. \quad (10.45)$$

Затем делим обе части уравнения на $(-l/K_0)$ и получаем формулу:

$$-\frac{K_0 x}{l} = \ln \frac{c_0 - K_0 c_{\text{ж}}}{c_0 - K_0 c_0}; \exp -K_0 x/l = \frac{c_0 - K_0 c_{\text{ж}}}{c_0 - K_0 c_0},$$

или в другом виде

$$K_0 c_{\text{ж}} = c_0 \left[1 - \frac{1 - K_0 \exp -K_0 x/l}{1 - K_0} \right], \quad (10.46)$$

но так как $K_0 c_{\text{ж}} = c_{\text{ТВ}}$, то получаем окончательное уравнение распределения примесей по длине слитка зонной плавки для одного прохода:

$$c_{\text{ТВ}} = c_0 \left[1 - \frac{1 - K_0 \exp -K_0 x/l}{1 - K_0} \right]. \quad (10.47)$$

Используя это уравнение, можно рассчитать изменение концентрации примеси при различных коэффициентах распределения K_0 . Эти данные в виде кривых представлены на рис. 10.9.

Следует отметить, что уравнение (10.47) справедливо только до того момента, пока расплавленная зона не достигла конца слитка, т.е. на длине $x = L - l$, где L – общая длина слитка. На последнем участке длиной l будет иметь место только фронт кристаллизации без фронта плавления, и изменение концентрации примеси будет подчиняться уравнению (10.36), полученному для нормальной направленной кристаллизации.

Если сравнивать кривые распределения примесей для зонной плавки (рис. 10.9) и для нормальной направленной кристаллизации (рис.10.8), то видно, что, во-первых, кривые для зонной плавки имеют при $K_0 < 1$ выпуклость кверху и, во-вторых, степень очистки за один проход при зонной плавке гораздо меньше, чем за цикл нормальной направленной кристаллизации. Следует отметить, что на практике одну направленную кристаллизацию по эффективности очистки приравнивают к трем-четырем проходам при зонной плавке.

Эффективность очистки в сильной степени зависит от величины коэффициента распределения, наибольшая степень очистки достигается при $K_0 < 0,1$. При значениях $K_0 = 0,5$ или $K_0 = 2$, т.е. близких к единице практически на 80 % длины слитка, концентрация примеси в твердой фазе будет такой же, что и в жидкой фазе, т.е. не происходит очистки металла от примеси. Для повышения эффективности очистки от

примесей зонную перекристаллизацию осуществляют несколько раз, т.е. производят многократное прохождение зоны по слитку. При повторении проходов концентрация примеси (при $K_0 < 0$) все более и более снижается (горизонтальный участок на кривой распределения постепенно исчезает) и примесь скапливается на конечном участке слитка. После определенного числа проходов расплавленной зоны распределение примесей приближается к равновесному (конечному), которое является показателем максимально возможной степени очистки металла от примеси. По достижении конечного распределения перемещение примеси при движении расплавленной зоны встречает на всех участках равное противодействие вследствие накопления примеси в конечном участке.

Конечное распределение для слитка бесконечной или полубесконечной длины может быть описано уравнением:

$$c_x = A \exp Bx , \quad (10.48)$$

где c_x – концентрация примеси в точке x при конечном распределении; A и B – постоянные, определяемые из соотношений:

$$K_0 = Bl / [\exp BL - 1]; \quad (10.49)$$

$$A = c_0 Bl / [\exp BL - 1], \quad (10.50)$$

где c_0 – средняя концентрация примеси, выраженная в относительных объемных единицах; L – общая длина образца. Поскольку значение B зависит от коэффициента распределения K_0 , то он оказывает существенное влияние на распределение примеси по длине образца при конечном распределении.

Для приближенной оценки числа проходов (n), при котором распределение примеси приближается к конечному, можно использовать уравнение:

$$n = 2 L/l + 1 \div 2 . \quad (10.51)$$

Как следует из рис. 10.10, на котором приведена картина распределения примеси по длине слитка для $K_0 = 0,1$ и числа проходов $n = 1 \div 9$, уже после пяти проходов концентрация примеси в последних 40 % длины образца практически равна конечной равновесной

концентрации. После девяти проходов концентрационная кривая очень близка к конечному распределению примеси.

Как уже отмечалось, большое влияние на предельно достижимую степень очистки оказывает величина K_0 , которая тем выше, чем меньше значение коэффициента распределения. Кроме этого фактора, на эффективность очистки влияют длина расплавленной зоны l , скорость движения зоны, степень перемешивания жидкого металла в расплавленной зоне, температура расплава в зоне и наличие третьего компонента, который иногда преднамеренно вводят в рафинируемый металл.

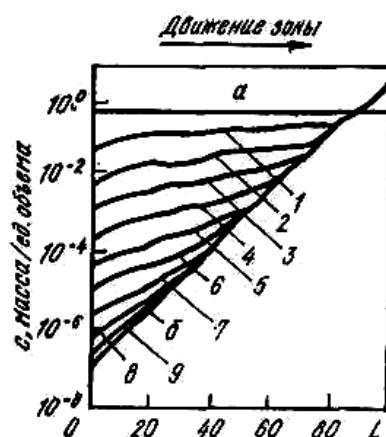


Рис. 10.10. Распределение примеси по длине образца в зависимости от числа проходов расплавленной зоны: a – начальное распределение примеси; b – конечное распределение примеси; $1-9$ – проходы зоны

Чем больше длина зоны, тем за меньшее число проходов достигается конечное распределение примесей, но степень очистки при этом уменьшается. В пределе длина зоны l может быть равна длине слитка L , т.е. в этом случае зонная плавка превращается в нормальное направленное затвердевание, в котором за один цикл достигается предельное распределение примеси. Чем уже зона, тем за большее число проходов достигается конечное распределение и тем выше эффективность очистки. В связи с этим целесообразно поддерживать при начальных проходах длинную зону, чтобы быстрее приблизиться к конечному распределению примеси, а при последних проходах – короткую зону, чтобы обеспечить большую эффективность очистки.

Скорость движения расплавленной зоны предопределяет скорость кристаллизации. В реальных условиях, как уже указывалось, на границе жидкая – твердая фаза при кристаллизации образуется тонкий диффузионный слой с повышенной концентрацией примеси. Чем выше

скорость движения, а следовательно, и выше скорость кристаллизации, тем тоньше диффузионный слой и больше в нем концентрация примеси. При меньшей скорости движения зоны слой получается большей толщины, но концентрация примеси в нем меньше. При обычных для практики скоростях кристаллизации толщина слоя изменяется в пределах от 1 мм до 1 мкм.

При высоких скоростях кристаллизации обычно происходит захватывание растущими кристаллами расплава обогащенного примесью. При этом возможно возникновение концентрационного переохлаждения, которое, помимо снижения эффекта очистки, приводит к дендритному механизму роста, ячеистой структуре, и другим нежелательным явлениям, вызывающим неравномерное распределение примесей и снижение эффективности очистки, поэтому при зонной плавке применяют небольшие скорости перемещения расплавленной зоны от нескольких долей миллиметра до 2–3 мм/мин.

Для приближения $K_{эф}$ к K_0 , как уже ранее отмечалось, т.е. для увеличения эффективности очистки, целесообразно применение искусственного перемешивания в жидкой зоне. Это создается магнитным полем или применением индукционного нагрева.

Температура в расплавленной зоне должна поддерживаться оптимальной, так как высокая температура хотя и способствует конвективному перемешиванию и приближению $K_{эф}$ к K_0 , но вместе с тем перегрев металла нарушает тепловое равновесие в системе, что может привести к снижению эффективности очистки.

В ряде случаев для повышения степени рафинирования при зонной плавке в очищаемый металл вводят третий компонент. Введение третьего компонента производится с целью снижения растворимости примеси в основном металле, что отразится на значении коэффициента распределения. Третий компонент при этом должен обладать большим химическим сродством к примеси и образовывать с ней химическое соединение. Образующееся химическое соединение уменьшает равновесный коэффициент распределения примеси, что и должно способствовать увеличению эффективности очистки. Следует, однако, вводить третий компонент при количествах, точно соответствующих стехиометрическому соотношению примеси и третьего компонента в химическом соединении, так как превышение этого количества третьего компонента приведет к увеличению равновесного коэффициента распределения и соответственно снижению эффективности очистки.

В качестве примера можно указать на влияние добавок магния и кальция на степень очистки зонной плавкой алюминия от кремния и свинца, и олова соответственно. В присутствии стехиометрического

количества магния, который с кремнием образует химическое соединение Mg_2Si , выход алюминия, содержащего после зонной плавки $<10^{-3}$ % Si, возрос с 25 до 60 %. Введение кальция, образующего соединения со свинцом $CaPb_3$ и с оловом $CaSn_3$, позволило увеличить выход алюминия, содержащего после четырех проходов зоны $<2 \cdot 10^{-2}$ % Pb, с 45 до 60 %, а примеси олова $<10^{-2}$ % – до 70 %.

10.9. Зонное выравнивание и легирование

В ряде случаев возникает необходимость получения слитка металла или полупроводникового материала со строго равномерным распределением примесей или с определенным содержанием легирующего компонента. Для этой цели прибегают к зонному выравниванию или легированию.

Как было показано ранее, уже после первого прохода при зонной перекристаллизации появляется неравномерное распределение примеси по длине слитка, которое возрастает с увеличением числа проходов. При коэффициенте распределения $K_0 < 1$ этот градиент концентрации увеличивается в направлении движения расплавленной зоны, и таким образом примесь концентрируется преимущественно в конце слитка. Эта часть слитка может быть удалена, а оставшаяся часть подвергнута гомогенизации путем повторной зонной плавки с обратным движением расплавленной зоны.

На рис. 10.11 представлено влияние прямых и обратных проходов на распределение примесей. Две части слитка – конечная (при прямых проходах) и начальная (после обратных проходов) удаляются, а остающаяся часть слитка, составляющая значительную долю от первоначальной длины слитка, характеризуется равномерным распределением примеси.

Зонная очистка, совмещенная с зонным выравниванием, применяется для получения металлов и полупроводниковых материалов с заданной концентрацией примеси или легирующего компонента. Это необходимо для придания полупроводниковым материалам необходимого характера проводимости.

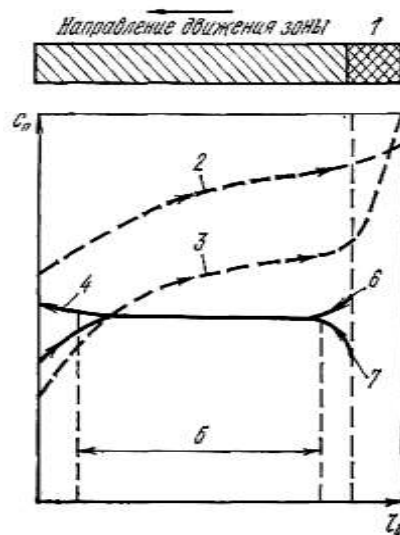


Рис. 10.11. Зонное выравнивание примеси: (c_n – концентрация примеси; l_0 – длина бруска): 1 – высокое содержание примеси; 2 – 1-й проход; 3 – n -й проход; 4 – окончательный выравнивающий проход; 5 – окончательная полезная гомогенизирующая длина; 6 – проход в обратном направлении; 7 – исходная часть для обратного прохода

Глава 11

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ, ВОЗГОНКИ И КОНДЕНСАЦИИ

11.1. Общая характеристика процессов испарения, возгонки и конденсации в металлургии

Явления испарения, возгонки и конденсации имеют место во многих металлургических процессах. С одной стороны, эти явления являются нежелательными, так как приводят к потерям металлов и их соединений. С другой стороны, на этих явлениях основан целый ряд производственных процессов получения металлов и различных соединений, имеющих большое значение в металлургическом производстве. Как в первом, так и во втором случаях для снижения потерь металлов и, соответственно, проведения процессов получения и рафинирования металлов в оптимальном технологическом режиме необходимо знать общие закономерности явлений испарения, возгонки и конденсации применительно к металлургическим системам. Причем в связи с развитием вакуумной металлургии эти вопросы приобретают еще большее значение. Следует подчеркнуть, что производственные процессы, основанные на этих явлениях, касаются получения и рафинирования не только сравнительно легколетучих металлов и их соединений, но их можно использовать и для получения трудно- и весьма труднолетучих металлов. При этом предусматривается перевод этих металлов в легкоиспаряющиеся соединения и последующее их разложение. Особое место занимает процесс ректификации, при помощи которого представляется возможным достичь 100 %-ной степени разделения сплава на компоненты при малом различии их температур кипения (до 0,5 °С) и получить металлы высокой степени чистоты.

На явлениях испарения, возгонки и конденсации основаны следующие наиболее распространенные технологические процессы:

1. Дистилляционные способы получения летучих металлов (Zn, Cd, Hg и др.). В них обычно имеют место восстановительные или окислительные процессы с получением паров металлов и последующей их конденсации.

2. Ректификационные методы рафинирования (Zn, Cd, Hg, щелочные металлы и др.). В них происходит разгонка металлов из сплавов в ректификационной колонне, в которой имеет место противоточное взаимодействие жидкости и пара, сопровождающееся явлениями тепло- и массообмена.

3. Фракционная разгонка, предусматривающая периодическую разгонку, при которой фракционно отбирают конденсат через определенные промежутки времени.

4. Непрерывная разгонка, при которой осуществляется непрерывное испарение рафинируемого металла и периодический или непрерывный отбор конденсата.

5. Молекулярная дистилляция, предусматривающая вакуумную дистилляцию при таких соотношениях давлений и геометрических размерах аппарата, при которых молекулы вещества достигают поверхности конденсации без возможных столкновений.

6. Процессы хлорирующего обжига и разделения галогенидов и оксихлоридов (Ti, Zr, V, Mo, Si и др.).

7. Транспортные реакции (Ti, Zr, Nb, Be, Al и др.).

11.2. Термодинамика процессов испарения и возгонки чистых металлов

При испарении жидкого или возгонке твердого металла в замкнутом сосуде (при отсутствии остаточных газов) с течением времени наступает динамическое равновесие между конденсированной и паровой фазами: жидкость–пар – $\alpha_{\text{исп}}$; твердая фаза–пар – $\alpha_{\text{субл}}$, где $\alpha_{\text{исп}}$ и $\alpha_{\text{субл}}$ – теплоты испарения и сублимации, Дж.

В соответствии с правилом фаз, равновесие в этих однокомпонентных системах моновариантное и, следовательно, характеризуется давлением насыщенного пара p , которое однозначно определяется температурой, т.е. $p = f(T)$.

Температурная зависимость давления насыщенного пара в общем виде может быть получена из уравнения Клаузиуса – Клайперона для идеального пара:

$$dp/dT = L/[T V_{\text{ж}} - V_{\text{п}}], \quad (11.1)$$

где $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{п}}$ – молярные объемы жидкости и пара.

При переходе жидкости в пар объемом $V_{\text{ж}}$ можно пренебречь и допустив, что пар ведет себя как идеальный газ по формуле:

$$V_{\text{п}} = RT/p, \quad (11.2)$$

тогда получаем уравнение (11.1) в виде:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \quad (11.3)$$

Интегрируя уравнение (11.3), приходим к выражению:

$$\lg p = \frac{1}{19,15} \int \frac{L}{T^2} dT + i. \quad (11.4)$$

Для решения уравнения (11.4) необходимо знать зависимость постоянной i от температуры. Для сравнительно узкого температурного интервала допускаем, что L не зависит от температуры, и получаем упрощенное выражение уравнения (11.4):

$$\lg p = -\frac{L}{2,303RT} + i; \quad (11.5)$$

$$\lg p = \frac{A}{T} + B, \quad (11.6)$$

где $A = \frac{L}{2,303R} = \frac{L}{19,15}$; B – постоянная величина для данного вещества.

Если учесть температурную зависимость теплоты испарения, то можно получить более точное уравнение:

$$\lg p = A - B/T + C \ln T + DT, \quad (11.7)$$

где A , B , C , D – константы, определяемые из термодинамических функций.

На основе уравнения (11.6) представляется возможным построить диаграмму фазовых равновесий для однокомпонентной системы (рис.11.1).

Кривая OA характеризует зависимость упругости пара над твердым телом (кривая сублимации). Линии OC и OD – кривые плавления, причем OC для веществ, объем у которых увеличивается при плавлении (большинство металлов), а OD – для веществ с уменьшением объема при плавлении (вода, висмут, германий, кремний, некоторые сорта чугуна). Для большинства веществ повышение давления вызывает некоторое повышение температуры плавления. Это вытекает из уравнения Клаузиуса–Клайперона (11.1), справедливого и для равновесия твердое тело – жидкость. Поскольку для большинства

металлов $V_{ж} > V_{тв}$, то с повышением давления $dT/dp > 0$, т.е. с увеличением давления будет повышаться температура плавления.

Подобное заключение можно сделать также из правила смещения равновесия. Повышение давления смещает равновесие в сторону образования фазы с меньшим объемом, т.е. расширяет область твердой фазы. Следует отметить, что наклон кривой ОА больше, чем ОВ, так как теплота сублимации больше, чем теплота испарения. Точка О носит название тройной точки и отвечает невариантному равновесию. Следует отметить, что тройная точка не совпадает с точкой плавления. Так, например, для воды координаты тройной точки имеют следующие значения $T = 0,008 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 460 \text{ Па}$.

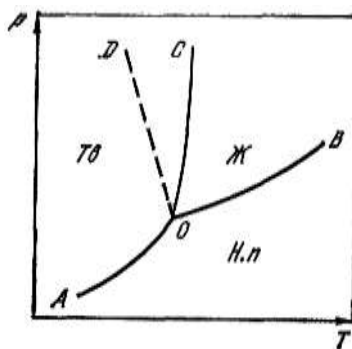


Рис. 11.1. Диаграмма фазовых равновесий для однокомпонентной системы: Ж – жидкость; Тв – твердое состояние, Н. п. – насыщенный пар.

Давление пара зависит от кривизны поверхности жидкости. В случае выпуклой поверхности давление больше, а в случае вогнутой – меньше по сравнению с давлением пара над плоской поверхностью. Это имеет практическое значение при испарении из капилляров (пористые тела).

Величина добавочного, связанного с кривизной поверхности, давления описывается формулой Лапласа:

$$p = 2\sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (11.8)$$

где p – капиллярное давление, Па; σ – поверхностное натяжение, МДж/м²; r_1, r_2 – радиусы кривизны в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, м.

Если поверхность ($r_1=r_2$) и $p=2\sigma/r$, то

$$p = p_0 \exp\left(\pm \frac{2\sigma V_M}{RT\tau}\right), \quad (11.9)$$

где p – упругость пара над плоской поверхностью. Па; V_M – молярный объем жидкости, м³/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); минус – вогнутый мениск; плюс – выпуклый.

Из других факторов необходимо рассмотреть влияние вакуума на процесс испарения. Если жидкость при внешнем давлении $p_{вн}$ находится в равновесии с паром, парциальное давление которого равно p , то с увеличением внешнего давления молярная свободная энергия жидкости изменится на $V_{ж} dp_{вн}$ (где $V_{ж}$ – объем одного моля жидкости). Соответственно изменится и свободная энергия пара $V_{п} dp$. Фазы находятся в равновесии, поэтому

$$V_{ж} dp_{вн} = V_{п} dp. \quad (11.10)$$

Поскольку $V_{п} = RT/p$, уравнение (11.10) примет вид:

$$V_{ж} dp_{вн} = \frac{RT}{p} dp; \quad (11.11)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{V_{ж}}{RT} dp_{вн}. \quad (11.12)$$

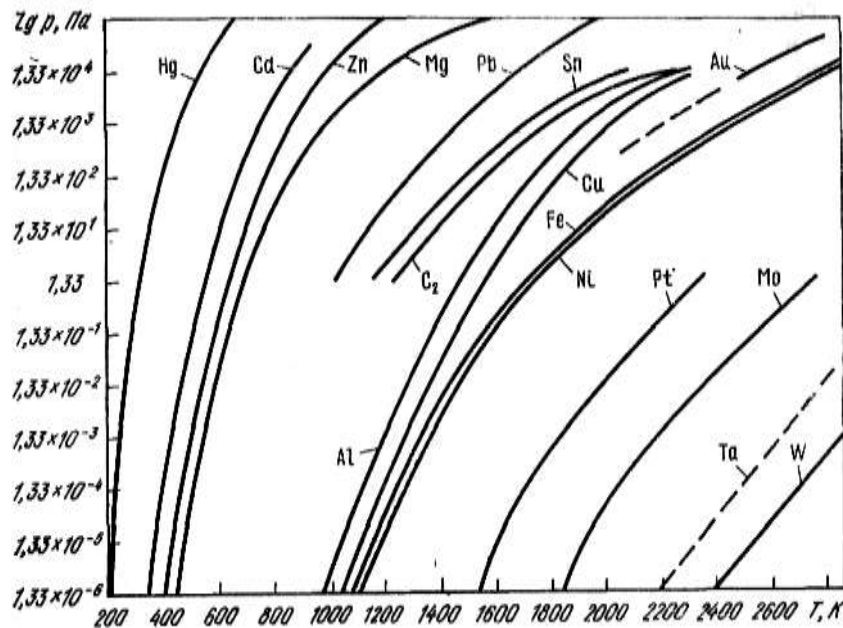


Рис. 11.2. Зависимость давления паров металлов от температуры

В связи с тем, что объем жидкости с изменением внешнего давления практически не изменяется, то интегрирование уравнения (11.12) дает:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_{\text{ж}}}{RT} p'_{\text{вн}} - p''_{\text{вн}} ; \quad (11.13)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp \left(\frac{V_{\text{ж}}}{RT} p'_{\text{вн}} - p''_{\text{вн}} \right). \quad (11.14)$$

При переходе от нормального давления $p_{\text{вн}} = 0,1$ МПа к глубокому вакууму и, учитывая числовое значение R , соотношение между давлениями насыщенного пара при нормальном давлении остаточных газов (p_1) и в глубоком вакууме (p_2) примет вид:

$$p_1/p_2 = \exp 0,0122 V_{\text{ж}}/T . \quad (11.15)$$

На первый взгляд, переход от нормального внешнего давления к вакууму должен вызывать уменьшение парциального давления пара. Однако, как показывают расчеты, это влияние настолько мало, что им можно пренебречь. Действительно, для цезия, имеющего среди металлов максимальное значение отношения $V_{\text{ж}}/T_{\text{пл}}$ ($V_{\text{ж}} = 71$ см³/моль и $T_{\text{пл}} = 301,5$ К), изменение давления составит всего лишь 0,26 %, т.е. $p_1/p = 1,0026$. Для других металлов это изменение составит сотые и тысячные доли процента.

Таким образом, термодинамическое влияние вакуума на процесс испарения других металлов невелико и его можно не принимать во внимание. Как будет показано ниже, вакуум оказывает существенное влияние на кинетику процесса испарения и возгонки.

На основе экспериментальных данных для металлов получены температурные зависимости упругости паров ряда металлов, которые обобщены на рис. 11.2. Условно по степени летучести металлы можно разделить на следующие группы:

- 1) летучие – ртуть, рубидий, цезий, калий, кадмий, натрий, цинк, магний;
- 2) среднелетучие – стронций, литий, кальций, барий, сурьма, свинец;
- 3) малолетучие – олово, марганец, хром, серебро, бериллий, алюминий, медь, золото, железо, никель;
- 4) весьма малолетучие – платина, молибден, тантал, вольфрам.

11.3. Термодинамика процесса испарения в двухкомпонентных системах

Связь между составом пара и жидкости в идеальных системах установлена законом Рауля.

Для бинарной системы, состоящей из компонентов А, а, В (более летучий компонент В),

$$p_A = p_A^{\circ} x_A; \quad p_B = p_B^{\circ} x_B, \quad (11.16)$$

где p_A , p_B – парциальное давление пара компонентов А и В над раствором; p_A° , p_B° – упругость пара чистых компонентов; x_A , x_B – молярные доли компонентов.

Общее давление p_{AB} над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений и имеет вид:

$$p_{AB} = p_A + p_B = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} x_B. \quad (11.17)$$

Общее давление пара над многокомпонентным раствором равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^k p_i = p_1^{\circ} x_1 + p_2^{\circ} x_2 + \dots + p_k^{\circ} x_k. \quad (11.18)$$

В реальных металлических растворах наблюдаются отклонения от линейной зависимости (закон Рауля) между давлением пара и его составом, что обусловлено различием энергии межчастичного взаимодействия (ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB}). Отклонение может быть положительным (рис. 11.3, а) и отрицательным (рис. 11.3, б).

Положительные отклонения при образовании металлических растворов характеризуют более слабые межчастичные взаимодействия ($\varepsilon_{AA} > \varepsilon_{AB}$ и $\varepsilon_{BB} > \varepsilon_{AB}$) по сравнению с такими же взаимодействиями в идеальном растворе. Образование этих растворов сопровождается увеличением молярного объема раствора и поглощением тепла.

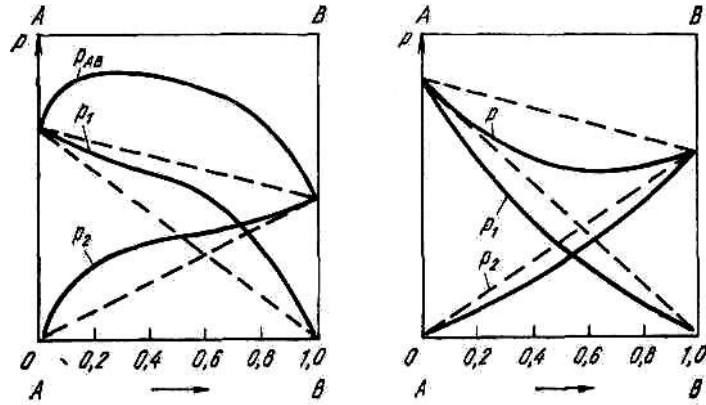


Рис. 11.3. Отклонение от закона Рауля: а – положительное; б – отрицательное

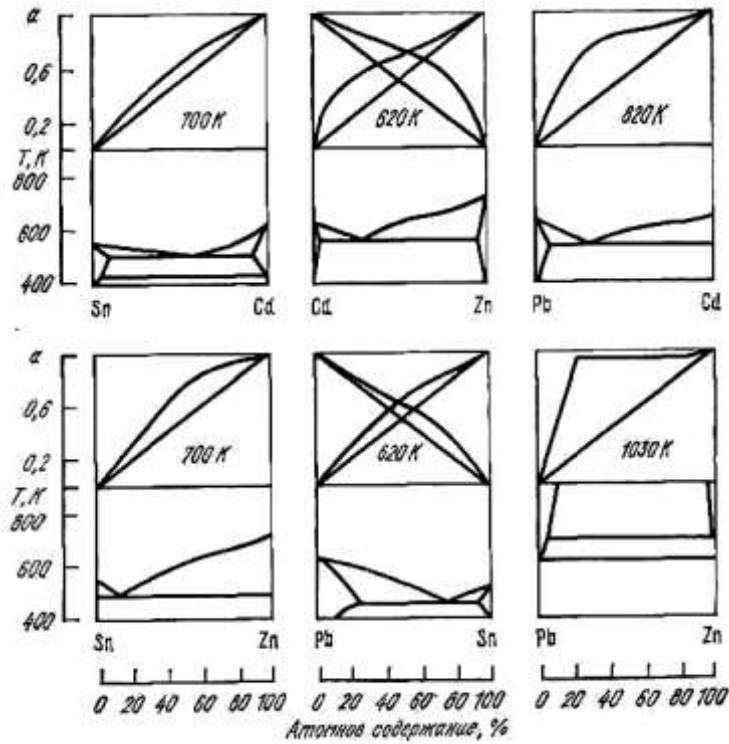


Рис. 11.4. Сопоставление диаграмм состояния сплавов и кривых активности а при положительных отклонениях от закона Рауля

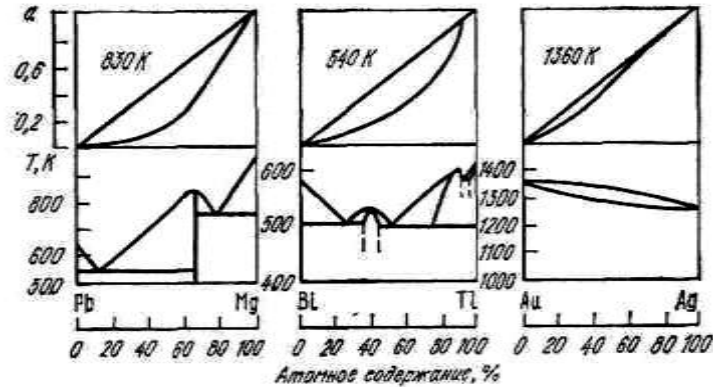


Рис. 11.5. Сопоставление диаграмм состояния сплавов и кривых активности a при отрицательных отклонениях от закона Рауля

Положительные отклонения применительно к металлическим расплавам наблюдаются в двойных системах, в которых компоненты образуют эвтектику (Sn–Zn), в системах с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (Pb–Cd, Sn–Cd, Pb–Sn, Al–Sn), а также в системах с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (Pb–Zn) (рис. 11.4). В случае Pb–Zn проявляются силы взаимного отталкивания разнородных атомов, приводящие к расслоению сплавов.

Отрицательные отклонения от идеальных растворов характеризуют более сильное взаимодействие между разнородными частицами ($\epsilon_{AA} < \epsilon_{AB} > \epsilon_{BB}$). Образование этих растворов сопровождается уменьшением молярного объема и выделением тепла. Отрицательные отклонения характерны для систем, в которых образуются химические соединения или непрерывный ряд твердых растворов (Pb–Mg, Bi–Te, Au–Ag) (рис.11.5).

В реальных растворах концентрация компонентов заменяется активностью $a_i = \gamma_i x_i$. Чем больше активность, тем выше давление насыщенного пара над раствором. Коэффициент активности γ_i характеризует степень отклонения от идеальности. Для сплавов с положительными отклонениями $\gamma_i > 1$, а для сплавов с отрицательными отклонениями $\gamma_i < 1$.

На основе закона Рауля, используя уравнение зависимости молярной доли компонентов в растворе от величин упругостей паров чистых компонентов (p_A^0, p_B^0) и общего давления (p_{AB}):

$$x_B = \frac{p_{AB} - p_A^0}{p_B^0 - p_A^0} \quad (11.19)$$

представляется возможным построить диаграмму равновесия жидкость–пар для двухкомпонентного идеального раствора (рис. 11.6).

Верхняя кривая (*кривая пара*) указывает состав пара, равновесного с жидкостью, и показывает температуру начала конденсации пара заданного состава. Нижняя кривая (*кривая жидкости*) указывает состав жидкости равновесный с паром и дает температуру кипения жидкости заданного состава.

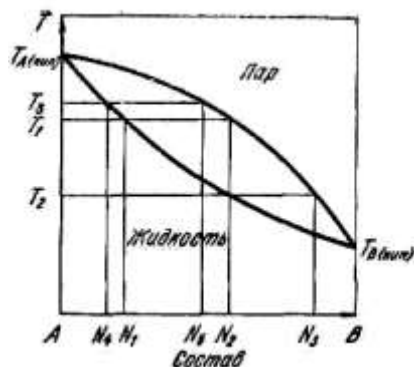


Рис. 11.6. Диаграмма равновесия жидкость–пар для идеального двухкомпонентного раствора

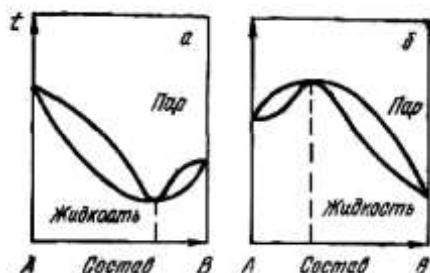


Рис. 11.7. Диаграммы равновесия жидкость–пар для растворов с положительным (а) и отрицательным отклонением (б) от закона Рауля

Как следует из рис. 11.6, пар всегда обогащен тем компонентом, прибавление которого к жидкости повышает давление пара над ней или, иными словами, пар обогащен более летучим компонентом. Это правило известно как *первый закон Коновалова*, оно используется для теоретического обоснования разделения сплавов путем их ректификации.

Для металлических растворов, имеющих достаточно ярко выраженные положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля, на диаграммах равновесия жидкость–пар (рис. 11.7) характерно

наличие минимума (для отрицательных отклонений) или максимума (для положительных отклонений).

В точках минимума и максимума жидкость и пар имеют одинаковый состав. Эти составы называются *азеотропными смесями*. Их присутствие затрудняет процесс разделения компонентов.

11.4. Термодинамика конденсации паров

Процесс конденсации является процессом, обратным испарению или возгонке, и сопровождается выделением тепла. Если исходить из диаграммы равновесия для однокомпонентной системы (рис. 11.1), то для конденсации паров необходимо охладить их ниже точки росы, т.е. температуры, при которой существует равновесие между жидкостью и паром. Это условие является необходимым, но недостаточным. Для конденсации необходимы следующие условия: 1) охлаждение паров до насыщения; 2) наличие центров конденсации, т.е. твердой или жидкой фазы; 3) возможность отвода теплоты конденсации.

Необходимость значительного переохлаждения связана с повышением упругости паров на поверхности жидкости с малым радиусом кривизны, которым обладают капли конденсата. Пар, насыщенный по отношению к плоской поверхности жидкости, не будет насыщен по отношению к каплям жидкого конденсата и имеющим малый радиус кривизны, что следует из уравнения (11.9). Мелкие капли обладают большей поверхностной энергией и повышенной упругостью паров, что делает их менее устойчивыми в жидком состоянии.

Трудность зарождения новой фазы при конденсации также вызывает необходимость значительного переохлаждения. Конденсация паров легче осуществляется при наличии готовой поверхности, поэтому значительная часть паров оседает в конденсаторе, на его поверхности. Этот процесс облегчается также наличием направленного отвода тепла.

Аналогичные закономерности характерны и при конденсации пара в твердую фазу. Упругость пара мельчайших кристалликов выше, чем упругость пара крупного кристалла. Таким образом, пар, насыщенный по отношению к крупным кристаллам, оказывается ненасыщенным по отношению к мелким кристаллам. В связи с этим отсутствие готовой поверхности кристаллизации требует дополнительного переохлаждения. В такой обстановке создаются условия для преимущественного роста крупных кристаллов за счет мелких, которые сначала переходят в паровую фазу, а затем вновь конденсируются на гранях крупных кристаллов. Более интенсивное охлаждение способствует образованию мелкокристаллической твердой

фазы, так как в этом случае скорость зарождения центров кристаллизации больше, чем скорость роста кристалла.

Количество выделяющегося при конденсации тепла будет определяться природой конденсирующихся паров, агрегатным состоянием конденсата и температурой конденсации. Это количество тепла является разностью теплоты пара и конденсата.

Температурная зависимость теплоты испарения описывается *уравнением Кирхгофа*. Общее количество тепла, выделяющееся при конденсации пара в жидкость, составит:

$$q = q_1 + q_2 + q_3, \quad (11.20)$$

где $q_1 = c_p^{\text{п}} (T_{\text{д}} - T_{\text{кип}})$ – тепло, выделяющееся при охлаждении пара от температуры дистилляции $T_{\text{д}}$ до температуры кипения жидкости $T_{\text{кип}}$; $c_p^{\text{п}}$ – теплоемкость пара; $q_2 = L_{\text{ж}}$ – скрытая теплота испарения жидкости при температуре $T_{\text{кип}}$; $q_3 = c_p^{\text{ж}} (T_{\text{кип}} - T_{\text{к}})$ – тепло, выделяющееся при охлаждении от температуры кипения $T_{\text{кип}}$ до температуры конденсации $T_{\text{к}}$.

При конденсации в твердую фазу необходимо учитывать дополнительные две стадии процесса с экзотермическими тепловыми эффектами.

Это выделение скрытой теплоты плавления жидкости $L_{\text{пл}}$ при ее затвердевании $q_4 = L_{\text{пл}}$ и выделении тепла при охлаждении твердого конденсата до температуры конденсации $T_{\text{к}}$ по формуле:

$$q_5 = c_p (T_{\text{пл}} - T_{\text{к}}),$$

где $c_p(T)$ – теплоемкость твердого конденсата. Общее количество выделяющегося в этом случае тепла q составит:

$$q_0 = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5. \quad (11.21)$$

При вакуумной дистилляции сплавов температура паров ниже температуры кипения $T_{\text{кип}}$ и, следовательно, тепловой эффект q_1 отсутствует. Однако, учитывая известное из термодинамики правило, что суммарный тепловой эффект процесса не зависит от пути перехода, то для правильного подсчета тепловых эффектов и q необходимо q_1 учитывать с отрицательным знаком. Количественный анализ составляющих уравнений (11.20) и (11.21) показывает, что основная

доля тепла приходится на член q_2 (скрытую теплоту испарения) и разность между суммарными теплотами конденсации q и q_1 обычно не превышает нескольких процентов. Агрегатное состояние конденсата определяется температурой конденсации T_k . Если T_k ниже температуры плавления, то конденсация происходит в твердую фазу, если выше – в жидкую фазу.

11.5. Механизм и кинетика процессов испарения и конденсации

Явление испарения – гетерогенный процесс, включающий ряд последовательных стадий. Механизм процесса испарения может включать диффузионные явления в конденсированной и паровой фазах, теплофизические явления и химическое взаимодействие. Условия испарения могут быть различными: испарение чистых веществ и испарение компонентов из растворов, испарение под вакуумом и при различных внешних давлениях и температурах. Причем при испарении из растворов скорость перехода летучего компонента в паровую фазу будет определяться не только его концентрацией (активностью) в растворе, но и тем, взаимодействует ли оно химически с компонентами газовой фазы. Процесс испарения из растворов может лимитироваться переносом летучего компонента конденсированной фазы к границе раздела фаз, и в связи с этим влиять на скорость испарения и гидродинамические условия. При наличии некоторого остаточного давления скорость испарения может определяться переносом пара в объем газовой фазы и гидродинамическими условиями в последней.

Наиболее прост механизм при испарении чистых веществ под вакуумом. Для этого простейшего случая Герцем установлено, что скорость испарения определяется только температурой поверхности и природой вещества. Причем максимальная скорость испарения не может быть больше числа молекул пара, ударяющихся о поверхность конденсации в состоянии равновесия, что видно из формулы:

$$i = \frac{1}{4} V \cdot \bar{C}, \quad (11.22)$$

где i – поток молекул, сталкивающихся с поверхностью, число молекул/(см²·с).

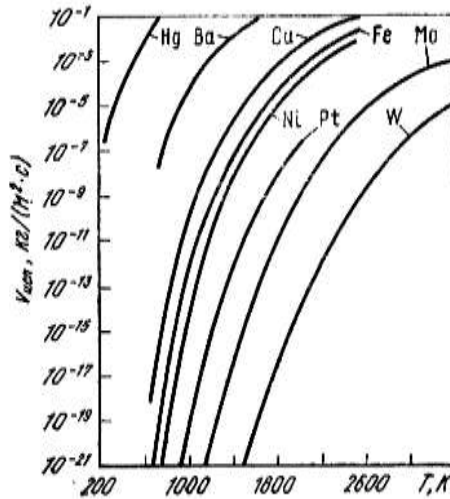


Рис. 11.8. Скорость испарения металлов в вакууме ($p_{ост} = 0,1$ Па) в зависимости от температуры

Впоследствии Кнудсен ввел коэффициент конденсации α , он также называется *коэффициентом аккомодации* или *коэффициентом Лангмюра* и учитывает, что из всех молекул пара, ударяющихся о поверхность конденсации, только часть α конденсируется, а $(1 - \alpha)$ молекул отражается обратно в пар. Коэффициент конденсации зависит от различия молекулярного состава пара и конденсированной фазы и от состояния и чистоты поверхности. В дальнейшем Лангмюр, используя формулу Герца и уравнение Клайперона, вывел уравнение скорости испарения с открытой поверхности в вакуум при так называемом *молекулярном режиме испарения*:

$$W = \alpha p \sqrt{M / 2\pi RT}, \quad (11.23)$$

где W – масса, которую теряет вещество, нагретое до температуры T , в единицу времени с единицы поверхности; p – парциальное давление насыщенного пара; α – коэффициент конденсации (аккомодации); M – молекулярная масса вещества, для металлов их атомная масса; R – универсальная газовая постоянная.

Молекулярный режим испарения имеет место при следующих условиях:

1. Достаточно глубокий вакуум, при котором можно пренебречь влиянием давления остаточных газов на скорость испарения (менее 1,33 Па).

2. Достаточно низкое давление пара испаряемого вещества, при котором можно пренебречь влиянием этого давления на скорость испарения (упругость пара не должна превышать 133 Па).

3. Условия, близкие к равновесным (малая скорость испарения), при которых скорость испарения определяется только природой вещества и температурой.

4. Коэффициент конденсации должен быть близок к единице, что справедливо для металлов.

Скорость испарения чистых металлов в зависимости от температуры в глубоком вакууме представлена на рис. 11.8.

Перейдем теперь к рассмотрению механизма процесса испарения из растворов в условиях остаточных давлений в газовой фазе выше пределов, обусловленных молекулярным режимом испарения. В этом случае кинетика процесса испарения включает следующие стадии: 1) перенос компонента в конденсированной фазе к поверхности испарения; 2) акт испарения; 3) отвод компонента от поверхности в объем газовой фазы.

Таким образом, процесс испарения может лимитироваться как кинетическим звеном (акт испарения), так и диффузионными звеньями (переносом компонента стадии 1 и 3).

В кинетической области скорость испарения с некоторыми допущениями может быть вычислена по уравнению Лангмюра, учитывая при этом активность растворенного компонента, она будет:

$$\omega = \alpha a \sqrt{M / 2\pi RT}, \quad (11.24)$$

где a – активность испаряемого компонента в растворе.

Если скорость процесса испарения определяется первой или третьей стадией, то процесс находится в диффузионной области с лимитирующим звеном, соответственно, в конденсированной (внутренний массоперенос) или газовой фазе (внешний массоперенос). Приближенное уравнение массопереноса имеет вид:

$$v_n^i = \beta_n^i c_o^i - c_n^i, \quad (11.25)$$

где v_n^i – скорость испарения i -той примеси; β_n^i – константа скорости испарения; c_o^i – объемная концентрация i -примеси; c_n^i – поверхностная концентрация i -той примеси.

Константа β_n^i зависит от среды (жидкость или газ), в которой осуществляется массоперенос, т.е. будет иметь различные значения для внутри- и внешнедиффузионного звена. Температурная зависимость константы определяется уравнением:

$$\beta_n^i = \beta_0^i \exp -E/RT , \quad (11.26)$$

где β_0^i – постоянная для данного вещества; E – энергия активации процесса.

Наряду с этим константа β_n^i определяется гидродинамическими условиями в соответствующей фазе, т.е. зависит от скорости перемешивания. Физический смысл константы будет:

$$\beta_n^i = D_i / \delta_i , \quad (11.27)$$

где D_i – коэффициент диффузии компонента i в соответствующей фазе; δ_i – толщина диффузионного слоя для i -го компонента, прилегающего к поверхности раздела фаз.

Толщина его определяется из предположения, что массоперенос в нем осуществляется только молекулярной диффузией. Исследования процесса испарения в реальных условиях показали, что значительное влияние оказывает остаточное давление.

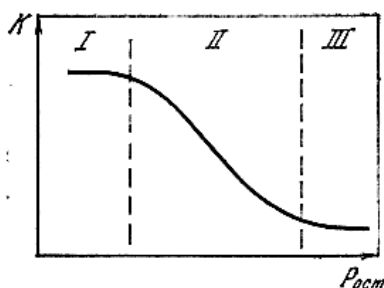


Рис. 11.9. Зависимость константы скорости процесса испарения от остаточного давления в системе $P_{ост}$

При понижении давления в системе можно полностью устранить влияние внешнедиффузионного звена на кинетику процесса испарения. Это возможно при условии, когда атомы испаряющегося компонента обладают большой длиной свободного пробега и не испытывают диффузионного торможения со стороны газовой фазы. Предельное минимальное давление, ограничивающее данную область, зависит, в первую очередь, от природы частиц, образующих газовую фазу, и рассчитывается на основе уравнения:

$$p = KT/l\sqrt{2S_{1,2}} , \quad (11.28)$$

где $l = v/z$ – длина свободного пробега; v – скорость движения частиц; z – число столкновений; $S_{1,2}$ – эффективное сечение атома.

Характерная экспериментальная кривая зависимости константы испарения примеси от давления включает три участка (рис. 11.9).

Участок *III* отвечает кинетическим условиям, при которых лимитирование процесса испарения может осуществляться на любой из трех, отмеченных выше, стадий процесса. Остаточное давление порядка $p \geq 10$ Па. Участок *I* отвечает кинетическим условиям, при которых исключается возможность торможения процесса массопереноса в газовой фазе, т.е. исключается влияние газовой фазы на процесс испарения $p = 0,1$ Па. Участок *II* отвечает промежуточным условиям.

Следует подчеркнуть, что реальная скорость дистилляции в условиях промышленного вакуума ниже, чем при молекулярном режиме. Основными причинами являются: наличие остаточных газов ($p_{ост}$); взаимное влияние испаряющихся частиц; проводимость системы, т.е. все то, что заставляет испаряющиеся частицы вновь возвращаться в металл.

Реальная скорость зависит от скорости испарения, скорости массопереноса от поверхности испарения к поверхности конденсации и от скорости конденсации. Приравнивая уравнения этих скоростей друг другу, что справедливо для стационарного режима, можно определить скорость дистилляции. Упрощенное уравнение, которое можно использовать для оценки скорости дистилляции, имеет вид:

$$\omega = \frac{a}{2} p_{исп}^{\circ} - p_{ост} - a_k p_k^{\circ} / a, \quad (11.29)$$

где $a = \alpha \sqrt{M/2\pi RT_{исп}}$; $a_k = \alpha' \sqrt{M/2\pi RT_k}$; $p_{исп}^{\circ}$ – давление пара при температуре испарения $T_{исп}$ в равновесных условиях; p_k° – давление пара при температуре конденсации T_k .

Уравнение (11.29) справедливо для широкой области температур при условии, если $p_{ост}$ достаточно мало.

11.6. Основы процессов дистилляции и сублимации

Процессы дистилляции (перегонки) – испарение жидкости и сублимации (возгонки) – испарение твердого вещества используются в металлургии для разделения сплавов на составляющие элементы или для очистки металлов от легколетучих примесей. Например, при пирометаллургическом способе получения цинка, при получении ртути

окислительным обжигом, отгонки примесей из меди, рафинирования свинца и олова и других процессах получения металлов и их соединений. Процессы основаны на различии в давлении паров компонентов сплава при температуре процесса, причем разделение и очистка осуществляется тем легче, чем больше различаются по составу конденсированное вещество и пар. Возможность разделения следует из первого закона Коновалова.

В системе, подчиняющейся закону Рауля (рис. 11.6), при нагреве жидкости состава x_1 до температуры кипения T_1 образуется пар состава x_2 , т.е. пар обогащен компонентом В. Конденсат этого пара имеет уже температуру кипения T_2 и состав пара x_3 . Продолжая, таким образом, процесс конденсации и дистилляции, можно добиться, что паровая фаза будет состоять из чистого компонента В. Вернемся к жидкости состава x_1 . После испарения некоторого ее количества жидкость обогащается компонентом А. Пусть состав ее x_4 . Этот раствор закипает при температуре T_3 . В результате образуется пар состава x_5 , который обогащен компонентом В по сравнению с составом жидкости x_4 , и жидкость вновь обогатится компонентом А. Таким образом, происходит непрерывное обогащение раствора компонентом А. Наконец, в остатке получен чистый компонент А.

В системах с азеотропной точкой жидкость составов, расположенных между точками А и С (x_i), можно разделить перегонкой на чистый компонент А и азеотропный раствор С. Аналогично жидкость состава x_i на компонент В и раствор С.

При дистилляции металлического расплава паровая фаза обогащается более легколетучими компонентами, а жидкость – менее летучими компонентами, т.е. концентрация основного легколетучего компонента в расплаве понижается. Это вызывает необходимость повышения температуры процесса для обеспечения достаточных скоростей испарения основного компонента. В результате в конце процесса различие в составе пара и жидкости уменьшается и понижается эффективность процесса перегонки. Для количественной оценки процесса используют величину коэффициента распределения:

$$K_i = x'_i/x_i; \quad K_j = x'_j/x_j, \quad (11.30)$$

где K_i и K_j – коэффициенты распределения i и j компонента в расплаве; x'_i , x'_j – мольные доли компонентов в паре; x_i , x_j – мольные доли компонентов в расплаве.

Чем больше коэффициенты K_i и K_j отличаются от единицы, тем эффективнее очистка. Эффективность перегонки определяется коэффициентом разделения:

$$\beta = K_i/K_j. \quad (11.31)$$

Для идеальных растворов коэффициентом разделения является коэффициент относительной летучести:

$$\beta_0 = p_i^{\circ}/p_j^{\circ}, \quad (11.32)$$

где p_i° и p_j° – давление насыщенных паров основного компонента и примеси соответственно.

Для реальных растворов в уравнение (11.32) вводят коэффициенты активности и получают:

$$\beta' = \frac{p_i^{\circ}}{p_j^{\circ}} \cdot \frac{\gamma_i}{\gamma_j}. \quad (11.33)$$

В разбавленных растворах, например, в расплавах металлов, содержащих десятые доли примеси, коэффициент активности основного компонента можно принять равным единице. Тогда

$$\beta' = \frac{p_i^{\circ}}{p_j^{\circ}} \cdot \frac{1}{\gamma_j} = \frac{\beta_0}{\gamma_j}. \quad (11.34)$$

Из уравнения (11.34) следует, что коэффициент разделения обратно пропорционален активности примеси расплава.

Процесс сублимации осуществляется при температурах ниже температуры плавления вещества, которое в этих условиях должно иметь достаточно высокое давление паров. Вследствие низких значений коэффициентов диффузии в твердых телах, труднолетучие примеси накапливаются в поверхностном слое, что приводит к увеличению их давления в паровой фазе и загрязнению возгона основного летучего металла. В этом отношении дистилляция выгодно отличается от сублимации, когда примеси равномерно распределяются в жидком остатке. Другое преимущество дистилляции – возможность осуществления непрерывного процесса, в то время как процесс

сублимации возможен только как периодический. На оба процесса влияют следующие параметры: температуры; величины поверхности сплава; состава сплава; остаточного давления в системе; условий конденсации.

Повышение температуры ускоряет процессы парообразования. Однако это ускорение различно для различных компонентов образующих сплавов, поэтому уровень температуры должен выбираться оптимальный для предотвращения попадания в конденсат примесей сплава.

Более развитая поверхность сплава пропорционально увеличивает скорость испарения. Оксидные пленки и накопление в поверхностном слое труднолетучих примесей (при сублимации) снижает скорость процессов перегонки. Скорость испарения растворенного компонента будет возрастать при повышении его активности в растворе.

Важным фактором является влияние остаточного давления, т.е. глубина вакуума. Скорость испарения в значительной степени зависит от скорости удаления «продуктов» как в любом гетерогенном процессе. Чем выше остаточное давление паров или газов, тем медленнее диффузия перегоняемых паров к конденсатору и меньше скорость испарения. Процессы перегонки возможны лишь при условии, когда равновесное давление пара перегоняемого металла p_0 выше или равно остаточному давлению в системе $p_{ост}$, т.е. $p_0 > p_{ост}$. В связи с этим процессы перегонки стремятся проводить в вакууме. Вакуум обеспечивает и более низкие рабочие температуры процессов.

Определенное влияние на разделение компонентов может оказать конденсация пара, которая осуществляется в условиях отвода тепла конденсации. Конденсация может осуществляться либо в жидкую фазу, либо в твердую фазу. Если равновесное давление пара при данной температуре меньше давления пара в тройной точке (точка О, рис. 11.1), то возможна конденсация только в твердую фазу; если оно больше, то природа фазы определяется тепловым режимом конденсатора. При медленном отводе тепла в конденсаторе конденсация будет осуществляться в жидкость, при интенсивном отводе – конденсат будет твердым. Тепловой режим конденсатора определяет не только природу конденсируемой фазы, но позволяет также осуществлять дополнительную очистку от примесей конденсируемого вещества. Практическое значение это имеет для случая, когда давление пара примеси и основного вещества близки. В этом случае очистка возможна только при конденсации на нагретой поверхности. При этом в определенной температурной зоне будет осаждаться только чистое вещество – растворитель. Полная отгонка примесей в процессе конденсации

возможна при температуре поверхности, когда скорости конденсации и испарения данной примеси равны. При этом важно, чтобы поток конденсируемого растворителя не препятствовал улетучиванию примеси. Этот принцип оказывается эффективным для дистилляции таких металлов, как бериллий, железо, марганец, никель, хром, магний.

Например, вакуумная дистилляция бериллия возможна только в случае, если температуру поверхности конденсатора поддерживать выше 1300 К. При 1300 К давления паров примесей марганца, алюминия и кремния мало отличаются от давления пара бериллия. При температуре конденсатора выше 1300 К бериллий конденсируется практически в чистом виде, так как конденсация марганца, алюминия и кремния осуществляется при несколько более низкой температуре.

Точные количественные связи, характеризующие кинетику процессов перегонки, отсутствуют. Определенные представления о кинетических характеристиках процесса перегонки может дать уравнение Релея, выведенное с большими допущениями. Для совершенных растворов уравнение Релея имеет вид:

$$\lg \frac{g}{g_0} = \frac{v_i}{v_i - v_j} \left[\frac{v_j}{v_i} \lg \frac{x}{x_0} - \lg \frac{100 - x}{100 - x_0} \right], \quad (11.35)$$

где g_0, g – количество расплава, начальное и текущее, % (по массе); v_i, v_j – скорость испарения компонентов; x_0, x – начальное и текущее содержание компонента расплава, % (по массе). Уравнение (11.35) для скоростей испарения компонентов расплава при молекулярном режиме испарения можно записать в следующем виде:

$$\frac{v_j}{v_i} = \frac{p_j}{p_i} \sqrt{\frac{M_i}{M_j}}, \quad (11.36)$$

где p_i, p_j – парциальные давления соответствующих компонентов; M_i, M_j – молекулярные массы компонентов.

Глава 12

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДОВ С ГАЗАМИ, МЕТАЛЛАМИ И ОКСИДАМИ

12.1. Общая характеристика процессов взаимодействия сульфидов с газами, металлами и оксидами

Как уже отмечалось, целый ряд цветных металлов получают из сульфидных бедных руд, которые предварительно подвергают измельчению и обогащению. После обогащения концентрат содержит преимущественно сульфид извлекаемого металла, а также сульфиды сопутствующих металлов и примесные нерудные составляющие. Так, например, цинковые концентраты содержат до 45–57 Zn и 29–34 % S, т.е. они состоят примерно на 90 % из сульфида цинка. Кроме того, в них имеется некоторое количество сульфидов свинца, меди и железа, а также оксиды алюминия, кремния и кальция.

При пирометаллургической переработке концентратов ставится задача наиболее полного извлечения не только основного металла, но также всех ценных сопутствующих металлов и примесей.

Обычно одной из первых операций является обжиг сульфидных руд и концентратов, при котором происходит частичное или полное удаление серы. При обжиге происходит взаимодействие сульфидов с окислительной газовой фазой при сравнительно невысоких температурах, при которых не происходит плавления исходного сырья и продукта, содержащего извлекаемый металл. Иногда температурные условия при окислительном обжиге поддерживаются такими, что получаемый продукт содержит сульфаты извлекаемого металла, т.е. происходит так называемый *сульфатизирующий обжиг*.

Термодинамические условия протекания реакций, имеющих место при окислительном обжиге сульфидов, могут быть установлены при рассмотрении системы Me–S–O, в которой происходит взаимодействие двух или более твердых фаз различного состава и газовой фазы, состоящей из SO₃, SO₂ и O₂.

Наряду с процессами обжига сульфидные концентраты в ряде случаев (например, при пирометаллургическом производстве меди, никеля, свинца) подвергают *плавке на штейн*, представляющий собой расплав сульфидов металлов. При плавке на штейн обычно происходит частичное удаление серы из шихтовых материалов. Получаемые штейны состоят из сульфидов цветных металлов (Cu₂S, Ni₃S₂, PbS и др.) и сульфида железа (FeS). В первичных, так называемых бедных штейнах основой является сульфид железа, а сульфиды цветных

металлов составляют меньшую часть. После конвертирования бедных штейнов путем продувки расплава воздухом получают богатые штейны, состоящие преимущественно из сульфида извлекаемого металла.

Термодинамические условия протекания реакций в штейновых растворах могут быть установлены при рассмотрении взаимодействий в системе $Me-Me'-S$ и в системе $Me-Me'-S-O$ с учетом образования растворов на основе сульфидов металлов и оксидов.

Закономерности реакций в простейшей системе $Me-Me'-S$ могут быть также использованы для определения термодинамических пределов удаления примесей из цветных металлов при помощи серы, а также при рафинировании их от серы. К этим процессам относятся: очистка черного свинца от меди, олова от меди и железа и рафинирование никеля от серы.

Высокотемпературное взаимодействие в системе $Me-S-O$ и $Me-Me'-S-O$ характерно для конвертирования штейнов при получении черновой меди и никеля. При этом происходят реакции между жидким сульфидом и оксидами одного и того же металла или различных металлов. Наряду с термодинамическими данными реакций с участием сульфидов представляется важным рассмотрение их механизма и кинетических закономерностей. Необходимость их рассмотрения связана с тем, что эти данные позволяют оценить скорости различных производственных процессов и наметить пути дальнейшего их совершенствования и интенсификации.

12.2. Взаимодействие твердых и газообразных фаз в системе $Me-S-O$

При окислительном обжиге сульфидов имеет место сложного характера взаимодействие твердой фазы (сульфидов различной степени сложности) с кислородом с образованием твердых продуктов различного состава и газообразных оксидов серы. Твердые продукты могут включать оксиды (низшие, промежуточные и высшие), сульфаты, сложные соединения – оксисульфаты ($MeO \cdot MeSO_4$ и др.), а также металлы. Газообразная фаза может состоять из SO_3 , SO_2 , SO , O_2 и паров серы (S_2). Более сложный состав паров серы S_n ($n = 4 \div 8$) обычно не учитывается, так как они существуют при сравнительно низких температурах (ниже 800 К).

Между составляющими газовой фазы в системе $S-O$ возможны следующие гомогенные реакции:





Температурные зависимости констант равновесия этих реакций имеют вид:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{SO}_2}^2}{p_{\text{SO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{31151}{T} - 8,1836; \quad (12.4)$$

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{4942,5}{T} - 4,6713; \quad (12.5)$$

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}} p_{\text{O}_2}} = \frac{20518}{T} - 8,7631. \quad (12.6)$$

В интервале температур от 500 до 1500 К парциальное давление монооксида серы p_{SO} в газовой фазе незначительно и его можно не учитывать. При более высоких температурах оно возрастает и, например, при 2100 К и парциальном давлении кислорода p_{O_2} более 10^5 Па p_{SO} становится равным p_{SO_2} .

Наибольшее значение в процессе обжига имеют реакции образования SO_2 и SO_3 . Соотношения между p_{SO_2} , p_{SO_3} , и p_{O_2} определяют условия сульфатизирующего или полного обжига, т.е. образования сульфатов, оксидов, или оксисульфатов.

В связи с тем, что реакция образования SO_3 протекает с выделением тепла, прочность SO_3 понижается с повышением температуры, его содержание в газовой фазе при высоких температурах невелико и зависит от содержания кислорода. Прочность SO_3 , как следует из уравнения реакции (12.2), понижается также при уменьшении общего давления.

Равновесия в системе Me—S—O в общем случае можно представить на концентрационном треугольнике Гиббса (рис. 12.1, а) и, кроме того, в виде изотермических разрезов диаграмм парциальных давлений в координатах $\lg p_{\text{SO}_2} - \lg p_{\text{O}_2}$ (рис. 12.1, б) и $\lg p_{\text{S}_2} - \lg p_{\text{O}_2}$ (рис. 12.1, в).

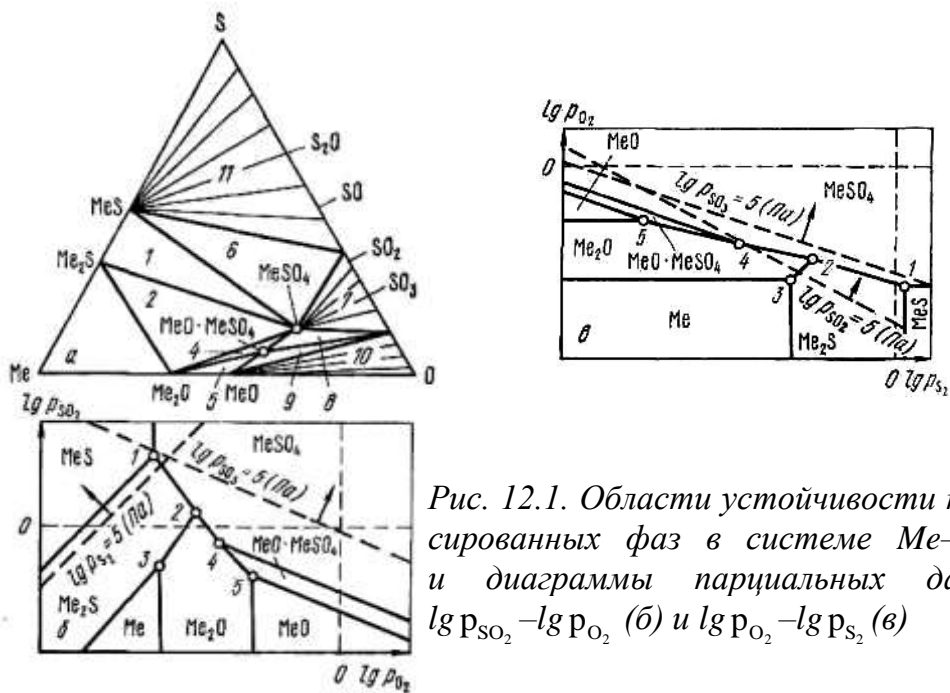


Рис. 12.1. Области устойчивости конденсированных фаз в системе $Me-S-O$ (а) и диаграммы парциальных давлений $lg p_{SO_2} - lg p_{O_2}$ (б) и $lg p_{O_2} - lg p_{S_2}$ (в)

При этом предполагается, что в системе $Me-S-O$ существуют в виде твердых фаз два сульфида – MeS и Me_2S , два оксида – MeO и Me_2O , сульфат $MeSO_4$ и оксисульфат $MeO \cdot Me_2S$. В реальных системах, кроме указанных соединений, возможно существование высших оксидов, высших сульфидов, а также ряда основных сульфатов. Например, в системе $Pb-S-O$ возможно образование: $PbO \cdot PbSO_4$; $2PbO \cdot PbSO_4$; $3PbO \cdot PbSO_4$; $4PbO \cdot PbSO_4$.

Представленные диаграммы позволяют выявить некоторые общие закономерности реакций, протекающих в системах $Me-S-O$. Причем тройная система $Me-S-O$ дает возможность оценить условия устойчивого существования конденсированных фаз в зависимости от состава газовой фазы. Из диаграмм в координатах $lg p_{S_2} - lg p_{O_2}$ (рис. 12.1, в) и $lg p_{SO_2} - lg p_{O_2}$ (рис. 12.1, б) первая удобна для рассмотрения процесса диссоциации сульфидов и сульфатов, а вторая – процессов окисления сульфидов. На этих диаграммах области устойчивости сульфидов соответствуют малым значениям парциального давления кислорода (рис. 12.1, б), а области устойчивости оксидов – высоким значениям давления p_{O_2} .

Приведенные диаграммы относятся к определенным температурам, с изменением которых происходит перераспределение областей устойчивости отдельных конденсированных (в данном случае

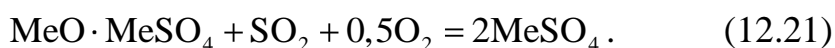
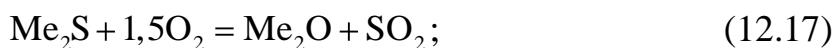
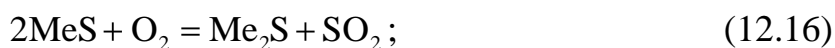
твердых фаз) и, соответственно, степени полноты протекания тех или иных реакций.

В системе Me–S–O, как следует из тройной диаграммы, в зависимости от условий (температуры и состава газовой фазы) могут протекать следующие реакции:

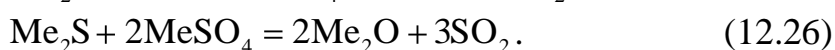
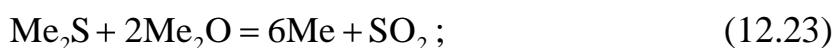
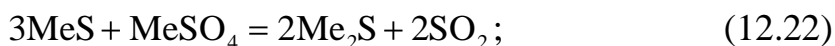
I. Реакции диссоциации или образования сульфидов, оксидов и сульфатов:



II. Реакции взаимодействия твердых сульфидов и оксидов с газовой фазой:



III. Реакции взаимодействия между твердыми фазами:



Равновесие реакции (12.26) отмечено на диаграммах

(рис. 12.1, б, в) точкой 2, а равновесие фаз по реакциям (12.22) – (12.25) соответствует точкам 1, 3, 4 и 5.

Таким образом, в зависимости от соотношения p_{SO_2} , p_{SO_3} , p_{O_2} и температуры сульфиды металлов в атмосфере, содержащей эти газы, переходят в оксиды, оксисульфаты и сульфаты.

Рассмотрим закономерности формирования фаз на примере системы Cu–S–O (рис. 12.2). В этой системе устойчивыми конденсированными фазами являются Cu, Cu₂O, CuO, Cu₂S, CuS, CuSO₄, CuO·CuSO₄.

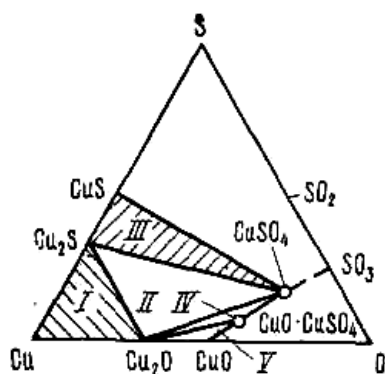


Рис. 12.2. Концентрационный треугольник Гиббса составов конденсированных фаз системы Cu–S–O при < 1200 К

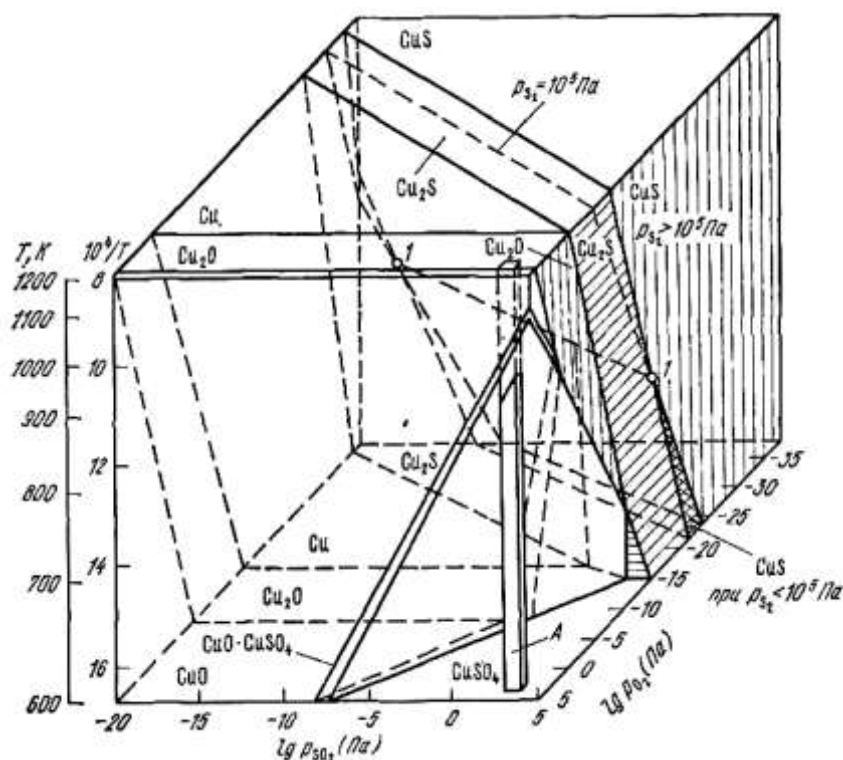


Рис. 12.3. Объемная диаграмма парциальных давлений системы Cu–S–O в координатах $\lg p_{\text{SO}_2}$ – $\lg p_{\text{O}_2}$ – $1/T$

Области существования этих фаз показаны на концентрационном треугольнике Гиббса для температур ниже 1200 К. Применительно к системе Cu–S–O области устойчивости отдельных фаз определяются соотношением парциальных давлений p_{SO_2} , p_{SO_3} , и p_{O_2} , а также и давлением паров серы (p_{S_2}). Влияние температурного фактора на равновесие фаз в системе Cu–S–O проанализированы С.М. Кожухметовым и М. М. Спиваком в температурном интервале 600–1200 К.

Рис. 12.4. Диаграмма парциальных давлений в системе Cu–S–O при 623 К

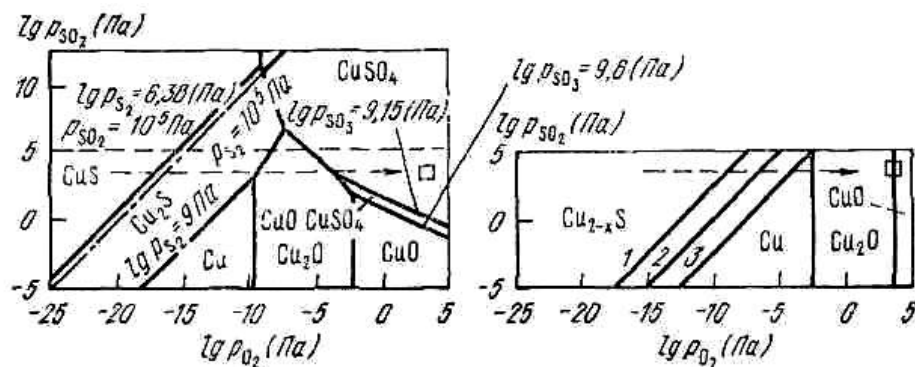
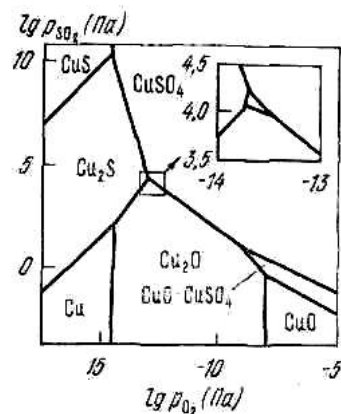


Рис. 12.5. Диаграмма парциальных давлений в системе Cu–S–O при 800 К

Рис. 12.6. Диаграмма парциальных давлений в системе Cu–S–O при 1200 К:

- 1 – $\lg p_{\text{SO}_2} = 5,06$ от $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ до $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$;
- 2 – $\lg p_{\text{SO}_2} = 3,35$ от $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ до Cu_2S ;
- 3 – $\lg p_{\text{SO}_2} = 3,35$ от Cu_2S до Cu

Ими предложена объемная диаграмма (рис. 12.3), на которой представлены области существования фаз в зависимости от соотношений величин парциальных давлений p_{SO_3} , p_{SO_2} , p_{O_2} , p_{S_2} . На

диаграмму нанесена плоскость, соответствующая нормальному давлению паров серы ($p_{S_2} = 10^5$ Па), а также область А, которая соответствует составам газовой фазы, характерным для процесса обжига сульфидного сырья. Из диаграммы следует, что области устойчивости сульфата и оксидов меди с повышением температуры уменьшаются, а область устойчивости металлической меди – увеличивается. По линии 1–1 пересекается плоскость, отвечающая равновесию CuS и Cu_2S , с газовой фазой (т.е. реакции $2CuS + O_2 = Cu_2S + SO_2$) с плоскостью, соответствующей фазовому равновесию этой реакции при постоянном нормальном давлении паров серы, равном 10^5 Па. Следовательно, при температуре ниже линии 1–1 сульфид CuS устойчив, а выше этой линии происходит его диссоциация.

Последовательность превращений при различных температурах в системе $Cu-S-O$ может быть установлена на основе изотермических разрезов объемной диаграммы (зависимость $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$). На рис. 12.4–12.6 представлены эти разрезы соответственно для температур 623, 800 и 1200 К. Из них следует, что сульфиды меди неустойчивы в кислородсодержащей атмосфере, причем их окисление протекает по различным схемам в зависимости от температурных условий и парциального давления SO_2 .

При 623 К (рис. 12.4) CuS , взаимодействуя с кислородом, переходит в Cu_2S по реакции:



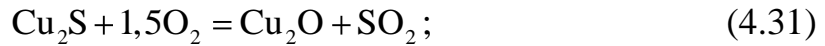
Далее в зависимости от парциального давления сернистого ангидрида p_{SO_2} возможно окисление Cu_2S до $CuSO_4$. При $p_{SO_2} > 20,3$ кПа протекает реакция:



При p_{SO_2} от 20,3 до 13,2 кПа более вероятны реакции:



При $p_{SO_2} < 13,2$ кПа образование $CuSO_4$ протекает по следующим реакциям:

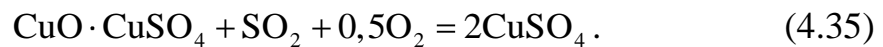


Таким образом, во всех случаях образуется стабильный при этой температуре сульфат CuSO_4 .

Несколько иной характер окисления сульфидов меди имеет место при 800 К (рис. 12.5). При этой температуре CuS неустойчив и диссоциирует до Cu_2S по реакции:



Образовавшийся Cu_2S далее окисляется до Cu_2O по реакции (12.31), затем в зависимости от парциального давления SO_2 оксид меди переходит в CuSO_4 (при $p_{\text{SO}_2} > 10$ кПа) по реакции (12.32). При давлениях $p_{\text{SO}_2} < 10$ кПа образование CuSO_4 происходит в две стадии (с образованием оксисульфата):



Следовательно, и при этих температурных условиях устойчивой фазой будет сульфат меди CuSO_4 .

При более высоких температурах, например при 1200 К (рис. 12.6), окисление сульфидов меди протекает по схеме: $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$, т.е. в этом случае продуктом обжига являются оксиды меди. Представление об областях температурной устойчивости конденсированных фаз в системе Cu-S-O в зависимости от соотношений парциальных давлений серного и сернистого ангидридов $\lg p_{\text{SO}_3}/p_{\text{SO}_2}$ дает рис. 12.7 (на диаграмме не учтено образование оксисульфата $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$). Как следует из рисунка (12.7), чем ниже температура, тем при меньших соотношениях $p_{\text{SO}_3}/p_{\text{SO}_2}$ устойчив сульфат меди. Например, при 673 К сульфат устойчив при $p_{\text{SO}_3}/p_{\text{SO}_2} > 3,2 \cdot 10^{-6}$, т.е. при давлении сернистого ангидрида в $3,2 \cdot 10^6$ раз больше давления серного ангидрида. При 973 К $p_{\text{SO}_3}/p_{\text{SO}_2} \approx 32$, т.е. p_{SO_3} больше только в 32 раза, чем p_{SO_2} . Области устойчивости металлической меди и оксидов

сдвинуты к высоким температурам. Причем оксиды устойчивы при повышенных давлениях кислорода.

Система Zn–S–O имеет свои характерные особенности. В ней существуют при сравнительно невысоких температурах следующие конденсированные фазы Zn, ZnO, ZnS, ZnSO₄ и окисульфат ZnO·2ZnSO₄. Окисление сульфида цинка в интервале температур 500–600 К происходит с образованием ZnSO₄, т.е. по схеме ZnS → ZnSO₄. При 600–700 К окисление происходит ступенчато ZnS → ZnO·2ZnSO₄ → ZnSO₄; в интервале 700–1100 К – по схеме ZnS → ZnO → ZnO·2ZnSO₄ → ZnSO₄. На процесс окисления сульфида цинка в значительной степени влияет состав газовой фазы. Как видно из изотермического разреза объемной диаграммы, при 1100 К (рис. 12.8) при нормальном общем давлении газовой фазы, содержащей 4 % кислорода и 10 % (объемн.) сернистого ангидрида, реакции протекают по схеме → ZnO·2ZnSO₄ (точка А). При более низком содержании SO₂ (точка В) окисульфат неустойчив и окисление сульфида произойдет с образованием оксида, т.е. ZnS → ZnO. При высоких температурах необходимо учитывать переход жидкого цинка в пар (1183 К) и диссоциацию ZnS (1873 К).

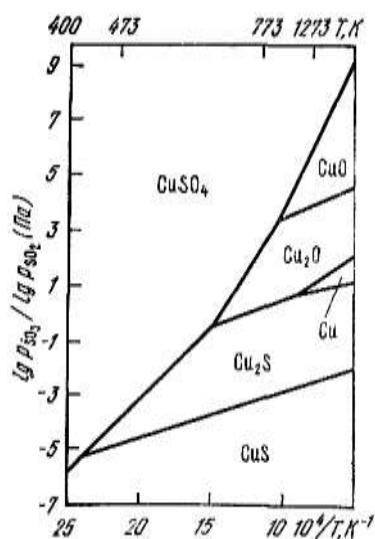


Рис. 12.7. Диаграмма системы Cu–S–O в координатах $\lg p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2} - 1/T$

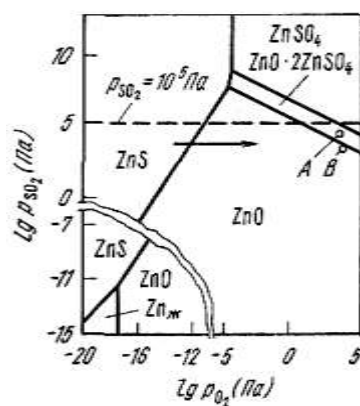


Рис. 12.8. Изотермический разрез объемной диаграммы системы Zn–S–O при 1100 К

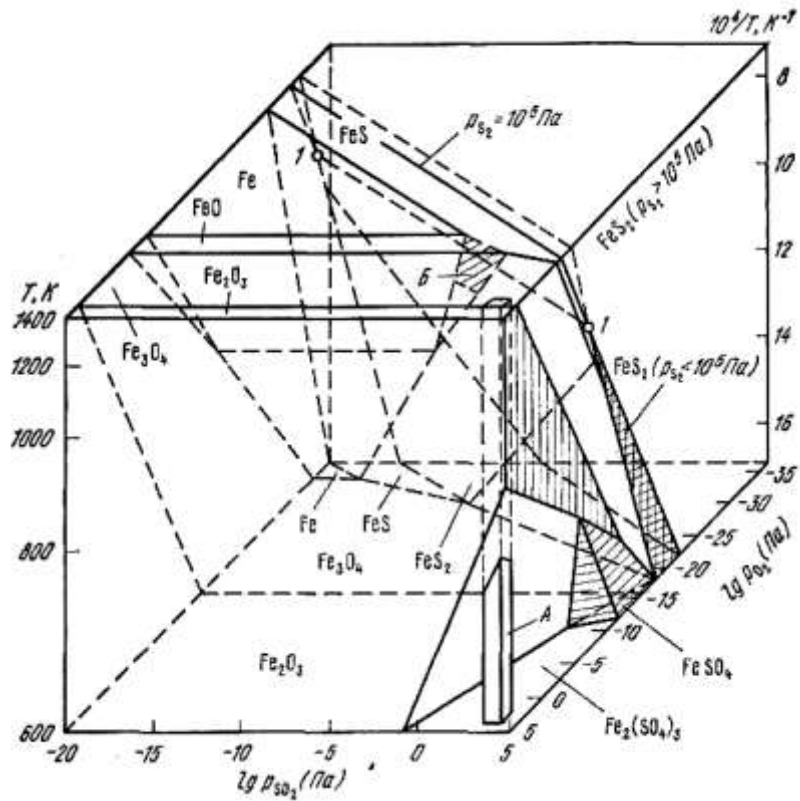
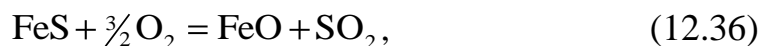


Рис. 12.9. Объемная диаграмма парциальных давлений системы Fe–S–O в координатах $\lg p_{\text{SO}_2}$ – $\lg p_{\text{O}_2}$ – $1/T$

Более сложные превращения имеют место в системе Fe–S–O. В ней существуют следующие конденсированные фазы: Fe, Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeS, Fe_{1-x}S , FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Пирротин (Fe_{1-x}S) и вюстит (Fe_{1-x}O) являются фазами переменного состава, что затрудняет построение диаграммы парциальных давлений. Объемная диаграмма Fe–S–O (рис.12.9) построена С.М. Кожахметовым и М.М. Сливаком. Она характеризует устойчивость конденсированных фаз в зависимости от состава газовой фазы и температуры. Область А составов газовой фазы соответствует реальным условиям обжига. Изобарическая плоскость проведена при $p_{\text{S}_2} = 10^5$ Па. Она пересекается с плоскостью, соответствующей фазовому равновесию реакции:



по линии 1–1 при 1035 К. Эта линия делит область устойчивости FeS₂ на две части: ниже 1035 К, в которой пирит устойчив и выше 1035 К, в которой пирит может существовать при условии, что давление паров серы больше атмосферного.

В области реальных составов газовой фазы (область А) при низких температурах устойчивы сульфаты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 , а при высоких оксиды – FeO , Fe_3O_4 или Fe_2O_3 . Так, при 600 К и парциальном давлении сернистого ангидрида, близком к атмосферному давлению, FeS_2 окисляется по схеме $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При меньших давлениях $p_{\text{SO}_2} = 10^4 \div 10^3$ Па пирит окисляется в оксиды железа, которые образуют затем сульфаты.

При 773 К и $p_{\text{SO}_2} = 10^4 \div 10^3$ Па пирит может окисляться по схеме $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При более высоких температурах устойчивы оксиды железа, они образуются при окислении пирита и пирротина.

Аналогичные диаграммы построены для многих систем (Pb-S-O , Mo-S-O , Sb-S-O , Hg-S-O , Cd-S-O , Co-S-O , Ni-S-O ; Ca-S-O и др.). Они приведены в монографии А. С. Пашинкина, М. М. Спивака и А.С. Малкова «Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии». Эти диаграммы позволяют установить возможные реакции в системах и температурные области устойчивости конденсированных фаз, а, следовательно, важные для производственных процессов условия сульфатизирующего и полного обжига, а также получения штейнов и их конвертирования.

12.3. Термодинамические условия образования и термической диссоциации сульфатов

При окислении сульфидов, как было показано, при определенных температурных условиях и парциальных давлениях p_{SO_3} , p_{SO_2} и p_{O_2} возможно образование сульфатов. Для выявления этих условий необходимо в первую очередь рассмотреть термодинамику реакций образований сульфатов, т. е.



График изменения ΔG° в зависимости от температуры для реакции образования различных сульфатов представлен на рис. 12.10. Из него следует, что прочность сульфатов возрастает в следующей последовательности: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CuSO_4 ; NiSO_4 ; CoSO_4 ; ZnSO_4 ; FeSO_4 ; CdSO_4 ; MgSO_4 ; PbSO_4 ; CaSO_4 ; BaSO_4 ; NaSO_4 ; K_2SO_4 .

Таким образом, наименее прочные сульфаты образуют амфотерные оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 ; наиболее прочные – оксиды

щелочных и щелочноземельных металлов. Причем сульфаты являются значительно менее прочными соединениями, чем сульфиды и оксиды.

Условия образования сульфатов можно определить из рассмотрения двух параллельно идущих реакций:

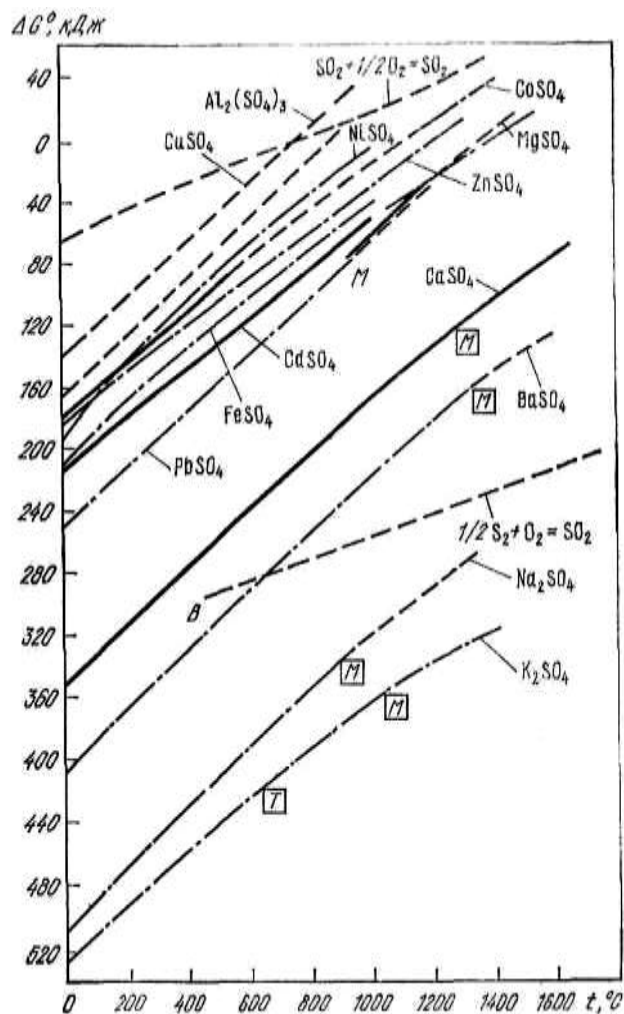
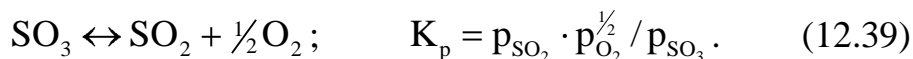
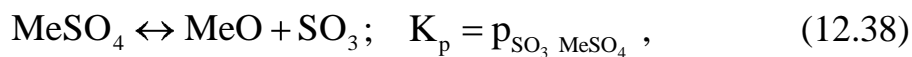


Рис. 12.10. Зависимость ΔG° образования сульфатов от температуры: M – точка плавления оксида; T – точка плавления сульфата

Температурная зависимость p_{SO_3} для реакции диссоциации сульфата представлена на рис. 12.11 кривой 1. Эта кривая разделяет график на две области: верхнюю, где устойчив сульфат, и нижнюю, в

которой устойчив оксид. Таким образом, если исходить только из реакции диссоциации сульфата, условием его образования является

$$P_{\text{SO}_3, \text{MeSO}_4} < P_{\text{SO}_3, \text{г.ф.}},$$

где $P_{\text{SO}_3, \text{г.ф.}}$ – парциальное давление серного ангидрида в газовой фазе.

Однако, вследствие малой прочности серного ангидрида, необходимо учитывать его диссоциацию. Эта реакция сопровождается поглощением тепла ($+\Delta H^\circ$), поэтому с повышением температуры происходит уменьшение давления p_{SO_3} и соответственно увеличение давлений p_{SO_2} и p_{O_2} .

Изменение парциального давления p_{SO_3} при его диссоциации в зависимости от температуры представлено на рис. 12.11 кривой 2.

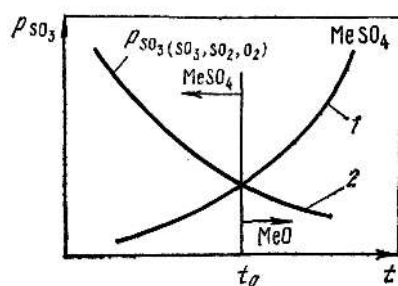


Рис. 12.11. Условия образования сульфатов

Таким образом, реакция диссоциации SO_3 накладывает ограничения на условия образования сульфата. Температурной областью устойчивости сульфата будет область, лежащая слева от точки пересечения кривых: $P_{\text{SO}_3, \text{MeSO}_4}$ и $P_{\text{SO}_3, \text{SO}_3, \text{SO}_2, \text{O}_2}$. Следовательно, условие образования сульфата $p_{\text{SO}_3, \text{MeSO}_4} < p_{\text{SO}_3, \text{SO}_3, \text{SO}_2, \text{O}_2}$. Точки пересечения кривых 1 и 2 для различных сульфатов дают температуры (t_0), выше которых протекает полный обжиг с образованием соответствующего оксида, т.е. протекает реакция (12.17). Ниже этой температуры происходит сульфатизирующий обжиг.

На практике образование сульфатов при обжиге сульфидов происходит при сравнительно низких температурах (500–650 °С), при которых наблюдаются достаточно высокие парциальные давления p_{SO_3} . Давление p_{SO_3} , в свою очередь, зависит от содержания в газовой фазе SO_2 и O_2 , а также инертных газов, в частности N_2 , когда обжиг осуществляется в атмосфере воздуха. Для случая взаимодействия сульфидов с чистым кислородом температура начала полного обжига

(T_0) может быть определена путем комбинации термодинамических данных реакций (12.38) и (12.39) для нормальных условий, если $p_{\text{общ}} = p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} = 10^5$ Па, то определяется путем решения системы уравнений:

$$\lg[(1 - \alpha)/(1 + 0,5\alpha)] = A_1/T + B_1, \text{ для реакции (12.38);} \quad (12.40)$$

$$\lg[\alpha(0,5\alpha p_{\text{общ}})^{1/2}/(1 - \alpha)(1 + 0,5\alpha)^{1/2}] = A/T + B$$

для реакции (12.39), (12.41)

где α – степень диссоциации SO_3 .

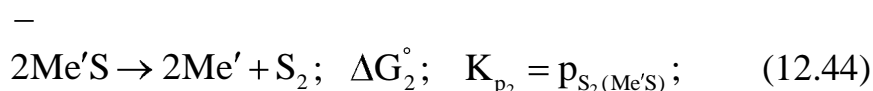
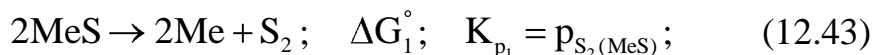
Решение этих уравнений достаточно просто осуществляется на ЭВМ.

12.4. Взаимодействие в системах $\text{Me}-\text{Me}'-\text{S}$

В системе, состоящей из двух сульфидов (MeS и $\text{Me}'\text{S}$) и двух металлов (Me и Me'), возможно взаимодействие по реакции обменного вида:



В простейшем случае, который может иметь место при сравнительно невысоких температурах при наличии чистых фаз, эта реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении до конца, т.е. до исчезновения первоначально взятых реагирующих веществ. Для этого случая $a_{\text{MeS}} = a_{\text{Me}'\text{S}} = a_{\text{Me}} = a_{\text{Me}'} = 1$. Условия протекания реакции в прямом направлении слева направо можно установить при рассмотрении частных реакций:



Реакция пойдет в выбранном направлении, если $\Delta G_3^\circ < 0$, т.е. $\Delta G_3^\circ = \frac{1}{2}(\Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ) < 0$, или $\Delta G_3^\circ = \frac{1}{2}(RT \ln p_{\text{S}_2(\text{MeS})} - RT \ln p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})}) < 0$.

Следовательно, условие взаимодействия в этой системе при наличии чистых фаз $p_{S_2(MeS)} > p_{S_2(Me'S)}$, т.е. сульфид MeS должен быть менее прочным, чем образующийся в результате реакции сульфид Me'S. Это условие предопределяет протекание реакции в выбранном (прямом) направлении до полного исчезновения исходного сульфида MeS.

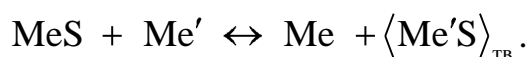
Более распространенным является взаимодействие, когда в системе Me–Me'–S образуются растворы. При этом возможны следующие случаи:

1. Один из сульфидов растворен в металлической фазе, а другой сульфид образует отдельную фазу. Примером подобного взаимодействия является рафинирование металлов при помощи серы (свинца от меди, сурьмы от меди и железа, олова от меди и железа), а также рафинирование металлов от серы (никеля марганцем или магнием, чугуна – марганцем).

2. Металлы образуют одну металлическую фазу, а сульфиды другую – штейн. Взаимодействие между металлической и сульфидной фазами имеет место при осадительной плавке свинца или сурьмы.

Кроме того, в системах Me–Me'–S возможны реакции с образованием летучего сульфида (As_2S_3 ; Sb_2S_3) или летучего металла (Zn, Cd и др.).

Для системы, состоящей из металлической фазы, в которой растворен один из сульфидов, и другой – сульфидной фазы (обычно в твердом состоянии), взаимодействие может быть представлено в виде следующей обратимой реакции:



Константа равновесия реакции выражается следующим соотношением:

$$K_p = (a_{Me} \cdot a_{\langle Me'S \rangle}) / (a_{MeS} \cdot a_{Me'}). \quad (12.46)$$

Поскольку образующийся сульфид Me'S является обычно чистой фазой, и его активность принимаем равной 1, то уравнение (12.46) примет вид:

$$K_p = a_{Me} / (a_{MeS} \cdot a_{Me'}). \quad (12.47)$$

Для идеальных, разбавленных растворов $a_{\text{Me}} \approx 1$ константа равновесия упрощается и имеет вид:

$$K_p = 1 / \% \text{MeS} \cdot \% \text{Me}' . \quad (12.48)$$

По уравнению (12.48) для каждой температуры можно определить остаточную концентрацию примеси для бинарного раствора.

На практике обычно расплавы являются многокомпонентными растворами, имеющими отрицательные или положительные отклонения от идеальности. Для этого случая необходимо учитывать соответствующие коэффициенты активности, которые могут быть вычислены на основе параметров взаимодействия:

$$K_p = 1 / f_{\text{MeS}} \cdot \% \text{MeS} \cdot f_{\text{Me}'} \cdot \% \text{Me}' , \quad (12.49)$$

причем для системы, состоящей из компонентов MeS, Me, Me', Me'', Me'''

$$\ln f_{\text{MeS}} = \ln f_{\text{MeS}}^{\text{MeS}} + e_{\text{MeS}}^{\text{Me}} \% \text{Me} + e_{\text{MeS}}^{\text{Me}'} \% \text{Me}' + e_{\text{MeS}}^{\text{Me}''} \% \text{Me}'' + e_{\text{MeS}}^{\text{Me}'''} \% \text{Me}''' ; \quad (12.50)$$

$$\ln f_{\text{Me}'} = \ln f_{\text{Me}'}^{\text{Me}'} + e_{\text{Me}'}^{\text{MeS}} \% \text{MeS} + e_{\text{Me}'}^{\text{Me}} \% \text{Me} + e_{\text{Me}'}^{\text{Me}''} \% \text{Me}'' + e_{\text{Me}'}^{\text{Me}'''} \% \text{Me}''' , \quad (12.51)$$

где, например,

$$e_{\text{MeS}}^{\text{Me}} = \frac{\partial \ln f_{\text{MeS}}^{\text{Me}}}{\partial \% \text{Me}} ; \quad e_{\text{Me}'}^{\text{Me}} = \frac{\partial \ln f_{\text{Me}'}^{\text{Me}}}{\partial \% \text{Me}} .$$

Для успешного протекания реакции (12.45) необходимо, чтобы образующийся сульфид примеси Me'S был значительно прочнее, чем сульфид рафинируемого металла, т.е. сохраняется то же самое условие, без которого не может быть осуществлена реакция (12.42). Кроме того, минимальная остаточная концентрация примеси [Me'] достигается при возможно высоком содержании сульфида основного металла [MeS] в металлическом расплаве. Ее значение при данной температуре определяется предельной растворимостью сульфида MeS в Me, причем обычно она не превышает десятых долей процента.

В качестве примера подобного процесса можно привести операцию рафинирования чернового свинца от меди. Сульфид меди (Cu₂S) является гораздо более прочным соединением, чем сульфид

свинца (PbS). Это предопределяет возможность осуществления этого процесса.

Для этой цели в расплав чернового свинца, содержащего обычно 0,15–0,1 % Cu, при температуре 350–400 °С добавляют серу. Вначале сера реагирует со свинцом, образуя сульфид свинца:



который растворяется в расплаве



образуя (при избытке серы) насыщенный раствор, содержащий при указанных температурах 0,7–0,8 % PbS. Затем сульфид свинца, растворенный в расплаве, взаимодействует с растворенной в свинце медью по эндотермической реакции:



Образовавшиеся в твердом виде частицы сульфида меди всплывают на поверхность металлической ванны. Растворимость Cu_2S в свинце незначительна, поэтому можно принять, что его активность близка к единице. При условии, если $a_{\text{Cu}_2\text{S}} = 1$, и a_{Pb} , активность свинца как растворителя также близка к 1, а активности меди и сульфида свинца вследствие малого содержания соответствуют их концентрациям, константа равновесия определяется выражением:

$$K_p = 1/([\text{PbS}] \cdot [\text{Cu}]^2). \quad (12.55)$$

Исходя из этого соотношения, представляется возможным оценить остаточную концентрацию меди в свинце. Обычно, как показывают расчеты и практические данные, она составляет порядка 0,001–0,002 %.

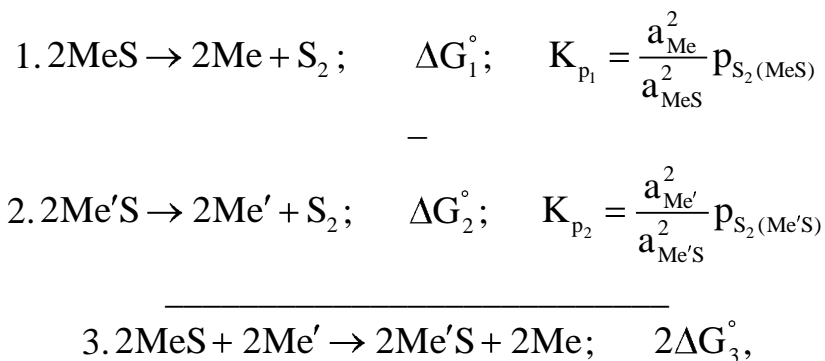
Более сложный характер взаимодействия наблюдается в случае образования жидких металлической и штейновой фаз, как видно из выражения:



Константа равновесия реакции (12.56) определяется выражением:

$$K_p = (a_{(\text{Me}'\text{S})} \cdot a_{[\text{Me}]}) / (a_{(\text{MeS})} \cdot a_{[\text{Me}']}) \quad (12.57)$$

Закономерности взаимодействия металлической и штейновой фаз можно получить при рассмотрении частных реакций:



где $\Delta G_3^\circ = \frac{1}{2}(\Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ)$.

Протекание реакции (12.56) в прямом направлении возможно, если $\Delta G_3^\circ < 0$, т.е. когда $\Delta G_2^\circ > \Delta G_1^\circ$ или $p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})} < p_{\text{S}_2(\text{MeS})}$. По ходу реакции происходит изменение $p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})}$ и $p_{\text{S}_2(\text{MeS})}$: $p_{\text{S}_2(\text{MeS})}$ уменьшается, а $p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})}$ увеличивается. Затем при данной температуре реакция придет к равновесному состоянию, что соответствует равенству $p_{\text{S}_2(\text{MeS})} = p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})}$.

Для успешного протекания реакции (12.56) в прямом направлении необходимо, чтобы $p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})}$ было возможно малой величиной, и в то же время должно иметь, возможно, большие значения. В общем случае этому способствуют следующие факторы, которые выявляются из рассмотрения соотношений:

$$p_{\text{S}_2(\text{MeS})} = K_{p_1} \frac{a_{\text{MeS}}^2}{a_{\text{Me}}^2}; \quad p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})} = K_{p_2} \frac{a_{\text{Me}'\text{S}}^2}{a_{\text{Me}'}^2}.$$

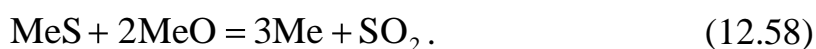
Увеличению $p_{\text{S}_2(\text{MeS})}$ будут способствовать: 1) снижение a_{Me} в результате, например, растворения его в другом металле, т.е. $a_{\text{Me}} \ll 1$; 2) приближение $a_{\text{MeS}} \rightarrow 1$, что возможно, если MeS будет чистой фазой; 3) плавление Me и особенно его кипение, т.е. те факторы, которые вызывают снижение прочности MeS. Уменьшение $p_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})}$ достигается:

1) приближением $a_{Me'} \rightarrow 1$, т.е. высокими концентрациями Me' в металлической фазе; 2) уменьшением активности MeS (т.е. $a_{Me'S} \ll 1$) в результате растворения его в другом сульфиде или ошлакования; 3) плавлением сульфида $Me'S$ и особенно его возгонкой.

Обычно в результате взаимодействия металлической и штейновой фаз друг с другом металлы с малым химическим сродством к сере переходят в металлический расплав. А металлы с высоким химическим сродством к сере – в штейн. Так, например, благородные металлы всегда концентрируются в свинце или меди, а не в сульфидном расплаве. Различие в концентрациях металлов в этих фазах составляет несколько десятков раз.

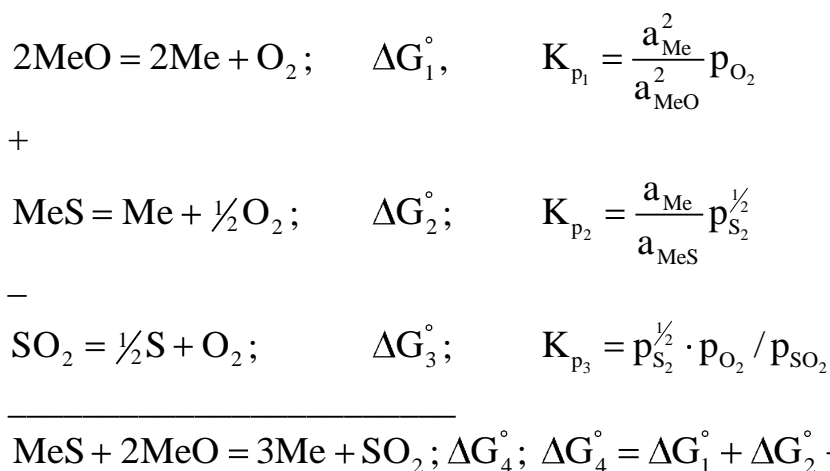
12.5. Взаимодействие в системе $Me-S-O$ при высоких температурах

При высоких температурах в присутствии газовой фазы возможно взаимодействие между жидкими сульфидами и оксидами одного и того же металла. Из реакций, которые рассматривались ранее, особое значение имеет реакция взаимодействия сульфидов и оксидов с получением металла:



Эта реакция является одной из важнейших при конвертировании медных и полиметаллических свинцовых штейнов. Закономерности ее протекания имеют большое значение для установления возможностей получения различных металлов из сульфидных концентратов.

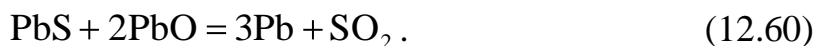
Реакция (12.58) может быть представлена в виде алгебраической суммы трех реакций:



Реакция пойдет в прямом направлении тогда, когда $\Delta G_4^\circ < 0$, т.е. $\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ < \Delta G_3^\circ$, т.е. суммарное химическое сродство металла к сере и кислороду должно быть меньше химического сродства серы к кислороду. При взаимодействии чистых фаз или при образовании насыщенных растворов ($a_{\text{MeO}} = a_{\text{MeS}} = a_{\text{Me}} = 1$) константа равновесия суммарной реакции определяется по формуле:

$$K_p = p_{\text{SO}_2}.$$

Таким образом, направление реакции определяется соотношением равновесного $p_{\text{SO}_2(\text{равн})}$ и внешнего $p_{\text{SO}_2(\text{г.ф})}$ давлений сернистого газа. Условие протекания реакции в сторону получения металла $p_{\text{SO}_2(\text{равн})} > p_{\text{SO}_2(\text{г.ф})}$, причем, если сернистый газ отводить из зоны реакции, реакция идет до исчезновения исходных веществ, если они взяты в стехиометрическом соотношении. Приближенный расчет возможности протекания различных реакций при взаимодействии оксидов и сульфидов одного и того же металла при условии, что активности конденсированных фаз равны единице, показывает, что наиболее успешно протекают реакции:



В реакции (12.59) нормальное давление $p_{\text{SO}_2} = 10^5$ Па достигается уже при 730 °С, в реакции (12.60) – при 900 °С. Менее успешно протекает реакция:



Реакцию (12.61) можно осуществить при температурах порядка 1600 °С; затруднено протекание реакции:



Даже при 1500 °С давление сернистого газа не превышает 10^3 Па. Более сложен расчет равновесия реакции (12.58) при условии

образования ненасыщенных жидких растворов. В этом случае константа равновесия определяется по формуле:

$$K_p = \frac{a_{\text{Me}}^3}{a_{\text{MeS}} \cdot a_{\text{MeO}}^2} p_{\text{SO}_2}. \quad (12.63)$$

При равновесии должны соблюдаться соотношения:

$$p_{\text{O}_2(\text{MeO})} = p_{\text{O}_2(\text{SO}_2)(\text{г.ф})}; \quad p_{\text{S}_2(\text{MeS})} = p_{\text{S}_2(\text{SO}_2)(\text{г.ф})}.$$

Сохраняется условие протекания реакции в прямом направлении с получением металла: $p_{\text{SO}_2(\text{равн})} > p_{\text{SO}_2(\text{г.ф})}$. Осложнения в расчетах связаны с необходимостью определения активностей компонентов в жидких фазах (металлической, оксидной и сульфидной). При этом следует учитывать, что по мере протекания реакции в металлической фазе будут растворяться кислород (т.е. MeO) и сера (т.е. MeS), что отразится на значениях активностей компонентов. Для их определения необходимо знать коэффициенты активности и значения параметров взаимодействия кислорода и серы в металлической фазе.

В качестве примера на рис. 12.12 и 12.13 приведена диаграмма парциальных давлений системы Cu–S–O при 1473 К и системы Pb–S–O при 1173 и 1373 К. На рис. 12.12 линии фазового равновесия между расплавом меди, Cu₂O и Cu₂S и газовой фазой определены на основе данных об активностях компонентов. На диаграмме представлены области существования отдельных фаз, т.е. Cu₂O, Cu₂S и расплава меди, в котором растворены кислород и сера. Эта диаграмма позволяет установить состав черновой меди при конвертировании так называемого белого матта (т.е. Cu₂S). При продувке воздухом жидкой Cu₂S протекают реакции:



Давление SO₂ составляет 11,3 кПа. На диаграмме этот состав изображен изобарой ABC. По мере протекания реакции (12.64) сульфид меди исчезает и образуется кислородсодержащий расплав меди. При дальнейшей продувке и том же парциальном давлении сернистого ангидрида состав черновой меди соответствует точке С. По мере уменьшения в расплаве меди содержания серы (т.е. Cu₂S) уменьшается

активность Cu_2S и соответственно снижается парциальное давление SO_2 в газовой фазе. При этом равновесный состав черновой меди переместится в точку D и понизится содержание растворенной серы до 0,01 и кислорода до 0,1 %.

Из аналогичного вида диаграммы системы Pb-S-O (рис. 12.13) следует, что при температуре 1173 К, кроме областей устойчивости Pb , PbO и PbS существуют области устойчивости оксисульфатов свинца $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ и $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$. Их следует учитывать при рассмотрении реакции (12.60) взаимодействия сульфида и оксида свинца. Точка B на диаграмме соответствует равновесному давлению p_{SO_2} для этой реакции.

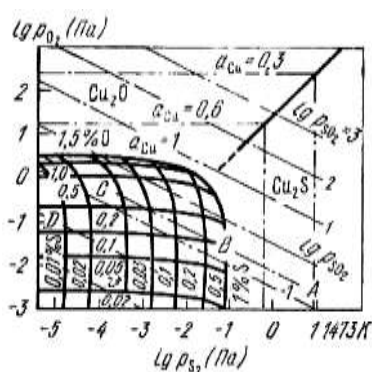


Рис. 12.12. Диаграмма парциальных давлений системы Cu-S-O при 1473 К

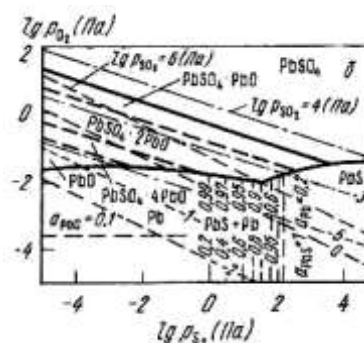
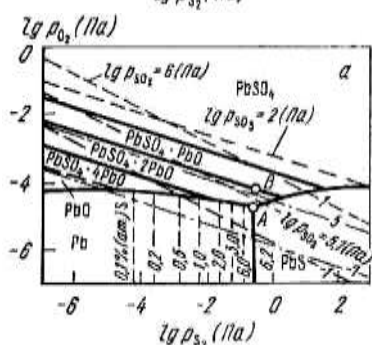


Рис. 12.13. Диаграмма парциальных давлений системы Pb-S-O при 1173 К (а) и 1373 К (б)

Как видно, она находится в стороне от граничных линий жидких фаз Pb , PbO и $\text{PbS}_{\text{ТВ}}$. На диаграмму нанесены изобары $\lg p_{\text{SO}_3}$ и $\lg p_{\text{SO}_2}$, а также значения растворимости серы (PbS) в расплавленном свинце и активности свинца и сульфида свинца. Диаграмма позволяет установить связь между содержанием серы в жидком свинце и равновесными давлениями O_2 , S_2 , SO_2 и SO_3 .

При 1373 К (рис. 12.13, б) все конденсированные фазы, за исключением PbSO_4 , будут жидкими.

12.6. Взаимодействие в системе Me–Me'–S–O

Как уже указывалось, одной из важнейших реакций в системе Me–Me'–S–O является взаимодействие между сульфидами и оксидами различных металлов:



Подобные реакции имеют место при конвертировании медных штейнов в первый период продувки и при плавке сульфидных концентратов на штейн. Условия протекания реакции в прямом направлении ($a_{\text{MeO}} = a_{\text{Me}'\text{S}} = a_{\text{Me}'\text{O}} = a_{\text{MeS}} = 1$) в случае взаимодействия чистых фаз можно установить из рассмотрения частных реакций:



–



Реакция пойдет в прямом направлении при условии, если

$$\Delta G_3^\circ = \frac{1}{2}(\Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ) < 0,$$

т.е. в том случае, если химическое сродство Me к сере выше, чем Me', а к кислороду Me меньше, чем Me', т.е. если сульфид MeS менее прочен, чем сульфид Me'S, а оксид MeO более прочен, чем оксид Me'O. Таким образом, исходя из сравнения химического сродства металлов к кислороду (рис. 4.1) и сере (рис. 4.2) по стремлению переходить в сульфидную фазу при обмене кислорода на серу металлы можно расположить в таком (по убыванию) порядке: Cu, Pb, Ni, Zn, Fe. Следовательно, FeS переводит оксиды Cu, Pb, Ni и Zn в сульфидную фазу.

Более распространенным является взаимодействие с образованием жидких растворов – оксидного (шлакового) и сульфидного (штейн), как видим ниже:



Константа равновесия в общем виде выражается соотношением активностей реагирующих фаз и имеет вид:

$$K_p = \frac{a_{\{MeS\}} a_{(Me'O)}}{a_{\{Me'S\}} a_{(MeO)}} = \frac{f_{\{MeS\}} \cdot \{MeS\} \cdot f_{(Me'O)} \cdot (Me'O)}{f_{\{Me'S\}} \cdot \{Me'S\} \cdot f_{(MeO)} \cdot (MeO)} \quad (12.68)$$

По ходу реакции в прямом направлении активности, а следовательно, концентрации $\{Me'S\}$ и (MeO) уменьшаются, а активности $\{MeS\}$ и $(Me'O)$ увеличиваются. Это приведет к возрастанию концентрации Me в штейновой фазе, а Me' – в шлаковой. Полнота взаимодействия тем больше, чем больше различие химического сродства Me и Me' к сере и соответственно к кислороду.

Успешному протеканию реакции (12.67) также способствуют высокие первоначальные концентрации $Me'S$ в штейне ($a_{\{Me'S\}} \approx 1$) и ошлакование $Me'O$ ($a_{(Me'O)} \ll 1$) путем, например, добавки флюса, образующего с $Me'O$ прочные соединения.

Наиболее отчетливо проявляются эти закономерности при конвертировании медных штейнов. Медные штейны содержат в основном сульфиды Cu_2S и FeS , поэтому при продувке их воздухом вначале будет происходить преимущественно окисление Cu_2S с переводом Cu_2O в шлаковую фазу.

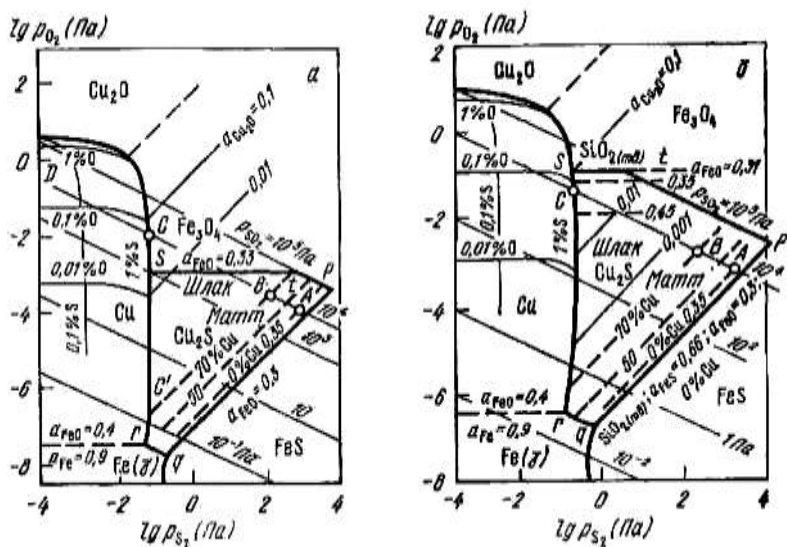
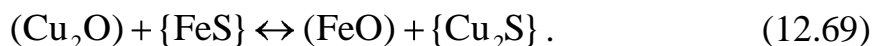


Рис. 12.14. Диаграмма парциальных давлений системы $Cu-Fe-S-O-Si$ при 1473 К (а) и при 1573 К (б)

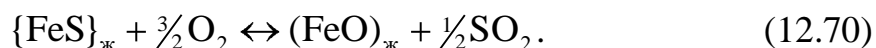
Затем произойдет обменная реакция между шлаком, содержащим Cu_2O и штейном, содержащим FeS . Она имеет вид:



Вследствие того, что у железа химическое сродство к кислороду значительно выше, чем у меди, равновесие этой реакции сдвинуто вправо, что обеспечит переход меди в штейновую фазу, а железа – в шлаковую фазу. Добавки флюса SiO_2 дополнительно способствуют этому процессу, так как FeO образует с SiO_2 прочное соединение $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. В этом случае в системе Cu-Fe-S-O присутствует также SiO_2 , что усложнит характер взаимодействия между сульфидами и оксидами. Причем, кроме конденсированных фаз, при рассмотрении равновесий в этой системе необходимо учитывать и влияние газовой фазы.

Обобщенные данные о превращениях в системе Cu-Fe-S-O-Si с учетом $a_{\text{Fe}}, a_{\text{FeO}}, a_{\text{Cu}_2\text{O}}$, содержаний меди в белом мате (штейне, обогащенном Cu_2S), а также содержаний кислорода и серы в металлической меди приведены на рис. 12.14. Представленные диаграммы не учитывают соотношения количеств меди, железа и кремнезема, поэтому они позволяют лишь провести качественную оценку фазовых равновесий системы при изменении ее состава в процессе окислительной продувки кислородсодержащим газом.

Область $pqrstp$ представляет собой область сосуществования жидкого штейна и шлака с газовой фазой. Линия tp соответствует равновесию твердого магнитного оксида железа (Fe_3O_4) со штейно-шлаковым расплавом при давлении $p_{\text{SO}_2} = 10^5$ Па; линия st соответствует равновесию железо-силикатного шлака, насыщенного кремнеземом с твердыми SiO_2 и Fe_3O_4 . Линии rq и rs соответствуют равновесию твердого металлического железа ($\gamma\text{-Fe}$) и жидкой меди со штейно-шлаковым расплавом, линия pq – равновесию реакции окисления сульфида железа, как видно из выражения:



Влияние температуры на превращения в системе Cu-Fe-S-O-Si выявляется из сравнения диаграмм для 1473 и 1573 К. Если, например, процесс плавки медных сульфидных концентратов протекает при парциальном давлении сернистого газа Па, то происходят следующие

превращения, которые можно установить, перемещаясь по изобаре $p_{\text{SO}_2} = 10^4$ Па от области существования сульфидов в направлении образования жидкой меди. При этом, чем выше p_{O_2} в системе, тем богаче по меди и беднее по железу получается штейн. В точке В в равновесии находится белый матт, состоящий практически из чистого Cu_2S , и железосиликатный шлак.

При температуре 1573 К в точке С находится в равновесии черновая медь (содержащая ~0,2 % растворенного кислорода и 1,0 % S), Cu_2S , шлак, насыщенный кремнеземом и шпинельная фаза, представляющая собой почти чистый магнитный оксид железа.

12.7. Механизм и кинетика взаимодействия в системе Me–S–O при наличии твердых фаз

Взаимодействие твердых сульфидов с кислородом (рис. 12.15) или кислородсодержащими газами (в частности, с воздухом) является типичным гетерогенным процессом и описывается схемой:



В начальной стадии, когда отсутствует твердый продукт реакции (рис. 12.15, а), процесс складывается из следующих последовательных стадий:

- 1) массопереноса кислорода из ядра газового потока к внешней поверхности сульфида (внешняя диффузия);
- 2) адсорбции кислорода на поверхности сульфида;
- 3) химическое взаимодействие адсорбированного кислорода с сульфидом (*хемосорбция*), сопровождающееся образованием продукта реакции (оксида или промежуточного соединения типа сульфата) и сернистого ангидрида;
- 4) десорбция газообразного продукта реакции, т.е. SO_2 с реакционной поверхности и переход его в газовую фазу.

Эта схема справедлива только в первый момент взаимодействия. Общим является случай, когда в результате взаимодействия образуется твердый продукт реакции – оксид (рис. 12.15, б).

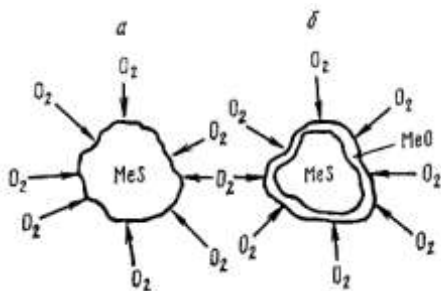


Рис. 12.15. Схема взаимодействия частицы твердого сульфида с кислородсодержащей газовой фазой: а – начальный момент; б – через некоторый промежуток времени

При наличии слоя оксида взаимодействие осложняется, и одной из определяющих стадий будет диффузия анионов и катионов через слой оксида к реакционной поверхности сульфида.

Таким образом, в общем случае процесс взаимодействия твердых сульфидов с кислородсодержащей газовой фазой включает диффузионные явления, хемосорбцию и кристаллохимические превращения.

Стадии переноса газообразных веществ к реакционной зоне в металлургических процессах (в частности, при горении твердого углерода и в восстановительных процессах) достаточно подробно рассмотрены в соответствующих разделах (гл. 2). Эти закономерности, связанные с молекулярной диффузией и конвективным массопереносом, в основном справедливы и для случая взаимодействия твердых сульфидов с газовой фазой, содержащей кислород.

В значительной мере остаются справедливыми и общие закономерности адсорбционно-десорбционных явлений. Относительно механизма кристаллохимических превращений имеются различные точки зрения.

Согласно *оксидной теории* первичными продуктами взаимодействия при окислительном обжиге сульфидов являются оксиды, которые затем, при соответствующих условиях, превращаются в сульфаты в результате их взаимодействия с газовой фазой, содержащей SO_3 , SO_2 , O_2 .

По *адсорбционно-диссоциационной теории* в результате хемосорбции кислорода образуется пероксидный комплекс, который затем разлагается с выделением атомарного кислорода. Последний вступает во взаимодействие с соседними молекулами сульфида, образуя метастабильные сорбционные комплексы сульфатного типа с нарастающей насыщенностью кислородом ($\text{MeSO} \rightarrow \text{MeSO}_2 \rightarrow \text{MeSO}_3 \rightarrow \text{MeSO}_4$). Прочность комплексов зависит от температуры и катионного окружения, что характеризуется поляризующей способностью катиона, т.е. отношением заряда катиона к его радиусу (так называемый *ионный потенциал*).

Наиболее существенное влияние оказывает температура, поэтому при сравнительно низких температурах в качестве первичного продукта образуются сульфаты, а при высоких – оксиды. Если у металла небольшое химическое сродство к кислороду, возможно образование металла.

В соответствии с теорией В.А. Пазухина, принявшего во внимание полупроводниковую природу сульфидов и оксидов, процесс взаимодействия сульфида с кислородом начинается с образования аниона SO_4^{2-} в результате связывания аниона S^{2-} решетки сульфида с адсорбированной частицей кислорода и имеет вид:



Устойчивость комплексного аниона SO_4^{2-} в дальнейшем будет зависеть от температуры и катионного окружения. Под воздействием силового поля катионов анионы SO_4^{2-} будут подвергаться сильной поляризации, степень которой зависит от природы катиона. Повышение температуры также будет способствовать разрушению комплексного аниона, что видно из выражения:

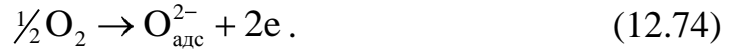


т.е. произойдет замещение аниона S^{2-} в решетке сульфида на анион O^{2-} и перестройка в решетку оксида.

По-видимому, механизм взаимодействия твердых сульфидов с газообразным кислородом более сложен и неодинаков при различных режимах обжига. Необходимо учитывать полупроводниковую природу сульфидов в первой стадии, когда еще не образовалась пленка оксида, а затем, при ее образовании, и полупроводниковую природу оксидов.

Как уже указывалось, одну из начальных стадий составляет хемосорбция кислорода на поверхности сульфида. Молекулы кислорода, имея высокое химическое сродство к электрону, ионизируются и отнимают электроны из решетки сульфида.

В частности, сульфид олова SnS имеет избыток серы против стехиометрического, т.е. он относится к *p*-полупроводникам с катионными вакансиями, поэтому хемосорбция кислорода сопровождается заимствованием электронов из поверхностного слоя сульфида, что повышает концентрацию вакансий, как видно из выражения:



При этом, чем выше парциальное давление кислорода, тем интенсивнее протекает этот процесс, а следовательно, больше возникает дополнительных вакансий в реакционной зоне. Этот процесс вызывает направленную диффузию в сульфиде; к хемосорбированному кислороду будут перемещаться катионы Me^{2+} (в рассматриваемом примере Sn^{2+}) и при одновременном потоке электронов. На поверхности сульфида будет происходить накапливание анионов кислорода, что приведет к растворению кислорода в сульфиде (т.е. SnO в SnS), а затем после превышения предельной растворимости кислорода в сульфиде происходит распад твердого раствора с выделением самостоятельной оксидной фазы на реакционной поверхности:

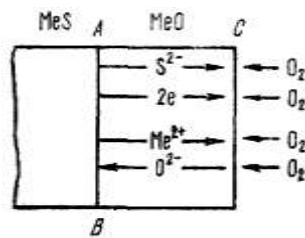
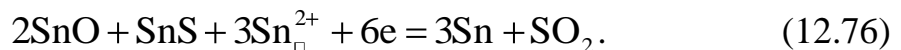


Рис. 12.16. Схема взаимодействия кислородсодержащей газовой фазы с сульфидом, покрытым слоем оксида

Вполне вероятно и взаимодействие сульфида с оксидом с образованием металла по схеме:



В зависимости от температурных условий и парциального давления кислорода образующийся металл будет накапливаться на реакционной поверхности или переходить в оксид. Более сложный характер процесса будет иметь место при образовании на сульфиде слоя оксида (рис. 12.16). В этом случае в слое оксида протекают диффузионные явления, характер которых предопределяется наличием дефектов в решетке оксида, т.е. будет ли это оксид, относящийся к n -полупроводникам с избытком катионов или анионными дырками или к p -полупроводникам с избытком кислорода, т.е. катионными дырками.

Механизм процесса в этом случае имеет много общего с окислением металлов в диффузионном режиме при наличии слоя оксида, но вместе с тем и собственные характерные особенности.

На границе CD, т.е. $\text{MeO}-\text{O}_2$, в зависимости от полупроводниковых свойств оксида могут иметь место следующие явления:

- 1) хемосорбция кислорода, сопровождающаяся связыванием электронов проводимости;
- 2) достройка решетки MeO и связанное с этим образование катионных вакансий или уничтожение катионов, находящихся в междоузлиях;
- 3) заполнение анионных вакансий кислородом;
- 4) десорбция сернистого газа и образование новых анионных вакансий.

На границе AB, т.е. $\text{MeS}-\text{MeO}$, с учетом полупроводниковой природы сульфидов возможны следующие явления:

- 1) переход катионов металла из решетки сульфида или в междоузлия решетки оксида (*n*-полупроводника) или в катионные вакансии (*p*-полупроводника);
- 2) переход анионов серы из решетки сульфида в решетку оксида с заполнением анионных вакансий;
- 3) достройка решетки оксида катионами сульфида с образованием анионных вакансий и генерацией электронов;
- 4) возможна также замена в решетке сульфида анионов серы на ионы кислорода, сопровождающаяся ростом слоя оксида и выделением SO_2 .

Особое значение в процессе взаимодействия сульфидов с кислородом играют физические свойства образующегося оксидного слоя, в частности его равномерность и плотность. Необходимо также учитывать различие удельных объемов оксида и сульфида. При большом их различии возникают термические напряжения на границе $\text{MeS}-\text{MeO}$, что приводит к отслаиванию оксида. Этому же способствует образование SO_2 на границе раздела. Эти процессы отражаются на кинетических закономерностях взаимодействия твердых сульфидов с газовой кислородсодержащей фазой в реальных условиях.

В зависимости от температуры, парциального давления кислорода и физико-химических свойств сульфидов и образующихся оксидов процесс может протекать в кинетической, диффузионной или переходной области реагирования. Для кинетической области реагирования, которая характерна для сравнительно невысоких

температур и пористых частиц сульфида малой величины, скорость процесса описывается уравнением:

$$\omega \approx \omega_{\text{кин}} = A \exp(-E_a / RT) \cdot p_{\text{O}_2}, \quad (12.77)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации; A – предэкспонента, зависящая от состава газовой фазы, величины и состояния поверхности частиц сульфида.

Как следует из уравнения (12.77), при постоянной температуре скорость процесса пропорциональна парциальному давлению кислорода в газовой фазе p_{O_2} .

Для кинетической области реагирования скорости процесса сравнительно невелики и на кинетических кривых можно выделить три периода: индукционный, автокаталитический и усредненного фронта. *Индукционный период* характеризуется малой скоростью, и он связан с трудностями зарождения новой (оксидной) фазы. *Период автокатализа* характеризуется сильным ростом скорости процесса, что обусловлено каталитическим воздействием реакционной поверхности и соответственно ее расширением. Для *периода усредненного фронта* отмечается снижение скорости за счет слияния отдельных поверхностей реагирования, а, следовательно, и сужения общей поверхности реагирования.

Следует отметить, что скорость окисления сульфидов в кинетической области реагирования зависит от строения кристаллической решетки и физического состояния поверхности сульфидов. Это, в свою очередь, сказывается на величине кажущейся энергии активации. Так, например, для окисления ZnS величина энергии активации оказалась зависящей от модификации сульфида. Наименьшие значения (~152 кДж/моль при 500–700 °С) свойственны аморфному ZnS, большие значения (200 кДж/моль при 650–970 °С) ZnS с гексагональной решеткой, а наибольшие (227 кДж/моль при 710–870 °С) – природному ZnS (матраиту). Существенное различие значений энергии активации обусловлено особенностями строения кристаллических решеток различных модификаций ZnS, наличием поверхностных и точечных дефектов, различием сил связи между ионами, составляющими решетку, наличием примесей, а также каталитическим воздействием реакционной поверхности. Аморфный сульфид ZnS вследствие высокой дисперсности и разупорядоченности строения имеет большое количество поверхностных и точечных дефектов, что облегчает зарождение новой фазы, т.е. укорачивает индукционный период и ускоряет хемосорбцию кислорода. Это снижает энергию активации процесса. Высокие

значения энергии активации, характерные природному ZnS, связаны с затруднениями кристаллохимических превращений, блокированием активных центров примесями, обычно присутствующими в матрице.

Химический режим реагирования также характерен для тех сульфидов, на поверхности которых образуется слой оксида, неплотно прилегающий к сульфиду и имеющий меньший удельный объем. Наличие трещин и отслаивание оксидной пленки в этом случае обеспечивает непрерывный доступ кислорода к реакционной поверхности.

При повышенных температурах вступают в силу диффузионные затруднения, обусловленные в основном наличием оксидного слоя, который оказывает тормозящее воздействие на доставку кислорода к реакционной зоне. Внешняя диффузия, т.е. массоперенос кислорода к поверхности сульфида из ядра газового потока, определяется газодинамическими условиями взаимодействия твердой и газовой фаз.

В простейшем случае при учете только диффузии кислорода через оксидный слой, покрывающий поверхность сульфида, скорость процесса обратно пропорциональна толщине оксидного слоя X (рис. 12.16). В свою очередь, толщина оксидного слоя зависит от величины парциального давления кислорода, коэффициента его диффузии через оксидный слой (D) и реакционной поверхности S :

$$X^2 = 2DSp_{O_2} \tau \exp(-E/RT). \quad (12.78)$$

Следует, однако, иметь в виду, что скорость процесса в диффузионной области реагирования определяется не только диффузией частиц кислорода, но также зависит от встречной диффузии катионов через оксидный слой, а также от переноса ионов в сульфиде. Поэтому конкретная форма кинетического уравнения окисления сульфидов должна отражать физические свойства образующегося оксидного слоя, природу и физические свойства окисляемого сульфида (плотность, пористость, степень измельчения и др.), характер и скорость газового потока, и содержание в нем кислорода.

Переходная область реагирования отвечает температуре воспламенения сульфидов. Температура воспламенения не является физической константой и зависит от целого ряда факторов: от природы, физических и теплофизических свойств сульфида, размеров его частиц, характера (ламинарный или турбулентный) и состава газового потока, от теплоемкости, теплопроводности и плотности образующейся оксидной пленки и др.

Так, например, природный халькопирит (CuFeS_2), имеющий размер частиц до 0,05 мм, воспламеняется при 280 °С, 1,0–2,0 мм – при 410 °С, сфалерит (ZnS) тех же размеров соответственно при 554 и 646 °С, а галенит (PbS) – при 505 и 750 °С,

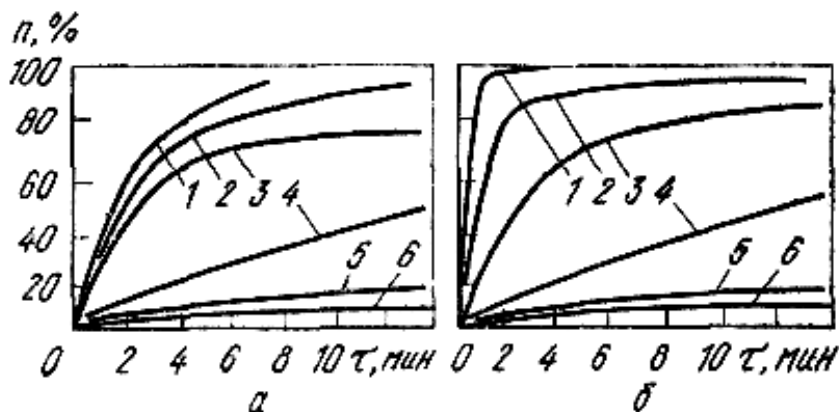


Рис. 4.17. Кинетические кривые окисления различных сульфидов при 700 °С в неподвижном слое (а) и кипящем слое (б) (n – степень окисления): 1 – CuFeS_2 ; 2 – FeS_2 ; 3 – Cu_2S ; 4 – ZnS ; 5 – CoS ; 6 – Ni_3S_2

Влияние природы сульфидов, характера газового потока, величины реакционной поверхности на скорость окисления различных сульфидов при обжиге в неподвижном и кипящем слое иллюстрируется рис. 12.17, на котором представлены кинетические кривые, полученные при 700 °С. Сульфиды цинка, никеля и кобальта при этих условиях, по-видимому, взаимодействуют с кислородом воздуха в кинетической области реагирования, поэтому их скорости окисления практически одинаковы как для неподвижного, так и кипящего слоя, т.е. не зависят от характера и скорости газового потока, а определяются в основном стадией кристаллохимического превращения. Сульфиды железа и меди окисляются в диффузионном режиме, поэтому скорости их окисления значительно возрастают (в 2–3 раза) при переходе от неподвижного к кипящему слою. В кипящем слое имеет место резкое увеличение поверхности реагирования и ускорение диффузионных стадий процесса.

12.8. Особенности механизма и кинетики взаимодействия в системе Me–S–O при наличии жидких фаз

Взаимодействие в системе Me–S–O с участием жидких фаз имеет место при получении меди и никеля из штейнов и в других пирометаллургических процессах переработки полиметаллического сульфидного сырья. Причем возможно как взаимодействие жидких сульфидов с кислородсодержащей газовой фазой, так и непосредственное взаимодействие сульфидного расплава с оксидным.

В работах С.М. Кожахметова с сотрудниками было установлено, что окисление чистых расплавленных сульфидов меди и железа в момент максимальной скорости их окисления кислородсодержащей газовой фазой является поверхностным процессом, протекающим в диффузионном режиме, близком к переходному ($E_{\text{каж}} \approx 85$ кДж/моль). Несмотря на то, что продуктом окисления сульфида железа является магнетит, а сульфида меди – металлическая медь, значения максимальных скоростей окисления были примерно одного и того же порядка. Отмечено определяющее влияние на скорость окисления концентрации кислорода в дутье и его расхода.

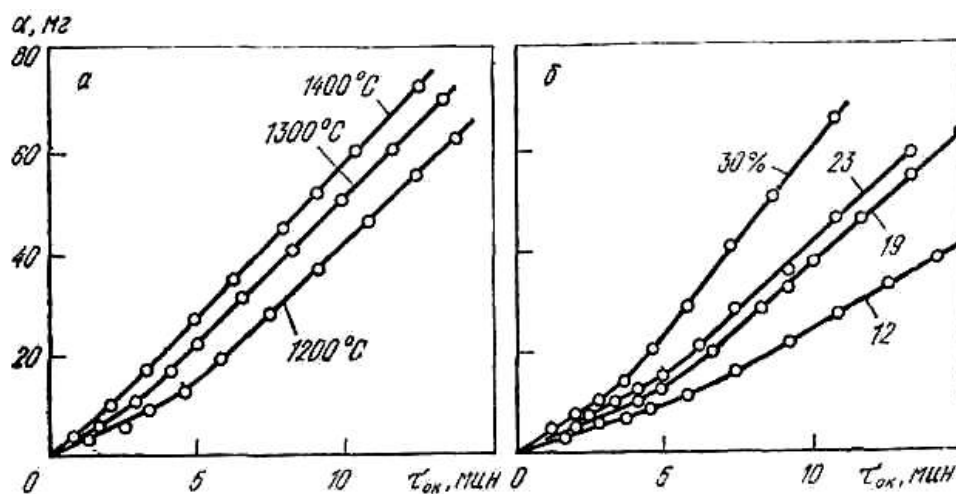


Рис. 4.18. Кинетические кривые окисления сульфидного расплава меди: а – при содержании в газовой смеси 23 % O_2 ; б – при температуре 1200 °С

Их повышение оказывало сильное интенсифицирующее воздействие на процесс окисления жидких сульфидов меди и железа. Экспериментальные данные, полученные в работах В. А. Брюквина, позволили детализировать механизм процесса окисления расплавов сульфида меди, железа и никеля и выявить его кинетические

закономерности. Кинетические кривые изменения массы сульфидного расплава меди при его окислении газовой фазой с различной концентрацией кислорода (от 12 до 30 %) при различных температурах (1200–1400 °С) представлены на рис. 12.18, *а* и *б*. Кривые довольно четко разделяются на два участка, причем излом на них наиболее характерен для сравнительно низких температур (1200 °С), близких к температуре плавления сульфида и высоких парциальных давлений кислорода в газовой фазе (рис. 12.18, *б*). При более высоких температурах и более низких содержаниях кислорода в газовой фазе перелом становится менее четким (рис. 12.18, *а*; цифры на кривых – % O₂).

Наличие излома на кинетических кривых свидетельствует о двухстадийном характере процесса окисления жидкого сульфида меди. На первой стадии происходит хемосорбция кислорода поверхностью расплава на вакантных местах серы. Эти вакансии образуются вследствие диспропорционирования сульфидного расплава и выделения элементарной серы в газовую фазу. При этом в расплаве образуются метастабильные окисульфидные группировки типа Cu_{2+x}O·Cu₂S.

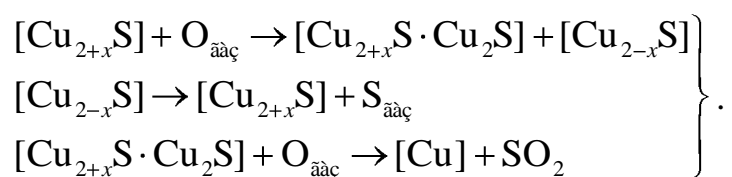
Выделившаяся из расплава сера взаимодействует в газовой фазе с кислородом, образуя сернистый газ. Постепенно происходит накопление в расплаве метастабильных окисульфидных группировок и по достижении предельных для рассматриваемых значений температуры и p_{SO₂} величин растворимости кислорода в жидкости процесс окисления переходит во вторую стадию, которая характеризуется взаимодействием присутствующих в расплаве окисульфидных группировок с кислородом на поверхности расплава с образованием Cu₂O. Образовавшийся Cu₂O реагирует с сульфидом с выделением металлической меди и SO₂.

В целом вышеуказанные реакции обобщаются в виде следующей схемы:

поток реакционной газовой смеси p_{O₂} > p_{SO₂} ;

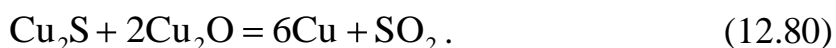
газовый подслои над поверхностью раздела газ–сульфидный расплав: S_{газ} + 2O_{газ} → SO₂.

Поверхность расплава:



Объем расплава $[\text{Cu}_{2+x}\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}] \rightarrow [\text{Cu}] + \text{SO}_2$.

Эта схема находится в полном согласии с обычно принятыми упрощенными представлениями о взаимодействии в системе Cu–S–O при низких температурах и имеет вид:



Кинетические закономерности процесса окисления расплавов сульфида меди как на первой, так и на второй стадии подчиняются уравнению:

$$\omega = -k_0 \exp(-E_a / RT) \cdot p_{\text{O}_2}, \quad (12.81)$$

где ω – удельная скорость изменения массы расплава, кг/(с·м²); k_0 – константа скорости, м/с; E_a – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; p_{O_2} – парциальное давление кислорода в газовой смеси, Па.

Значения кажущейся энергии активации для первой стадии окисления были равны 87,9 кДж/моль (1200–1400 °С), т.е. процесс может быть формально отнесен к диффузионному и преимущественное влияние на скорость процесса оказывает массообмен между взаимодействующими компонентами расплава. Суммарная скорость окисления жидкого сульфида меди определяется интенсивностью протекания процесса диспропорционирования расплава, хемосорбции кислорода на поверхности раздела газ–расплав и распада образующихся при окислении промежуточных окисульфидных фаз в объеме расплава.

Подобный механизм со своими характерными особенностями предложен и для процесса окисления жидкого сульфида железа. Процесс окисления изучали на сульфиде железа, содержащем 25,0–36,6 % S при взаимодействии его с газовой фазой, содержащей от 20 до 100 % кислорода в температурном интервале от 1200 до 1500 °С в присутствии кремнезема (рис. 12.19).

На основании экспериментальных данных по макрокинетике взаимодействия в системе Fe–S–O–SiO₂, микроскопического, рентгенографического и рентгеноструктурного анализа продуктов окисления процесс представим в виде следующих последовательных стадий:

1. Хемосорбции кислорода на поверхности расплава и растворение его в жидком сульфиде.

2. Образования метастабильных окисульфидных группировок типа $\text{FeO}_{1+x} \cdot \text{FeS}_{1+y}$, сопровождаемые нарушением связей металл–сера.

В результате происходит возрастание активности серы в расплаве, диссоциация сульфида и выделение серы в газовую фазу. Выделившаяся сера из расплава окисляется кислородом газовой фазы до SO_2

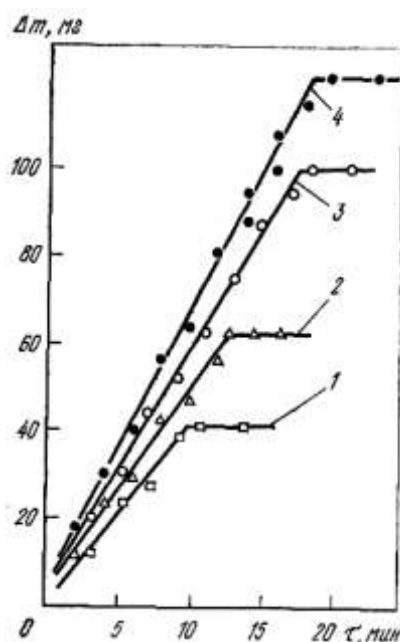


Рис. 12.19. Кинетические кривые окисления сульфидного расплава никеля при температурах 1200 (1); 1300(2); 1400(3) и 1600 °С (4) (содержание O_2 в газовой фазе 26,6 %, $p_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$)

3. Взаимодействия окисульфидных группировок с кислородом газовой фазы, приводящие к образованию оксидных или оксисиликатных фаз железа в расплаве и выделению SO_2 .

Изучение процесса окисления сульфидных никелевых расплавов, содержащих 26,7 и 21,5 % серы, газовой фазой с 6,1 и 21,0 % кислорода в интервале температур от 1200 до 1500 °С показало, что скорость взаимодействия определяется скоростью диффузии кислорода в пограничном газовом слое. Причем было установлено, что скорость окисления не зависит от степени перемешивания расплава и прямо пропорциональна корню квадратному из величины объемной скорости газовой смеси. Процессы, происходящие на границе поверхности раздела газ–расплав и внутри конденсированной фазы идут с большей

скоростью, чем в пограничном газовом слое. В любой момент времени успевает установиться термодинамическое равновесие между расплавом и примыкающим к нему пограничным газовым слоем.

Характерной особенностью процесса окисления жидкого сульфида никеля является появление (спустя некоторое время после начала взаимодействия) пленки из твердого оксида никеля, что приводит к прекращению процесса. На кинетических кривых (рис. 12.19) этот момент соответствует появлению площадки. Таким образом, в ходе окисления расплав сульфида никеля теряет серу, металлизирован и насыщается кислородом, что приводит затем к выделению из расплава твердого оксида никеля.

Согласно А.В. Ванюкову, В.Я. Зайцеву и В.А. Воробьеву, механизм окисления бедных медных штейнов включает следующие стадии: 1) насыщение расплава кислородом до предельных концентраций; 2) расслоение системы на две жидкости – первичный шлак и насыщенный кислородом штейн с растворенным в нем металлическим железом, окисляющимся по ходу конвертирования.

Необходимо подчеркнуть сложность процессов, протекающих при взаимодействии в системах $Me-S-O$ при наличии жидких фаз, и недостаточную изученность этих процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов. / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
2. Григорян В.А., Белянчиков Л.П., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1974. – 254 с.
3. Деверо О.Ф. Проблемы металлургической термодинамики. – М.: Металлургия 1986. – 424 с.
4. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. В 2-х ч. – М.: Металлургиздат, 1962 – 1966.
5. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 341 с.
6. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 426 с.
7. Дембовский В. Плазменная металлургия. – М.: Металлургия, 1981. – 280 с.
8. Емельянов В.С., Евстюхин А.И., Шулов В.А. Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 143 с.
9. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Наука, 1979. – 450 с.
10. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 262 с.
11. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 503 с.
12. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – 279 с.
13. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1973. – 504 с.
14. Куликов И.С., Ростовцев С.Т., Григорьев Э.Н. Физико-химические основы процессов восстановления. – М.: Наука, 1978. – 136 с.
15. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 357 с.
16. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. – М.: МГУ, 1985. – 249 с.
17. Богданди Л.Ф., Энгель Г.Ю. Восстановление железных руд. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
18. Бондаренко Б.И., Святенко А.М. Восстановление железа в пульсирующем режиме. – Киев.: Наукова думка, 1983. – 150 с.
19. Карабасов Ю.С., Чижикова В.Т. Физико-химия восстановления

- железа из оксидов. – М.: Metallургия, 1986. – 200 с.
20. Теория и практика прямого получения железа. – М.: Наука, 1986. – 272 с,
 21. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 272 с.
 22. Пашинкин А.С, Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. – М.: Metallургия, 1984. – 159 с.
 23. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Metallургия, 1976. – 375 с.
 24. «Атлас шлаков». – М.: Metallургия, 1985. – 208 с.
 25. Белашенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. – М.: Metallургия, 1985. – 192 с.
 26. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 189 с.
 27. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
 28. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Metallургия, 1985. – 344 с.
 29. Физическая химия силикатов. / Под ред. А.А. Пашенко – М.: Высшая школа. 1986. – 368 с.
 30. Берд Р., Стьюарт В., Лайфут Е. Явления переноса. – М.: Химия, 1974. – 686 с.
 31. Взаимодействие расплавленного металла с газом и шлаком. / Под ред. С.И. Попеля – Свердловск. УПИ им. С. М. Кирова, 1975. – 179с.
 32. Включения и газы в сталях. / В.И.Явойский, С.А. Близнюков, А.Ф. Вишкарёв и др. – М.: Metallургия, 1979. – 272 с.
 33. Еланский Г.Н., Кудрин В.А. Строение и свойства жидкого металла – технология – качество. – М.: Metallургия, 1984. – 238 с.
 34. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Metallургия, 1976. – 500 с.
 35. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Metallургия, 1986. – 220 с.
 36. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. – М.: Наука, 1980. – 250 с.
 37. Физико-химические основы процессов производства стали. / Под ред. Н.В.Агеева – М.: Наука, 1979. – 284 с.
 38. Беляев А. И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов – М.: Metallургия, 1973. – 222 с.

39. Вигдорович В.Н., Вольпин А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. – М.: Химия, 1976. – 199 с.
40. Пфанн В.Г. Зонная плавка. Пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 366 с.
41. Шефер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем. – М.: Мир, 1964. – 192 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Условные обозначения	7
Глава 1. Основы теории горения топлива	8
1.1. Термодинамика реакции горения газов	8
1.2. Тепловые эффекты	9
1.3. Изобарный и химический потенциалы	10
1.4. Константа химического равновесия и уравнение изотермы химической реакции	11
1.5. Стандартное изменение изобарного потенциала	12
1.6. Смещение равновесия и правила фаз	14
1.7. Горение окиси углерода	15
1.8. Направление процесса и константа равновесия	17
1.9. Нормальное сродство	18
1.10. Горение водорода	20
1.11. Реакция водяного газа	22
1.12. Термодинамика реакции горения с участием твердого углерода	24
1.13. Равновесный состав газа и направление протекания процесса	25
1.14. Реакции не полного и полного горения углерода	28
Глава 2. Кинетика реакций	31
2.1. Основы химической кинетики	31
2.2. Воспламенение газовой смеси. Теория теплового воспламенения Семенова	32
2.3. Цепные реакции	35
2.4. Механизм горения водорода	38
2.5. Особенности горения угарного газа	40
2.6. Кинетика и механизм горения твердого углерода	41
2.7. Особенности кинетики гетерогенных процессов	42
2.8. Особенности процессов в кинетических и диффузных областях	43
2.9. Воспламенение и тушение угля	45
2.10. Строение и свойства твердого углерода	48
2.11. Взаимодействие углерода с кислородом	54
2.12. Механизм первичного реагирования	54
2.13. Горение углерода в слое и доменной печи	55
Глава 3. Теория диссоциации и прочности карбонатов	57
3.1. Термодинамика образования и диссоциации карбонатов ..	57
3.2. Упругость диссоциации различных карбонатов	60

3.3. Кинетика и механизм процессов диссоциации и образования карбонатов	62
3.4. Влияние различных факторов на скорость процесса	65
3.5. Закономерности образования нового кристаллического вещества на твердой поверхности	65
3.6 Механизмы реакции разложения карбоната кальция	66
Глава 4. Образование и диссоциация химических соединений .	69
4.1. Термодинамический анализ процессов образования и диссоциации соединений в гетерогенных системах	69
4.2. Газообразная диссоциация	73
4.3. Конденсатная диссоциация	76
Глава 5. Окисление и диссоциация металлов	88
5.1. Окисление металлов	88
5.2. Формально-кинетические закономерности	90
5.2.1. Зависимость толщины слоя окарины от времени взаимодействия металла с кислородом	90
5.2.2. Влияние температуры	92
5.2.3. Влияние химического потенциала реагентов	94
5.3. Структура окарины	96
5.4. Механизм окисления железа	99
5.4.1. Диффузия кислорода и железа	99
5.4.2 Формирование первичной пленки	100
5.5. Ионно-электронная теория окисления	102
5.6. Термодинамика диссоциации окислов	105
Глава 6. Восстановительные процессы	109
6.1. Термодинамические основы процессов восстановления	109
6.2. Восстановление газообразными восстановителями	109
6.3. Восстановление твердым углеродом	114
6.4. Металлотермическое восстановление	119
6.5. Кинетические особенности восстановления газом-восстановителем и твердым углеродом	122
Глава 7. Закономерности науглероживания металлов	133
7.1. Науглероживание железа оксидом углерода	133
7.2. Науглероживание железа метаном	138
Глава 8. Металлургические расплавы	140
8.1. Общая характеристика металлургических расплавов	140
8.2. Строение жидких металлов	141
8.3. Дифракционный анализ структуры жидких металлов и их сплавов	143
8.4. Вязкость жидких металлов	147
8.5. Плотность жидких металлов	150

8.6. Поверхностное натяжение жидких металлов	151
8.7. Электрическое сопротивление жидких металлов	152
8.8. Ионные расплавы (шлаки)	154
8.9. Химический и минералогический состав шлаков	155
8.10. Диаграммы состояния шлаковых систем	157
8.11. Строение шлаков	162
8.12. Физико-химические свойства шлаков	163
Глава 9. Процесс обезуглероживания стали	171
9.1. Схема процесса окисления углерода	171
9.2. Переход кислорода из газа в шлак	173
9.2.1. Равновесие в чисто железистых шлаках	173
9.2.2. Влияние основности шлака	174
9.2.3. Кинетика перехода кислорода из газа в шлак	175
9.3. Переход кислорода из шлака в металл	176
9.3.1. Равновесия с чисто железистыми шлаками	176
9.3.2. Влияние окиси кальция и кремнезема	177
9.4. Диффузия кислорода внутри шлака	178
9.5. Зарождение газовых пузырьков СО в металлической ванне	180
9.6. Равновесие пузырька окиси углерода с металлом	182
9.7. Условия возникновения пузырьков в жидкой стали	184
9.8. Влияние поверхности твердого тела на зарождение пузырьков	187
9.8.1. Причины влияния	187
9.8.2. Влияние шероховатости	191
9.8.3. Поры, смачиваемые жидким металлом	192
9.8.4. Поры, не смачиваемые жидким металлом	193
9.9. Всплывание пузырьков	195
Глава 10. Основы ликвационных и кристаллизационных методов рафинирования	196
10.1. Общая характеристика ликвационных явлений	196
10.2. Укрупнение новой фазы	197
10.3. Скорость разделения фаз	202
10.4. Разновидности процессов ликвационного рафинирования	206
10.5. Сущность кристаллизационных методов очистки металлов и полупроводниковых материалов	210
10.6. Равновесный и эффективный коэффициент распределения	212

10.7. Распределение примесей по длине слитка при нормальной направленной кристаллизации и вытягивании из расплава	218
10.8. Распределение примесей по длине слитка при зонной плавке	222
10.9. Зонное выравнивание и легирование	229
Глава 11. Теоретические основы процессов испарения, возгонки и конденсации	231
11.1. Общая характеристика процессов испарения, возгонки и конденсации в металлургии	231
11.2. Термодинамика процессов испарения и возгонки чистых металлов	232
11.3. Термодинамика процесса испарения в двухкомпонентных системах	233
11.4. Термодинамика конденсации паров	241
11.5. Механизм и кинетика процессов испарения и конденсации	243
11.6. Основы процессов дистилляции и сублимации	247
Глава 12. Теоретические основы взаимодействия сульфидов с газами, металлами и оксидами	252
12.1. Общая характеристика процессов взаимодействия сульфидов с газами, металлами и оксидами	252
12.2. Взаимодействие твердых и газообразных фаз в системе $Me-S-O$	253
12.3. Термодинамические условия образования и термической диссоциации сульфатов	263
12.4. Взаимодействие в системах $Me-Me'-S$	266
12.5. Взаимодействие в системе $Me-S-O$ при высоких температурах	271
12.6. Взаимодействие в системе $Me-Me'-S-O$	275
12.7. Механизм и кинетика взаимодействия в системе $Me-S-O$ при наличии твердых фаз	278
12.8. Особенности механизма и кинетики взаимодействия в системе $Me-S-O$ при наличии жидких фаз	285
Список литературы	291

РОДЗЕВИЧ Александр Павлович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие

Научный редактор

кандидат технических наук,
доцент

А.А. Сапрыкин

Редакторы:

Т.В. Казанцева,
Л.А. Холопова

Компьютерная вёрстка

А.П. Родзевич

Подписано к печати 17.11.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл.печ.л. 17,32. Уч.-изд.л. 15,68.

Заказ 1092 Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru

