



**Негосударственное частное образовательное учреждение
высшего образования
«Технический университет УГМК»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
МЕТАЛЛУРГИЯ ЛЕГКИХ И ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

Направление подготовки

22.03.02 Metallurgy

Профиль подготовки

Metallurgy of non-ferrous metals

Уровень высшего образования

Applied Bachelor

Рассмотрено на заседании кафедры Metallurgy
Одобрено Методическим советом университета 30 июня 2021 г., протокол № 4

г. Верхняя Пышма
2021

Задания и методические указания к выполнению лабораторных работ составлены в соответствии с рабочей программой дисциплины «Металлургия легких и тугоплавких металлов».

Код направления и уровня подготовки	Название направления	Реквизиты приказа Министерства образования и науки Российской Федерации об утверждении и вводе в действие ФГОС ВО	
		Дата	Номер приказа
22.03.02	Металлургия	04.12.2015	1427

Автор – разработчик /Дата создания/	Кырчиков Алексей Владимирович, ст. преподаватель	
Эксперт	Скопов Геннадий Вениаминович, главный специалист Управления стратегического планирования ООО «УГМК- Холдинг», д-р техн. наук, ст.науч.сотр.	
Заведующий кафедрой «Металлургия» /Дата утверждения/	Мастюгин Сергей Аркадьевич, д-р техн. наук, доцент	
Продолжительность дисциплины	72 часа (2 ЗЕ)	
Место проведения	Учебные аудитории Технического университета УГМК	
Цель дисциплины	По окончании обучения бакалавры будут способны: - сочетать теорию и практику для решения инженерных задач; - применять в практической деятельности принципы рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей среды; - выбирать средства измерений в соответствии с требуемой точностью и условиями эксплуатации; - осуществлять и корректировать технологические процессы в металлургии и материалообработке; - выявлять объекты для улучшения в технике и технологии	

Лабораторные работы по дисциплине предусмотрены на 3 курсе в 6 семестре в объеме 16 часов (очная форма обучения) и 4 часов (заочная форма обучения). Они имеют целью под руководством преподавателя на практике закрепить обучающимися, полученных на лекциях теоретических знаний.

Лабораторные работы для очной формы обучения

Код раздела, темы	Номер работы	Наименование работы	Время на выполнение работы (час.)
1	1	Выщелачивание алюминиевой руды - боксита	2
2	2	Сгущение красного шлама	4
	3	Декомпозиция алюминатных растворов	4
	4	Кальцинация гидроксида алюминия	2
3	5	Термическое восстановление магнезия	4

Всего: 16

Лабораторные работы для заочной формы обучения

Код раздела, темы	Номер работы	Наименование работы	Время на выполнение работы (час.)
1	1	Изучение физико-химических свойств легких и тугоплавких металлов	4

Всего: 4

1. Лабораторная работа №1. «Выщелачивание алюминиевой руды - боксита».

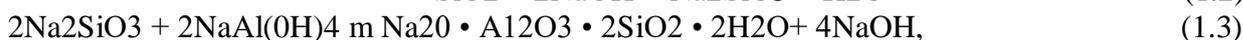
Теоретическая часть

Целью выщелачивания является перевод глинозема из боксита в раствор. Выщелачивание проводится обратным щелочно-алюминатным раствором. Условия процесса определяются минералогическим составом боксита.

При выщелачивании гиббситовых бокситов протекает следующая основная реакция:



Кроме основной реакции идут еще две:



которые приводят в конечном итоге к потерям глинозема и щелочи.

Выщелачивание боксита, как всякий гетерогенный процесс, характеризуется уравнением скорости растворения любого твердого тела в жидкости

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{D \cdot S}{\delta} (C_{\text{нас}} - C) = K \cdot S (C_{\text{нас}} - C) \quad (1.4)$$

где $C_{\text{нас}}$ – концентрация насыщенного раствора данным веществом;

S – поверхность раздела фаз; C – концентрация растворенного вещества;

K – коэффициент растворения, прямо пропорциональный коэффициенту диффузии D и обратно пропорциональный толщине диффузного слоя δ .

При выщелачивании боксита C обозначает концентрацию Al_2O_3 при заданной температуре выщелачивания в данный момент времени, а $C_{\text{нас}}$ – концентрацию насыщенного раствора при той же температуре.

Применительно к выщелачиванию: C соответствует концентрация Al_2O_3 в растворе в момент выщелачивания, а $C_{\text{нас}}$ – концентрация Al_2O_3 в насыщенном растворе при температуре выщелачивания.

Коэффициент диффузии может быть представлен следующим выражением:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi d\mu} \quad (1.5)$$

где N – число Авогадро; R – газовая постоянная; μ – вязкость растворителя; d – диаметр частицы; T – абсолютная температура.

Из уравнений (1.4) и (1.5) видно, что скорость выщелачивания зависит от тонины помола боксита, температуры, интенсивности перемешивания, вязкости раствора, разницы концентраций насыщенного алюминатного раствора и раствора в момент выщелачивания.

Обычно бокситы выщелачивают растворами заданной концентрации по каустической щелочи (Na_2O_k) и каустическому отношению (α_k). Каустическое отношение (модуль) раствора определяется по формуле

$$\alpha_k = 1,645 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}_k}{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Существует следующий способ определения равновесного каустического модуля. Боксит выщелачивают в лабораторных условиях в течение времени, необходимого для достижения равновесия с раствором. При этом дозировку боксита в опытах изменяют от наименьшей, при которой извлечение глинозема в раствор равно расчетному, до заведомо избыточной. После выщелачивания в каждом случае определяют выход глинозема в

раствор. На основании полученных результатов строят кривые зависимости модуля и выхода глинозема из боксита от его дозировки.

Теоретическое извлечение глинозема из бокситов при заведомо избыточной дозировке оборотного раствора рассчитывают по формуле

$$V_T = \frac{\mu - 0,85}{\mu} \cdot 100, \quad (1.6)$$

где μ - модуль (кремниевый) боксита; V_T - теоретический выход глинозема, %; 0,85- коэффициент, учитывающий химические потери глинозема на 1 кг кремнезема.

Цель работы

Целью настоящей работы является определение зависимости конечного каустического модуля и извлечения глинозема из боксита при ограниченной продолжительности выщелачивания (2 ч) от дозировки оборотного раствора на 1 кг боксита (дм³/кг).

Материалы и оборудование

Термостат с мешалками. Ступка для измельчения боксита. Набор сит. Титровальная установка с набором реактивов для анализа на Na₂Oк; Al₂O₃. Боксит гиббситовый. Оборотный раствор с $\alpha_k = 3-4$. Дистиллированная вода. Секундомер. Фильтровальная установка с вакуум-насосом.

Состав исходных материалов задается преподавателем, а для боксита указывается и тонина помола. Выщелачивание гиббситовых бокситов производится в мешалках или автоклавах, установленных в термостат. Автоклавы закреплены в специальной раме и вращаются «через голову». Скорость вращения 15-60 об/мин.

Методика выполнения работы

1.4.1. Получить у преподавателя оборотный раствор, проанализировать его на содержание Al₂O₃, Na₂Oк, Na₂Oу по специальной методике.

1.4.2. Рассчитать теоретическое количество приготовленного оборотного раствора, необходимое для выщелачивания 10 г боксита.

$$V = m \frac{0,608\alpha_a \cdot \alpha_0(a - S) + 0,608\alpha_0 S}{n(\alpha_0 - \alpha_a)} \cdot 100$$

где α_a - равновесный каустический модуль алюминатного раствора при температуре выщелачивания и концентрации Na₂OK оборотного раствора; m - навеска боксита, г; V - количество оборотного раствора, мл; α_0 - каустический модуль оборотного раствора; a - содержание Al₂O₃ в боксите, кг/т; S - содержание SiO₂ в боксите, кг/т; n - концентрация Na₂OK в оборотном растворе, г/дм³.

1.4.3. Приготовить навески боксита 4,6,10,15,20 г.

1.4.4. В реакционный сосуд залить теоретически рассчитанное количество оборотного раствора и довести до заданной температуры выщелачивания. После этого засыпать в оборотный раствор приготовленные навески боксита, провести операцию выщелачивания в термостате при непрерывном перемешивании в течение 2 ч при температуре 110°C.

По окончании выщелачивания реакционные сосуды извлечь из термостата, пульпу отфильтровать на воронке Бюхнера под вакуумом и промыть красный шлам 3 раза небольшими порциями горячей дистиллированной воды, смешивая промывные воды с основным раствором.

Точно определить объем полученного раствора и после тщательного перемешивания проанализировать каждый раствор на Na_2O_k , Na_2O_y , Al_2O_3 и рассчитать количество глинозема, перешедшего в раствор при выщелачивании, в процентах от содержания в боксите, каустический модуль раствора, а также величину потерь щелочи с красным шламом, кг/т.

Расчеты производить по следующим формулам. Количество Al_2O_3 , введенного с оборотным раствором, г:

$$A_0 = V \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1.8)$$

где $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - концентрация Al_2O_3 в оборотном растворе, г/дм³;

V - количество оборотного раствора, поданного на выщелачивание боксита, дм³.

Количество Al_2O_3 , полученного в алюминатном растворе после выщелачивания, г:

$$A_a = V^1 \cdot C^1_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1.9)$$

где V^1 - объем алюминатного раствора и промвод после выщелачивания и промывки, дм³;

$C^1_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе с промводами, г/дм³.

Количество Al_2O_3 , извлеченного из боксита, г:

$$A = A_a - A_0. \quad (1.10)$$

Химический выход Al_2O_3 из боксита, %:

$$B = (A \cdot 10^5) / m_a.$$

Теоретический выход Al_2O_3 из боксита, %:

$$B = (a - S) \cdot 100 / a \quad (1.12)$$

Потери Na_2O с красным шламом, кг/т Al_2O_3

$$N = \frac{\Pi_{T_0} \cdot V - \Pi_{T_a} \cdot V^1}{A} \quad (1.13)$$

где Π_{T_0} , Π_{T_a} - содержание титруемой щелочи в оборотном и алюминатном (с промводами) растворах, г/дм³ Na_2O .

Результаты опытов нанести на график в координатах «извлечение глинозема, % - дозировка боксита, г/дм³ - щелочной модуль» и сделать выводы по работе.

Лабораторная работа №2. «Сгущение красного шлама»

Теоретическая часть

При производстве глинозема по способу Байера растворы от красного шлама, как правило, отделяют отстаиванием. Основная масса частиц красного шлама имеет размер 10-15 мкм. Плотность шламов невелика и лишь в 2-2,5 раза превышает плотность алюминатного раствора.

Для расчета скорости осаждения таких частиц справедлива формула Стокса, м/с:

$$\omega_{oc} = \frac{1}{18} \cdot d^2 \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}}) \cdot \frac{1}{\mu_{\text{ср}}}, \quad (2.1)$$

где d - диаметр частицы, м; ρ - плотность частицы, кг/м³; $\rho_{\text{ср}}$ - плотность среды, кг/м³; $\mu_{\text{ср}}$ - динамическая вязкость среды, Па·с.

Расчеты по этой формуле показывают, что скорость осаждения красного шлама под действием силы тяжести очень мала.

Однако частицы красного шлама способны к агрегации, в результате которой собираются в хлопья и быстро осаждаются из раствора. Чем мельче частицы шлама, тем больше их удельная поверхность и поверхностная энергия и тем выше их способность к агрегации. По этой причине тонкозернистые шламы иногда осаждаются быстрее, чем грубые.

Для ускорения отстаивания шлама обычно добавляют немного муки, крахмала или некоторых других веществ. Эти вещества способствуют образованию хлопьев шлама и интенсификации процесса осаждения.

Обычно сгущение рассматривают только как коагуляцию, а ускоряющие вещества - как коагулянты. Другие исследователи рассматривают сгущение красного шлама как флокуляцию, а ускоряющие его вещества - как флокулянты.

Коагуляция и флокуляция внешне похожи, и их часто рассматривают как хлопьеобразование. Однако механизм этих процессов неодинаков.

Основным условием устойчивости взвесей является электрокинетический потенциал. Если он достаточно велик, то частицы, соприкасаясь, не сливаются: взвесь стабилизируется гидратной пленкой на частицах. Коагуляция начинается после снижения электрокинетического потенциала до некоторого критического значения при добавке к раствору неорганических электролитов. Поскольку при этом уменьшается толщина гидратной пленки на поверхности частиц, между частицами появляются силы сцепления и образуются хлопья.

При флокуляции происходит нарушение устойчивости взвесей вследствие адсорбции органических гетерополярных веществ на поверхности частиц. В этом случае создаются предпосылки для появления сил сцепления между углеводородными частицами, закрепляющимися на поверхности молекул или ионов флокулянта. Длинный полимер в виде нити адсорбируется одним концом на одной частице суспензии, а вторым - на другой частице, связывая таким образом отдельные частицы в агрегаты, а мелкие агрегаты в более крупные.

Не исключено, что при сгущении полиэлектролитами, т.е. полимерами со множеством ионизирующихся групп, имеют место оба явления: и флокуляция, и коагуляция.

Цель работы

Изучить процесс осаждения красного шлама с добавками различных флокулянтов.

Материалы и оборудование

Водяной или воздушный термостат с прозрачными стенками.

Цилиндры стеклянные с миллиметровой шкалой.

Разбавленная пульпа после выщелачивания боксита.

Крахмал картофельный, крахмал кукурузный, ржаная или пшеничная мука, полиакриламид.

Стеклянные стаканы объемом 250 мл.

Пипетки на 10 мл.

Методика выполнения работы

2.4.1. Приготовить разбавленную пульпу в количестве, достаточном для заполнения цилиндров, в которых производят опыты по осаждению красного шлама.

2.4.2. Произвести расчет дозировки флокулянта и приготовить его. В 250 мл пульпы содержится $(60 \cdot 250) / 1000 = 15$ г шлама. На это количество шлама при дозировке 0,4 кг/т потребуется флокулянта, г: $x = (400 \cdot 15) / (1000 \cdot 1000) = 0,006$.

Дозируем 1 мл суспензии флокулянта: 1 мл - 0,006 г,
100 мл - 0,6 г.

Размешиваем 0,6 г флокулянта в 100 мл воды комнатной температуры.

2.4.3. Пульпу нагреть в стальном сосуде до температуры 95-98°C. Одновременно прогреть до этой же температуры стеклянные цилиндры, предназначенные для осаждения шлама.

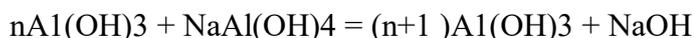
2.4.4. В горячие цилиндры при тщательном перемешивании залить пульпу и установить их в термостат. При тщательном перемешивании отобрать 1 мл суспензии флокулянта и залить в цилиндр с пульпой. Тщательно перемешать в течение 20 с резиновой дисковой мешалкой с отверстиями, закрепленной на стеклянной палочке или палочке из оргстекла. Перемешивание осуществлять таким образом, чтобы при этом пульпа не захватывала воздух. По окончании перемешивания цилиндр устанавливают в термостат (если его для дозировки и перемешивания извлекали из термостата), засекают время и начинают записывать положение осветленной зоны в течение 2 часов.

По результатам замеров строят график зависимости высоты зоны шлама в цилиндре от времени и делают вывод по работе.

2. Лабораторная работа №3. «Декомпозиция алюминатных растворов»

Теоретическая часть

Алюминатный раствор, содержащий глинозем в растворенном виде, подвергают разложению для выделения глинозема в виде гидроксида алюминия. Для ускорения разложения раствора в него вводят кристаллы свежесозданного гидроксида алюминия, которые служат центрами кристаллизации. Некоторые считают, что разложение алюминатного раствора сводится в основном к росту кристаллов затравочного гидроксида алюминия. Однако нельзя отрицать и того, что наряду с этим образуются новые центры кристаллизации, источниками которых служат растущие кристаллы самой затравки, от которых при перемешивании с алюминатным раствором отщепляются мелкие частички. Разложение алюминатного раствора можно выразить следующей реакцией, протекающей с участием затравки:



Скорость роста кристаллов гидроксида алюминия может быть описана уравнением

$$V = (D/6)S(L_1 - L), \quad (3.1)$$

где D - коэффициент диффузии; S - толщина диффузионного слоя на границе поверхность кристалла-раствор; S - поверхность растущих кристаллов;

L_1 - концентрация разлагающегося раствора; L - концентрация насыщенного раствора при температуре кристаллизации.

К числу важнейших факторов, которые оказывают влияние на декомпозицию алюминатных растворов, относятся следующие:

- каустическое отношение алюминатного раствора;
- концентрация алюминатного раствора;
- температурные условия процесса;
- количество и качество затравки;
- характер перемешивания;
- чистота алюминатного раствора.

Выход глинозема при разложении алюминатного раствора может быть рассчитан по следующей формуле:

$$\eta = \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right) \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где α_1 - каустическое отношение исходного алюминатного раствора; α_2 - каустическое отношение раствора после разложения.

Количество затравки в алюминатном растворе, поступающем на разложение, характеризуют так называемым затравочным числом. Под этим термином подразумевают отношение Al_2O_3 , содержащегося в затравке, к Al_2O_3 исходного алюминатного раствора (по массе). Отсюда следует, что количество Al_2O_3 в затравке на 1 м³ алюминатного раствора можно рассчитать по формуле, кг, $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = cZ$, (3.3)

где c - концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе, кг/м³; Z - затравочное отношение.

Обычно в качестве затравки применяют гидроксид алюминия, и поэтому количество затравочного гидроксида будет равно

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,53 \cdot cZ \quad (3.4)$$

где 1,53 - коэффициент пересчета из Al_2O_3 в $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Затравочный гидроксид обычно содержит некоторое количество влаги, и тогда массу влажного затравочного гидроксида определяют по формуле

$$m_{Al_2O_3} = 1,53 \cdot cZ \frac{100}{100 - W}, \quad (3.5)$$

где W - влажность затравочного гидроксида алюминия, %.

Концентрация исходного алюминатного раствора существенно влияет на скорость его разложения, так как с изменением концентрации изменяются такие параметры, как вязкость и степень пересыщения.

Разложение раствора, как правило, проводят при снижении температуры по заданному графику в течение 50-60 часов. После разложения гидроксид алюминия отделяют от раствора. Часть гидроксида, равную по массе выделившемуся в данном цикле разложения, направляют для получения глинозема (на продукцию), а остальной гидроксид возвращают в качестве затравки для разложения новых порций растворов.

Цель работы

Изучить влияние различных факторов на процесс декомпозиции.

Материалы и оборудование

Термостат с реакционными сосудами и терморегулятором. Титровальная установка с набором реактивов для определения Na_2O_t и Al_2O_3 . Мензурка. Весы. Плитка электрическая. Фильтровальная установка. Микроскоп.

Для разложения применяют алюминатный раствор, полученный в результате лабораторного выщелачивания боксита или спека или полученный из глиноземного цеха, и гидроксид алюминия. Разложение раствора проводят в реакционных сосудах, помещенных в термостат, с перемешиванием. В качестве реакционных сосудов можно применять автоклавы с вращением «через голову», стаканы с механическими мешалками, сосуды с воздушным (аэролифтным) перемешиванием.

Методика выполнения работы

3.4.1. Алюминатный раствор проанализировать на содержание Al_2O_3 .

3.4.2. В зависимости от емкости реакторов рассчитать необходимое количество алюминатного раствора и затравочного гидроксида следующим путем:

Количество затравочного гидроксида на 1 дм³ раствора по формуле, г:

$$m_{Al(OH)_3} = 1,53 \cdot c_{Al(OH)_3} Z.$$

Объем затравочного гидроксида алюминия на 1 дм³ алюминатного раствора, дм³:

$$V_{Al(OH)_3} = \frac{m_{Al(OH)_3}}{2430}.$$

Объем гидроксидной пульпы на 1 дм³ алюминатного раствора, дм³: $V_{гп} = 1 + V_{Al_2O_3}$

Объем алюминатного раствора для заполнения реакционного сосуда на 80%, дм³: $V = 0,8V_c / V_{гп}$,

где V_c - объем реакционного сосуда, дм³.

3.4.3. После этого приготовить разное количество раствора и затравки для каждого реакционного сосуда. Растворы приготовить с небольшим избытком, достаточным для отбора пробы на анализ.

3.4.4. После отбора раствора на анализ раствор нагреть до заданной температуры, загрузить совместно с затравкой в реакционные сосуды и поместить в термостат. С этого

момента начать отсчет времени декомпозиции. Через заданные промежутки времени отбирать пробы раствора и анализировать их на ат, то есть на Na_2O_t и Al_2O_3 .

3.4.5. По величинам αt исходного и разлагающегося раствора рассчитывается глубина разложения на момент отбора пробы.

3.4.6. Построить график зависимости глубины разложения раствора и график зависимости съема глинозема (в килограммах с 1 м^3 пульпы в сутки) от времени. Глубину разложения рассчитывать по формуле (3.2), а съем глинозема по формуле:

$$q = \frac{24 \cdot c \cdot \eta}{100 \cdot \tau},$$

где c - концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе, кг/м^3 ; τ - время декомпозиции, ч.
Сделать вывод по работе.

3. Лабораторная работа №4 «Кальцинация гидроксида алюминия»

Теоретическая часть

Кальцинация - это завершающий передел всех способов производства глинозема. Процесс заключается в обжиге гидроксида алюминия при 1100-1300°C и получении технического оксида алюминия - металлургического глинозема для электролитического производства алюминия и неметаллургического глинозема для различных отраслей промышленности.

Известно несколько полиморфных разновидностей оксида алюминия. α - Al_2O_3 - наиболее устойчивая форма. Встречается в природе в виде минерала корунда. Эту форму можно получить искусственно, нагревая до высокой температуры гидроксиды и оксиды алюминия разных модификаций. γ - Al_2O_3 в природе не встречается. Он получается искусственно при обезвоживании гидроксидов алюминия: гиббсита, байерита, бемита или в процессе их разложения при температуре около 500°C. γ - Al_2O_3 всегда содержит небольшое количество воды (около 1%), которая до конца не удаляется даже при длительном нагревании ниже 1000°C. Удаление остатков воды сопровождается быстрым переходом γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Из-за большой гигроскопичности и частичной гидратации полученная при низких температурах γ - Al_2O_3 может применяться при электролизе криолит-глиноземных расплавов только при условии немедленной подачи в ванны из печей кальцинации. Поэтому прокаливание гидроксида осуществляют при температуре около 1200°C в течение 20-40 мин. При этом вследствие малой скорости превращения γ - в α - Al_2O_3 в конечном продукте содержится 25-50% α - Al_2O_3 и 50-75% γ - Al_2O_3 .

Неметаллургический глинозем прокаливают при 1300-1350°C и α - модификации в нем должно быть не менее 85%.

Скорость перекристаллизации γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 увеличивается в присутствии минерализаторов - соединений фтора, бора, хлора и некоторых других элементов. В их присутствии те же скорости процесса достигаются при более низких температурах.

Цель работы

Изучить процесс превращения гидроксида алюминия в глинозем без добавок и с добавками минерализаторов.

Материалы и оборудование

Печь, позволяющая длительно выдерживать температуру до 1200°C. Тигли. Микроскоп с иммерсионной жидкостью для определения γ - и α - Al_2O_3 . Гидроксид алюминия (гиббсит). Минерализаторы (NaF , NaCl , CaF_2).

Методика выполнения работы

4.4.1. Взять навеску гидроксида алюминия и минерализаторов (по заданию преподавателя), тщательно их перемешать.

4.4.2. Загрузить смеси в тигли и установить в печь, нагретую до температуры, которая задается преподавателем.

4.4.3. Продолжительность кальцинации также указывается преподавателем.

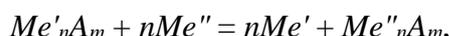
После заданной выдержки снимают напряжение с печи, извлекают тигли и охлаждают их. Охлажденный глинозем взвешивают и анализируют на содержание α - и γ - глинозема.

По полученным результатам сделать вывод.

4. Лабораторная работа №5. «Получение магния металлотермическим способом»

Теоретическая часть

Металлотермия — восстановление металлов из их соединений (оксидов и т. д.) более активными металлами: алюминием, кальцием, магнием и др. **Металлотермические** процессы протекают при повышенных температурах, с выделением теплоты. Они широко применяются в металлургии легких и редких металлов. В общем виде реакция металлотермического восстановления выражается уравнением



где Me' и Me'' — соответственно металлы, выполняющие роль окислителя и восстановителя (в данном случае с равной валентностью); A — анион (кислород, хлор и др.).

Восстановителями магния из его оксида служат такие элементы, которые образуют с кислородом термодинамически более прочные соединения, чем MgO . Мерой химической прочности оксида является энергия Гиббса для образования оксида из элементов — сродство к кислороду. Чем более положительное значение имеет энергия Гиббса, тем менее устойчив оксид, тем легче из него может быть восстановлен металл другим элементом, оксид которого характеризуется более отрицательным значением энергии Гиббса его образования.

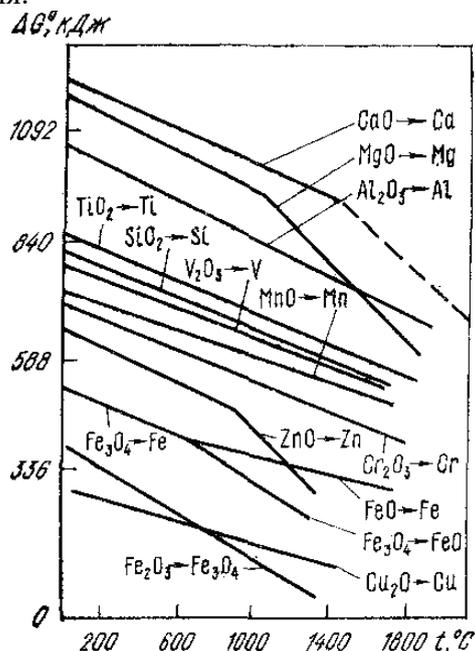
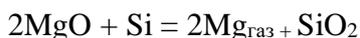


Рис.1 — зависимость стандартной энергии Гиббса диссоциации оксидов от температуры (на 1 моль кислорода)

На рис.1 приведена зависимость стандартной энергии Гиббса диссоциации оксидов от температуры (на 1 моль кислорода) откуда видно, что наибольшим сродством к кислороду обладает кальций. Следовательно, он способен восстанавливать из оксидов все металлы, характеризующиеся меньшей абсолютной величиной ΔG_T° при данной температуре. Точки пересечения графиков $\Delta G_T^\circ = f(T)$ для двух оксидов указывают температуру, при которой восстановление, т.е. замена магния в оксиде другим элементом, становится термодинамически равновероятной. Из такой очень приближенной оценки следует, что восстановление магния алюминием, °начинается при 1500°C. Но реакция может быть осуществлена при более низких температурах, если, во-первых, путем вакуумирования понижать давление паров магния над реакционной смесью, во-вторых, связать оксид восстановителя в иное, термодинамически более устойчивое соединение, например, SiO_2 — в двухкальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$, Al_2O_3 — в алюминат кальция

5CaO·3Al₂O₃ и т.д. Количественная оценка влияния давления на установление равновесия возможна с помощью уравнения изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа).

Применительно к металлотермическому восстановлению магния по реакции



уравнение изотермы приобретает вид:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln(P_{\text{Mg}}^{\text{н}})^2 = -RT \ln(P_{\text{Mg}}^{\text{р}})^2 + RT \ln(P_{\text{Mg}}^{\text{н}})^2 = 2RT \ln(P_{\text{Mg}}^{\text{н}} / P_{\text{Mg}}^{\text{р}}), \quad (1)$$

где $P_{\text{Mg}}^{\text{н}}$ и $P_{\text{Mg}}^{\text{р}}$ – неравновесное и равновесное давления магния при данной температуре.

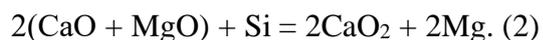
С кинетической точки зрения, развитие реакции, протекающей с выделением газообразных продуктов, обусловлено скоростью их удаления. Достаточная для практики скорость реакции достигается тогда, когда равновесное парциальное давление паров магния станет хотя бы равным давлению остаточных, не участвующих в реакции газов. Для исключения лимитирующей роли диффузии паров и достижения возможно более высокой скорости процесса за счет повышения температуры необходимо соблюдение условия $P_{\text{Mg}}^{\text{н}} > P_{\text{ост}}$.

Конденсация паров магния наступает при их давлении, превышающем упругость насыщенного пара магния в конденсаторе. Возможность конденсации магния в твердом или жидком состоянии зависит от температуры и давления в конденсаторе. Если давление не превысит величины, отвечающей тройной точке (2,63 мм рт.ст. при $t(\text{C}) = 651$ то магний будет конденсироваться только в твердом состоянии.

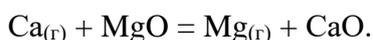
Термическая технология магния – это радикальная альтернатива электролитическому методу, который достаточно сложен и потому рентабелен лишь при организации крупномасштабного производства (мощностью около 30000 т/год). К недостаткам электролитического способа следует отнести трудно решаемые проблемы коррозионной стойкости аппаратуры и загрязнения окружающей среды. Следует сказать, что термические способы в значительной степени свободны от этих недостатков.

Вакуумное восстановление обожженного доломита кремнием (с использованием ферросилиция, содержащего более 75 % Si) требует меньших капитальных затрат, чем электролитический метод. Кроме того, вакуумное восстановление легче приспособить к требованиям конъюнктуры, оборудование быстрее выходит на проектную мощность. Эта технология не требует длительного обучения персонала и, наконец, является менее опасной для окружающей среды.

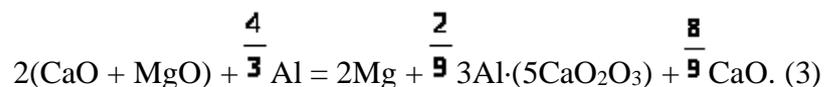
Распространенный ранее метод Пиджена – восстановление обожженного доломита из брикетированной смеси с ферросилицием в вакуумированных до 0,1-0,01 кПа ретортах из нержавеющей стали – в настоящее время применяется достаточно редко. На остальных предприятиях термического профиля, а также на вновь проектируемых применяется технология Magnetern, включающая: кальцинацию доломита и боксита, восстановление магния ферросилицием в вакуумной печи с внутренним электрообогревом, переплавку, рафинирование и отливку слитков. В этом случае восстановление доломита кремнием подчиняется следующей стехиометрии:



Однако при температуре реального процесса реакция (1300) идет ступенчато, через стадию образования летучего монооксида кремния:



Замена ферросилиция на алюмокремниевые сплавы позволяет более полно использовать их восстановительную способность, связанную с участием в реакциях алюминия:



Цель работы

Знакомство с теорией и практикой металлотермического производства магния.

Материалы и оборудование

Весы, гидравлический пресс и специализированная высокотемпературная печь, обеспечивающая возможность физического моделирования основных технологических процессов и операций для металлотермического получения магния, включая шихтовку, брикетирование и вакуумное восстановление.

Методика выполнения работы

5.4.1. Рассчитать шихту для металлотермического восстановления доломита по реакциям (2) и (3) с учетом заданного избытка восстановителя от его стехиометрического количества, состава используемого сырья и количества вводимого минерализатора (флюорита).

5.4.2. Брикетированную шихту после взвешивания загрузить в реторту. Взвесить разъемную часть реторты для конденсации паров магния. Реторту собрать и установить в трубчатую печь. Ознакомиться с устройством термоустановки и методами контроля технологического режима. Зарисовать схему установки.

5.4.3. Включить вакуум-насос и при достижении величины остаточного давления в системе (0,1 мм рт.ст.) начать разогрев трубчатой печи до заданной температуры С) со°(1050-1200 С/мин.° скоростью около 20 Регулировка скорости обеспечивается изменением электрической нагрузки подаваемой на печь от автотрансформатора в пределах 0-180 В. Каждые 10 мин вести запись режимных показателей процесса (см. таблицу). По достижении максимальной температуры процесса произвести изотермическую выдержку в течение 40-60 мин.

Режим восстановления

τ, мин	P, мм рт.ст.	t, С°	Δt, τΔ/ С/мин°
0			
10			
...			

5.4.4. После завершения процесса в присутствии преподавателя отключить нагрев; кварцевую трубку с ретортой переместить в низкотемпературную зону и охладить под вакуумом в течение 15 мин. Затем заполнить систему воздухом и отключить вакуум-насос.

Взвесить конденсатор и твердый остаток, определить извлечение магния и выход огарка в процентах по формулам соответственно

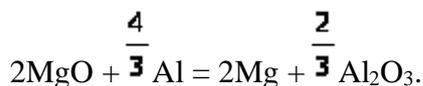
$$\epsilon_{\text{Mg}} = \frac{\Delta m_{\text{Mg}}}{m_{\text{Mg}}} \cdot 100 \quad ; \quad \gamma_{\text{ог}} = (m_{\text{ог}} / m_{\text{ш}}) \cdot 100 \quad ,$$

где $m_{ш}$ – масса брикетированной шихты; $m_{ог}$ – масса огарка; Δm_x – изменение массы конденсатора; $m_{Mg}^{ш}$ – масса магния в брикетированной навеске (по данным о количестве и составе магнийсодержащего компонента).

5.4.5. Используя графики $\Delta G_T^\circ = f(T)$ для образования оксидов (см. рис.1) выполнить термодинамические расчеты:

Определить термодинамическую вероятность протекания реакции $2MgO + Si = 2Mg_{газ} + SiO_2$ при температурах 1100, 1400, 1600, 2000 С° по данным о стандартном сродстве к кислороду магния и кремния при этих температурах.

По аналогии дать термодинамическую оценку реакции



Для указанного температурного диапазона дать термодинамическую характеристику возможности протекания реакций (2) и (3). Вычислить константы равновесия и равновесные давления паров магния при этих температурах:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right); P_{Mg} = \sqrt{K_p}.$$

Для реакций (2) и (3) по уравнению изотермы (1) определить возможность их протекания при температуре 1100 С° и давлении паров магния P_{Mg}° , равном 0,5; 0,1; 0,01; 0,001; 10^{-4} ат.

5.4.6. Дать анализ вероятности протекания приведенных реакций в условиях лабораторного опыта. Объяснить результаты эксперимента.