№ 2175

В.К. Кулифеев

В.П. Тарасов

А.Н. Кропачев

Металлургия редкоземельных и радиоактивных металлов

Физико-химические основы и технология получения редких, редкоземельных и радиоактивных металлов

Учебное пособие

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Кафедра цветных металлов и золота

В.К. Кулифеев

В.П. Тарасов

А.Н. Кропачев

Металлургия редкоземельных и радиоактивных металлов

Физико-химические основы и технология получения редких, редкоземельных и радиоактивных металлов

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению Металлургия



Москва 2013

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. В.К. Нарва д-р техн. наук, проф. Г.Н. Еланский (МГВМИ)

Кулифеев, В.К.

К90 Металлургия редкоземельных и радиоактивных металлов: физико-химические основы и технология получения редких, редкоземельных и радиоактивных металлов: учеб. пособие / В.К. Кулифеев, В.П. Тарасов, А.Н. Кропачев. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. – 75 с.

ISBN 978-5-87623-653-1

Учебное пособие включает в себя теоретические основы восстановительных процессов и основные технологические процессы получения металлов и их сплавов на конечных стадиях технологических схем переработки рудного сырья и техногенных отходов, содержащих редкие, радиоактивные и редкоземельные металлы. Пособие знакомит студентов с развитием новых отраслей промышленности, определяющих современное состояние науки и техники, отраслей, где используются редкие, редкоземельные и радиоактивные металлы, получаемые по прогрессивным технологиям.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Металлургия» профиля «Металлургия цветных металлов».

УДК 669

ОГЛАВЛЕНИЕ

| Введение | 4 |
|---|----|
| 1. Теоретические основы восстановительных процессов | 7 |
| 1.1. Термодинамические расчеты восстановительных | |
| процессов | 10 |
| 1.2. Термодинамика вакуумных восстановительных | |
| процессов | 15 |
| 1.3. Расчет тепловых условий восстановительных реакций. | 27 |
| 1.4. Расчет теоретической температуры | |
| металлотермических восстановительных реакций | 29 |
| 1.5. Выбор металла восстановителя и исходного | |
| соединения | 33 |
| 1.5.1. Выбор по термодинамическим данным | 33 |
| 1.5.2. Выбор по физико-химическим свойствам | 34 |
| 2. Промышленное использование основных типов | |
| металлотермических восстановительных процессов | 37 |
| 2.1. Производство ферросплавов | |
| 2.2. Производство металлического ниобия | 48 |
| 2.3. Алюминотермическое получение кальция | 51 |
| 2.4. Металлотермическое получение урана | 56 |
| 2.5. Восстановительные процессы в технологии РЗМ | 61 |
| 2.5.1. Редкоземельные металлы в современном мире | 61 |
| 2.5.2. Металлотермическое получение РЗМ | 66 |
| Вопросы для самопроверки | |
| Темы для семинарских занятий и расчетных заданий | |
| Библиографический список | |

ВВЕДЕНИЕ

Большинство элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева составляют металлы. К металлам относятся все d- и f-элементы, а также s-элементы за исключением водорода и гелия; p-элементы проявляют свойства металлов и неметаллов. Область неметаллов отделена от области металлов диагональю, проходящей от бора через мышьяк, теллур, к астату (табл. В1) [1].

Таблица В1 Деление *p*-элементов на металлы и неметаллы

| IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
|------|-----|----|------|------|-------|
| | | | | Н | Не |
| B | С | N | 0 | F | Ne |
| Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| In | Sn | Sb | Te / | I | Xe |
| Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |

Анализируя периодическую таблицу элементов, следует сделать вывод, что большинство элементов представляют собой металлы, и они имеют большое значение в жизни людей. Человечество научилось получать металлы еще в древние века. Достаточно вспомнить эпоху бронзового века или времена, когда железо получали в так называемых сыродутных горнах. В этих устройствах слоями укладывались железная руда, известь и уголь, через которые продувался воздух, и железо восстанавливалось из оксидов руды с получением крицы. Это по существу был карботермический способ восстановления, известный в наше время как доменный процесс.

Получение более активных металлов было освоено человечеством много позднее, когда развитие науки и техники позволило разработать теоретические основы и аппаратурное оформление получения других металлов, более активных, чем железо.

В табл. В приведены все основные в настоящее время способы получения металлов в элементарном (металлическом) состоянии.

Анализ таблицы показывает, что основными способами получения активных металлов в настоящее время являются способ электролиза расплавленных сред и металлотермия, а также карботермия.

| Способы восстановления | Восстанавливаемые металлы | Примечание | |
|---------------------------|---|-----------------------------------|--|
| Карботермия | Fe, Cr, Mn, Ta, Nb, Sm, Eu, Yb, ферросплавы | _ | |
| Водородное восстановление | Fe, Cu, Ni, W, Mo и др. | Более электроотрицательные, чем H | |
| Электролиз: | | | |
| – водных растворов | Au, Ag, Cu, Ni и др. | Более электроотрицательные, чем Н | |
| – расплавов | Al, Mg, Li, Ca, Ln, Zr и др. | Более электроотрицательные, чем Н | |
| Металлотермия: | | | |
| – при $p \leq 1$ атм | U, Th, Ln, Zr, Hf, Ta, Nb, ферросплавы | Вакуум как защитный фактор | |
| – при p < 1 атм | Sm, Eu, Yb, Ca, Li, Ba, Sr и др. | Вакуум как технологический фактор | |
| – цементация | Пары: Cu-Fe, Ga-Al | Водные растворы | |
| Процессы разложения: | | | |
| – йодидов | Ti, Zr | 600…800 °C | |
| — в плазме | Mo | Низкотемпературная плазма | |

Первое систематическое исследование металлотермических процессов было проведено в 60-х годах XIX в. русским ученым Н.Н. Бекетовым, который изучал закономерности вытеснения из солей и оксидов одних металлов другими. Н.Н. Бекетов первый применил алюминий и магний в качестве восстановителей, положив, таким образом, начало такой отрасли металлургии, как металлотермия.

В свое время другой русский ученый С.Ф. Жемчужный, развивая работы Бекетова по алюминотермии, сформировал правило, согласно которому для нормального прохождения алюминотермического процесса необходимо, чтобы количество тепла, выделяющееся при реакции восстановления, было не менее 2301, 2 кДж на 1 кг шихты. В этом случае количества тепла достаточно, чтобы продукты плавки находились в расплавленном состоянии. Этот процесс позднее получил название внепечного процесса. Как видно из табл. В2, карботермия и в некоторых случаях – металлотермия в настоящее время являются основными способами получения ферросплавов.

В качестве восстановителей обычно используются алюминий, кальций, магний, кремний, некоторые щелочные металлы. Разрабо-

тано много способов и приемов осуществления металлотермических процессов. Например, в основе нового способа получения соединений — самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — также лежат принципы металлотермии.

По современной классификации металлотермические процессы делятся на внепечные, когда процесс проходит только за счет тепла экзотермических реакций, и печные, когда для успешного проведения процесса необходимо подвести дополнительное количество тепла. И тот и другой процесс может проходить при атмосферном давлении или на воздухе, или в нейтральной атмосфере. Особо стоят процессы, проходящие в вакууме, где вакуум используется либо как защитный фактор от окисления, либо как элемент технологии, позволяющий провести реакцию в нужном направлении.