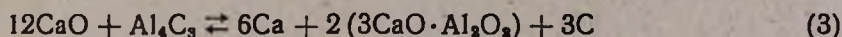
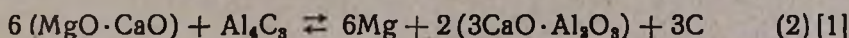
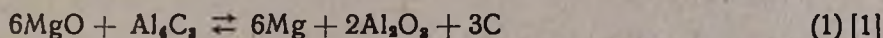


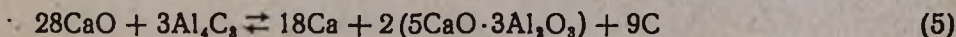
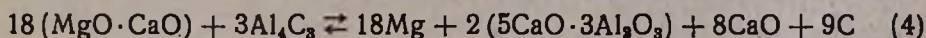
М. В. Дарбинян и А. С. Бурназян

Термодинамика реакции восстановления окислов магния и кальция карбидом алюминия

Ранее одним из нас была проведена работа по вакуумнотермическому восстановлению карбонатных и силикатных магниевых пород различными восстановителями [1]. При этом, наряду с такими восстановителями, как кремний, ферросилиций, алюминий, силикоалюминий и карбид кальция, впервые в качестве восстановителя при получении магния был применен и карбид алюминия. Основываясь на эти исследования и имеющиеся в литературе работы [2] по применению карбида алюминия как восстановителя, в настоящей работе мы приводим термодинамические расчеты для определения равновесных упругостей паров магния и кальция в реакциях восстановления обожженного магнезита, доломита и извести карбидом алюминия. Эти реакции в основном протекают по уравнениям:



Однако, согласно данным кристаллооптических анализов [1] в шлаках, получаемых при термическом восстановлении обожженного доломита и извести карбидом алюминия, наряду с $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, в значительных количествах образуется и $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; поэтому и возможно протекание реакций также по уравнениям:



В реакциях (1—5) значение равновесной упругости паров магния или кальция определяется уравнением

$$\lg P_{\text{ме}} = \frac{-\Delta F^\circ}{nRT}, \quad (6)$$

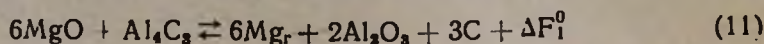
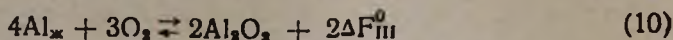
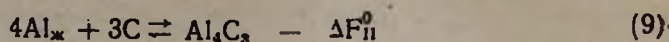
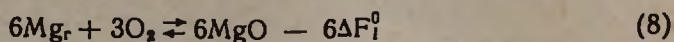
где $P_{\text{ме}}$ — равновесная упругость газообразного продукта — магния или кальция над реакционной смесью, n — стехиометрический коэффициент, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура $^\circ\text{K}$, ΔF° — изменение стандартной свободной энергии.

Для каждой реакции $\Delta F^\circ = \Delta F^\circ$ продуктов реакции — ΔF° реагирующих веществ. (7)

Пользуясь свойством аддитивности свободной энергии можно и

писать выражение свободной энергии суммарной реакции в следующем виде:

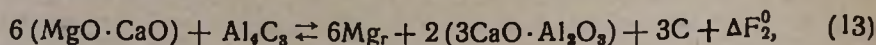
Реакция (1) -



$$\text{где} \quad \Delta F_I^0 = 2\Delta F_{III}^0 - 6\Delta F_I^0 - \Delta F_{II}^0. \quad (12)$$

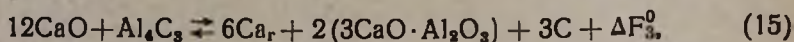
Аналогичным образом можно написать и для остальных реакций.

Реакция (2)



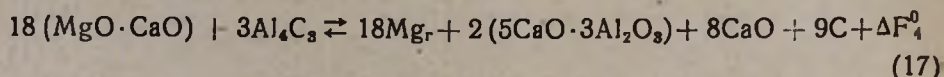
$$\text{где} \quad \Delta F_2^0 = 2\Delta F_{III}^0 - 6\Delta F_I^0 - \Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{IV}^0 \quad (14)$$

Реакция (3)



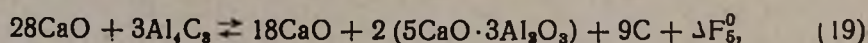
$$\text{где} \quad \Delta F_3^0 = 2\Delta F_{III}^0 - 6\Delta F_V^0 - 6\Delta F_{VI}^0 - \Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{IV}^0 \quad (16)$$

Реакция (4)



$$\text{где} \quad \Delta F_4^0 = 6\Delta F_{III}^0 - 18\Delta F_I^0 - 3\Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{VII}^0 \quad (18)$$

Реакция (5)



$$\text{где} \quad \Delta F_5^0 = 6\Delta F_{III}^0 - 18\Delta F_V^0 - 18\Delta F_{VI}^0 - 3\Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{VII}^0 \quad (20)$$

В литературе имеются все необходимые для наших расчетов термодинамические данные.

В таблице 1 приведены исходные уравнения изменений свободных энергий частных реакций.

Подставляя значения $\Delta F_I^0 - \Delta F_{VII}^0$ (из таблицы 1) в уравнениях ΔF_I^0 , ΔF_2^0 , ΔF_3^0 , ΔF_4^0 и ΔF_5^0 , получим:

$$\Delta F_I^0 = 358800 + 44,22T \lg T - 331,2T \quad (21)$$

$$\Delta F_2^0 = 315300 + 21,743T \lg T - 272,68T + 1,216T^2 \cdot 10^{-2} - 1,683 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (22)$$

$$\Delta F_3^0 = 393180 - 225,70T + 12,503T \lg T + 1,216T^2 \cdot 10^{-2} - 1,683 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (23)$$

$$\Delta F_4^0 = 1001548 + 108,46T \lg T - 916,8T \quad (24)$$

$$\Delta F_5^0 = 1235188 - 775,86T + 80,74T \lg T \quad (25)$$

Таблица 1

№ п.п.	Уравнение реакции	Уравнение свободной энергии реакции	Предел температуры °K	Литературный источник
1	$Mg_T + 1/2 O_2 = MgO$	$\Delta F_I^0 = -181600 - 7,37T \lg T + 75,7T$	1376—2500	3
2	$4Al_{ж} + 3C = Al_4C_3$	$\Delta F_{II}^0 = -41700 + 9,9T$	932—2300	4
3	$2Al_{ж} + 1 1/2 O_2 = Al_2O_3$	$\Delta F_{III}^0 = -386250 + 66,45T$	930—2300	3
4	$3CaO + Al_2O_3 = 3CaO \cdot Al_2O_3$	$\Delta F_{IV}^0 = -21750 - 4,88T \ln T + 0,608T^2 \cdot 10^{-2} - 0,8415 \cdot 10^{-6} T^3$	298—1800	5
5	$Ca_{ж} + 1/2 O_2 = CaO$	$\Delta F_V^0 = -153550 + 25,64T$	1124—1760	3
6	$Ca_{ж} = Ca_T$	$\Delta F_{VI}^0 = -41030 - 5,83T \lg T + 42,23T$	1124—1712	5
7	$5CaO + 3Al_2O_3 = 5CaO \cdot 3Al_2O_3$	$\Delta F_{VII}^0 = -37426 + 38,4T - 12,1T \lg T$	298—1728	6

На основании уравнений стандартных свободных энергий для реакции восстановления магния и кальция (21—25) были рассчитаны значения $P_{ме}$.

На рисунках 1 и 2 приведены логарифмические прямые, выражающие зависимость $\lg P_{ме}$ от обратного значения абсолютной температуры,

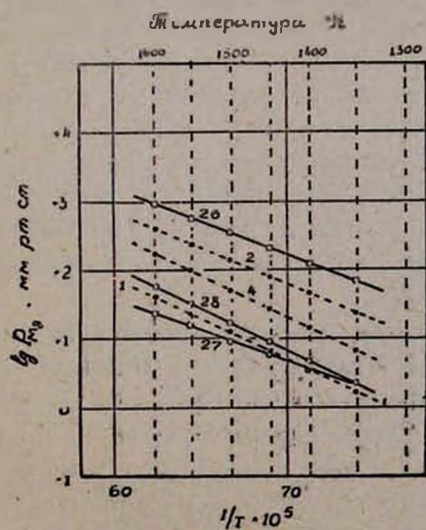


Рис. 1. Зависимость равновесной упругости паров магния от температуры.

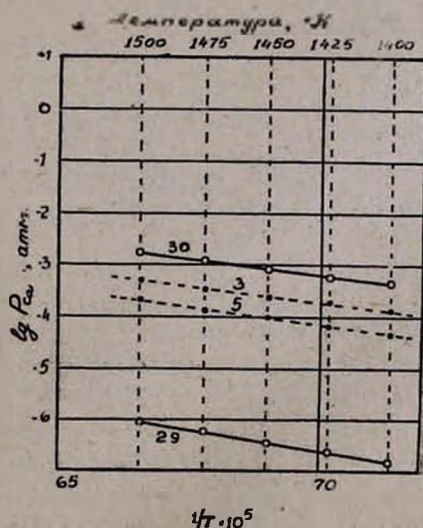
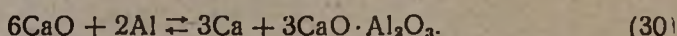
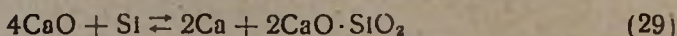
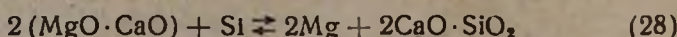
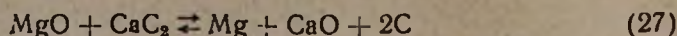
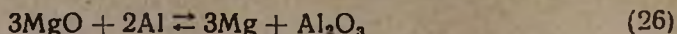


Рис. 2. Зависимость равновесной упругости паров кальция от температуры.

ратуры, а также данные из литературы по восстановлению магния и кальция другими восстановителями [5, 7, 8]



На указанных рисунках пунктирами обозначены рассчитанные нами реакции, сплошными линиями — литературные данные для реакций (26—30). Цифры на прямых обозначают номера химических реакций. Сопоставление показывает, что прямая 4 — восстановление доломита карбидом алюминия — занимает промежуточное положение между 1 и 2. Кроме того, из рисунка 1 видно, что давление паров магния достигает 760 мм рт. столба для реакций (1), (2) и (4) соответственно при 1570, 1390 и 1470°C. Поэтому условия для реакции (2) — самые благоприятные среди рассчитанных трех реакций.

На рисунке 2 приведена зависимость давления паров кальция от обратной абсолютной температуры. Данные, приведенные для сопоставления 5 и 8 показывают, что из рассчитанных реакций (3) и (5) более успешно протекает реакция (5), т. е. с образованием в твердом остатке $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Из рисунка видно также, что давление паров достигает 1 мм рт. столба для (3) и (5) реакций, соответственно при 1275 и 1400°C.

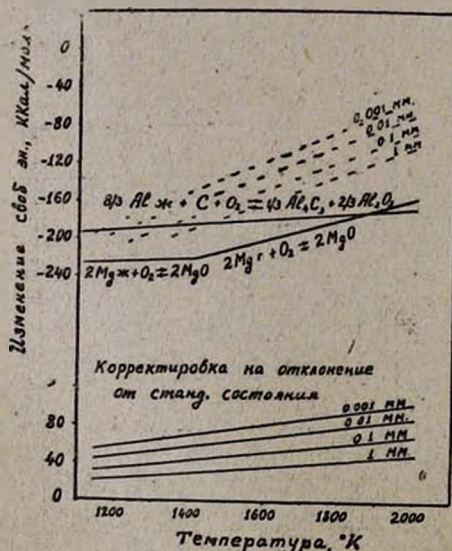
Наши расчеты и данные, приведенные из литературы для сравнения, относятся к условиям, соответствующим стандартному состоянию (1 атм.). Однако полученные для широкого температурного интервала положительные значения убыли свободной энергии указывают на термодинамическую неблагоприятность для протекания рассчитанных реакций; поэтому их можно успешно осуществить только в вакууме.

Для реакции восстановления, когда газообразным является металл, изменение свободной энергии в общем выражается так:

$$-\Delta F = -\Delta F^0 + nRT \ln p. \quad (31)$$

Рис. 3. Температурная зависимость свободной энергии реакции восстановления окиси магния карбидом алюминия.

свободная энергия системы в целом будет отрицательная. При этом, как видно из рисунка 3, влияние вакуума на реакцию (1), при пере-



Естественно, что при p , равном внешнему давлению и имеющем значение меньше атмосферного,

ходе от стандартного состояния к нестандартному (вакуум), необходимая для восстановления Me температура значительно снижается. Аналогичную корректировку к стандартному состоянию можно сделать и для остальных реакций (2—5).

В целом восстановление кальция карбидом алюминия (как и в случае восстановления магния) протекает несколько успешнее, чем восстановление кремнием. Металлический алюминий все же остается лучшим восстановителем как при реакциях с образованием алуминатов, так и при реакциях, идущих без их образования.

В заключение авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность проф. В. А. Пазухину за ценные советы и постоянный интерес к настоящей работе.

В ы в о д ы

1. Произведены термодинамические расчеты по восстановлению обожженного магнезита, доломита и извести карбидом алюминия.

2. Восстановительная активность Al_4C_3 сопоставлена с восстановительной активностью таких обычно применяемых восстановителей, как Al , CaC_2 и Si и показано некоторое преимущество карбида алюминия, как восстановителя, перед CaC_2 и Si .

3. При восстановлении доломита и окиси магния карбидом алюминия реакции протекают с образованием алюминатов кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и др.), причем более вероятны те реакции, при которых образуется $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Горно-металлургический институт
Совнархоза АрмССР

Поступило 12 IV 1968

Մ. Վ. Դարբինյան և Ս. Մ. Բուռնազյան

ԱՆՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲԻԴՈՎ ՄԱԳՆԵԶԻՏԻՄԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՈՒՎԿՑԻԱՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ոսումնասիրված են ալյումինիումի կարբիդով ալրված մագնեզիտի, դոլոմիտի և կրի վերականգնման ռեակցիաները: Բոլոր ռեակցիաների համար հաշված են մագնեզիումի և կալցիումի գոլորշիների առաձգականությունները: Հաշվումները ցույց են տվել, որ ալդ ռեակցիաները թերմոդինամիկական տեսակետից միջնորդաբար ճնշման տակ անբարենպաստ են, ուստի նրանց հաջողությամբ կարելի է իրագործել վակուումում: Ուսումնասիրության արդյունքները համեմատության մեջ են դրված ուրիշ վերականգնիչներով (Al , CaC_2 և Si) ալդ մետաղների ստացման տվյալների հետ:

Գործված է, որ բրիկետալին մնացորդներում առաջանում են կալցիումի ալյումինատներ, ընդ որում ամենից ավելի հավանական են ալն ռեակցիաները, որոնք ընթանում են $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -ի առաջացմամբ:

Ցույց է տրված, որ MgO -ի վերականգնման ռեակցիաներում ալյումինի կարգիչը որոշ առավելություն ունի CaC_2 -ի և Si -ի նկատմամբ: CaO -ի վերականգնման ռեակցիաներում նկատվում է Al_4C_3 -ի որոշ առավելություն սիլիցիումի նկատմամբ:

Մեր ուսումնասիրած բոլոր ռեակցիաներում Al -ը որպես վերականգնիչ գերազանցում է մյուս վերականգնիչներին:

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Дарбинян, ДАН АрмССР 6, 71 (1947); Автореферат докт. диссертации, Ереван, 1952.
2. J. N. Pring, J. Chem. Soc. 87, 1, 30 (1905).
3. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии. Металлургиздат, Москва, 1954.
4. F. Richardson, Iron and Steel, 175, 33 (1953).
5. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер, Труды Минцветметзолота. Металлургия цветных металлов, 22, 151 (1952).
6. А. Ю. Тайн, Цвет. мет. 1, 55 (1957).
7. Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий, Металлургия магния. Металлургиздат, Москва, 1950, стр. 335—8.
8. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер, Вакуум в металлургии. Металлургиздат, Москва, 1956.