

**№ 2547**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИНСТИТУТ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Кафедра функциональных наносистем  
и высокотемпературных материалов

# **Процессы получения и обработки материалов**

Получение тугоплавких металлов  
из соединений

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским  
советом университета



Москва 2017

УДК 669.018.45  
П78

Рецензент  
канд. техн. наук *В.Ю. Лопатин*

Авторы: В.С. Челноков, И.В. Блинков, В.Н. Аникин,  
В.С. Сергевнин, Д.С. Белов, А.О. Волхонский

П78 Процессы получения и обработки материалов : получение туго-  
плавких металлов из соединений : учеб. пособие /  
В.С. Челноков [и др.] – М. : Изд. Дом НИТУ «МИСиС»,  
2017. – 86 с.  
ISBN 978-5-906846-65-5

Изложены теоретические и технологические основы процессов получения тугоплавких металлов из соединений. Рассмотрены такие методы, как восстановление из оксидов водородом, кальцием, углеродом, металлами и другими восстановителями. Обращается внимание на термодинамические и кинетические особенности восстановительных процессов, приводятся технологические схемы и принципы работы применяемого при этом оборудования.

Предназначено для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлениям подготовки 22.03.01 и 22.004.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**УДК 669.018.45**

ISBN 978-5-906846-65-5

© Коллектив авторов, 2017  
© НИТУ «МИСиС», 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
1. Процессы восстановления тугоплавких металлов из соединений. Основы физико-химического анализа восстановительных процессов .....	5
1.1. Основы термодинамики восстановительных процессов .....	6
1.2. Кинетика и механизм процессов восстановления .....	14
2. Получение тугоплавких металлов восстановлением из оксидов ...	23
2.1. Восстановление тугоплавких металлов из оксидов углеродом .....	27
2.1.1. Получение ванадия .....	30
2.1.2. Получение ниобия .....	37
2.1.3. Получение вольфрама .....	40
2.1.4. Получение тантала .....	43
2.2. Восстановление тугоплавких металлов из оксидов водородом .....	44
2.2.1. Получение вольфрама .....	45
2.2.2. Получение молибдена .....	52
2.2.3. Техника безопасности при работе с водородом .....	53
2.3. Восстановление тугоплавких металлов из их оксидов металлами .....	53
2.3.1. Восстановление алюминием. Теоретические основы алюминотермического процесса .....	57
2.3.2. Кинетические особенности алюминотермического процесса .....	61
2.3.3. Условия формирования слитка .....	63
2.3.4. Тепловой баланс металлотермического процесса .....	66
2.3.5. Классификация процессов алюминотермического восстановления .....	70
2.3.6. Восстановление тугоплавких металлов из оксидов кальцием .....	76
Библиографический список .....	83

## ВВЕДЕНИЕ

Получение тугоплавких металлов из соединений является одной из важнейших стадий технологической схемы их получения. Процесс характеризуется рядом физико-химических особенностей, что затрудняет достижение высокой чистоты металлов по присутствию примесей. Из этих особенностей следует отметить высокие температуры плавления и высокую химическую активность. Термодинамические расчеты показывают, что, например, для восстановления ряда тугоплавких металлов из оксидов требуется использование сильных восстановителей и высоких температур. В то же время из-за высокой химической активности тугоплавких металлов они могут взаимодействовать с восстановителями, что приводит к загрязнению получаемых металлов. В некоторых случаях загрязнения можно избежать или значительно уменьшить, проводя процесс в условиях, отличных от стандартных.

В промышленных или полупромышленных масштабах получают тугоплавкие металлы тремя способами:

- 1) восстановление из соединений тугоплавких металлов;
- 2) электролиз расплавленных солей (реже – водных растворов);
- 3) диссоциация термически неустойчивых соединений.

Первый и второй способы позволяют осуществлять производство тугоплавких металлов в крупных масштабах (промышленных и полупромышленных), третий способ обеспечивает получение чистых по содержанию примесей металлов: кислорода, азота, водорода, однако он малопроизводителен и дорог. Поэтому его используют только в тех случаях, когда требуется высокая чистота металлов, например для научных исследований, в электронике, ядерной энергетике и т.д.

В настоящем пособии рассмотрены процессы получения тугоплавких металлов восстановлением из оксидов различными восстановителями. В результате восстановления получают, как правило, металл в виде порошка или губки.

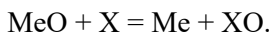
# 1. ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Получение металлов путем восстановления из соединений более сильными реагентами-восстановителями является одним из самых старых и распространенных методов в металлургии. Метод восстановления широко используют в черной, цветной металлургии, а также для получения тугоплавких металлов, определяющих развитие ведущих отраслей новой техники: атомной энергетики, электроники, ракетостроения и др.

В качестве исходных соединений для получения тугоплавких металлов обычно используют оксиды или галоиды (хлориды, фториды). В зависимости от физико-химических свойств исходных соединений и требований к чистоте получаемого продукта применяют различные восстановители: водород, углерод, кальций (гидрид кальция), магний, натрий, алюминий и др.

Одним из основных методов изучения процессов восстановления соединений металлов является физико-химический анализ.

Восстановление в общем случае представляет собой процесс понижения степени окисления атомов в молекуле, обусловленное присоединением электронов при окислительно-восстановительных реакциях. Или, иначе говоря, это процесс превращения соединения в элемент или в низшее соединение (другое соединение с более низкой валентностью металла) путем отнятия элемента, с которым соединен металл, при помощи другого вещества – восстановителя. В общем виде для случая оксидов этот процесс описывается следующим примерным уравнением:



Восстановителем может быть только то вещество, которое обладает более высоким химическим сродством к кислороду, чем подлежащий восстановлению металл.

Восстановительные процессы характеризуются термодинамическими и кинетическими особенностями.

## 1.1. Основы термодинамики восстановительных процессов

В производстве металлов для теоретического анализа процессов широко используют принципы термодинамики. Одним из основных методов изучения процессов восстановления металлов из соединений является химическая термодинамика. Что же может дать термодинамический анализ? Один из важнейших вопросов химической термодинамики состоит в выяснении возможности протекания химической реакции в том или другом направлении. Проблема самопроизвольного протекания химических реакций была и остается исключительно важной для научного обоснования технологических процессов. Химическая термодинамика дает на этот вопрос ответ исчерпывающий – о невозможности протекания и условный – о возможности протекания реакции. Химическая термодинамика позволяет выявлять возможность или невозможность протекания процесса в желаемом направлении. Она исследует протекание в системе строго определенных реакций, описанных уравнением, точно характеризующим начальное и конечное состояние системы. Промежуточные состояния при этом не исследуются, не изучается и механизм протекания реакции. Специфической особенностью термодинамического подхода является то, что установление термодинамической невозможности протекания данной реакции в данных условиях является однозначным выводом, тогда как установление термодинамической возможности протекания реакции не всегда означает осуществимость последней, так как для этого необходима достаточная скорость процесса.

Кроме того, химическая термодинамика позволяет оценить конечное состояние восстановительного процесса, т.е. определить теоретический выход продуктов. На полноту протекания реакции указывает величина константы равновесия. Если она велика, то реакция протекает полно и при равновесии содержание исходных веществ мало. Наоборот, малая величина константы равновесия указывает на слабое сродство реагирующих веществ, и в равновесной смеси концентрации продуктов будут малы.

С помощью химической термодинамики можно выявить оптимальные параметры процесса. Если процесс принципиально возможен, то определяют параметры (температуру, давление и др.), при которых достигается требуемая степень превращения. Наконец,

с помощью химической термодинамики можно определить температуру начала восстановительного процесса.

Очевидно, что для успешного проведения восстановительного процесса элемент-восстановитель должен обладать значительно большим сродством к элементу, в соединении с которым находится восстанавливаемый металл. Известно, что химическое сродство элементов друг к другу может быть охарактеризовано изменением термодинамического потенциала (свободной энергии) системы. При исследовании металлургических реакций обычно пользуются значением изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$ . Так как реакции восстановления металлов из соединений протекают, как правило, при повышенных температурах, то сравнивать термодинамические характеристики реакций необходимо в том же температурном интервале.

Как известно, изобарный потенциал связан с тепловым эффектом реакции (энтальпией) и энтропией следующим образом:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T,$$

где  $\Delta G_T$  – изменение изобарного потенциала при температуре  $T$ , Дж;  $\Delta H_T$  – тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции при температуре  $T$ , Дж;  $\Delta S_T$  – изменение энтропии системы при температуре  $T$ .

В практических расчетах используют стандартное изменение изобарного потенциала  $\Delta G^0$ . За стандартное состояние для газов условно принято давление  $10^5$  Па (1 атм) для конденсированных фаз (жидкостей и твердых тел) – вещества в чистом виде, в устойчивой форме при рассматриваемой температуре. В стандартном состоянии активности (концентрации) веществ равны единице, поэтому величина  $\Delta G^0$  может служить мерой их химического сродства. Свободные энергии твердых тел и жидкостей в отличие от газов не зависят от давления и определяются природой вещества и температурой ( $G = G^0$ ). Поэтому, если в реакции участвуют наряду с твердыми веществами или жидкостями и газы, то состояние равновесия определяется лишь парциальным давлением газов. Такие реакции называются *гетерогенными*. Для вычисления  $\Delta G^0$  при повышенной температуре необходимо знать температурную зависимость теплоемкости веществ, участвующих в реакции (реагентов и продуктов реакции).

Вначале находят значение  $\Delta H_T^0$ :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT,$$

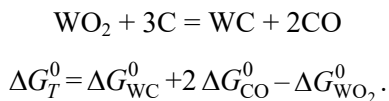
где  $\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект реакции при 298 К (вычисляют по табличным данным);  $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости системы (сумма теплоемкостей исходных веществ).

Далее определяют величину изменения энтропии  $\Delta S_T^0$ :

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT.$$

Стандартное изменение энтропии  $\Delta S_{298}$  находят по абсолютным значениям энтропии веществ (табличные данные). Значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T$  подставляют в основное уравнение и определяют  $\Delta G_T^0$ .

Такой метод вычисления  $\Delta G_T^0$  трудоемкий и применяется в практических расчетах редко. На практике обычно пользуются табличными уравнениями изобарного потенциала образования соединений. Тогда изменение  $\Delta G_T^0$  реакции может быть вычислено путем алгебраического суммирования изменений  $\Delta G_T^0$  образования соединений, входящих в уравнение реакции. Например, для реакции



Эти уравнения  $\Delta G_T^0$  образования соединений часто табулированы в форме двучлена  $\Delta G_T^0 = A + bT$  и справедливы для определенного температурного интервала. Экстраполяция уравнений на более высокие температуры допустима только в разумных и обоснованных пределах. Зная  $\Delta G_T^0$ , можно определить константу равновесия реакции. Из известного термодинамического соотношения с учетом того, что  $R = 8,31$  Дж/(моль·К),