

ПРОЦЕСИ ДИСОЦІАЦІЇ ТА ОКИСЛЕННЯ.

Теоретичні основи процесів дисоціації оксидів металів.

Тема 1. Пружність дисоціації оксидів і спорідненість металів до кисню залежно від температури.

Теорія окислювального рафінування металів.

Тема 2. Термодинаміка процесів рафінування металів ліквациєю .

Тема 3. Механізм та кінетика лужного рафінування.

Метали, отримані в результаті переробки рудної сировини, як правило, містять різні металеві і неметалічні домішки, кількість яких значно перевищує межі, обумовлені можливістю використання таких металів у промисловості. Тому чорнові метали піддають рафінуванню.

На стадії очищення металів від домішок у цей час використовують процеси, засновані на різних хімічних і фізичних властивостях основного металу і металів-домішок (окисне, хлорне та ін.); на різній поведінці іонів металів при проходженні постійного електричного струму через електроліт, до складу якого входять іони основного металу і металів-домішок; на різній розчинності металів-домішок в основному металі (ліквацийне рафінування, направлена кристалізація, зонна плавка та ін.); на різній пружності парів металів або їх хімічних сполук (дистиляційне і ректифікаційне рафінування).

Ліквация в металургії - це порушення (гетерогенізація) однорідного розплаву в рідкому стані або в процесі затвердіння (плавлення), а ліквацийне рафінування - методи видалення домішок з вихідної сировини, засновані на відмінності в температурах плавлення різних металів або на малій їхній взаємній розчинності і різній їхньої щільності, а також на введенні в сплав добавок, що утворюють із домішками з'єднання, що не розчиняються в металі, який рафінують.

У цілому процес ліквацийного рафінування можна підрозділити на дві стадії: на першій протікають процеси гетерогенізації вихідної гомогенної системи, на другий - розподіл отриманої гетерогенної системи на дві самостійні фази. На практиці для визначення умові гетерогенізації вихідного гомогенного сплаву, що складається-

ся, наприклад, із двох металів, звичайно використовують діаграми стану (рис. 5.1).

З діаграми стану випливає, що при нагріванні вихідного сплаву до температури ліквідації $T_{\text{лікв}}$, він розділяється на дві фази - тверду і рідку, склади яких визначаються положенням точок, відповідних до місця перетинання температурної коноди xu з лінією ліквідусу для рідкої фази (точка x) і лінією солідусу для другої фази (точка y).

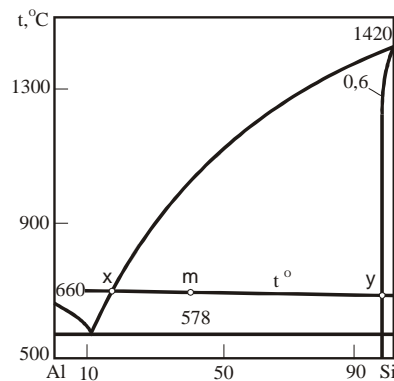


Рисунок 5.1 – Діаграма стану системи Al-Si

Вихід продуктів відповідного складу m при наявності між ними термодинамічної рівноваги, яка в основному визначається температурою ліквідації, неважко розрахувати, використовуючи правило важеля

$$g_{\delta} = g_{\text{цїл}} \left(\frac{y_m}{x_m} \right)$$

і рівняння матеріального балансу

$$g_{\delta} + g_{\delta} = g_{\text{цїл}}$$

де g_r , g_p , $g_{\text{заг}}$ - кількість твердої, рідкої і загальної фаз, відповідно ;
 x_m і y_m - відрізки температурної коноди.

Для підвищення чистоти продуктів застосовують дробову кристалізацію, тобто комбінацію ряду послідовних операцій кристалізації (ліквідації) і оплавлення кристалів. Цей спосіб дозволяє одержувати при великій кількості ступенів кристалізації практично чисті речовини.

При ліквідаційному процесі швидкість розділення фаз залежить від фізико-хімічних властивостей кожної фази, зовнішніх умов,

швидкості утворення і росту зародків нової фази, способу розділення. У першому наближенні швидкість природнього розділення фаз відстоюванням описується рівнянням Г. Стокса:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{\eta},$$

де v - швидкість осідання (спливання) часток дисперсної фази в рідкому середовищі;

r - радіус часток дисперсної фази;

g - прискорення сили важкості;

η - кінематична в'язкість середовища;

ρ_1 і ρ_2 - щільність часток і середовища відповідно.

З рівняння випливає, що швидкість розділення фаз пропорційна квадрату радіуса часток, різниці щільності середовища і частки, прискоренню сили важкості і обернено пропорційна в'язкості середовища. Отже, при збільшенні різниці в щільності, укрупненні часток, зниженні в'язкості середовища, час проведення ліквацийного розділення скорочується й збільшується продуктивність апаратів для ліквації. Якщо при ліквації гетерогенізація вихідної системи протікає за схемою:

Розплав \rightarrow Розплав (1) \rightarrow Розплав (2),

то кінцевий результат процесу, в основному, визначається повнотою звільнення тієї фази, яка має більш високе значення в'язкості. Наприклад, у металургійній практиці широко розповсюдженим процесом розділення двох рідких фаз є розділення шлаків і металу або штейну при плавках. Рідкий метал або штейн, як правило, служать важкою фазою системи, шлаки - легкою фазою. Перші характеризуються низькою в'язкістю, у той час як шлаки відрізняються високими її значеннями. Тому в металевих або штейнових розплавах виділення з них шлаків протікає швидко, але шлаковий шар звільняється від рідких включень металу або штейну повільно. Тому кінцевий результат розділення визначається повнотою звільнення шлакового шару від включень металу.

Ліквацийне рафінування чорного свинцю від міді. Ліквацийне рафінування широке використовують у процесах очищення металів від домішок. Так, очищення чорного свинцю від міді у ви-

робничих умовах звичайно здійснюється у дві стадії (грубе і тонке обезмежування).

Грубе обезмежування засноване на малій розчинності міді у свинцю, яка різко зменшується зі зниженням температури. Зменшення концентрації міді при зниженні температури, згідно з діаграмою стану системи Pb-Cu (рис. 5.2), пов'язане з утворенням і виділенням у самотійну тверду фазу кристалів міді.

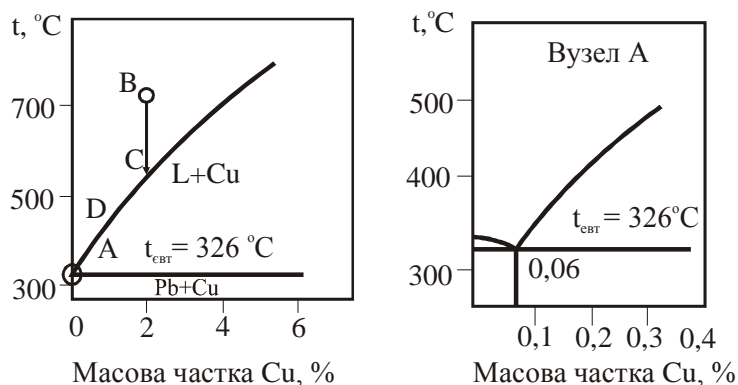


Рисунок 5.2 – Фрагменти діаграми стану системи Pb-Cu

Щільність кристалів міді (9000 кг/м^3) менше щільності розплавленого свинцю (10500 кг/м^3), тому в міру утворення кристали будуть спливати на поверхню розплаву, утворюючи так звані мідні шлікери. Шлікери видаляють із поверхні дірчастим залізним ковшем (шумівкою).

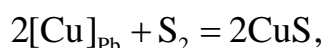
Внаслідок того, що розплавлений свинець добре змочує кристали міді, у шлікерах (зйомах) утримується велика кількість свинцю, яка зростає в міру зниження температури ліквіації. Тому у виробничій практиці процес грубого обезмежування проводять у два прийоми.

На першому етапі чорновий свинець, випущений із шахтної печі з температурою близько 1000°C , охолоджують до $550\dots 600^\circ\text{C}$ и знімають «сухі» шлікери, що містять $10\dots 30\%$ Cu і $50\dots 70\%$ Pb. Ці зйоми використовують для добування з них свинцю і міді. Отриманий розплав свинцю після цього звичайно містить $0,5\dots 0,6\%$ Cu. Тому цей розплав повторно охолоджують до $335\dots 345^\circ\text{C}$ и знімають «жирні» шлікери ($3\dots 5\%$ Cu, $80\dots 90\%$ Pb), що направляються в початок процесу обезмежування.

Грубе обмежування дозволяє очистити свинець від міді до вмісту 0,1...0,6 %. Мінімально можливий залишковий вміст міді в розплаві свинцю, обумовлений її розчинністю (0,06 %), практично не досягається. Грубе обмежування свинцю проводять у сталевих рафінуючих котлах місткістю 150, 260, 370 т. Із цією метою чорновий свинець із плавильних печей виливають у збиральний котел і охолоджують при безперервному перемішуванні до 500...600 °С. Шлікери знімають із поверхні шумівкою, підвішеної до двох гаків мостового крана.

Після видалення перших шлікерів частково обмежуваний свинець перекачують в інший казан з більш низькою температурою. При 360...370 °С тут знімають жирні шлікери і направляють їх у збиральний казан. На ряді заводів грубе обмежування проводять безупинно у відбивних або електричних печах.

Тонке обмежування чорнового свинцю засноване на обробці розплаву свинцю елементарною сіркою. Така обробка дозволяє знизити вміст міді у свинцю до 0,005...0,006 %. При додаванні елементарної сірки в розплав свинцю мідь, розчинена в ньому, взаємодіє із сіркою



Завдяки порівняно низькій щільності сульфїду міді (5,6 г/см³) і високій температурі плавлення (1130 °С) напівсірчиста мідь концентрується на поверхні розплавленого свинцю і видаляється у вигляді сульфїдних зйомів.

Тонке обмежування у виробничих умовах проводять тільки в періодично діючих апаратах. Із цією метою попередньо обмежуваний розплав свинцю перекачується в рафінуючий котел. У котлі підтримують температуру 335...345 °С, при якій за допомогою спеціальної мішалки в розплав додають 1,0...1,2 кг сірки на 1 т свинцю. Шлікери знімають з поверхні після кожного завантаження порції сірки. Для кращого відділення сульфїдних зйомів від свинцю після змішування порції сірки в систему вводять деяку кількість тирси або коксовому дріб'язку, що сприяє утворення більш сухих

шлікерів. Сульфідні шлікери знімають особливо ретельно із зачищенням стінок котла. До кінця операції температуру підвищують до 370 °С.

Вихід сульфідних зйомів звичайно не перевищує 2...5 % маси розплаву, вони повертаються в цикл грубого обмежування, тому що містять не менш 90 % Pb.

Виробництво силумінів із силікоалюмінієвих сплавів. Ліквідаційні процеси широко використовують не тільки для очищення металів від домішок, але й для одержання різних сплавів заданого складу. Так, у процесі переробки матеріалів, що містять алюміній (каолініту, силіманіту та ін.), методами прямого відновлення в електродугових печах одержують продукт із надлишковою кількістю кремнію. Силікоалюмінієвий сплав містить 30...40 % Si. При охолодженні таких сплавів, наприклад, складу **m** (див. рис. 5.2) до температури **t** зі сплаву виділяються тверді кристали кремнію (фаза **y**), і залишається рідка фаза, близька за складом до широко використовуваних у промисловості алюмінієвих сплавів - силумінам. Очевидно, якщо при цій температурі відокремити рідку фазу **x** від твердої, то, виходить силумін. При організації процесу одержання силумінів із силікоалюмінію необхідно враховувати, що первинний сплав являє собою не подвійну, а потрійну систему, що включає в себе, поряд з алюмінієм і кремнієм, певну кількість заліза.

Але, як показує вивчення потрійних сплавів Al-Si-Fe, залізо в них перебуває в основному у вигляді тугоплавких з'єднань Al_3FeSi і $AlFeSi_3$, а надлишковий кремній - в елементарному стані. Потрійна евтектика в цій системі містить близько 12 % Si, 0,6 % Fe, решта алюміній, тобто відповідає составу силумінів. При затвердінні таких сплавів, з них у першу чергу кристалізується кремній і потрійні компоненти. Це відбувається доти, поки склад рідкої фази не буде відповідати складу потрійної евтектики. Отже, якщо при температурі затвердіння (575 °С) відокремити рідку фазу від твердої, то виходить сплав, аналогічний синтетичному сплаву - силуміну.

Рідкісну силумінову евтектику можна відокремити від твердої кременистої складової сплаву, створивши розрідження під фільтром або тиск над рідким сплавом. У якості фільтруючого пристрою для електротермічного силуміну звичайно використовують шар

кварцового піску (розмір зерна 2,5 мм), який засипають між двома перфорованими залізними аркушами (товщина 1...2 мм) з отворами розміром 2 мм. Шар піску товщиною 6 мм достатній, щоб удержати на фільтрі шар рідкого алюмокремнієвого сплаву висотою 200...250 мм. Для виділення рідкої силумінової евтектики зі сплаву випущений з печі розплавлений силікоалюміній заливають у фільтрувальний апарат, де він охолоджується до 575 °С, після чого включається вакуумнасос або компресор.

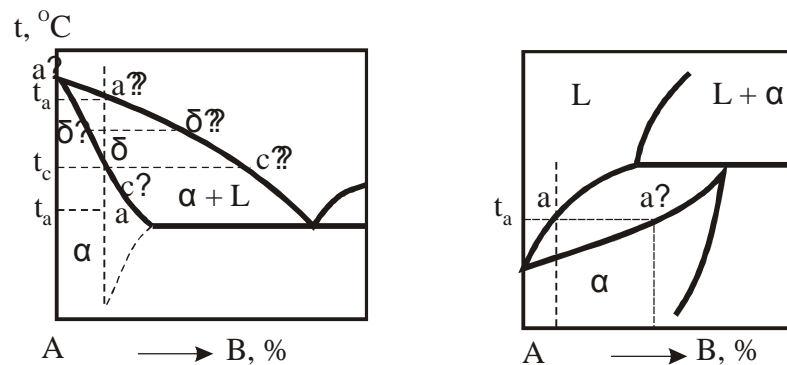
Відфільтрований силумін накопичується на дні апарата, а тверда кремніста складова сплаву залишається на фільтрі. Вихід електротермічного силуміну з первинного сплаву у великому ступені залежить від його складу і збільшується зі зниженням вмісту в ньому кремнію та заліза. До складу електротермічного силуміну в середньому входить, %: 12,5 Si; 1,0 Fe; 0,1 Ti; 0,04 Ca і 0,03 Na. По своїх властивостях він рівноцінний синтетичному, тобто отриманому в результаті сплавлення чистого алюмінію із кремнієм. Твердий залишок на фільтрі містить від 55 до 80 % Si і є ланцюговим матеріалом, який використовують у чорній металургії як розкислювач. Методи кристалізації для одержання монокристалів. Для одержання металів з хімічних сполук високої чистоти в промисловості широко застосовують методи перекристалізації. У цих методах використовують різницю у розчинності домішок металу у твердій і рідкій фазах, а також повільну дифузію домішок у твердій фазі. Найбільш ефективними з них є методи направленої кристалізації і зонної плавки. Метод направленої кристалізації заснований на тому, що розплавлений метал кристалізується на одному кінці, а домішки концентруються в рідкій частині злитка (можливо і зворотний розподіл), у результаті чого виходить кристал з перемінним змістом домішки по довжині. Модифікацією цього процесу є метод Чохральського¹ для витягування монокристала з розплавленого матеріалу.

Для характеристики можливого ступеня очищення металу від домішок методами кристалізації з розплавів служить коефіцієнт ро-

зподілу K_0 , який дорівнює відношенню концентрації розчиненої домішки у твердій фазі C_T до концентрації її в рідкій фазі $C_{ж}$, тобто

$$K_0 = \frac{C_T}{C_{ж}}$$

Коефіцієнт розподілу може змінюватися в широких межах від 0,001 до 10 і вище. Так, для напівпровідникового матеріалу - германія (температура плавлення $958,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) коефіцієнти розподілу домішок мають дуже малі значення; для сурми, індію, міді K_0 відповідно рівні 0,003; 0,001; 0,000015. Тому при використанні методів кристалізації для очищення германія майже всі домішки концентруються в рідкій фазі. У загальному випадку коефіцієнт розподілу залежить не тільки від температури процесу і концентрації домішок, але й від умов проведення кристалізації. При рівноважній кристалізації, коли швидкість дифузії у твердій фазі порівнянна зі швидкістю кристалізації, у кожний момент часу існують лише кристали, що перебувають у рівновазі зі складом розплаву. При температурі T_a (рис. 5.3) у рівновазі з вихідним розплавом перебувають кристали состава a' . При температурі T_b існує розплав складу b'' і кристали складу b' . При зниженні температури кристалізації нижче T_c (наприклад, T_d) склад кристалів не змінюється.



a - домішка, що знижує температуру плавлення основного компонента; b - домішка, що підвищує температуру плавлення основного компонента

Рисунок 5.3 – Розподіл домішок при кристалізації

У підсумку при рівноважній кристалізації виходять кристали з рівномірним розподілом домішок. При збільшенні швидкості кристалізації до значення, коли швидкість дифузії стає суттєво нижче швидкості кристалізації, розподіл домішок по кристалу буде відрізнятися від розподілу, описаного вище. Це пояснюється тим, що

кристали, що випали раніше, не повністю приходять у рівновагу з розплавом. Тому частини кристала, які затверділи в різний час, будуть мати різний хімічний склад і, отже, різний коефіцієнт розподілу. Інакше кажучи, коефіцієнт розподілу залежить від умов (швидкості) проведення процесу кристалізації. Взаємозв'язок між новим (ефективним) і рівноважним коефіцієнтом розподілу описується співвідношенням

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{K_0} - 1 \right) \exp\left(-\frac{\delta \cdot f}{D} \right)},$$

де f - швидкість руху фронту кристалізації, см/с;

D - коефіцієнт дифузії домішки в розплаві, см²/с;

δ - товщина дифузійного шару, см.

У цілому при направленій кристалізації розподіл домішки по довжині кристала можна описати рівнянням

$$C = k \cdot C_0 (1 - g)^{k-1},$$

де C - концентрація домішки в тій частині твердої фази, де закристалізувалася частка g вихідного розплаву;

C_0 - вихідна концентрації домішки в розплаві; k - ефективний коефіцієнт розподілу.

Одним із прикладів широкого застосування процесів направленої кристалізації є метод Чохральського, яким широко користуються як для одержання монокристалів у напівпровідниковій техніці, так і у виробництві високочистих матеріалів у кольоровій металургії. Тигель (звичайно з високочистого кварцу) обігрівається нагрівачем опору або струмом високої чистоти (с.в.ч.). Для створення рівномірного теплового поля навколо тигля поміщають теплові екрани з кварцу, молібдену, танталу або графіту. На кінці штока укріплюють затравку (затравочний кристал), який може з контролюваною швидкістю переміщатися по вертикалі і одночасно обертатися. затравку певного перетину і довжини вирізають із монокристалічного кремнію. Після розплавлювання кремнію в тиглі температуру розплаву піднімають трохи вище точки плавлення. Потім у розплав опускають запал і, трохи підвищуючи температуру, розплавляють частина запалу. Після цього знижують потужність на на-

грівачі доти, поки не почнеться кристалізація на запалі. У цей момент включають підйом запалу і здійснюється вирощування монокристала з розплаву.

Для вирівнювання температурного і концентраційних полів кристал і тигель, як правило, обертають у різні сторони.

У нових установках температуру тигля контролюють за допомогою радіаційного пірометра, використовуючи електроживлення з безперервним регулюванням. Це дозволяє підтримувати температуру на поверхні розплаву з точністю $\pm 0,5$ °С.

Надзвичайно широке поширення одержав метод зонної плавки, що відрізняється простотою і ефективністю. Уздовж кристала переміщається розплавлена зона невеликої довжини. У цій зоні відбувається відштовхування домішки, якщо $k < 1$, і в протилежна дія, якщо $k > 1$. Ступінь розділення домішки залежить від відношення довжини розплавленої зони й кристала, від швидкості переміщення зони, інтенсивності перемішування розплаву і коефіцієнта розподілу. Цей розподіл описується рівнянням:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{x \cdot k}{l}\right),$$

де C_0 і C - концентрація вихідна і домішки у твердій фазі, відповідно;

x - відстань від точки, у якій починається затвердіння;

l - довжина розплавленої зони.

Рівняння справедливе для всієї ділянки за винятком кінцевого, рівного довжині розплавленої зони, де розподіл підкоряється закону нормальної кристалізації. При збільшенні числа проходів агрегація домішки не зростає нескінченно, а прагне до кінцевого (граничного) розподілу.