

В.А. МАРТИРОСЯН, А.Р. МАЧКАЛЯН, М.Э. САСУНЦЯН,  
М.М. ПОГОСЯН

## ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

Ներկայացված է երկաթի, պղնձի, ցինկի և կապարի քլորիդների՝ ջրածնով վերականգնման գործընթացի թերմոդինամիկան: Մետաղների քլորիդների՝ ջրածնով վերականգնման ռեակցիաների համար կատարվել է քանակական հաշվարկ:

Представлен термодинамический анализ процессов водородного восстановления хлоридов железа, меди, цинка и свинца. Выполнены количественные расчеты реакций восстановления хлоридов металлов водородом.

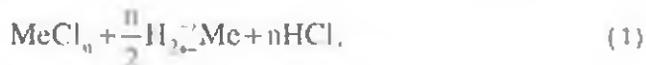
Ил. 4. Библиогр.: 10 назв.

Thermodynamic analysis of iron, copper, zinc and lead chloride restoration processes is presented. Quantitative calculation of reactions in metal chloride restoration by hydrogen is given.

Ил. 4. Ref. 10.

Как известно [1-6], сырьем для получения хлоридов железа, меди, свинца и цинка являются продукты хлорной металлургии цветных металлов. В данной работе приведен термодинамический анализ с целью количественной оценки возможности селективного восстановления отдельных металлов из смеси хлоридов.

Взаимодействие водорода с хлоридами металлов выражается обратной реакцией



где  $n$  - валентность металла.

Поскольку изобарные потенциалы водорода и металла равны нулю, термодинамическая вероятность реакции (1) определяется разностью изобарных потенциалов  $\text{HCl}$  ( $\Delta G_{\text{HCl}}^0$ ) и  $\text{MeCl}_n$  ( $\Delta G_{\text{MeCl}_n}^0$ ). Чем в большей мере отрицательна эта разность, тем энергетически выгоднее восстановление хлоридов:

$$\Delta G_T^0 = n\Delta G_{\text{HCl}}^0 - \Delta G_{\text{MeCl}_n}^0,$$

т.е., чем отрицательнее значение  $\Delta G_{\text{MeCl}_n}^0$ , тем устойчивее хлорид и тем труднее он будет восстанавливаться. Следовательно, легче будут восстанавливаться хлориды пассивных металлов (меди и свинца) и труднее - активных (железа и цинка).

Приведена зависимость  $\Delta G_T^0$  от температуры для реакций восстановления хлоридов металлов водородом (рис.1). Расчеты выполнены для температурного интервала 298...1073 К [7-10]. Величина  $\Delta G_T^0$  относится к одной моли водорода. Это дает

возможность непосредственно оценить сродство металла к хлору при данной температуре. Учтены фазовые изменения в значениях энтропии и энтальпии в указанном температурном интервале. Как видно, реакции восстановления хлоридов металлов водородом при низких температурах термодинамически маловероятны, особенно для хлоридов железа (II) и цинка (рис. 1, кр. 5 и 6). С повышением температуры вероятность водородного восстановления всех хлоридов заметно возрастает. В случае  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$  более вероятны реакции восстановления до низших хлоридов, чем до металлического состояния (рис. 1, кр. 7 и 8).

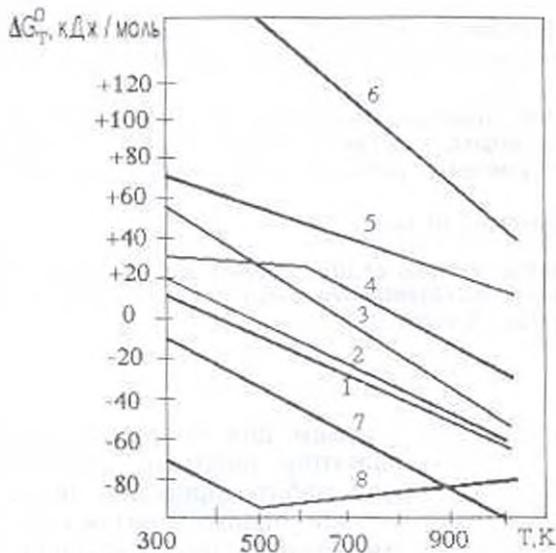


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^0$ ) в зависимости от температуры для реакций:

- |  |  |
|--|--|
| 1 - $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Cu} + 2\text{HCl}$ ;               | 2 - $2/3\text{FeCl}_3 + \text{H}_2 = 2/3\text{Fe} + 2\text{HCl}$ ; |
| 3 - $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$ ;     | 4 - $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{HCl}$ ;       |
| 5 - $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Pb} + 2\text{HCl}$ ;               | 6 - $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Zn} + 2\text{HCl}$ ;       |
| 7 - $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ ; | 8 - $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}$   |

Восстановительная способность хлоридов располагается в следующем восходящем ряду:  $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$ . Константа равновесия ( $K_p$ ) по реакции (1) имеет вид

$$K_p = \frac{P_{\text{Me}} \cdot P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{MeCl}_n} \cdot P_{\text{H}_2}^{n/2}}$$

где  $P_{\text{Me}}$ ,  $P$ ,  $P_{\text{MeCl}_n}$ ,  $P_{\text{H}_2}$  - парциальные давления вещества в состоянии равновесия.

Константа  $K'_p$  подобно константе химического равновесия, представляет собой постоянное выражение, в котором фигурируют равновесные характеристики исходного состояния:

$$K'_p = \frac{P_{\text{Me}}^* (P_{\text{HCl}}^*)^2}{P_{\text{MeCl}_n}^* (P_{\text{H}_2}^*)^{n/2}}$$

Реакция (1) может протекать слева-направо, если

$$\Delta G_T^0 = RT \ln K'_p - RT \ln K_p < 0, \text{ то есть } K'_p < K_p;$$

при  $\Delta G_T^0 = 0$  наступает равновесие.

При стандартных условиях, когда  $P'_{Mx} = (P'_{HCl}) = (P_{MxCl_n}) = (P_{H_2}) = 1 \text{ атм.}$  имеем

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{P_{Mx} P'_{HCl}}{P_{MxCl_n} P_{H_2}^{n/2}}.$$

В данном случае при восстановлении в температурном интервале 298...1073 К некоторые металлы могут сублимироваться. Если же в состоянии химического равновесия парциальные давления этих металлов остаются постоянными, то можно принять  $P_{Mx} = \text{const}$  [9]. Тогда

$$\lg K_p = \lg \frac{P'_{HCl}}{P_{MxCl_n} P_{H_2}^{n/2}} = -\frac{\Delta G_T^0}{2.3RT}.$$

Существуют методы приближенного расчета равновесий. Проще рассчитать  $\Delta G_T^0$  при  $\Delta C_p = 0$ , т.е. принять, что суммарная теплоемкость системы не изменяется (первое приближение Улиха). В этом случае для расчета химического равновесия необходимы не абсолютные значения термодинамических функций, а их изменения в результате реакций [9]:  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{\text{зук}}^0 - T \Delta S_{\text{зук}}^0$ .

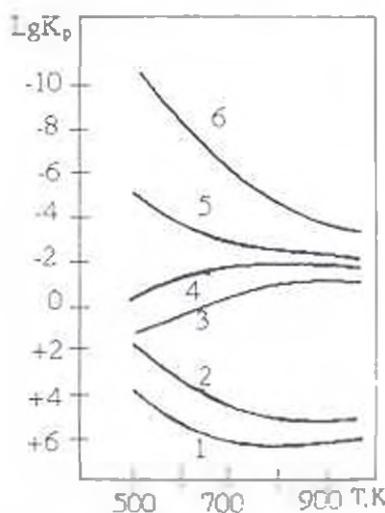


Рис. 2. Влияние температуры на константу равновесия ( $\lg K_p$ ) для реакций восстановления хлоридов металлов водородом  
1 -  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ; 2 -  $\text{CuCl}_2$ ; 3 -  $\text{PbCl}_2$ ; 4 -  $\text{FeCl}_3$ ; 5 -  $\text{FeCl}_2$ ; 6 -  $\text{ZnCl}_2$ .

При фазовых превращениях реагентов в интервале температур 298...1073 К имеем

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{\text{зук}}^0 + \Delta H_{\text{фаз}}^0, \quad \Delta S_T^0 = \Delta S_{\text{зук}}^0 + \Delta S_{\text{фаз}}^0, \quad \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (2)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \lg \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}^{n/2} P_{MeCl_n}} = -\frac{1}{2,3R} \left( \frac{\Delta H_T^0}{T} - \Delta S_T^0 \right) = \\ &= -0,219 \left( \frac{\Delta H_T^0}{T} - \Delta S_T^0 \right), \text{ кал/моль.} \end{aligned} \quad (3)$$

Из расчетов зависимости  $\lg K_p$  от температуры по (3) показано, что  $\Delta G_T^0$  для реакции восстановления хлоридов меди, железа (III) и свинца более отрицательные ( $K_p > 1$ ), а для реакции восстановления хлоридов цинка и железа (II) - положительные ( $K_p < 1$ ) (рис.2).

С учетом константы равновесия реакций при данной температуре можно рассчитать равновесный состав газовой фазы при условиях:

$$\frac{1}{K_p} = \frac{P_{H_2}^{n/2} P_{MeCl_n}}{P_{HCl}^2}, \quad P_{HCl} + P_{MeCl_n} + P_{H_2} = 1,$$

$$\text{или } \%HCl + \%MeCl_n + \%H_2 = 100, \text{ моль/\%}.$$

Примем парциальные давления исходных веществ:

$$P_{MeCl_n} = P_{H_2} = 0,5, \text{ моль/\%} \quad (P_{H_2} : P_{MeCl_n} = 1:1).$$

Если  $P_{HCl} = x$ , то в момент равновесия  $P_{H_2} = P_{MeCl_n} = 0,5 - x/2$ . Константа равновесия для всех указанных хлоридов имеет вид

$$\frac{1}{K_p} = \frac{\left(0,5 - \frac{x}{2}\right)^2}{x^2} = \frac{(1-x)^2}{4x^2}, \quad (4)$$

для  $FeCl_2$ :

$$\frac{1}{K_p} = \frac{(1,5-x)(1-x)}{6x^2}, \quad (5)$$

На основании (4) и (5) вычислены равновесные составы газовой фазы для реакции водородного восстановления хлоридов металлов. Построен график зависимости содержания водорода в газовой смеси от температуры (рис.3). В нижней части располагаются хлориды, в состав которых входят металлы с малым сродством к хлору (Cu, Pb), требующие для восстановления незначительной концентрации водорода в газовой смеси с  $K_p > 1$ . В верхней части располагаются металлы с большим сродством к хлору (Zn, Fe), требующие для восстановления значительной концентрации водорода в газовой смеси с  $K_p < 1$ . Например, для  $FeCl_2$  (рис.3. кривая 5) при  $1/K_p' = 1/K_p$  наблюдается равновесие, при  $1/K_p' < 1/K_p$  протекает реакция восстановления  $FeCl_2$ , при  $1/K_p' > 1/K_p$  идет реакция хлорирования железа за счет HCl. Область, расположенная выше равновесной кривой, является областью восстановительных газов для  $MeCl_n$ , а область ниже равновесной кривой - областью окислительных газов для металла. Ниже кривой 5 состав газа

восстановительный для  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$  и хлоридов меди и окислительный - для  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ .

В качестве примера рассмотрим восстановление  $\text{FeCl}_2$  водородом. Реакция  $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{HCl}$  имеет положительное значение  $\Delta G_T^0$ , например, при 773 К:  $\Delta G_{773}^0 = 34838$  кДж/моль.

Следовательно,  $K_p = 0,00435$ .

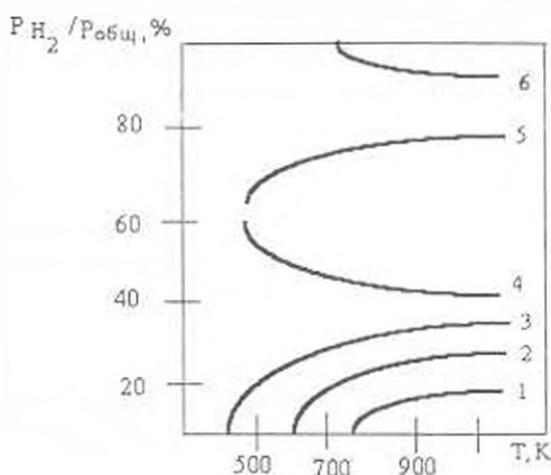


Рис. 3. Изменение содержания водорода в газовой смеси в зависимости от температуры:

1 -  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ; 2 -  $\text{CuCl}_2$ ; 3 -  $\text{PbCl}_2$ ; 4 -  $\text{FeCl}_3$ ; 5 -  $\text{FeCl}_2$ ; 6 -  $\text{ZnCl}_2$

Из (4) находим  $x=0,002$ , т.е.  $P_{\text{HCl}}=0,002$  атм,  $P_{\text{H}_2}=P_{\text{FeCl}_2}=0,4989$  атм, что соответствует объемной концентрации 0,2%  $\text{HCl}$  и 49,89%  $\text{H}_2$ . Таким образом,  $\Delta \sigma_T^0$  реакции восстановления  $\text{FeCl}_2$  водородом может достичь отрицательной величины, если поддерживать содержание в восстанавливающем газе  $\text{HCl} < 0,2\%$ , а  $\text{H}_2 > 49,89\%$ .

Поскольку данная система включает по три компонента и фазы (хлоридную, металлическую, газообразную), то число степеней свободы составляет 2. Следовательно, равновесный состав газа в общем случае является функцией двух параметров - температуры и общего давления. Так как реакция (1) протекает слева-направо, с сокращением объема, то увеличение давления исходной смеси практически должно сильно влиять на состояние равновесия. Увеличим давление водорода в исходной газовой смеси по отношению к  $\text{MeCl}_n$ , например,  $P_{\text{H}_2}=0,9$  атм,  $P_{\text{FeCl}_2}=0,1$  атм ( $P_{\text{H}_2}:P_{\text{FeCl}_2}=9:1$ ). В этом случае  $x=0,0143$  атм,  $P_{\text{HCl}}=0,0143$  атм,  $P_{\text{H}_2}=0,9-x/2=0,892$  атм,  $P_{\text{FeCl}_2}=0,1-x/2=0,092$  атм. Следовательно, увеличивая парциальное давление водорода по отношению к  $P_{\text{FeCl}_2}$  в 9 раз,  $P_{\text{HCl}}$  возрастает в  $0,0143/0,002=7,15$  раза. Исходя из

расчетных данных равновесных давлений  $P_{H_2}:P_{MeCl_n}=1:1$ , а также  $P_{H_2}:P_{MeCl_n}=9:1$ , определены выходы хлористого водорода и, следовательно, восстановленного металла. Сравнение полученных результатов показывает (рис.4), что с увеличением парциального давления водорода в газовой смеси в 9 раз равновесные кривые для всех хлоридов сдвигаются в сторону больших выходов. В обоих случаях сильно возрастает выход восстановленных меди и железа, чем цинка и свинца. Реакции восстановления высших хлоридов меди и железа ( $CuCl_2$  и  $FeCl_3$ ) протекают с большей вероятностью, чем низших хлоридов ( $CuCl$ ,  $FeCl_2$ ). Вероятность восстановления хлоридов цинка и свинца менее выражена.

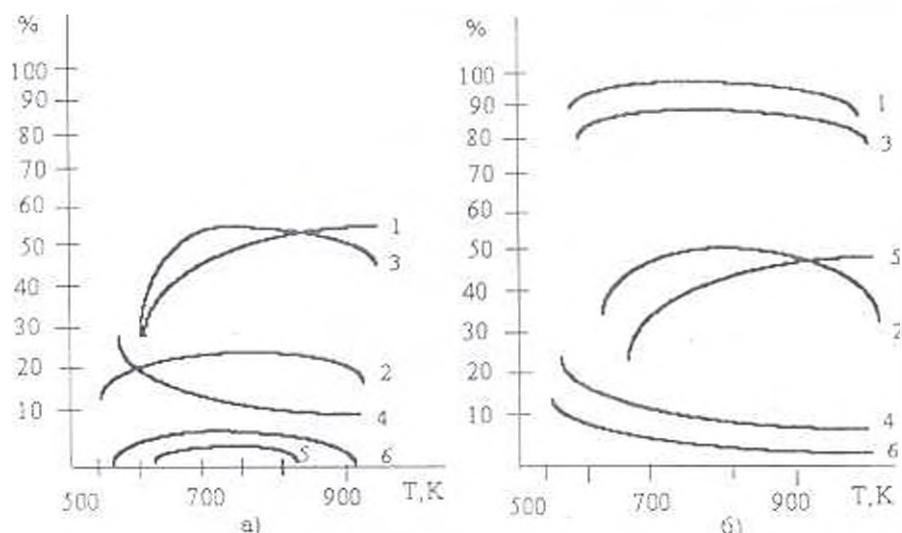


Рис. 4. Выход восстановленного металла, %, в зависимости от температуры при соотношении  
 а -  $MeCl_n:H_2=0.5:0.5$ ; б -  $MeCl_n:H_2=0.1:0.9$ .  
 1 -  $Cu_2Cl_2$ ; 2 -  $CuCl_2$ ; 3 -  $PbCl_2$ ; 4 -  $FeCl_3$ ; 5 -  $FeCl_2$ ; 6 -  $ZnCl_2$

Таким образом, варьируя составом газовой смеси и параметрами процесса, можно осуществить либо избирательное, либо полное восстановление хлоридов металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлоридную металлургию редких элементов - М. Металлургия, 1970. - С. 121-242
2. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии (теоретические основы) - М. Металлургия, 1975. - Т.1. - 380 с.
3. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. - М. Металлургия, 1973. - 357 с.
4. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. - М. Металлургия, 1981. - 180 с.
5. Дзnelадзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С. и др. Порошковая металлургия сталей и сплавов - М. Металлургия, 1978. - 264 с.

- 6 Акименко В.Б., Буланов В.Я., Рукин В.Я. и др. Железные порошки. - М.: Наука, 1982. - 264 с.
- 7 Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. - М.: Иностранная литература, 1954. - 415 с.
- 8 Исаев С.И. Курс химической термодинамики. - М.: Машиностроение, 1975. - 255 с.
- 9 Лошинская Е.И. Термодинамика и основы кинетики металлургических процессов - М., 1951. - 140 с.
- 10 Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций - М.: Химия, 1975. - 535 с.

ГИУА

17.06.1997

Изв. НАН и ГИУ Армении (сер. ТН) т. 11, № 3, 1998, с. 283-287

УДК 621.9.029:621.78.062

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Г.С. ОВСЕПЯН, А.Ж. ГАЛСТЯН, Г.А. АМБАРЯН, Г.А. КАРАПЕТАН

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АЗОТИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Մշակվել է ջերմաքիմիական եղանակով մշակալարեն շերտի ստացման նոր սպորտը և տեխնոլոգիա, որը մասնակիորեն կիրառելի է տիտանապլուգոնապլուգոնային կոմպոզիցիաների համար. հաստատվել է, որ դիֆուզիոն շերտի կազմության գերազանց կարևոր դեր են խաղում պաշտպանիչ գազի բաղադրությունը ջերմաստիճանը պրոցեսի տևողությունը: Ուսումնասիրվել է կարծր համաձուլվածքի ֆիզիկական և քիմիական մշակման գործընթացը, որը ենթարկություն է տալիս 1,7... 1,8 անգամ բարձրացնել կտրող գործիքի մշակալարնությունը, մշակման արտադրողականությունը՝ տևտեսերով թունկարմուկ կարծր համաձուլվածքի գործիքներ:

Разработана технология нанесения износостойких покрытий методами химико-термической обработки, в частности карбонитрирования, применительно к титановольфрамкобальтовым композициям. Установлено, что при формировании диффузионного слоя важную роль играют состав защитного газа, температура, выдержка. Исследован процесс химико-термической обработки твердосплавных пластин, позволяющих повысить износостойкость режущего инструмента в 1,7...1,8 раза.

Ил. 2. Библиогр. 5 назв.

Principally new directions and technologies are developed for application of wear resistant platings by means of chemical/thermal treatment, particularly at carbonitriding of titanium-tungsten-cobalt composites. It is shown that the composition of shielding gaseous medium, temperature, and exposition play an important role during the formation of the diffusive layer. The process of chemical/thermal treatment is investigated for hard alloy plates which permit to improve the wear resistivity of the cutting tool for 1,7...1,8 times.

1//2. Ref 5.

Твердые сплавы в качестве инструментальных материалов являются лидирующими в металлообрабатывающей промышленности. Их эксплуатационные свойства в значительной степени определяются