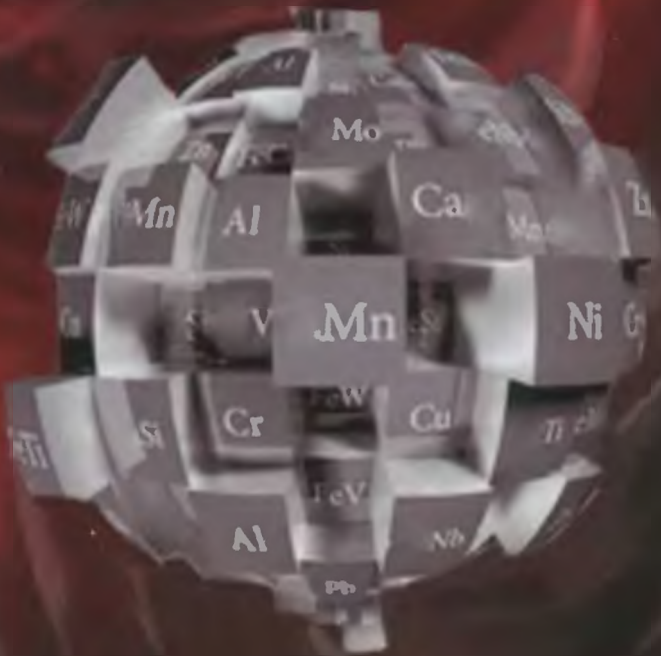


ІГНАТЬЄВ В.С., ПОЖУЄВ В.І.,
БРЕДИХІН В.М., МАНЯК М.О.,
РАБИНОВИЧ О.В., ГРИЦАЙ В.П.,
ШЕВЕЛЄВ О.І., ЧЕРВОНИЙ І.Ф.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ



Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Запорізька державна інженерна академія

**В. С. Ігнат'єв, В. І. Пожусь, В. М. Бредихін,
М. О. Маняк, О. В. Рабіннович, В. П. Грицай,
О. І. Шевелєв, І. Ф. Червоний**

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

*Затверджено
Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як підручник
для студентів вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки «Металургія»*

Запоріжжя
ЗДІА
2012

УДК 669.08(075)

ББК 34.31я7

Т 338

В. С. Ігнат'єв, кандидат технічних наук, професор
В. І. Пожуєв, доктор фізико-математичних наук, професор
В. М. Бредихін, кандидат технічних наук, доцент
М. О. Маняк, доктор технічних наук, професор
О. В. Рабинович, доктор технічних наук, професор
В. П. Грицай, кандидат технічних наук, професор
О. І. Шевелев, доктор технічних наук, професор
І. Ф. Червоний, доктор технічних наук, професор

Рекомендовано до друку:
рішенням вченої ради Запорізької державної інженерної академії
(протокол № 1 від 08.09.2011 р.)

Рецензенти:

В. А. Гладких, доктор технічних наук, професор кафедри електromеталургії Національної металургійної академії України (м. Дніпропетровськ);

Д. В. Прутцьков, доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник лабораторії металургії легких металів Інституту Титану (м. Запоріжжя);

І. П. Волчок, доктор технічних наук, професор Запорізького Національного технічного університету

Т 338 Теоретичні основи процесів кольорової металургії: підручник / Ігнат'єв В. С., Пожуєв В. І., Бредихін В. М. та ін.; за ред. д.т.н., професора Червоного І. Ф.; Запоріж. держ. інж. акад. – Запоріжжя: ЗДІА, 2012. – 200 с.
ISBN 978-966-8462-70-2

Наведена класифікація кольорових металів і металургійних процесів кольорової металургії, розглянуті основи термодинаміки і кінетики металургійних процесів. Описана будова і властивості металів, штейнів і шлаків. Розглянуті дисоціація оксидів і сульфідів, окислювальні й відновні процеси кольорової металургії, високо-температурне рафінування кольорових металів. Дані основи теорії пірометалургійних, гідрометалургійних і електromеталургійних процесів.

Підручник призначений для студентів і аспірантів напрямку підготовки «Металургія» спеціальності «Металургія кольорових металів». Може бути корисним для інженерно-технічних працівників, фізиків у галузі виробництва кольорових металів.

Затверджено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України як підручник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом підготовки «Металургія» Гриф № 1/11-4485 від 04.04.2012р

УДК 669.08(075)

ББК 34.31я7

ISBN 978-966-8462-70-2

© Ігнат'єв В. С., Пожуєв В. І., Бредихін В. М.,
Маняк М. О., Рабинович О. В., Грицай В. П.,
Шевелев О. І., Червоний І. Ф., 2012

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕДМОВА	6
ВСТУП	7
1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ	8
1.1 Класифікація кольорових металів	8
1.2 Класифікація металургійних процесів кольоровій металургії	11
1.2.1 Пірометалургійні процеси	12
1.2.2 Гідрометалургійні процеси	16
1.2.3 Електрометалургійні процеси	17
Питання для самоперевірки до глави 1	18
2 ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСНОВ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ	19
2.1 Основи термодинаміки металургійних процесів	19
2.1.1 Термодинамічні функції	19
2.1.2 Основні закони термодинаміки	21
2.1.3 Закони фізико-хімічної рівноваги для ідеальних систем	22
2.1.4 Закони фізико-хімічної рівноваги для реальних систем	25
2.2 Основи кінетики металургійних реакцій	28
2.2.1 Кінетика гомогенних реакцій	29
2.2.2 Кінетика гетерогенних реакцій	34
Питання для самоперевірки до глави 2	39
3 БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ	40
3.1 Будова і властивості металів	40
3.1.1 Будова атомів металів	40
3.1.2 Природа металевого зв'язку	41
3.1.3 Фізичні і механічні властивості металів	43
3.1.4 Хімічні властивості металів	45
3.2 Структура і властивості штейнових розплавів	47
3.2.1 Структура і склад штейнових розплавів	47
3.2.2 Фізико-хімічних властивостей штейнових розплавів	48
3.3 Будова і властивості рідких шлаків	49
3.3.1 Склад і види металургійних шлаків	49
3.3.2 Будова шлакових розплавів	51
3.3.3 Властивості шлакових розплавів	53
Питання для самоперевірки до глави 3	55

4	ДИСОЦІАЦІЯ ОКСИДІВ І СУЛЬФІДІВ	56
4.1	Термодинаміка процесів дисоціації	56
4.2	Кінетика процесів дисоціації	66
	Питання для самоперевірки до глави 4	70
5	ОКИСЛЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ	71
5.1	Основи окислення металів	71
5.2	Окислення сульфідів	75
5.3	Автогенні процеси	83
5.4	Взаємодія сульфідів з оксидами	85
	Питання для самоперевірки до глави 5	86
6	ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ	87
6.1	Газове відновлення оксидів	87
6.2	Відновлення оксидів твердим вуглецем	94
6.3	Механізм вуглецьтермічного відновлення оксидів	97
6.4	Відновлення оксидів з шлакових розплавів	98
6.5	Відновлення металів з сульфідів	98
6.6	Металотермія	100
	Питання для самоперевірки до глави 6	102
7	ВТРАТИ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ З ШЛАКОМ	103
7.1	Форма існування кольорових металів в рідких шлаках	103
7.2	Розподіл кольорових металів між металом і шлаком	104
7.3	Розподіл кольорових металів між штейном і шлаком	105
7.4	Механічні втрати кольорових металів з шлаками	106
7.5	Шляхи зниження втрат металів зі шлаками	107
	Питання для самоперевірки до глави	109
8	ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ	110
8.1	Окислювальне рафінування металів	110
8.2	Ліквацийне рафінування	112
8.3	Рафінування перекристалізацією	115
8.3.1	Вирощування монокристалу	117
8.3.2	Зонна плавка	119
8.4	Рафінування випаровуванням і конденсацією	121
8.4.1	Основні поняття процесу випаровування	121
8.4.2	Термодинаміка процесу випаровування	124

8.4.3	Тиск і склад пари суміші	125
8.4.4	Тиск і склад пари розчинів	126
8.4.5	Основи теорії конденсації	129
8.4.6	Рафінування металів ректифікацією	131
8.4.7	Вакуумне рафінування	133
	Питання для самоперевірки до глави 8	134
9	ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ...	136
9.1	Загальні стани	136
9.2	Вилуговування	137
9.3	Осадження металів з розчинів	144
9.3.1	Кристалізація	144
9.3.2	Гідроліз	147
9.3.3	Осадження сульфідів	148
9.3.4	Цементация	149
9.3.5	Відновлення воднем	152
9.3.6	Екстракція	154
9.3.7	Іонний обмін	156
	Питання для самоперевірки до глави 9	160
10	ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ	162
10.1	Загальні положення	162
10.2	Структура і властивості електролітів	163
10.3	Закони електролізу	169
10.4	Напруга розкладання з'єднання і електродні потенціали	170
10.5	Послідовність розряду іонів і визначення продуктів електролізу.	175
10.6	Електрохімічна кінетика	176
10.7	Показники і параметри електролізу	181
10.8	Теоретичні основи електролітичного осадження металів	185
10.9	Теоретичні основи електролітичного рафінування металів	191
	Питання для самоперевірки до глави 10	196
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	198

ВИПРАВЛЕННЯ

Адреса	Надруковано	Слід читати
стр. 9, табл. 1.1, строка 3 – Легкі, столб. 3 – Кількість елементів	8	7
стр. 9, табл. 1.1, строка 4 – Благородні, столб. 4 – Елементи	Rn,Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au	Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au
стр. 9, табл. 1.1, строка 4 – Благородні, столб. 5 - Щільність	10500....29500	10500.....22650
стр.11, 4-5 строки зверху	теллур Ti	теллур Te
стр.33, 16 строка зверху	tg φ-n	tg φ – n, тобто n характеризує кут нахилу прямої до осі абсцис

ПЕРЕДМОВА

Читанням курсу "Теоретичні основи процесів кольорової металургії" починається вивчення циклу металургійних дисциплін для студентів спеціальності "Металургія кольорових металів". Цей курс займає проміжне положення між дисциплінами фундаментальними (фізика, хімія, фізична хімія) і технологічними (металургія легких, важких, рідкісних та інших кольорових металів). При вивченні теоретичної металургії студент уперше зустрінеться з необхідністю використання отриманих ним знань по фундаментальних дисциплінах для вирішення складних металургійних проблем. Тільки активно володіючи методами і представленнями теоретичної металургії, інженер-металург може стати хорошим фахівцем. Металургія є не лише галуззю техніки, але і наукою про будову і властивості речовини і закономірності його перетворення при металургійній переробці.

Великий вклад у створення і розвиток теорії металургійних процесів кольорової металургії внесли А. А. Байков, А. Н. Вольский, А. В. Ванюков, О. А. Есин, М. Н. Темкин, С. Т. Ростовцев, Л. А. Шварцман, В. А. Кожеуров, С. И. Филиппов, В. И. Явойский, В. А. Григорян і багато інших.

Зміст курсу, що викладається в цьому підручнику, істотно відрізняється від того, що дано в раніше виданих підручниках А. В. Ванюкова, В. Я. Зайцева, А. Д. Погорелова. У цьому підручнику систематизуються закономірності перетворення речовини у піро-, гідро- і електрометалургійних процесах кольорової металургії на основі загальних закономірностей термодинаміки і кінетики. Курс теорії металургійних процесів дозволяє молодому фахівцеві легше розібратися по суті явищ, з якими він зустрічається на виробництві і в дослідницькій роботі. Теоретична металургія – основа наукових прогнозів при розробці нових технологічних процесів. Курс теорії металургійних процесів потрібний також студентові для розуміння наукової літератури, для ведення наукової роботи і для підготовки до освоєння інших спеціалізованих дисциплін. Автори цього підручника сподіваються, що він буде корисним не лише для студентів, але і для інженерів-технологів промислового виробництва кольорових металів і співробітників науково-дослідних інститутів. Враховуючи круг читачів з різним рівнем підготовки, автори визнали необхідним дати розширений список рекомендованої літератури, з тим, щоб охочі могли детальніше ознайомитися з питаннями, що зацікавили їх.

Колектив авторів виносить щире подяку провідному фахівцю кафедри металургії кольорових металів Світлані Яківні Москаленко за багатогранну технічну допомогу при підготовці підручника до видання.

ВСТУП

Усі етапи розвитку людства нерозривно пов'язані з кольоровими металами. У знаряддях праці камінь уперше був замінений міддю, яка зустрічається в природі в самородному виді. Невипадково цілі історичні епохи носять назву мідного і бронзового віків. Важлива роль кольорових металів збереглася і до сьогодення. Кольорова металургія сьогодні виробляє більше 70 чистих металів і значно більше сплавів на їх основі. Хоча за об'ємом виробництвами (в сумі до 75 млн.т/рік у світі) кольорові метали значно поступаються чорним, їх роль неможливо переоцінити. Значення кольорових металів постійно зростає з розвитком як традиційної, так і ядерної енергетики, авіаційної і космічної техніки, машино- і суднобудування, радіоелектронної промисловості і багатьох інших сфер людської діяльності, включаючи домашню техніку. Це визначається цілим рядом переваг кольорових металів і їх сплавів порівняно з чорними. До головних переваг можна віднести високу електро- і теплопровідність (алюміній, мідь та ін.), меншу щільність при досить високих механічних властивостях і хорошій обробці (титан, сплави на основі алюмінію і магнію та ін.), високу корозійну стійкість в агресивних середовищах (нікель, титан та ін.).

1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

1.1 Класифікація кольорових металів

У промисловості метали умовно підрозділяють на чорні і кольорові. До групи чорних металів відносять залізо, марганець, хром і їх сплави, на долю яких доводиться близько 95 % усієї вироблюваної у світі металопродукції. Усі інші метали входять до групи кольорових.

Класифікація кольорових металів здійснюється за їх фізико-хімічними характеристиками: щільність, хімічна активність, температура плавлення, зміст в земній корі (так званий «кларк»). За цими характеристиками усі кольорові метали підрозділяють на наступні групи і підгрупи :

1. Важкі (основні і малі).
2. Легкі.
3. Благородні.
4. Рідкісні (тугоплавкі, легкі, рідкоземельні, розсіяні, радіоактивні).

У таблиці 1.1 наведено розподіл кольорових металів по вказаних групах і дані граничних значень класифікаційних характеристик в кожній з них. При цьому елементи в групах розташовані в порядку збільшення атомного номера. Для порівняння в цій таблиці наведено характеристики чорних металів і кремнію. Кремній є металоїдом, але виробляється, як правило, на заводах кольорової металургії і входить до складу багатьох кольорових і чорних металів як легуючий елемент.

Відмітною ознакою перших двох груп являється щільність металу. Важкі кольорові метали, що мають щільність більше, ніж у заліза (7860 кг/м^3), по рівню поширення в природі підрозділяються на 2 підгрупи - важкі основні (мідь Cu, нікель Ni, свинець Pb, цинк Zn, олово Sn) і важкі малі (вісмут Bi, миш'як As, сурма Sb, кадмій Cd, ртуть Hg, кобальт Co). Легкі метали (алюміній Al, магній Mg, титан Ti, натрій Na, калій K, кальцій Ca, стронцій Sr, францій Fr, барій Ba) мають щільність не більше 3600 кг/м^3 . Li, Na, K утворюють підгрупу лужних, а Ca, Sr, Ba - лужноземельних металів. Мала щільність легких металів і сплавів на їх основі обумовлює їх застосування в першу чергу в авіа- і автобудуванні.

Таблиця 1.1 – Класифікація кольорових металів за фізико-хімічними характеристиками

№ гр.	Назва групи	Кількість елементів	Елементи	Щільність, кг/м ³	Температура плавлення, °С	Теплота утворення низщого оксиду, кДж/моль O ₂	Кларк, % мас.
1	Важкі: - основні	5	Ni, Cu, Zn, Sn, Pb	7300...11700 Sn ... Pb	232...1455 Sn ... Ni	≥ 310	6·10 ⁻⁴ ... 2·10 ⁻² Sn ... Zn
	- малі	6	Co, As, Cd, Sb, Hg, Bi	5700...13600 As ... Hg	-39...1492 Hg ... Co	≥ 180	7·10 ⁻⁶ ... 5·10 ⁻⁴ Hg ... As
2	Легкі	8	Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Sr, Ba	900...4500 K ... Ti	63...1667 K ... Ti	≥ 725	4·10 ⁻² ... 8,8 Sr ... Al
3	Благородні	8	Rn, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au	10500...29500 Ag ... Os	962...3000 Ag ... Os	2-60	5·10 ⁻⁷ ... 2·10 ⁻⁵ Au ... Pt
4	Рідкі: - тугоплавкі	8	V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re	6150...21000 V ... Re	2125...3420 Zr ... W	≥ 430	1·10 ⁻⁷ ... 2·10 ⁻² Re ... Zr
	- розсіяні	6	Ga, Ge, Se, In, Te, Tl	4450...11900 Se ... Tl	30...936 Ga ... Se	≥ 545	1·10 ⁻⁶ ... 1,5·10 ⁻³ Te ... Ga
	- легкі	4	Li, Be, Rb, Cs	500...1950 Li ... Cs	29...1287 Rb ... Be	≥ 1215	6·10 ⁻⁴ ... 3·10 ⁻² Be ... Rb
	- рідкоземельні	17	Sc, Y, La, лантаноїди	3000...6800 Sc ... Ce	804...1525 Ce ... Y	≥ 1260	< 10 ⁻⁷ ... 2,8·10 ⁻³ лант-ди ... Y
	- радіоактивні	24	Tc, Po, Fr, Ra, Ac, Th, V	6000...19100 Ra ... V	15...1750 Fr ... Th	≥ 1050	2·10 ⁻⁶ ... 8·10 ⁻⁴ Fr ... Th
	Чорні	3	Cr, Mn, Fe	7100...7900 Cr ... Fe	1244...1890 Mn ... Cr	≥ 545	2·10 ⁻² ... 5,1 Cr ... Fe
	Кремній	1	Si	2300	1423	880	27,6

Висока хімічна активність цих металів дозволяє їх використовувати як розкислювачі, дегазатори і легуючі елементи в чорній і кольоровій металургії.

Легкі і важкі основні метали займають сьогодні провідне місце в кольоровій металургії за об'ємом виробництва і технічної значущості. В першу чергу це відноситься до алюмінію і міді, виробництво якої досягає 90 % від загального обсягу виробництва кольорових металів.

Благородні метали (золото Au, срібло Ag, платина Pt і 5 платиноїдів – осмій Os, іридій Ir, родій Rh, рутеній Ru, паладій Pd) мають високу стійкість в агресивних середовищах. Для них характерна у край низька спорідненість до кисню (мінімальна теплота утворення оксидів). Висока хімічна стійкість благородних металів визначає їх застосування як антикорозійні покриття, в зубопротезній і ювелірній техніці. Із-за незмінності в масі і зовнішнього вигляду золото виконує функцію еквіваленту грошей.

Група рідкісних металів - найбільша по числу елементів (більше 50). Їх загальною відмітною ознакою є у край низький зміст в земній корі (кларк не перевищує для кожного елементу $1 \cdot 10^{-2}$ %). В той же час ці елементи мають різноманітні властивості, що визначає їх ділення на 5 підгруп).

Рідкісні тугоплавкі метали (вольфрам W, молібден Mo, тантал Ta, ніобій Nb, цирконій Zr, гафній Hf) мають дуже високу температуру плавлення (вище 2000 °C) і застосовуються в основному як легуючі елементи при виробництві сталей і сплавів спеціального призначення.

Рідкісні легкі метали (літій Li, рубідій Rb, цезій Cs, берилій Be) мають дуже низьку щільність (не більше 2000 кг/м³) і застосовуються в авіаційній і космічній техніці.

Рідкоземельні елементи – РЗМ (скандій Sc, ітрій Y, лантан La і лантаноїди (14 елементів III групи періодичної системи з атомним номером від 58 (церій Ce) до 71 (лукрецій Lu) містяться спільно в рудних мінералах і важко розділяються із-за близькості фізико-хімічних властивостей. РЗМ відрізняються високою хімічною активністю і утворюють міцні з'єднання у вигляді оксидів, галогенідів,

сульфідів. Вони активно реагують з воднем, вуглецем, азотом, фосфором. Їх використовують у вигляді комплексних сплавів як розкислювачі і модифікатори при виплавці сталі і кольорових сплавів.

Розсіяні метали (галій Ga, індій In, талій Tl, германій Ge, теллур Te, реній Re) мають дуже низький кларк і використовуються в основному у виробництві напівпровідників, легкоплавких сплавів і припоїв.

Радіоактивні метали (радій Ra, францій Fr, технецій Tc, полоній Po та інш.) в основному використовують як паливо для ядерних реакторів і ядерної вибухової речовини.

Наведена класифікація кольорових металів за фізико-хімічними властивостями значною мірою умовна і може з часом зазнати зміни.

1.2 Класифікація металургійних процесів кольорової металургії

Металургійні процеси - це процеси витягання металів або їх з'єднань з руд, концентратів, вторинної сировини, а також отримання з металів сплавів.

Залежно від умов проведення усі металургійні процеси кольорової металургії розділяють на 3 групи:

1) **Пірометалургійні процеси.** Витягання металів з сировини в цих процесах протікає в умовах високих температур (більш 500 °C) і часто з розплавленням усієї маси матеріалів.

2) **Гідрометалургійні процеси.** Процеси протікають у водних або сольових розчинах, у ряді випадків за участю органічних розчинників або сорбентів, при нормальному або підвищеному тиску в умовах помірних температур (20...200 °C).

3) **Електрометалургійні процеси.** Процеси здійснюються на електродах за рахунок створення на них електричного потенціалу і можуть протікати як у водних розчинах при низьких температурах, так і в розплаві солей при підвищених температурах.

В більшості випадків процеси виробництва кольорових металів є багатостадійними і в них використовуються різні види металургійних процесів. Наприклад, при отриманні цинку застосовують усі види процесів, при виробництві міді використовують піро- і

електрометалургійні процеси, а при виробництві алюмінію – гідро- і електрометалургійні процеси.

1.2.1 Пірометалургійні процеси

Залежно від температури і характеру фаз, що беруть участь, пірометалургійні процеси ділять на дві групи: випал і металургійні плавки.

ВИПАЛ - це процес, який проводиться при відносно високих температурах (500...1200 °С), але навіть без часткового розплавлення матеріалів. Усі процеси при випалу проходять між твердими і газоподібними фазами. Випал проводиться для вирішення наступних завдань:

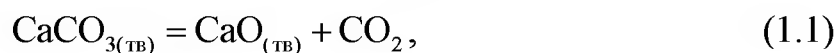
1) отримання таких хімічних сполук металу, які зручні для наступних переділів;

2) витягання з початкової сировини цінних супутніх елементів (наприклад, сірки з сульфідних концентратів);

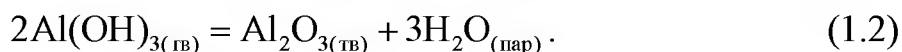
3) видалення з початкового матеріалу елементів, шкідливих для наступних операцій (наприклад, миш'яку і сурми з сульфідних концентратів).

По виду газоподібного реагенту і складу кінцевого продукту (огарку) розрізняють декілька видів випалу:

1. *Кальцинуючий випал (прожарення)* – призначено для отримання оксидів металів з карбонатів або гідроксидів в результаті їх термічної дисоціації. Наприклад, прожарення вапняку при 1000...1200 °С з отриманням вапняку за реакцією

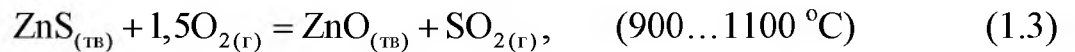


чи кальцинація гідроксиду алюмінію при 1200 °С за реакцією

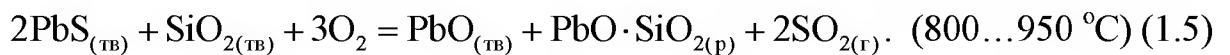


2. *Окислювальний випал* сульфідних руд і концентратів з метою переведення сульфідів металів шляхом їх обробки киснем повітря при підвищених температурах у водорозчинні оксиди (окислювальний випал) або сульфати (сульфатизуючий випал). Цей випал застосовується для сульфідних концентратів міді, цинку, ніке-

лю, молібдену. Наприклад, для цинку проводять обидва види окислювального випалу за реакцією

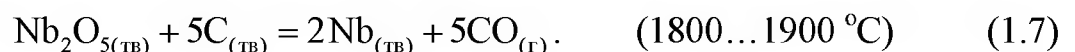
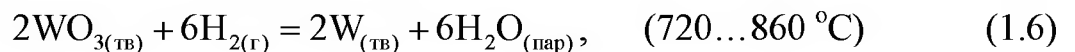


У виробництві свинцю, міді, нікелю, цинку окислювальний випал являється одночасно і спікаючим (агломеруючим). При нагріві суміші сульфідного концентрату з флюсом (SiO_2) утворюється невелика кількість рідкої фази, яка при застиганні зв'язує частинки порошку в кусковий продукт. Наприклад, для сульфїду свинцю реакція має вигляд

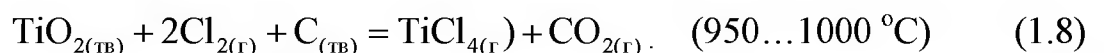


В процесі агломерації сірка окислюється до SO_2 , який йде на виробництво сірчаної кислоти, а легкоплавке з'єднання $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ виконує роль зв'язки.

3. *Відновлювальний випал* призначено для перетворення вищих оксидів на нижчі, або в метали шляхом обробки початкового матеріалу різними відновниками (H_2 , CO , C). Наприклад



4. *Хлоруючий випал* проводиться з метою переведення сульфїдів або оксидів металів в хлориди при обробці початкового матеріалу хлором або його з'єднаннями при підвищених температурах. Наприклад



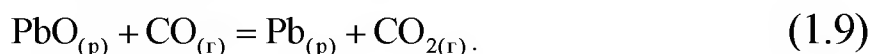
Газоподібні хлориди, що виходять, при охолодженні конденсуються. Хлор може бути замінений іншим галогеном - фтором. В цьому випадку оксиди металів переводяться у фториди (*фторуючий випал*).

МЕТАЛУРГІЙНІ ПЛАВКИ - це процеси, в яких основні фізико-хімічні перетворення протікають в розплавлених середовищах.

Плавленню піддають руди, концентрати, а також отримувані метали. Рідкі фази, що утворилися, мають малу взаємну розчинність і тому розділяються по щільності. Металургійні плавки ділять на рудні і рафінуючі.

РУДНІ ПЛАВКИ - це процеси, в яких плавленню піддають руду, концентрат або продукти інших переділів. По характеру протікаючих хімічних реакцій ці плавки підрозділяють на наступні види:

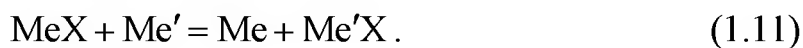
1. *Відновна плавка* призначена для отримання металу з його хімічної сполуки шляхом обробки розплавленої сировини різними відновниками. У кольоровій металургії відновна плавка застосовується у виробництві свинцю, олова, титану, наприклад



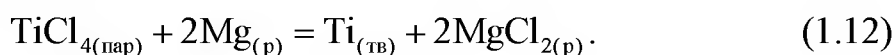
2. *Сульфідна (окислювальна концентруюча) плавка* має на меті переведення металу у збагачений продукт – штейн. Штейн – це сплав нижчих сульфідів металів, стійкий при підвищених температурах. Основу штейнів рудних плавкок складає сульфід заліза FeS, в якому розчинені сульфідні кольорових металів (Cu, Ni, Pb, Co). Штейни відрізняються від шлаку вищою щільністю і легко розділяються в рідкому стані. Приклад плавки мідних руд на штейн при 1200...1300 °C



3. *Металотермічна плавка* заснована на витісненні одного Me з його з'єднання іншим Me', більш хімічно активним (відновником)

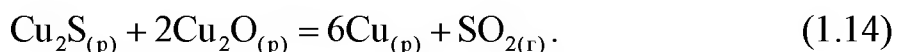
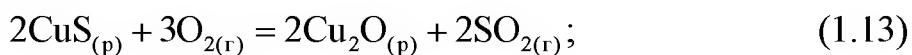


Ця плавка застосовується для отримання рідкісних металів. У якості відновників використовують такі метали, як алюміній, кальцій, магній, натрій, наприклад



4. *Реакційна плавка* заснована на взаємодії розплавлених нижчих сульфідів і оксидів і призначена для отримання розплаву чорного металу. Процес, наприклад, здійснюється при продуванні

повітрям розплавленого мідного штейну в конверторі. При цьому утворюється оксид Cu_2O , який вступає в реакцію з сульфідом Cu_2S при $1200 \dots 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ по реакціях



РАФІНУЮЧІ ПЛАВКИ - це процеси, призначені для очищення чорнових металів від домішок. При цьому використовують відмінності у властивостях основного металу і металів-домішок. Розрізняють наступні види рафінуючих плавок:

1. *Ліквацийне рафінування* засноване на розшаровуванні рідини після щільності або випадіння кристалів при твердінні. Розшаровування по щільності передбачає наявність двох рідин, не розчинних один в одному, з яких одна складається з металу, що рафінується, а в іншій концентрується домішка, що видаляється. Ліквация з випадінням кристалів розуміється як неодночасне твердіння компонентів сплаву, що мають різну щільність.

Ліквационне рафінування застосовується для очищення чорнового свинцю від міді, цинку - від заліза і свинцю, олова - від заліза, а також для відділення металу або штейна від шлаку.

2. *Дистиляційне рафінування (перегонка)* - це випар речовини при температурі його кипіння з наступною конденсацією пари. Розподіл металів здійснюється на основі відмінності у величинах тисків пари (температур кипіння) металу і його домішок. Дистиляційне рафінування застосовується для відгону легколетучих домішок від основного, менш легкого металу, наприклад, цинку з латуні і свинцю, магнію з алюмінію. Зазвичай процес дистиляції здійснюють у вакуумі.

Для розподілу компонентів з близькими температурами кипіння використовують ректифікацію. Ректифікація - це спосіб розподілу двох компонентів у вигляді безперервного протитечійного процесу, в якому випар і конденсація окремих фаз багаторазово повторюються. Методом ректифікації рафінують, наприклад, цинк від свинцю і кадмію, розділяють TiCl_4 від SiCl_4 при виробництві титану.

3. *Окислювальне рафінування* засноване на різній спорідненості до кисню основного металу і металу-домішки. Метод лежить в основі процесів вогневого рафінування кольорових (мідь, свинець, олово) і чорних (чавун, феросплави) металів.

В процесі окислювального рафінування домішки у вигляді вільних або ошлакованих оксидів віддаляються з поверхні рідкого металу ліквідацією або випаровуванням.

Іноді оксиди домішкових металів зв'язують в міцніші з'єднання за рахунок спеціальних добавок. Наприклад, при очищенні чорного свинцю від миш'яку, сурми і олова використовують лужне рафінування, при якому оксиди домішок утворюють з NaOH нерозчинні у свинці з'єднання.

4. *Хлорне рафінування* використовує різну спорідненість до хлору основного металу і металу-домішки. При продуванні хлором домішка утворює хлорид, нерозчинний в металі. У такий спосіб, наприклад, видаляють цинк з чорного свинцю.

5. *Сульфідуюче рафінування* засноване на різній спорідненості металів до сірки і переході домішки в сульфідну фазу, яка спливає на поверхню металу. Цим способом за допомогою порошкоподібної сірки рафінують свинець і олово від міді і заліза, сурму - від заліза.

6. *Карбонільне рафінування* базується на утворенні в певних умовах легких з'єднань металів із CO - карбонилів типу $Me(CO)_n$. Таким чином відділяють, наприклад, нікель від міді, переводячи його в з'єднання $Ni(CO)_4$.

7. *Кристалофізичне рафінування* засноване на різній розчинності домішок в твердій і рідкій фазах основного металу і застосовується в основному в металургії напівпровідників і особливо чистих металів.

1.2.2 Гідрометалургійні процеси

Гідрометалургійні процеси полягають у витяганні металів з хімічних сполук в рудах і вторинної сировини шляхом обробки їх водними розчинами хімічних реагентів з наступним виділенням з розчином чистих металів або їх хімічних з'єднань: ці процеси протікають на контактній поверхні між твердою і рідкою фаз у водному середовищі. Їх використовують при отриманні цинку, міді, ніке-

лю, рідкісних і благородних металів. Гідрометалургійні процеси включають вилуговування і осадження металів з розчинів.

Вилуговування - це переведення в розчин основного металу селективно діючим розчинником. Як розчинники при вилуговуванні використовують водні розчини кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), луги ($NaOH$, NH_4OH), водні розчини солей (Na_2CO_3 , $NaCl$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NaCN$ та ін.).

Осадження металів з розчинів здійснюється наступними способами:

1. *Кристалізація*. Це процес виділення з розчину твердої кристалічної фази.

2. *Гідроліз (гідролітичне осадження)* заснований на взаємодії іонів солі, що знаходиться в розчині, з іонами води з утворенням гідроксидів, які випадають в осад.

3. *Осад сульфідів металів* використовує у край малу розчинність у воді сульфідів важких металів, які випадають в осад.

4. *Цементация*. Це процес витіснення з розчину іонів одного металу іншим, активнішим.

5. *Осадження металів відновленням воднем (воднева цементация)* використовує обробку розчину воднем при підвищеному тиску.

6. *Екстракція* полягає у витяганні з'єднань металів з водного розчину в рідку органічну фазу, що не змішується з водою.

7. *Іонний обмін* заснований на здатності деяких синтетичних смол (іонітів) при контакті з розчинами електролітів поглинати іони в обмін на іони того ж знаку, що входять до складу іонітів.

1.2.3 Електрометалургійні процеси

До групи електрометалургійних процесів відносяться процеси отримання металів з електролітів електролізом. У якості електроліту використовують водні розчини солей і розплавлені солі. Розрізняють 2 види електрометалургійних процесів : електролітичне осадження і електролітичне рафінування.

Електролітичне осадження (електроекстракція) - це виділення металу на катоді при проходженні через електроліт постійного струму, при цьому анод залишається нерозчинним. З водних

розчинів електролізом отримують Cu, Ni, Zn, Cd, Mn. Електролізом розплавлених солей отримують Al, Mg, Li, Ca, Be, Zr, Hf, Ta.

Електролітичне рафінування засноване на анодному розчиненні чорного металу і осадженні на катоді чистого металу. Електрорафінування у водних розчинах застосовується для Cu і Ni, а в розплавлених солях - для Ti, Zr, V, W, Nb, Be, Al, Mg.

Питання для самоперевірки до глави 1

1. Які властивості і характеристики кольорових металів покладені в основу їх класифікації?
2. На які групи і підгрупи підрозділяються кольорові метали?
3. Вкажіть головні ознаки легких, важких, рідкісних і благородних металів.
4. Які головні сфери застосування кольорових металів в техніці?
5. Які основні методи виробництва кольорових металів?
6. Вкажіть основні процеси пірометалургійного виробництва кольорових металів і їх призначення.
7. Яка загальна схема гідрометалургійних процесів?
8. Які види електролізу використовуються в кольоровій металургії?
9. Приведіть загальне рівняння закону Фарадея для електролізу.
10. Як розраховується вихід по струму при електролізі?

2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1 Основи термодинаміки металургійних процесів

Термодинаміка і кінетика дозволяють передбачати кінцевий результат металургійного процесу і швидкість, з якою він може бути досягнутий.

Термодинаміка розглядає зв'язок між перетвореннями речовини і енергії, за допомогою вивчення стану рівноваги системи. Вона дозволяє передбачити напрям металургійних реакцій і міру їх завершення на основі енергетичних властивостей речовин. Передбачення швидкості протікання реакцій можливо на основі кінетичних закономірностей.

Об'єктом термодинаміки є термодинамічна система, яка у думках виділена з середовища початкових речовин і продуктів реакції і має певний фазовий стан із заданими конкретними параметрами. Основні термодинамічні параметри систем: тиск, температура, об'єм, енергія та інш. Сукупність властивостей термодинамічних систем характеризує її стан. Зміни, що відбуваються в системі, оцінюють шляхом порівняння різних її станів, зафіксованих за певних умов. Для порівняння зазвичай використовують стан систем за стандартних умов: температура 298 К (25 °С) і тиск $0,98 \cdot 10^5$ Па (1 атм.).

Термодинамічна система вважається ізольованою (замкнутою), якщо вона не обмінюється з середовищем ні речовиною, ні енергією. Вона знаходиться в рівновазі, якщо для усіх її точок дотримується постійність і рівність тиску, температури, незмінність складу і будови фаз і неможливість їх мимовільної зміни з часом.

2.1.1 Термодинамічні функції

При дослідженні стану системи визначають її термодинамічні характеристики: внутрішню енергію, ентальпію, теплоємність, ентропію.

Внутрішня енергія U є сумою усіх видів енергії, властивих цій ізольованій системі і що переходять один в одного. Визначення абсолютного значення U ускладнене, тому при розрахунках використовують зміни цієї функції ΔU . Ці зміни можуть бути викликані те-

плопередачею від зовнішнього середовища до системи і навпаки (нагріванням або охолодження системи), або передачею їй енергії в результаті роботи, виробленої самою системою або над нею. Якщо процес проведено при постійній температурі T , то зміна цієї функції позначається ΔU_T , а при нагріванні системи від T_1 до T_2 позначається $\Delta U_{T_1}^{T_2}$.

Ентальпія H - тепловміст системи. Як і внутрішня енергія, ентальпія практично не може бути виміряна, тому визначають її зміни ΔH_T або $\Delta H_{T_1}^{T_2}$.

Внутрішня енергія і тепловміст системи пов'язані в загальному випадку співвідношенням

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (2.1)$$

де P і V - тиск і об'єм.

Другий член рівняння (2.1) характеризує роботу розширення або стискування системи і при $V = \text{const}$ дорівнює нулю. При цьому H і U рівні між собою.

Теплоємність C - міра збільшення внутрішньої енергії при постійному об'ємі або ентальпії при постійному тиску.

У термодинаміці використовують поняття молярних (молярних) теплоємностей

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.2)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (2.3)$$

де C_V і C_P - молярна теплоємність відповідно при постійному об'ємі і постійному тиску.

Теплоємність пов'язана з внутрішньою енергією і ентальпією співвідношеннями

$$\Delta U_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \quad (2.4)$$

$$\Delta H_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT . \quad (2.5)$$

Ці співвідношення справедливі для будь-яких речовин і будь-якого агрегатного стану. У системі, що складається з декількох фаз, зміна внутрішньої енергії і ентальпії дорівнює сумі змін цих функцій усіх фаз.

$$\sum \Delta U_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \sum C_v dT , \quad (2.6)$$

$$\sum \Delta H_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \sum C_p dT . \quad (2.7)$$

Ентропія S залежить від внутрішньої будови речовин і є сума складових, таких, що відносяться до різних форм руху часток, що містяться в молекулі. Для кожної цієї речовини ентропія зростає при усіх процесах, часток, що викликаються рухом, при послабленні зв'язків між ними (випар, плавлення, дифузія та ін.). Як міра неупорядкованості в розташуванні часток речовини, ентропія має мінімальне значення для правильно утвореного кристала.

Ентропія пов'язана з вільною G і внутрішньою U значеннями енергій системи рівнянням

$$G = U - T \cdot S . \quad (2.8)$$

Величину $T \cdot S$ в цьому рівнянні називають пов'язаною енергією системи, а вільну енергію G - ізобарним потенціалом.

2.1.2 Основні закони термодинаміки

Термодинаміка базується на основних законах теплової форми руху матерії у зв'язку з фізичними явищами.

Перший закон термодинаміки (закон збереження енергії) встановлює, що якщо в якому-небудь процесі енергія одного виду зникає, то замість неї з'являється енергія в іншій формі і кількості, строго еквівалентній першому. При цьому загальний запас енергії в будь-якій ізольованій системі зберігається постійним. Цей закон встановлює зв'язок між зміною внутрішньої енергії і отриманою

або виділеною системою енергій. У будь-якому процесі приріст внутрішньої енергії системи дорівнює кількості повідомленій системі теплоти мінус кількість роботи, здійсненої системою.

На першому законі термодинаміки засновують розрахунки теплових ефектів хімічних реакцій.

Другий закон термодинаміки визначає можливість і напрям мимовільних (без витрати роботи ззовні) процесів в даній системі за заданих умов. Ці умови виступають як чинники інтенсивності, що характеризують потенціал цього виду енергії (температура, тиск, хімічний потенціал та ін.), і чинники місткості (кількість речовини, об'єм та ін.).

Мимовільне протікання процесів взаємодії між різними частинами системи можливо тільки у напрямі чинника інтенсивності для усіх частин системи. Досягнення однакового значення цього чинника є межею мимовільної течії процесу в цих умовах.

Для ізольованих систем критерієм мимовільної течії процесів служить зростання ентропії системи. Процес може йти мимоволі тільки до такого стану, при якому ентропія максимальна за даних умов.

Третій закон термодинаміки встановлює недосяжність абсолютного нуля температури за допомогою кінцевого числа операцій, оскільки теплоємність усіх речовин при наближенні до абсолютного нуля стає нескінченно малою. При абсолютному нулі температури ентропія правильно утвореного кристалу будь-якого елемента або з'єднання в чистому вигляді дорівнює нулю, а при будь-якому іншому стані речовини його ентропія більше нуля.

Основні термодинамічні закони використовуються в розрахунках складних металургійних процесів, експериментальне дослідження яких ускладнене.

2.1.3 Закони фізико-хімічної рівноваги для ідеальних систем

До ідеальних систем відносяться такі, в яких можна нехтувати об'ємом часток і силами взаємодії до їх зіткнення. Це розріджені гази і ідеальні розчини, що розділяються на досконалі, розбавлені і регулярні. До досконалих відносять розчини, в яких енергія взаємодії між атомами одного виду і атомами різних видів рівна. Ком-

поненти таких розчинів близькі за своїми фізико-хімічними властивостями, тому взаємодія атомів в розчині не відрізняється від їх взаємодії в чистому вигляді і не залежить від концентрації. Прикладом таких розчинів є системи Fe-Mn і Fe-Ni. Утворення досконалого розчину не супроводжується виділенням або поглинанням тепла.

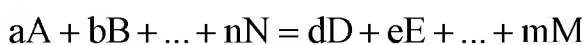
До **розбавлених** відносять розчини, в яких атоми розчиненого компонента, із-за їх малої концентрації, не взаємодіють один з одним (наприклад, розчин Fe-C при малих концентраціях вуглецю). У цих розчинах враховується енергія взаємодії тільки між атомами розчиненого компонента і розчинника. Розбавлений розчин утворюється з виділенням або поглинанням тепла. При цьому добавка кожного нового атома компонента, що розчиняється, завжди супроводжується однаковим ефектом.

Регулярним називають розчин, в якому енергія взаємодії між атомами розчиненого компонента і розчинника відрізняється від енергії взаємодії між атомами одного виду, але теплота розчинення незначна (не більше 40 кДж/моль).

Для **ідеальних** розчинів справедливі наступні закони фізико-хімічної рівноваги.

Закон дії мас. Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до ступенів, рівних стехіометричним коефіцієнтам.

У загальному випадку для реакції



швидкість прямої реакції V_1

$$V_1 = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \cdot C_N^n, \quad (2.9)$$

а швидкість зворотної реакції V_2

$$V_2 = K_2 \cdot C_D^d \cdot C_E^e \cdot \dots \cdot C_M^m, \quad (2.10)$$

де C - концентрація компонента в розчині;

K_1, K_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакцій, відповідно.

У момент рівноваги $V_1=V_2$, тоді

$$\frac{C_D^d \cdot C_E^e \cdot \dots \cdot C_M^m}{C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \cdot C_N^n} = \frac{K_1}{K_2} = K. \quad (2.11)$$

Оскільки при постійній температурі константи швидкості K_1 і K_2 постійні, то і константа рівноваги реакції K теж постійна величина при $T = \text{const}$.

Згідно із законом дії мас при рівновазі хімічної реакції відношення добутку концентрацій продуктів реакції, піднесених до відповідних ступенів, є величиною постійною при постійній температурі.

При участі в реакції газоподібних продуктів їх концентрацію в константі рівноваги виражають через парціальні тиски.

Залежність константи рівноваги від температури. Вплив температури на величину константи рівноваги визначається рівнянням Ле-Шательє і Ван-Гоффа.

При постійному тиску

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.12)$$

при постійному об'ємі

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (2.13)$$

де ΔH і ΔU – відповідно, зміна тепловмісту системи, Дж і її внутрішній енергії, Дж/моль;

T - абсолютна температура, К;

R - газова постійна, Дж/(моль·К);

K_p і K_c - константи рівноваги, виражені через концентрації компонентів, відповідно.

У металургії хімічні реакції протікають при незначній зміні тиску і об'єму і можна приблизно прийняти $\Delta H \approx \Delta U$. Тому можна з достатньою точністю використовувати рівняння (2.12).

Закони розподілу речовини між фазами. Ці закони є окремими випадками закону дії мас.

Закон Нернста. При рівновазі системи відношення концентрацій речовини A у двох дотичних конденсованих (рідких або твер-

дих) фазах 1 і 2, що не змішуються, є величиною постійною при постійній температурі

$$\frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} = L_A. \quad (2.14)$$

Закон Генрі. При рівновазі газу з розбавленим розчином речовини А у фазі, що конденсує (рідкою або твердою), концентрація речовини C_A пропорційна парціальному тиску його пари в газовій фазі P_A

$$C_A = K_A \cdot P_A, \quad (2.15)$$

де K_A - константа розчинення газу (величина постійна при $T = \text{const}$).

Частковим випадком закону Генрі є закон Сивертса (закон «квадратного кореня»), що враховує реакцію дисоціації молекул двоатомного газу Γ_2 на атоми, передуючу розчиненню атомів газу у фазі, що конденсує

$$C_\Gamma = K_\Gamma \sqrt{P_{\Gamma_2}}. \quad (2.16)$$

Закон Рауля. При рівновазі газової фази з конденсованою фазою тиск насиченої пари розчинника А пропорційне його мольній частці в розчині

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A, \quad (2.17)$$

де $P_A^0 = \frac{1}{K_A}$ - рівноважний парціальний тиск (тиск насиченої пари) речовини А при $N_A = 1$.

У реальних умовах закон Генрі дотримується для розбавлених, а закон Рауля - для концентрованих розчинів.

2.1.4 Закони фізико-хімічної рівноваги для реальних систем

У реальних системах необхідно враховувати власний об'єм часток і їх взаємодію до зіткнення. Міра цієї взаємодії змінюється зі зміною складу розчину. При цьому ефективні концентрації компонентів відрізняються від концентрацій, визначуваних хімічним аналізом.

Стосовно реальних систем вводиться поняття активності компонента a_i , яка характеризує його прагнення виділитися з розчину, а також його відносну здатність реагувати з іншими речовинами.

Активність - це уявна концентрація компонента реального розчину, що визначає його термодинамічні властивості, з урахуванням взаємодії розчиненого компонента з іншими компонентами розчину. Якщо в рівняннях констант фізико-хімічної рівноваги замість концентрацій компонентів враховувати їх активності, то забезпечується постійність констант при постійній температурі.

Оскільки активність компонента A характеризує його здатність виділятися з розчину, то вона пропорційна парціальному тиску насиченої пари компонента або його активності в іншій фазі, що конденсує, рівноважній з цим розчином

$$a_A = C_A \cdot \gamma_A, \quad (2.18)$$

де a_A - коефіцієнт активності компонента A в розчині, що враховує відхилення властивостей компонента в реальній системі від його властивості в ідеальній системі.

Коефіцієнт активності є кількісною характеристикою відмінності реального розчину від досконалого при тій же концентрації компонентів. Ця відмінність помітно проявляється при невеликих концентраціях і зменшується у міру їх збільшення.

Константи рівноваги і розподілу в реальних системах зберігають постійність при постійній температурі, якщо замість концентрацій підставити активності:

рівняння закону дії мас

$$\frac{a_D^d \cdot a_E^e \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} = K; \quad (2.19)$$

закон розподілу Нернста

$$\frac{a_{A_1}}{a_{A_2}} = L_A; \quad (2.20)$$

закон Генрі

$$\frac{a_A}{P_A} = K_A; \quad (2.21)$$

закон Рауля

$$N_a = \frac{P_A}{P_A^0}. \quad (2.22)$$

Таким чином, в реальних системах константа рівноваги - це співвідношення добутків активностей продуктів реакції і початкових реагентів. Стан компонента з активністю $a=1$ називається стандартним.

Як стандартний стан зазвичай вибирають чистий компонент, насичений або розбавлений (1 %-ий) розчин. Коефіцієнт активності компонента може бути більше одиниці, а активність - більше концентрації (залежно від стандартного стану, при якому A і a_A приймають рівним одиниці).

Існує пряма залежність між активністю компонента в розчині і його хімічним потенціалом (парціальним молярним потенціалом в розчині)

$$\mu_i - \mu_i^0 = 2,303RT \ln a_i = 19,145T \lg a_i, \quad (2.23)$$

де μ_i, μ_i^0 - хімічний потенціал компонента, відповідно, в розчині і в стандартному стані, в якому $a_i=1$.

Активності речовин визначаються наступними методами:

- 1) вимір тиску пари компонента і порівняння його з тиском пари чистої речовини;
- 2) визначення електрорушійної сили елемента, у якого електроди складаються з чистого компонента і сплаву;
- 3) вимір впливу доданого компонента на температуру плавлення розплаву;
- 4) визначення коефіцієнта розподілу компонента в двох несмешиваючихся рідинах, у однієї з яких відома активність компонента;
- 5) активність цього компонента визначають при відомій константі рівноваги, якщо відомі активності усіх інших компонентів, що беруть участь в реакції.

Коли відомий коефіцієнт активності одного компонента бінарного розчину, то коефіцієнт активності другого компонента можна отримати інтеграцією рівняння Гіббса-Дюгема

$$d \ln \gamma_2 = \frac{N_1}{N_2} d \lg \gamma_1, \quad (2.24)$$

де N_1 і N_2 - атомні долі компонентів в розчині.

Коефіцієнти активності можна визначити на основі параметрів або коефіцієнтів взаємодії речовин в розчині. При розчиненні двох і більше речовин в одному і тому ж розчиннику К. Вагнер ввів поняття параметра взаємодії. Параметр взаємодії $\xi_i^{(j)}$ характеризує вплив речовини j на коефіцієнт активності речовини i при виборі як стандартний стан чистої речовини

$$\xi_i^{(j)} = \frac{\partial(\ln a_i)}{\partial N_j}, \quad (2.25)$$

де N_j - атомна доля речовини j .

Параметри взаємодії можна приймати постійними при цій температурі лише для обмеженого інтервалу концентрацій. Вони використовуються для визначення активності речовини в багатокомпонентних розплавах, якщо концентрація речовин невелика, по рівнянню

$$\lg \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \xi_i^{(1)}(N_1) + \xi_i^{(2)}(N_2) + \dots, \quad (2.26)$$

де γ_i^0 - коефіцієнт активності першої речовини в розбавленому розчині;

$\xi_i^{(1)}, \xi_i^{(2)}$ - параметри взаємодії, що враховують вплив концентрації, відповідно, першої і другої речовини на коефіцієнт активності γ_i ;

N_1, N_2 - атомні долі першого і другого речовин.

При вираженні концентрації реагуючих речовин i і j в % параметри їх взаємодії означають e_j^i .

2.2. Основи кінетики металургійних реакцій

Термодинаміка дозволяє визначити принципову можливість здійснення будь-якої металургійної реакції в цих умовах. Можливу швидкість протікання реакції оцінює кінетика. Усі металургійні реакції можна розділити на дві групи.

До першої відносяться гомогенні реакції, що протікають в одній фазі.

Друга група - гетерогенні реакції, що протікають на межі розділу фаз.

У пірометалургії до гомогенних реакцій відносяться взаємодія закису міді з домішками в розчині чорнової міді, горіння газу у факелі печей та ін. Прикладами гетерогенних реакцій є обмінні реакції між компонентами штейну і шлаку, окислення сульфідів киснем повітря та ін.

2.2.1 Кінетика гомогенних реакцій

Основний закон хімічної кінетики свідчить, що швидкість реакції (V) прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин

$$V = K \cdot C_1^a \cdot C_2^b, \quad (2.27)$$

де K - константа швидкості реакції;

a і b - стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Константа швидкості реакції показує, з якою швидкістю йде процес при концентраціях речовин, що беруть участь, рівних одиниці (у відповідних системах одиниць).

Розглянемо гомогенну реакцію



Загальна швидкість реакції V дорівнює різниці швидкостей прямою (V_1) і зворотною (V_2) реакцій:

$$V = V_1 - V_2 = K_1 \cdot C_A \cdot C_B - K_2 \cdot C_C \cdot C_D, \quad (2.29)$$

де K_1 і K_2 - відповідно константи прямої і зворотної реакцій;

C_A і C_B - концентрації початкових речовин;

C_C і C_D - концентрації продуктів реакції.

Показники міри при стехіометричному рівнянні реакції дорівнюють одиниці. У міру протікання реакції в замкнутій системі витрачатимуться речовини A і B і накопичуватися речовини C і D . При цьому швидкість прямої реакції V_1 падатиме, а швидкість зворотної реакції V_2 - зростати. Сумарна швидкість процесу зменшуватиметься. При певних концентраціях V_1 стає рівною V_2 , а загальна швидкість реакції V рівної нулю, тобто система досягне стану рівноваги. В цьому випадку

$$K_1 \cdot C_A^P \cdot C_B^P = K_2 \cdot C_C^P \cdot C_D^P, \quad (2.30)$$

$$\frac{C_C^P \cdot C_D^P}{C_A^P \cdot C_B^P} = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} = \frac{K_1}{K_2} = K_p,$$

де C_A^P , C_B^P , C_C^P і C_D^P - концентрації (активності) реагуючих речовин в рівноважному стані, відповідно.

Таким чином, при рівновазі системи відношення констант швидкості прямої і зворотної реакції дорівнює константі рівноваги K_p .

Рівняння, що зв'язує швидкість реакції з концентраціями реагуючих речовин, називається кінетичним. Якби кожна реакція протікала в одну стадію, те порівняння швидкостей різних реакцій по їх константах не представляло б утруднень. Таке кінетичне рівняння завжди можна було б знайти за законом діючих мас. Проте реальні процеси складніші, протікають в декілька стадій і залежність $V=f(C)$ не буде такої простій, як в законі діючих мас. За відсутності даних про істинне кінетичне рівняння процесу для зіставлення швидкостей різних реакцій використовують порівняння емпіричних кінетичних рівнянь за експериментальними даними.

В більшості випадків кінетичне рівняння реальної реакції може бути виражене статечним рівнянням:

$$V = K \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}. \quad (2.31)$$

Для зіставлення швидкостей різних реакцій необхідно знайти в цьому рівнянні показники міри (n_1 , n_2 , ...) значень концентрацій. Ці показники міри називаються *порядком реакції*. У рівнянні (2.31) n_1 , n_2 , ... - порядки реакцій по речовинах 1, 2, ..., а сума $n=n_1+n_2+\dots$ називається загальним порядком реакції.

Процеси класифікують на реакції першого, другого і третього порядку залежно від показника міри в кінетичному рівнянні.

Для реакції першого порядку ($A \rightarrow B$) справедливе рівняння

$$V = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C, \quad (2.32)$$

тобто швидкість прямо пропорційна концентрації речовини А, що розпадається, Знак мінус вказує на зменшення концентрації початкової речовини.

Щоб отримати залежність концентрації речовини А в часі, необхідно проінтегрувати цей вираз, розділивши змінні і взявши за межі $C=C_0$ при $t=0$:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t K dt, \quad (2.33)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = -K \cdot t, \quad (2.34)$$

$$K = -\frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (2.35)$$

Потенціюючи рівняння (2.35), отримуємо

$$C = C_0 \cdot e^{-K \cdot t}. \quad (2.36)$$

Кінетичне рівняння другого порядку має вигляд

$$V = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C^2. \quad (2.37)$$

Після розподілу змінних і інтеграції отримаємо

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = \int_0^t K dt$$

звідки

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K \cdot t. \quad (2.38)$$

Кінетичне рівняння третього порядку за умови рівності кількостей речовин ($a=b=c$), що прореагували, виглядає таким чином

$$V = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C^3. \quad (2.39)$$

Після інтегрування, константа швидкості реакції опишеться рівнянням

$$K = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_0^2} \right),$$

чи

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]. \quad (2.40)$$

Рівняння швидкості реакції в загальному вигляді має вигляд

$$V = -\frac{dx}{dt} = K_n (a-x)^n, \quad (2.41)$$

де a - початкова концентрація речовини;

x - концентрація продукту реакції, що утворився, через час t ;

n - порядок реакції.

Після інтегрування K_n визначається по рівнянню

$$K_n = \frac{1}{(n-1) \cdot t} \cdot \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right], \quad (2.42)$$

чи

$$K_n = \frac{1}{(n-1) \cdot t} \cdot \left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right]. \quad (2.43)$$

Природно, при такому аналітичному підході можна отримати дробовий і нульовий порядок реакції.

Атоми в молекулах пов'язані дуже міцними зв'язками. Для протікання реакції і виникнення міцніших продуктів необхідно розірвати деякі зв'язки. Енергія, яку треба витратити на розрив старих зв'язків, називається енергією активації. Величина енергії активації кількісно оцінює енергетичний бар'єр, подолання якого дозволяє здійснити хімічну реакцію. Тільки молекули з енергією, що перевищує енергію активації, можуть вступити в реакцію.

Встановлення порядку реакції потрібне для класифікації реакцій, порівняння їх констант швидкостей. Практично порядок реакції встановлюється таким чином. Спочатку в ході експерименту вимірюють швидкість реакції. Потім, знаючи залежність dc/dt , оцінюють порядок реакції декількома методами :

1. Метод підбору рівнянь, заснований на підстановці експериментальних даних в кінетичні рівняння різних порядків. Шуканий порядок відповідає тому рівнянню, де константа швидкості матиме значення, близьке до постійного.

2. Графічний метод, по якому залежність dc/dt для реакцій різних порядків виражають різними математичними кривими, : логарифмічній кривій для реакції першого порядку, прямій для реакції другого порядку, параболою для реакцій третього порядку.

3. Графічний метод, по якому використовують залежність швидкості реакцій від концентрації

$$V = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C^n,$$

за умови рівності концентрацій початкових речовин.

Логарифмування цього виразу дасть рівняння прямої

$$\ln V = \ln K + n \cdot \ln C. \quad (2.44)$$

З цього рівняння виходить, що порядок реакції n визначається тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис $\operatorname{tg}\varphi = n$.

Швидкість хімічної реакції є функцією не лише концентрації реагуючих речовин, але і температури: $V=f(C,T)$. Залежність швидкості реакції від температури описується рівнянням Ареніуса

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{E}{RT^2}, \quad (2.45)$$

де K - константа швидкості;

E - енергія активації;

T - температура, К;

R - газова постійна.

Якщо $E=f(t)$, то отримаємо співвідношення

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + A, \quad (2.46)$$

де A - постійна інтегрування.

Отже, залежність $\ln K=f(1/T)$ має бути представлена прямою лінією в координатах $\ln K-(1/T)$. Тангенс кута нахилу цієї лінії чисельно рівний E/R . Тому енергію активації можна знайти за експери-

ментальними даними, якщо відомі величини константи швидкості при декількох температурах.

2.2.2 Кінетика гетерогенних реакцій

Більшість пірометалургійних реакцій є гетерогенними, тобто взаємодія здійснюється між речовиною, що знаходиться в різних фазах. Відмітна особливість усіх гетерогенних реакцій - їх багатостадійність. Процес полягає, як мінімум, з трьох стадій:

- 1) перенесення реагуючих речовин до міжфазної межі (реакційній зоні);
- 2) власні хімічні акти взаємодії;
- 3) відведення продуктів реакції з реакційної зони.

Кожен етап, у свою чергу, може складатися з ряду ланок, що протікають послідовно або паралельно.

Розглянемо гетерогенний процес, що складається з ряду послідовних стадій, на прикладі окислення свинцю, при його дифузії через шари штейну і шлаку. Згідно з першим законом Фіка потік речовини через переріз, перпендикулярний напрямку дифузії, пропорційний градієнту концентрації в цьому напрямі

$$\Pi = -D \frac{dC}{dx}, \quad (2.47)$$

де Π - потік речовини;

D - коефіцієнт дифузії;

dc/dx - градієнт концентрації у напрямку дифузії.

У нашому випадку потік свинцю через штейн буде представлений рівнянням

$$\Pi_1 = D_1 \frac{C_0 - C_x}{h_1} = \beta_1 (C_0 - C_x), \quad (2.48)$$

де D_1 - коефіцієнт дифузії свинцю в штейні;

h_1 - товщина шару штейну;

C_0 - концентрація свинцю на межі розділу з штейном;

C_x - концентрація свинцю на міжфазній межі штейн-шлак;

$\beta_1 = D_1/h_1$ - коефіцієнт масопередачі.

Потік свинцю через шлак можна підрахувати за виразом

$$\Pi_2 = \frac{D_2}{h_2} (C_x - 0) = \beta_2 \cdot C_x. \quad (2.49)$$

Нехай концентрація свинцю на поверхні розділу шлак-газ дорівнюватиме нулю.

Величина загального потоку складає

$$\Pi = \beta \cdot C_0. \quad (2.50)$$

Для стаціонарного процесу величини потоків через фази рівні, тобто $\Pi = \Pi_1 = \Pi_2$. Тоді справедлива рівність

$$\beta_1 (C_0 - C_x) = \beta_2 C_x, \quad (2.51)$$

з якого можна визначити концентрацію свинцю на межі штейн-шлак

$$C_x = \frac{\beta_1 \cdot C_0}{\beta_1 + \beta_2}. \quad (2.52)$$

Підставимо вираз для C_x в рівняння (2.49)

$$\Pi_2 = \beta_2 \cdot C_x = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \cdot C_0. \quad (2.53)$$

Але враховуючи, що $\Pi = \beta \cdot C_0$, але $\Pi = \Pi_2$, отримаємо рівняння

$$\beta = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \quad \text{або} \quad \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}. \quad (2.54)$$

Величина, зворотна коефіцієнту масопередачі, називається **коефіцієнтом опору**. У послідовних процесах загальний опір $1/\beta$ дорівнює сумі приватних опорів. Якщо один з коефіцієнтів опору системи значно більше інших, то саме ним і визначається загальна швидкість процесу. Найбільший коефіцієнт опору відповідає найповільнішій стадії, яка і лімітує загальну швидкість процесу. У нашому прикладі лімітуючою стадією буде дифузія свинцю в шлаку, оскільки в'язкість шлаку більша, ніж штейну.

У разі процесу, що складається з декількох паралельних стадій, співвідношення між величинами сумарного і приватного (для окремих стадій) опору системи виходить з виразу

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2 + \Pi_3 + \dots \quad (2.55)$$

Отже, величину загального потоку можна визначити по рівнянню

$$\Pi = \beta_1 \cdot C_0 + \beta_2 \cdot C_0 + \beta_3 \cdot C_0 + \dots \quad (2.56)$$

У процесах з паралельними стадіями загальний коефіцієнт масопередачі дорівнює сумі коефіцієнтів масопередачі окремих стадій

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \dots \quad (2.57)$$

У гетерогенних реакціях з паралельними стадіями загальна швидкість процесу визначається швидкістю найшвидшої стадії.

Найважливіше завдання кінетики - встановлення режиму і лімітуючих стадій процесу. Процес може протікати в кінетичному і дифузійному режимах. Процеси, що протікають в кінетичному режимі, мають наступні відмітні особливості:

- 1) незалежність швидкості реакції від швидкості газового потоку;
- 2) різке збільшення швидкості процесу з підвищенням температури.

Загальна швидкість процесу в кінетичному режимі визначається найповільнішою стадією - хімічним актом. У пірометалургії при здійсненні процесів в ділянці високих температур з реакціями, що протікають в кінетичному режимі, доводиться зустрічатися досить рідко. Прикладом такої реакції може служити окислення сульфїду киснем повітря.

Набагато частіше загальну швидкість процесу лімітує зовнішня або внутрішня дифузія. При високих температурах швидкість акту взаємодії велика. Зате швидкості підведення реагентів в зону реакції і відведення продуктів реакції малі. У разі гетерогенних процесів доставка газу або рідини до реакційної поверхні розділу здійснюється як за рахунок швидкості потоку, так і за рахунок молекулярної (іонної) дифузії. Такий складний процес називається конвекційною дифузією. Перенесення речовини за рахунок молекулярної дифузії визначається другим законом Фіка

$$-D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.58)$$

Перенесення речовини потоком пропорційне швидкості потоку і зміні концентрації реагуючої речовини в елементарному об'ємі.

Величина коефіцієнта масопереносу залежить від цілого ряду чинників

$$\beta = f(S, a, D, \eta, \rho), \quad (2.59)$$

де S - поверхня розділу;

a - кількість речовини, що прореагувала;

η, ρ - відповідно, в'язкість і щільність флюїдної фази (газ або рідина).

Для спрощення завдання про масоперенос з потоку при розрахунках використовують метод теорії розмірності, що дозволяє звести до мінімуму число необхідних вимірів при опису усього процесу і що дає можливість встановити закони подібності для моделювання процесу. З величин, що входять до виразу (2.59), можна скласти три безрозмірні критерії подібності

1. Критерій Нуссельта, що характеризує масопередачу

$$Nu = \frac{\beta \cdot S}{D}. \quad (2.60)$$

2. Критерій Рейнольдса, що визначає гідродинамічні властивості потоку

$$Re = \frac{a \cdot S}{\nu}, \quad (2.61)$$

де $\nu = \eta / \rho$ - кінетична в'язкість.

3. Критерій Прандтля, що характеризує фізико-хімічні властивості потоку

$$Pr = \frac{\nu}{D}. \quad (2.62)$$

Ці критерії пов'язані між собою співвідношенням

$$Nu = f(Re, Pr). \quad (2.63)$$

Гетерогенні процеси, що лімітуються зовнішньою масопередачею, мають наступні відмітні ознаки

1. Величина коефіцієнта масопередачі β залежить від швидкості потоку.
2. Дифузійний опір $1/\beta$ не залежить від часу процесу.
3. Після переривання і наступного відновлення процесу його кінетика характеризується тими ж параметрами.
4. Швидкість процесу слабо залежить від температури.

У пірометалургії можна понизити гальмівний вплив зовнішньої масопередачі, наприклад, за рахунок перемішування рідких продуктів плавки. Набагато важче боротися з впливом внутрішньої масопередачі.

Розглянемо як приклад окислення шматка сульфїду киснем повітря. Зазвичай, поверхня сульфїдного зерна покрита плівкою твердого оксиду. Дифузія через твердий шар оксиду кисню - найповільніша стадія, лімітуюча загальну швидкість гетерогенного процесу. Процес йде в дифузійному режимі, визначуваному внутрішньою масопередачею.

Відмітні ознаки гетерогенних процесів, що лімітуються внутрішньою дифузією, наступні:

1. Швидкість процесу не залежить від швидкості руху газу.
2. Швидкість залежить від пористості тіла.
3. Дифузійний опір росте з часом.

Строго кажучи, не можна говорити про чисто кінетичний або дифузійний режим. Усі гетерогенні процеси є перехідними з великим або меншим відхиленням від кінетичного режиму в дифузійний. Для оцінки режиму гетерогенних процесів використовують аналітичний метод, пов'язаний з використанням напівемпіричного кінетичного рівняння Казеєва-Колмогорова-Ерофєєва

$$\alpha = 1 - e^{-K^n t}, \quad (2.64)$$

де α - міра розкладання або перетворення початкової речовини;
 t - час; K - константа швидкості реакції;
 n - показник міри, пов'язаний з α співвідношенням $\alpha=(n-1)/n$.

Прийнято вважати, що при $n \geq 1$ процес здійснюється в кінетичному режимі. Зменшення величини n характеризує міру переходу процесу в дифузійну область. При $n \approx 0,5$ настає дифузійний режим процесу.

Після подвійного логарифмування вираження (2.64) отримуємо рівняння

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg K_1 + n \lg t, \quad (2.65)$$

де $\lg K_1 = \lg K + \lg l g e$.

Використовуючи цей вираз, можна графічно визначити значення n за експериментальними даними. Якщо на осі абсцис відкласти значення $\lg t$, а на осі ординат $\lg[-\lg(1-\alpha)]$, то виходить пряма лінія, нахил якої визначає значення n .

Питання для самоперевірки до глави 2

1. Які термодинамічні функції визначають стан системи?
2. Вкажіть три основні закони термодинаміки.
3. Які ідеальні розчини відносяться до досконалих, розбавлених і регулярних?
4. Вкажіть основні закони фізико-хімічної рівноваги для ідеальних розчинів.
5. Напишіть рівняння залежності константи рівноваги від температури.
6. Сформулюйте закони Нернста, Генрі і Рауля для розподілу речовини між фазами.
7. Дайте визначення поняття активності компонента розчину.
8. Як розраховується активність компонента в розчині?
9. Які види стандартного стану вибирають при визначенні активності?
10. Що таке параметр взаємодії і як він обчислюється?
11. Чим відрізняються гомогенні і гетерогенні реакції?
12. Напишіть рівняння основного закону хімічної кінетики для гомогенної реакції.
13. Напишіть кінетичне рівняння реакції.
14. Якими методами визначається порядок реакції?
15. Що таке енергія активації процесу?
16. Напишіть рівняння Ареніуса для залежності швидкості реакції від температури.
17. З яких стадій складається гетерогенна реакція?
18. Сформулюйте перший закон Фіка для гетерогенного процесу.
19. Що таке коефіцієнт опору системи?
20. Які особливості процесу, що протікає в кінетичному режимі?
21. Які критерії подібності використовуються при розрахунках масопередачі?
22. Напишіть кінетичне рівняння Казеєва-Колмогорова-Ерофєєва для оцінки режиму гетерогенних процесів.

3 БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

3.1. Будова і властивості металів

3.1.1. Будова атомів металів

Близько 80 % від загального числа нині відомих елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва припадає на частку металів.

Елементи - метали і неметали - відрізняються будовою атомів. Атоми більшості металів мають на зовнішньому енергетичному рівні (зовнішньому електронному шарі) мале число електронів: 1, 2, 3. Атоми неметалів в зовнішньому шарі мають 4, 5, 6, 7, 8 електронів.

У хімічних реакціях атоми зазвичай придбають стійкіший зовнішній шар з 8 електронами. Елементи-метали віддають свої електрони зовнішнього шару і проявляють відносно здатність по відношенню до реагуючих з ними елементів. Атомам усіх елементів-металів властиво перехід в іонний стан за схемою



Мірою відновної здатності атома металів є енергія іонізації, тобто енергія, яка витрачається на відрив одного електрона із зовнішнього шару. Ця енергія виражається в кДж/г-атом. Чим менше енергія іонізації, тим більше відновна здатність атома металу.

Будову електронної оболонки будь-якого металу можна упізнати з періодичної системи. Порядковий (атомний) номер елементу чисельно дорівнює позитивному заряду ядра. Номер групи дорівнює числу валентних електронів, тобто електронів, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Номер періоду співпадає з числом електронних шарів в атомі. Таким чином, встановивши з періодичної системи координати елементу (номер групи, номер періоду, порядковий номер), можна визначити електронну формулу цього елементу. Наприклад, в атомі цирконію (№ 40, V період, IV група) 40 електронів розподілено на 5 шарах, з них 4 валентних.

Максимальне число електронів в будь-якому шарі дорівнює $2n^2$, де n - номер цього шару. Отже, в першому шарі може бути ма-

ксимум 2, в другому - максимум 8, в третьому - максимум 18, в четвертому - максимум 32 електрони.

Елементи можуть знаходитися в періодичній системі в підгрупах різних категорій: головній, побічній або в сімействі лантаноїдів і актиноїдів. Кожен новий електрон будь-якого елементу головної підгрупи поповнює зовнішній шар атома. Черговий електрон будь-якого елементу побічної групи поповнює поперед зовнішній шар атома, і валентними у такого елементу можуть бути електрони зовнішнього і частково поперед зовнішнього шару. Черговий електрон у елементу лантаноїду або актиноїду поповнює третій зовні шар атома і валентними можуть бути електрони зовнішнього і частково поперед зовнішнього і поперед поперед зовнішнього шарів.

Цирконій знаходиться в побічній підгрупі IV групи. Тому валентними у нього є електрони зовнішнього (5-го) і частково поперед зовнішнього (4-го) шарів, а електронна формула цирконію має вигляд $\oplus 2|8|18|8+2|2$, рисунок 3.1.

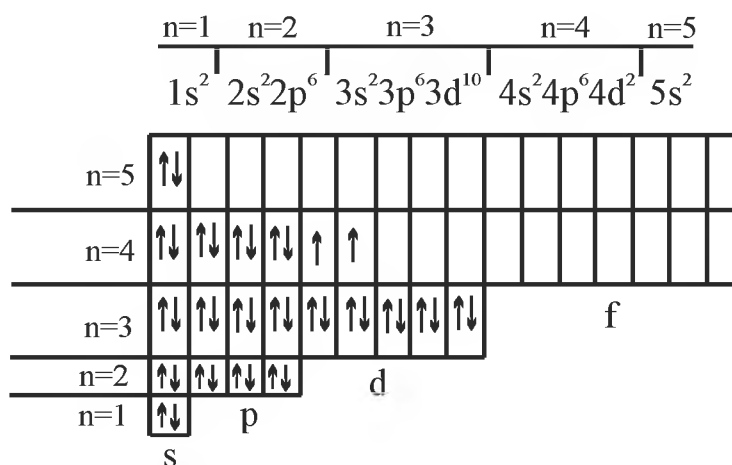


Рисунок 3.1 – Схема електронної формули цирконію

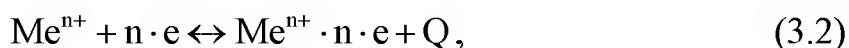
На цій схемі стрілками вказано, куди поступає черговий електрон цирконію.

3.1.2. Природа металевого зв'язку

Тверді метали мають кристалічну будову і впорядковане розташування структурних часток у вигляді металевих решіток.

У вузлах металевих решіток знаходяться позитивні іони, оточені електронами. Ці об'єднані електрони можуть відносно вільно переміщатися між іонами, проте вийти за межі решітки за звичай-

них умов вони не можуть. Їх називають «електронним газом». Наявність «електронного газу» пояснює існування таких специфічних властивостей металів, як електро- і теплопровідність, пластичність, блиск, віддзеркалення радіохвиль та ін. У металевих решітках атоми як би обмінюються своїми електронами, а структурні частки металу є то іонами, то атомами. У металі є рівновага між іонами і електронами за схемою

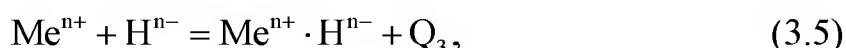
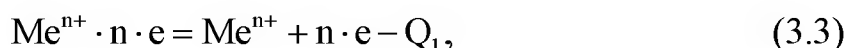


тут точка між « Me^{n+} » і « $n \cdot e$ » - знак зв'язку,
 n - заряд іона.

Процес утворення металевого зв'язку між іонами і електронами супроводжується виділенням теплоти Q . У різних металів тепловий ефект і міцність зв'язку різні.

Одним з головних чинників, які визначають тип і властивості зв'язку між атомами, є електронегативність. Це здатність атомів утримувати зовнішні (валентні) електрони. Вона визначається мірою тяжіння цих електронів до позитивно зарядженого ядра.

Процес з'єднання металу з неметалом по стадіях може бути представлений так



де H^0 - неметал, H^{n-} - негативний іон неметалу.

Щоб утворилася хімічна сполука металу з неметалом $\text{Me}^{n+} \cdot \text{H}^{n-}$, потрібні розрив металевого зв'язку з утворенням іонів і електронів, приєднання електронів до атома неметалу з утворенням негативного іона, об'єднання різних іонів з утворенням електронейтральної молекули.

Стадія (3.3) вимагає витрат енергії, стадії (3.4) і (3.5) протікають з виділенням енергії. Якщо $Q_2 + Q_3 > Q_1$, то метал мимоволі переходить в іонний стан, утворюючи хімічну сполуку. Цим відрізняються хімічно активні метали, які в природі зустрічаються у вигляді

різних з'єднань. Якщо $Q_2+Q_3 < Q_1$, то метал в хімічну сполуку не переходить і зустрічається в природі у вільному стані.

Енергія теплового руху електронів в металі недостатня для того, щоб вони могли мимоволі вийти за межі металевих решіток. Проте при сильному нагріві електрони покидають металеві решітки і відбувається термоелектронна емісія (випускання електронів під впливом температури).

Відмінність концентрації електронного газу в різних металах обумовлює контактну різницю потенціалів в точці контакту (спаї) цих металів. Ця різниця потенціалів називається термоелектрорушійною силою і залежить від температури спаю. На цьому явищі заснована робота термопар для виміру температури.

Домішки і включення в кристалічній решітці металу утрудняють переміщення електронів, що знижує тепло- і електропровідність і пластичність.

3.1.3 Фізичні і механічні властивості металів

Такі властивості металів, як щільність, твердість, пластичність, стисливість, температура плавлення і кипіння, теплоємність, термічне розширення, тепло- і електропровідність, магнітні властивості, залежать в основному від типу кристалічної решітки.

Більшість важливих кольорових металів мають кубічну гранецентровану (Li, Na, K, Ba, V, Mo, Cr, W) і гексагональну (Be, Mg, Zn, Cd) решітки. Ці решітки відрізняються найбільшою щільністю розташування часток, що забезпечує найкращий обмін електронами. У цих решітках 74 % загального об'єму заповнені частками. Багато металів (Al, Pb, γ -Fe, Ni, Pt, Cu, Ag, Au) мають менш щільні решітки – кубічну об'ємноцентровану. У таких решітках частки заповнюють 68 % загального об'єму.

Щільність упаковки атомів в решітках металу оцінюється координаційним числом (КЧ). Це число сусідніх атомів (іонів), що знаходяться на рівному і притому найближчій відстані від атома (іона), умовно обраного за «центральною». Найбільш щільні є кубічна гранецентрована і гексагональна решітки, які мають КЧ=12, а кубічна об'ємноцентрована має КЧ=8. Використовують також по-

няття щільність упаковки (ЩУ), що означає число повних атомів металу, що доводяться на одну елементарну кристалічну решітку. При цьому враховують, що атоми, що знаходяться у вузлах решітки або в центрах граней, належать одночасно декільком сусіднім решіткам. Для гексагональних решіток $\text{ЩУ}=6$, кубічних гранецентрованих $\text{ЩУ}=4$ і для кубічних об'ємноцентрованих решіток $\text{ЩУ}=2$.

Метали, що мають решітку з малою щільністю упаковки, як правило, м'які, легкоплавкі і мають малу щільність. Це, в першу чергу, лужні метали (Li, Na, K, Cs). У таблиці 3.1 наведено фізичні і механічні властивості найбільш важливих кольорових металів. Найбільшу температуру плавлення ($3370\text{ }^\circ\text{C}$) і щільність (19300 кг/м^3) має вольфрам. Найменшу температуру плавлення мають цезій ($28\text{ }^\circ\text{C}$) і ртуть ($-39\text{ }^\circ\text{C}$). Найменшу щільність має літій (500 кг/м^3).

Таблиця 3.1 – Фізичні і механічні властивості найважливіших кольорових металів

Метал	Атомна маса	$t_{\text{пл.}}$, $^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}$, $^\circ\text{C}$	d_{20} , кг/м^3	λ_{20} , $\text{Вт/(м}\cdot\text{к)}$	$\rho_{18}\cdot 10^4$, $\text{Ом}\cdot\text{м}$	$\sigma_{\text{В}}$, МПа	НВ
Алюміній	26,98	660,4	~2500	2699	211,01	3,21	98	157
Мідь	63,546	1084,5	2540	8940	384,85	1,78	216	367
Нікель	58,70	1455	2900	8900	58,62	11,8	441	716
Свинець	207,2	327,4	1745	11340	2,2	20,8	14,7	39,2
Цинк	65,38	419,5	906	7133	110,95	6,1	128	321
Магній	24,305	650	1095	1740	144,44	4,7	177	294
Титан	47,90	1668	3330	4320	1,24	47,5	314	1570
Вольфрам	183,85	3370	~5700	19300	146,54	5,5	343	3433
Молибден	95,94	2620	~4600	10200	142,35	4,8	687	1570
Золото	196,97	1064,5	2947	19320	293,08	2,06	78	181,5

Примітка: d_{20} - щільність при $20\text{ }^\circ\text{C}$; λ_{20} - коефіцієнт теплопровідності при $20\text{ }^\circ\text{C}$; ρ_{18} - питомий електроопір при $18\text{ }^\circ\text{C}$; $\sigma_{\text{В}}$ - опір при стискуванні; НВ - твердість по Брінелю.

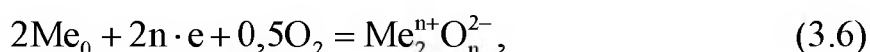
Найбільшу відносну теплопровідність мають: срібло – 49, мідь – 46,2, золото – 35,3, алюміній – 26, найменшою ртуть – 1. Найбільшу відносну електропровідність також мають: срібло – 49, мідь – 46, золото – 35,5, алюміній – 26.

При охолодженні електропровідність металів збільшується. При температурі, близькій до абсолютного нуля ($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$), у галію, олова, ртуті спостерігається незвично різке зростання електропровідності (надпровідність). Найбільшою відносною здатністю до розширення при нагріванні володіють лужні метали, особливо цезій – 1,6, найменшою – молібден і вольфрам – 0,06. Найбільшою відносною стисливістю також відрізняється цезій – 15,4; найменшою – молібден – 0,12 і вольфрам – 0,07. Усі вказані вище властивості оцінюються по відношенню до ртуті, властивості якої беруться умовно за одиницю. Найбільшу відносну твердість за 10-бальною мінералогічною шкалою (твердість алмазу – 10) мають: хром – 9, вольфрам – 7, мідь і алюміній – 3. Найменшу твердість має цезій – 0,2. Слід зазначити, що приведені значення фізичних і механічних властивостей вимірювалися для металів високої чистоти. У реальних металів ці значення мають бути нижче, оскільки їх кристалічна структура містить дефекти. До їх числа слід віднести порожні місця і сторонні включення, а також утворення при кристалізації кристалів, часто з порожнечами між ними. Це викликає «шви» і неоднорідності в металах і зниження рівня властивостей.

3.1.4 Хімічні властивості металів

Хімічні властивості металів проявляються головним чином в різних окислювально-відновних реакціях.

Взаємодія металів з киснем (окислення) проходить по-різному, залежно від природи металу, температури, тиску і виду окисника (сухе або вологе повітря, чистий кисень). У загальному вигляді процес окислення можна представити такою схемою

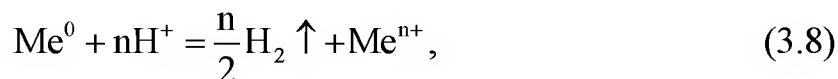
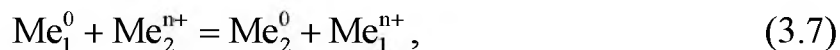


де n - валентність (заряд) металу і число атомів кисню.

Процес окислення може відбуватися в природних умовах на повітрі, при плавлі металів або при їх термообробці. Продуктом окислення є плівка оксиду або гідроксиду на поверхні металу. Залежно від об'єму, структури, міри адгезії (зчеплення) з поверхнею металу оксидні плівки бувають захисними (пасивуючими метал)

або незахисними. Захисні плівки утворюють цинк (ZnO), свинець (PbO), алюміній (Al₂O₃), хром (Cr₂O₃), мідь (Cu₂O), берилій (BeO), кадмій (CdO), кобальт (CoO). Незахисні плівки утворюють натрій (Na₂O), калій (K₂O), кальцій (CaO), магній (MgO), залізо (FeO). Ця відмінність впливає на корозійну стійкість металів.

Повітря, з яким стикаються метали, містить, окрім O₂ і N₂, також CO₂ і H₂O (пара). Тому плівки, що покривають метал, мають складніший склад. Окрім оксиду, вони можуть включати нітриди (наприклад, у літію), основні карбонати (у цинку), гідроксиди (у заліза Fe₂O₃·(nH₂O)). При розчиненні у воді відповідних солей в розчин виходять іони металів (катіони), а при розчиненні кислот у воді утворюються іони водню. Метали реагують з катіонами, що знаходяться в розчині, і іонами водню за схемою



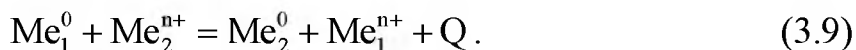
де Me₁⁰ і Me₂⁰ - метали у вільному стані,

Me₁ⁿ⁺ і Me₂ⁿ⁺ - іони металів в розчині (завжди пов'язані з молекулами води).

Таким чином, метали реагують з розчинами солей інших металів, розчинами кислот і водою з виділенням металу, що входив до складу солі або газоподібного водню.

Можливість цих окислювально-відновних реакцій залежить від концентрації в розчині відповідних іонів (Me₂ⁿ⁺, H⁺) і хімічної активності реагуючого металу.

В принципі метали можуть взаємодіяти і не з гідратованими катіонами інших металів по реакції



Подібні сухі іони знаходяться в кристалах і розплавах оксидів і солей металів. Цей процес здійснюється при нагріванні і називається металотермічним. Він застосовується для виплавки металів з руд, для зварювання і хіміко-термічної обробки.

Для практичного здійснення металотермії потрібна достатня величина теплового ефекту реакції Q , яка рівна різниці між теплою утворення отриманого q_2 і теплоти початкового q_1 з'єднань

$$Q = q_2 - q_1. \quad (3.10)$$

3.2. Структура і властивості штейнових розплавів

3.2.1. Структура і склад штейнових розплавів

Основна сировина для отримання таких металів, як Cu, Ni, Pb та ін. - сульфідні руди. Основною операцією пірометалургійних процесів є розплавлення сульфідних руд і концентратів з метою відділення порожньої породи, що містить оксиди кремнію, кальцію, заліза, в шлак. Цінні метали при цьому концентруються у важкої фази - штейні. Штейн є сплавом сульфідів різних металів, що містить також розчинені оксиди (головним чином оксиди заліза). У деяких процесах спеціально здійснюють сульфидування оксидів кольорових металів, щоб сконцентрувати їх в штейні. Склади штейнів, які використовуються при виробництві найважливіших кольорових металів, наведено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Склад штейнів при виробництві кольорових металів

Вид штейну	Состав штейну, % (по масі)						
	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	S	O ₂
Мідний	30...50	15...40	–	0,5...1,0	1...5	22...26	2...3
Нікелевий	55...65	0,1...0,3	12...20	–	–	15...22	0,5...2
Мідно-нікелевий	50...60	5...10	5...13	–	–	25...28	1...2
Свинцевий	20...40	10...30	–	10...20	5...10	13...22	3...6

Для сульфідів характерна велика міра ковалентності зв'язку Me-S, чим у оксидів, за своїми електрофізичними характеристиками більшість сульфідів відносяться до напівпровідників. У рідких сульфідах допускається існування ближнього порядку в розташуванні часток і переважне розташування в розплаві угруповань з впорядкованим розташуванням атомів (сиботаксисів). Електролізом розплавлених сульфідів важких кольорових металів не вдається виділити з них метали, а електропровідність рідких сульфідів значно

більше, чим у іонних систем. Це підтверджує значну долю ковалентного зв'язку в рідких сульфідах.

Усі рідкі сульфіди можна розділити на три групи:

1. Сульфіди з переважно іонним характером провідності (Na_2S , Sb_2S_3 та ін.).

2. Типові напівпровідники (сульфіди свинцю, вісмуту, кадмію, міді, срібла, заліза та ін.). Тип електропровідності в цих з'єднаннях визначається парціальним тиском сірки над розплавом, концентрацією і типом домішок. Напівпровідникові властивості визначаються в першу чергу складом розплаву по сірці.

3. Сульфіди з металевим характером зв'язку (сульфіди нікелю, кобальту і інших металів), є виродженими напівпровідниками.

Сульфіди є хімічними сполуками змінного складу з різною мірою гомогенності. У загальному вигляді вони відповідають формулам Cu_{2-x}S , Fe_{1-x}S , Pb_xS та ін.

Усі штейнові розплави мають нижчу температуру плавлення, чим сплави оксидів, що утворюють шлак. Цей факт чинить істотний вплив на поведінку штейнів, що знаходяться у контакті з шлаком, при плавленні і твердінні.

Слід зазначити, що сульфіди розчиняють помітну кількість металу. Тому при транспорті і зберіганні штейну не можна використовувати металевий нефутерований або неошлакований посуд.

У штейнах окислювальних процесів на відміну від штейнів відновних плавок не знаходиться вільний метал, але є розчинений кисень. При цьому в штейнах системи $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ кількість розчиненого кисню зростає із збільшенням концентрації FeS . За правилом Мостовича зміст сірки як в металізованих штейнах, так і в штейнах, насичених оксидами заліза, близько до 25 %. Це правило використовується в металургійних розрахунках.

3.2.2. Фізико-хімічні властивості штейнових розплавів

Проведені дослідження фізико-хімічних властивостей рідких сульфідів показали, що в'язкість сульфідних розплавів значно менше в'язкості силікатів. Особливо низькою в'язкістю відрізняються залізисті штейни, які легко проникають в пори і тріщини. В'язкість розплавів знижується з підвищенням температури і вмісту FeS в си-

стемі. Наприклад, в системі FeS-Cu₂S при 30 % FeS в'язкість складає $2,3 \cdot 10^3$ Па·с при 1300 °С і $1,9 \cdot 10^3$ Па·с при 1500 °С.

Щільність сульфідних розплавів систем Cu-Fe-S і Ni-Fe-S зростає при збільшенні змісту міді і нікелю від 4,0 до 5,7 г/см³ із зменшенням концентрації в них сірки. Щільність сульфідів знижується із збільшенням температури.

Поверхнєве натягнення в мідних і нікелевих штейнах при 1300 °С складає $(35 \dots 40) \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Така значна величина пов'язана з великою мірою металізації штейнів. Встановлено, що добавка оксидів заліза призводить до зниження поверхневого натягнення мідного штейну, оскільки ці оксиди проявляють поверхнєво активні властивості.

Молярні теплоємності рідких стехіометричних сульфідів FeS, CoS і Ni₃S₂ відповідно рівні – 15,0; 17,2 і 44,3 Дж/(г·К). Концентраційні залежності молярної теплоємності розплавів систем Fe-S, Co-S, Ni-S при 800...1450 °С описуються рівняннями

$$C_p^{\text{Fe-S}} = 30,5 X_s - 0,3;$$

$$C_p^{\text{Co-S}} = 27,6 X_s + 3,4;$$

$$C_p^{\text{Ni-S}} = 500 X_s^2 - 138 X_s + 19,6;$$

де X_s - мольна частка сірки.

Ентальпія складних поліметалевих штейнів змінюється в межах 79,1...193,8 кДж/моль (при 1300 °С).

3.3 Будова і властивості рідких шлаків

3.3.1. Склад і види металургійних шлаків

Шлаковий розплав - це сплав оксидів, що отримується в результаті пірометалургійної переробки руди або концентратів. Шлаки формуються з оксидів порожньої породи і флюсів, що спеціально вводяться. Найважливішими оксидами, що становлять основу шлаків кольорової металургії, є SiO₂, (FeO+Fe₂O₃), CaO, MgO, Al₂O₃, ZnO. Крім того, в них входять в значно меншій кількості оксиди лужних металів, а також Cr₂O₃, V₂O₅, MnO, BaO та ін. У рід-

ких шлаках розчиняється помітна кількість сульфідів, головним чином, FeS. Вміст сірки в деяких шлаках досягається 2...3 %. У таблиці 3.3 наведено склади шлаків різних процесів кольорової металургії.

Таблиця 3.3 – Склад шлаків деяких пірометалургійних процесів

Процес	Вміст, % (по масі)						
	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	ZnO	MgO	S
Відбивна плавка мідних концентратів	33...50	2...12	34...45	5...8	до 8	0,5...2,0	0,7
Шахтна плавка окислених нікелевих руд	40...45	16...22	14...20	6...9	–	3...10	0,5
Конвертування штейнів	18...28	1...3	65...70	1...5	–	0,5...10	0,5...2,0
Електроплавка олов'яних концентратів	38...42	25...30	1,5...4,0	12...14	–	–	–
Шахтна плавка свинцевого агломерату	18...25	6...20	23...28	3...6	10...20	0,5...1,0	1,0...1,5

У шлаках при високих температурах протікають найважливіші хімічні процеси. Властивостями шлаку визначаються продуктивність металургійних агрегатів, витрата палива і собівартість переділу. У ряді процесів шлаки служать для захисту отриманого металу від окислення і для очищення рідких металів від домішок. Із-за високого вмісту компонентів порожньої породи пірометалургійні процеси кольорової металургії характеризуються високим виходом шлаку (до 100...120 % від маси руди).

Шлаки залежно від складу ділять на кислі і основні. До **кислих шлаків** відносять розплави, що містять більше 40 % від суми оксидів кремнію і алюмінію. До **основних** - шлаки, що містять менше 40 % цих компонентів. Під кислотністю шлаків розуміють відношення числа атомів кисню, пов'язаного в кислотні оксиди (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅), до атомів кисню, що утворює основні оксиди (FeO, CaO, MgO, BaO та ін.).

Хоча зміст кольорових металів в шлаку відносно невеликий (0,5...1,5 %), їх втрати з шлаками значні із-за великого виходу шла-

ків. Тому проблема зниження втрат металів з відвальними шлаками є однією з головних в кольоровій металургії.

Якщо руда або концентрат за вмістом оксидних компонентів задовольняє необхідним вимогам, їх плавлять без яких-небудь добавок на так званий самоплавкий шлак. Як правило, співвідношення між оксидами в сировині не дозволяє отримати шлаковий розплав з необхідними властивостями (температурою плавлення, в'язкістю, електропровідністю, щільністю і так далі). Тому до початкової руди або концентрату додають флюси - оксиди або карбонати деяких металів. Вибраний склад шлаку повинен задовольняти вимогам технології, мати необхідні фізико-хімічні властивості. Крім того, кількість флюсів, необхідна для його утворення, має бути мінімальною. Мінімальним має бути і вихід шлаків при плавлі, оскільки збільшення виходу шлаку викликає підвищення енергетичних витрат, втрат металу зі шлаком, витрати флюсу і витрат на виробництво.

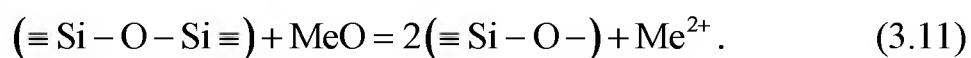
3.3.2 Будова шлакових розплавів

До середини минулого століття в металургії панувала молекулярна теорія будови силікатних розплавів. Згідно цієї теорії оксидні розплави складаються з молекул, що більшою чи меншою мірою піддалися термічній дисоціації на прості оксиди. Основу шлакових розплавів складали декілька міцних з'єднань $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_3$. Розрахунок реакцій по молекулярній теорії зводився до підбору емпіричних коефіцієнтів дисоціації цих з'єднань. Невідповідність результатів розрахунку по цій теорії даним практики привела до її заміни іонною теорією шлакових розплавів. Згідно іонної теорії будови шлакових розплавів компоненти шлаку дисоціюють в розплаві на іони. При цьому шлакові розплави поводяться як розчини електролітів. Наприклад, для рідких силікатів дотримується закон Фарадея, встановлено існування електрокапілярних явищ в розплавах метал (сульфід)-шлак, створені гальванічні елементи з розплавленими силікатами як електроліт і так далі. Природа хімічного зв'язку в різних оксидах різна. Для лужних і лужноземельних металів зв'язок їх з киснем переважно іон-

ний. Для кремнію характерний в основному ковалентний зв'язок. Тому шлак можна представити таким, що складається з простих катіонів і складних аніонних комплексів. Іони, що становлять шлакові розплави, розрізняються за своїми енергетичними характеристиками. Це пов'язано з різними ефективними зарядами іонів і їх розмірами, сила іона оцінюється за величиною іонного потенціалу $I=Z/r$, де Z – заряд іону, r - радіус іону.

Усі катіони діляться на дві групи. До **першої групи** відносяться *катіони-модифікатори*, що відрізняються іонним характером зв'язку катіонів з киснем (катіони лужних і лужноземельних металів, заліза, цинку та ін.). До **другої групи** – *катионів-сіткоутворювачів*, відносяться багатозарядні катіони кремнію, алюмінію, бору, титану, зв'язок яких з киснем переважно ковалентний. З цих катіонів найбільше значення має кремній.

Ефективний заряд катіону кремнію дорівнює +2, а кисню –1. Структурною одиницею кремнезему в силікатах є кремнекислородний комплекс SiO_4^{4-} . Зв'язування катіонів кремнію зі своїми сусідами відбувається через аніони кисню. Енергетична нерівноцінність іонів багатокомпонентного шлакового розплаву призводить до виникнення мікронеоднорідності розплавів. У розплаві відбувається «боротьба» за кисень, найбільш сильні катіони-модифікатори оточують себе простими кремнійкисневими комплексами. Процес розукрупнення складних кремнійкисневих комплексів за рахунок дії на них енергетичного поля катіонів можна представити реакцією



При введенні катіонів-модифікаторів в шлаки з підвищеним вмістом SiO_2 повинні протікати реакції



що супроводжуються розупорядкуванням кремнійкисневих комплексів SiO_4^{4-} і вивільненням вільного іона кисню O^{2-} . Структура кремнійкисневих комплексів залежить в першу чергу від відношення в розплаві кисню до кремнію і ускладнюється із зростанням SiO_2

в шлаках. У шлаках кольорової металургії відношення O:Si змінюється від 3 до 4, що відповідає утворенню комплексів від SiO_3^{2-} до SiO_4^{4-} . Основу шлаків кольорової металургії складають системи CaO- SiO_2 і FeO- SiO_2 . Система CaO- SiO_2 характеризується наявністю двох стійких хімічних з'єднань: CaO· SiO_2 ($t_{\text{пл}}=1540$ °C) і 2CaO· SiO_2 ($t_{\text{пл}}=2130$ °C). В системі FeO- SiO_2 встановлене одне стійке хімічне з'єднання – фаяліт 2FeO· SiO_2 ($t_{\text{пл}}=1208$ °C). Змінна валентність заліза в цій системі обумовлює наявність в ній трьох компонентів (FeO, Fe_2O_3 , SiO_2). Шлаки кольорової металургії (наприклад, шлаки конвертації) мають температуру плавлення менш 1200 °C. У розплавів, багатих на SiO_2 , спостерігається розшарування. У потрійній системі CaO- SiO_2 - Al_2O_3 є два стійких хімічних з'єднання:

- анортит CaO· Al_2O_3 ·2 SiO_2 ($t_{\text{пл}}=1550$ °C),
- галеніт 2CaO· Al_2O_3 · SiO_2 ($t_{\text{пл}}=1590$ °C).

3.3.3 Властивості шлакових розплавів

Для складання теплового балансу пірометалургійних процесів потрібні величини ентальпії шлаків. Зміна ентальпії шлаків ΔH - це кількість тепла, необхідна для нагріву одиниці маси шлаку в інтервалі температур від t_1 до t_2 , включаючи теплоту хімічних реакцій і теплоту плавлення. Експериментально встановлена зміна ентальпії залізовмісних шлаків складає при 1200 °C від 1280 до 1820 Дж/гр., а для шлаків системи SiO_2 -FeO-CaO – від 1320 до 1380 Дж/гр.

Щільність ρ - це відношення молекулярної маси M до молярного об'єму V : $\rho = M/V$, г/см³. У таблиці 3.4 наведено щільність шлаків деяких реальних процесів. Щільність шлакових розплавів зменшується на 0,2...0,3 г/см³ при збільшенні температури на 100 °C.

Таблиця 3.4 – Щільність рідких шлаків пірометалургійних процесів

Процес	t , °C	ρ , г/см ³
Відбивна плавка мідних концентратів	1200...1300	2,8...3,3
Конвертування штейнів	1200...1300	3,5...4,3
Шахтна плавка:		
– окислених нікелевих руд	1300...1400	2,3...3,1
– свинцевого агломерату	1200...1350	3,6...4,0

Поверхневі властивості шлакових розплавів впливають на швидкість більшості металургійних процесів, спінювання шлакових розплавів, просочення і руйнування вогнетривів. Шлаки відносяться до розплавів, в яких зв'язок носить змішаний іонно-ковалентний характер, має поверхневе натягнення в межах $(20...40) \cdot 10^{-2}$ Дж/м². У металевих розплавів поверхневе натягнення складає $(12...13) \cdot 10^{-1}$ Дж/м².

При введенні в шлак іонів-модифікаторів поверхневе натягнення розплаву підвищується, оскільки руйнуються кремнійкисневі комплекси. Збільшення в шлаку вмісту SiO₂ знижує поверхневе натягнення у зв'язку з ускладненням структури комплексних аніонів. Розплави системи FeO-CaO-SiO₂, основи більшості шлаків кольорової металургії, мають поверхневе натягнення у межах $(38,5...46,0) \cdot 10^{-2}$ Н/м

В'язкість шлакових розплавів визначає швидкість металургійних реакцій і втрати металу з шлаком.

В'язкість розплаву залежить в основному від розміру часток. У шлакових розплавах найбільш великі частки - це кремнійкисневі комплекси. Їх структура і розміри визначають в'язкість шлаку. Чим кисліше шлак, тим більше розмір кремнійкисневих комплексів і тим вище в'язкість шлаку. У всіх шлаків в'язкість різко зменшується з підвищенням температури.

Для різних процесів встановлена допустима в'язкість шлаку. Так, для шахтної плавки в'язкість має бути в межах 100...200 Па·с. Для відбивної плавки допускається в'язкість на рівні 1000...1500 Па·с. Шлаки, що містять більше 50 % SiO₂, мають в'язкість >1000 Па·с. Для зниження в'язкості у якості флюсу вводять вапняк (CaO) і залізняк (FeO). Катіони-комплексоутворювачі (Si⁴⁺, Al³⁺) підвищують в'язкість розплавів. Добавка до шлакового розплаву оксидів двовалентних металів (Fe, Mg, Ca) знижує в'язкість, якщо розплав залишається при цьому гомогенним. Якщо при добавці оксидів помітно зростає температура плавлення шлаку і можливе випадання твердих кристалів, в'язкість шлаку зростає.

Електропровідність шлакових розплавів визначається добутом числа носіїв зарядів на їх рухливість

$$\chi = n \cdot e \cdot \mu,$$

де χ - електропровідність шлаку,
 n - число носіїв заряду,
 e - заряд електрона,
 μ - рухливість носіїв.

Величина електропровідності рідких шлаків коливається в межах (10...1000) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, залежно від складу. Електропровідність шлаків зменшується із збільшенням їх кислотності і зростає при підвищенні змісту в них оксидів. У залізистих шлаках носіями зарядів служать як іони, так і електрони провідності і дірки. Загальна величина питомої електропровідності

$$\chi = \chi_i + \chi_e,$$

де χ_i і χ_e – відповідно, іонна і електронно-діркова провідності.

У системі FeO-SiO₂ при 26 % SiO₂ доля χ_e складає 60 %, при 34 % SiO₂ $\chi_e=10$ %, при 44 % SiO₂ $\chi_e=0$, тобто електропровідність стає чисто іонною.

Рідкий кремнезем є діелектриком, і його електропровідність при 1750...2500 °С складає $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. З підвищенням температури електропровідність шлакових розплавів зростає.

Питання для самоперевірки до глави 3

1. Чим відрізняються за будовою атома метали від неметалів?
2. Що таке енергія іонізації атома?
3. Що таке електронегативність атомів?
4. Що таке координаційне число атома?
5. Який з металів має найбільшу температуру плавлення і щільність?
6. На яких металах утворюється захисна оксидна плівка?
7. Що є штейн?
8. Як має бути зміст сірки в штейні за правилом Мостовича?
9. Які найважливіші оксиди, що становлять основу шлаків кольорової металургії?
10. Як визначається кислотність шлаків?
11. Які шлаки відносяться до кислих?
12. На чому заснована молекулярна теорія будови рідких шлаків?
13. На чому заснована іонна теорія будови шлакових розплавів?
14. Яка структура кремнекислородних комплексів в шлакових розплавах?

4 ДИСОЦІАЦІЯ ОКСИДІВ І СУЛЬФІДІВ

4.1 Термодинаміка процесів дисоціації

При високих температурах пірометалургійних процесів оксиди і сульфідні метали, які стійкі в звичайних умовах, здатні дисоціювати на складові елементи. Повнота протікання дисоціації визначається не лише зовнішніми чинниками (тиск, температура), але і особливостями будови цих з'єднань, залежних від характеру і сили хімічного зв'язку. Для оксидів, сульфідів, галогенідів справедливі одні і ті ж закономірності процесу дисоціації. Тому процеси термічної дисоціації цих з'єднань розглядаються спільно.

Розглянемо термодинаміку дисоціації з'єднань на прикладі термічної дисоціації оксиду двовалентного металу по реакції



Приймаємо, що склад фаз, що конденсують, не змінюється з підвищенням температури. Це допущення справедливе для речовин, склади яких знаходяться усередині області гомогенності, а процес дисоціації здійснюється в герметичній реакційній посудині. Не змінюють свого складу і конгруентні речовини, яка сублімує.

При підводі тепла до оксиду в герметичній посудині він розкладатиметься на метал і кисень з поглинанням тепла. Залежно від будови фаз, що співіснують, і агрегатного стану можливі наступні випадки:

1. Обидва продукти - оксид і метал знаходяться у фазах, що конденсують, і склади фаз не міняються.
2. Оксид і метал утворюють між собою розчини змінного складу.
3. Оксид і метал розчиняються в якому-небудь сторонньому розчиннику, інертному до кисню.

У разі дисоціації з'єднання з утворенням фаз, що конденсують, постійний склад числа компонентів в системі рівне двом, а число фаз - трьом. Тоді число ступенів свободи системи за правилом фаз дорівнює одиниці

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Це означає, що для повного опису стану рівноважної системи досить одного параметра. У термодинаміці стан системи описується

ся параметрами тиску P і температури T , але один з них є залежним. Зазвичай за незалежний параметр приймають температуру. Тоді загальний тиск в системі при заданій температурі буде постійним і рівним

$$P_{\text{заг}} = P_{\text{O}_2} = f(T). \quad (4.2)$$

У загальному вигляді константа рівноваги реакції дисоціації може бути записана у виді

$$K = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Me}}^2}{a_{\text{MeO}}^2}. \quad (4.3)$$

Допустимо, що за умов процесу активності металу a_{Me} і оксиду a_{MeO} - величини постійні. Тоді отримуємо $K = P_{\text{O}_2}$. Для визначення математичного виду функції (4.3) використовуємо рівняння ізобари реакції

$$\frac{\alpha \ln K}{\alpha \cdot T} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.4)$$

Залежність зміни тепловмісту ΔH від температури описується рівнянням

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T C_p dT. \quad (4.5)$$

Теплоємність речовини C_p пов'язана з температурою у вигляді ступеневого ряду

$$C_p = a + bT + cT^2. \quad (4.6)$$

Тоді

$$\Delta H = \Delta H_0 + (a + bT + cT^2). \quad (4.7)$$

Підставляючи набутих значень і інтегруючи вираження (4.4), отримуємо рівняння

$$\ln K_p = \ln P_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \dots + c', \quad (4.8)$$

де c' - постійна інтеграції.

Для визначення числових коефіцієнтів необхідно знати тепловий ефект реакції при якій-небудь температурі (зазвичай вибирають стандартну величину ΔH_{298}) і залежність теплоємності від температури, яка є в довідниках для більшості з'єднань. Для практики можна скористатися спрощеним вираженням

$$\ln P_{O_2} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} . \quad (4.9)$$

Графічно рівняння стану системи в координатах $P_{O_2} - T$ буде зображене логарифмічній кривій (рисунок 4.1). Ця крива відповідає рівноважному тиску. Якщо в початковому стані в ізольованій системі тиск кисню P'_{O_2} більше рівноважного P_{O_2} , тобто $P'_{O_2} > P_{O_2}$ при температурі T , то область I вище кривій буде областю існування оксиду і реакція дисоціації не матиме місця. Якщо ж парціальний тиск кисню в ізольованій системі нижче рівноважного $P'_{O_2} < P_{O_2}$, то протікає реакція дисоціації оксиду.

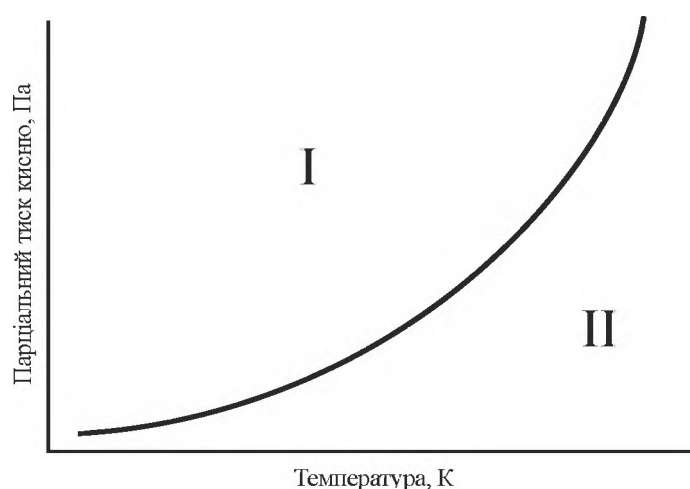


Рисунок 4.1 – Температурна залежність пружності дисоціації оксиду

Рівноважне значення P_{O_2} при цій температурі називають пружністю дисоціації оксиду. Для сульфідів і хлоридів також характерна певна величина рівноважної пружності дисоціації P_{S_2} , P_{Cl_2} для кожної температури. Пружність дисоціації або рівноважний тиск легкого компонента є мірою міцності речовини і визначає області його стійкості.

На рисунках 4.2 і 4.3 представлені температурні залежності пружності дисоціації ряду оксидів і сульфідів. Ці залежності дозволяють оцінити вірогідність знаходження металів при певній температурі і парціальному тиску кисню, сірки у вільному стані або у вигляді з'єднання. У благородних металів – срібла і ртуті пружність дисоціації їх з'єднань вже при низьких температурах складає значну величину. Тому такі метали зустрічаються в земній корі у вільному стані у вигляді самородних.

Об'єктивнішою характеристикою спорідненості металів до кисню, сірки або хлору служить зміна ізобарного потенціалу реакції утворення з'єднання з елементів (окислення), віднесене до стандартних умов.

$$\Delta G = RT(\ln K'_p - \ln K_p), \quad (4.10)$$

де K'_p - величина, що характеризує початковий нерівноважний стан системи.

Зазвичай за стандартний початковий стан системи приймають тиск в 1 ат пари кисню і сірки в системі. Константа рівноваги реакції окислення металів (процесу, зворотного дисоціації) може мати вигляд $K_p = 1/P_{O_2}$. При цьому нормальна спорідненість металу до кисню визначається з виразу

$$\Delta G = RT(\ln 1 - \ln P_{O_2}^{-1}) = -RT \ln P_{O_2}^{-1}. \quad (4.11)$$

На рисунках 4.4 і 4.5 приведені температурні залежності зміни стандартного термодинамічного потенціалу утворення оксидів і сульфідів. Чим більш негативне значення має величина ΔG_0 , тим більше спорідненість у цих металів до кисню або сірки, тим менше пружність дисоціації з'єднань і міцнішим буде оксид або сульфід. Найбільшу спорідненість до кисню мають Si, V, Al, Zr, Ba, Ca, а найменше - Ag, Hg, Cu, Pb. Найбільшою спорідненістю до сірки при високих температурах відрізняються Cu, Zn, Ca. Спорідненість до кисню у металів істотно вище, ніж до сірки.

При дисоціації вищих оксидів, сульфідів і хлоридів спочатку відбувається їх розкладання на з'єднання нижчої валентності. Ці з'єднання визначаються на основі діаграм стану.

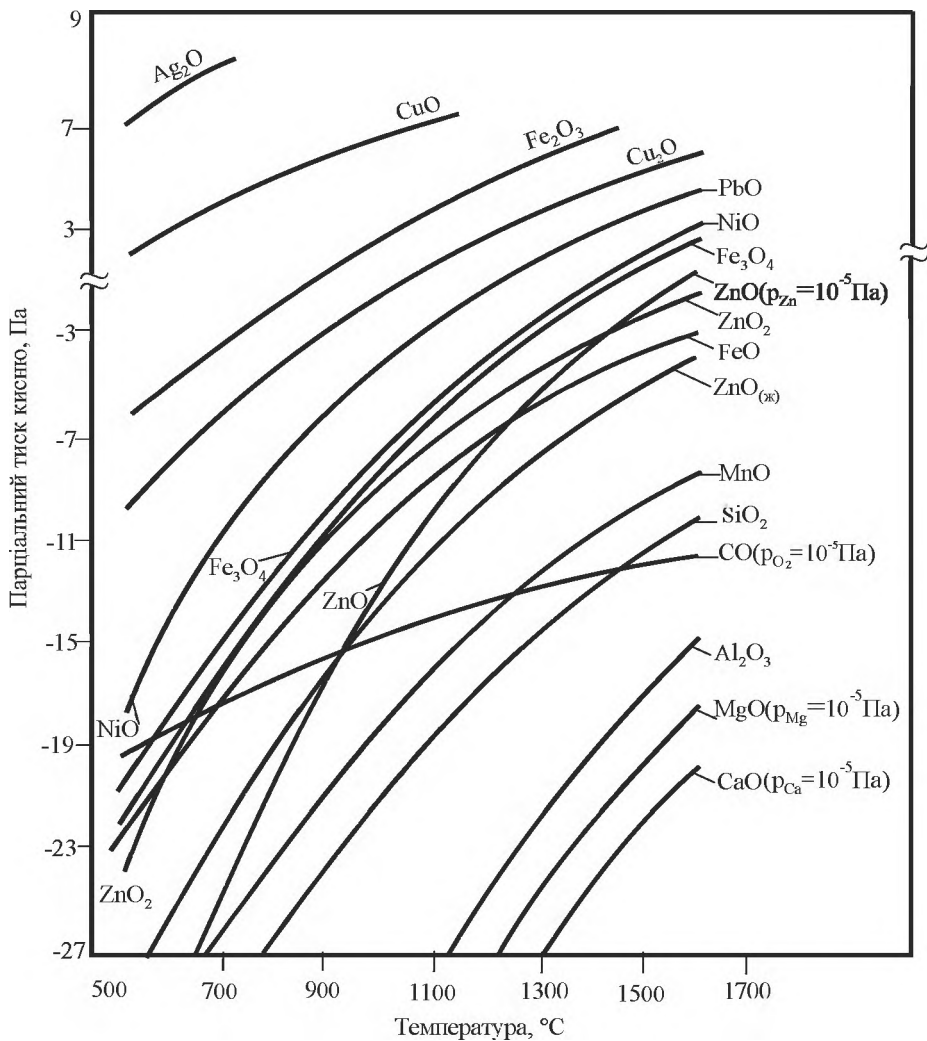


Рисунок 4.2 – Температурна залежність рівноважної пружності дисоціації оксидів

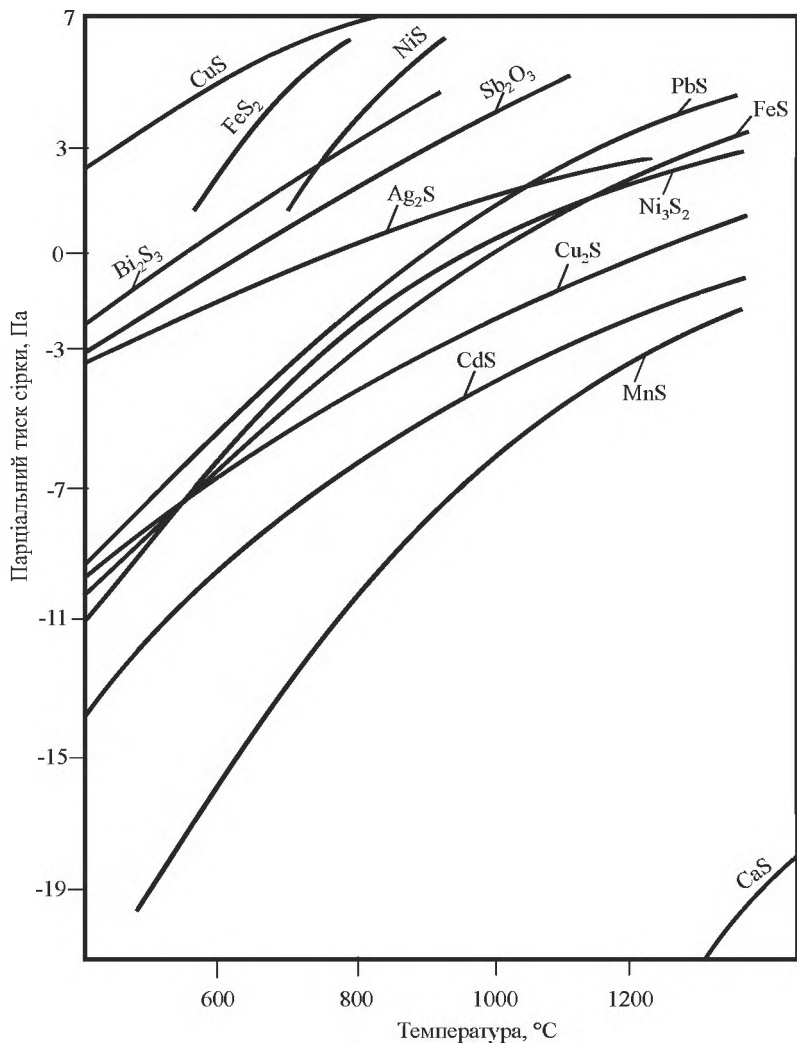


Рисунок 4.3 – Температурна залежність рівноважної пружності дисоціації сульфідів

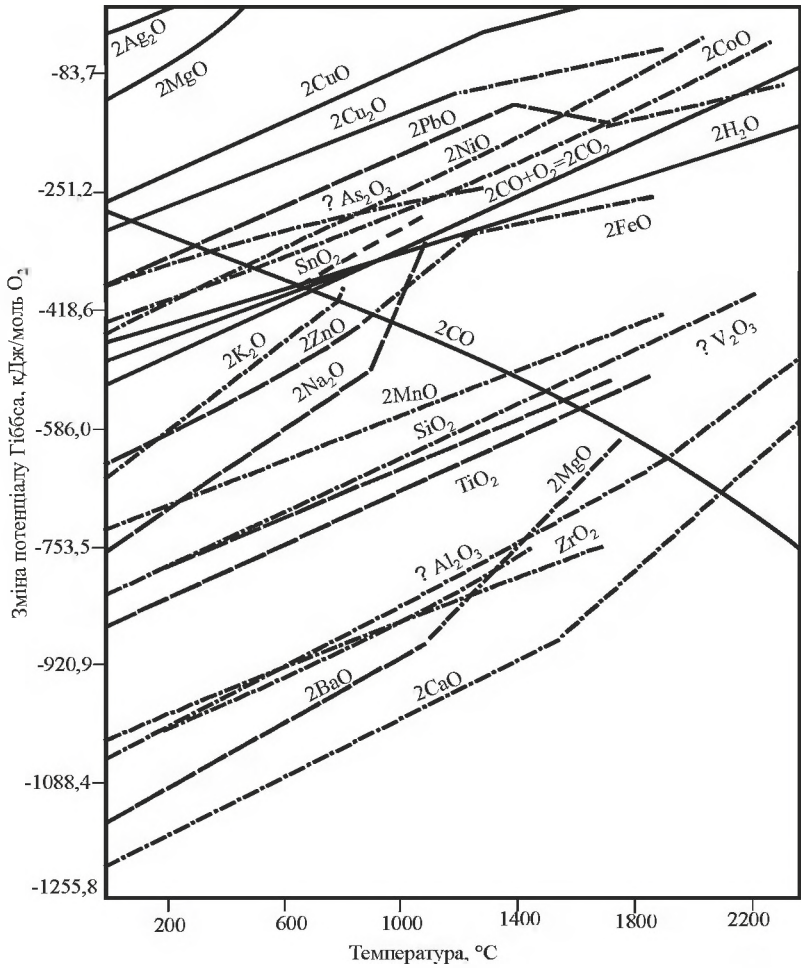


Рисунок 4.4 – Стандартний термодинамічний потенціал утворення оксидів

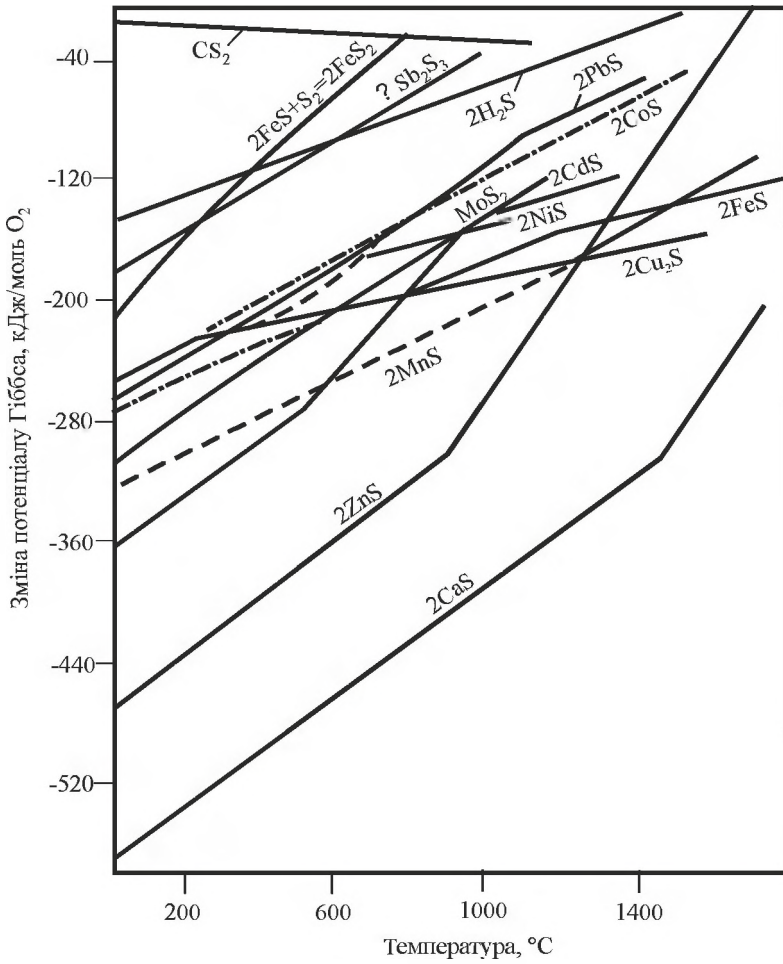
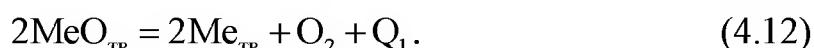


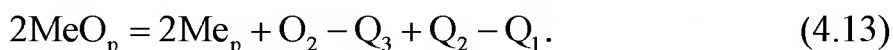
Рисунок 4.5 – Стандартний термодинамічний потенціал утворення сульфідів

На діаграмах стандартних термодинамічних потенціалів утворення оксидів або сульфідів з елементів на прямих, що відповідають рівноважним значенням ΔG реакції дисоціації, спостерігаються характерні злами. Це пов'язано з агрегатними перетвореннями продуктів реакції, що конденсують (плавлення, кипіння).

Розглянемо процес плавлення продуктів дисоціації оксиду MeO . Процес плавлення оксиду або металу вимагає додаткової витрати тепла і зміни вільної енергії і ентропії системи. Процес дисоціації супроводжується витратою тепла Q_1



При розплавленні оксиду, який дисоціює, або металу, що утворився, вимагається додаткова витрата тепла відповідно Q_2 і Q_3



Сумарний тепловий ефект реакції буде рівний

$$Q = -Q_1 + Q_2 - Q_3. \quad (4.14)$$

Згідно з другим законом термодинаміки

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \text{ але } \Delta H = -Q.$$

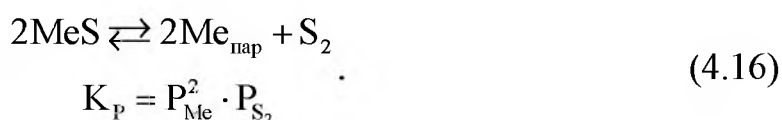
Замінюючи термохімічні позначення теплових ефектів на термодинамічні, отримаємо

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 + \Delta G_3, \quad (4.15)$$

де ΔG_2 - термодинамічний потенціал плавлення оксиду;

ΔG_3 - термодинамічний потенціал плавлення металу.

На практиці дисоціація оксидів або сульфідів нерідко супроводжується сублімацією з'єднань або складових їх елементів. При цьому на прямій температурній залежності ΔG_0 утворення з'єднань з'являються додаткові переломи. Хімічні сполуки в парах зазвичай повністю дисоційовані. Тому, наприклад, рівняння дисоціації фази сульфїду, що конденсує, має вигляд



Можна відмітити наступні загальні закономірності в поведінці оксидів і сульфідів при термічній дисоціації:

1. Температурна залежність пружності дисоціації оксидів і сульфідів описується приблизно логарифмічною кривою.

2. Із зростанням температури спорідненість металів до кисню і сірки знижується.

3. Між міцністю зв'язку оксидів і сульфідів одних і тих же металів існує певна концентраційна залежність.

4. Вищі оксиди і сульфідні є з'єднаннями менш стійкими, ніж нижчі оксиди і сульфідні.

В той же час є і істотна відмінність в поведінці оксидів і сульфідів в процесі дисоціації. Стандартні негативні значення утворення сульфідів з елементів, як правило, значно нижче, ніж у оксидів. Розкладання сульфідів на складові елементи протікає швидше, ніж для оксидів. Це пов'язано з особливостями будови цих з'єднань.

Якщо з'єднання і метал утворюють між собою або із сторонньою інертною речовиною розчини, то замість двох фаз, що конденсують, утворюється одна. Число ступенів свободи в цьому випадку рівне двом

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Пружність дисоціації з'єднань буде функцією не лише температури, але і складу

$$P_{O_2} = f(T, N), \quad (4.17)$$

где $N_{MeO} + N_{Me} = 1$.

Рівняння реакції дисоціації для оксиду двовалентного металу матиме вигляд



де (MeO) - концентрація оксиду в розчині;

$[Me]$ - концентрація металу в розчині.

Константу рівноваги реакції (4.18) можна записати таким чином

$$K = \frac{[P_{Me}]^2 \cdot P_{O_2}}{(P_{MeO})^2}, \quad (4.19)$$

де P_{Me} і P_{MeO} - рівноважні парціальні тиски, відповідно, пари металу і оксиду в системі при температурі T .

Звідси пружність дисоціації оксиду рівна

$$P_{\text{O}_2} = \frac{K \cdot (P_{\text{MeO}})^2}{[P_{\text{Me}}]^2}. \quad (4.20)$$

Згідно із законом Генрі, рівноважний тиск пари речовини над розчином пропорційний молярній долі його в розчині. Тиск пари речовини над насиченим розчином дорівнює тиску пари чистої речовини ($P_{\text{Me}}^0, P_{\text{MeO}}^0$). Тоді можна написати

$$\frac{P'_{\text{Me}}}{P_{\text{Me}}^0} = \frac{[\text{Me}]}{[\text{Me}]_{\text{H.P.}}} \quad \text{і} \quad \frac{P'_{\text{MeO}}}{P_{\text{MeO}}^0} = \frac{(\text{MeO})}{(\text{MeO})_{\text{H.P.}}}, \quad (4.21)$$

де $[\text{Me}]_{\text{H.P.}}$ і $(\text{MeO})_{\text{H.P.}}$ - граничні концентрації металу і оксиду в насичених розчинах, відповідно.

Підставляючи значення пружності дисоціації металу P_{Me}^0 і оксиду P_{MeO}^0 в рівняння (4.20), отримаємо

$$P_{\text{O}_2} = \frac{K \cdot (P_{\text{MeO}}^0)^2 \cdot (\text{MeO})^2 \cdot [\text{Me}]_{\text{H.P.}}^2}{(P_{\text{Me}}^0)^2 \cdot (\text{MeO})_{\text{H.P.}}^2 \cdot [\text{Me}]^2}. \quad (4.22)$$

Це рівняння визначає пружність дисоціації оксиду, коли метал і оксид розчиняються в якомусь розчиннику.

Якщо метал залишається у фазі, що конденсує, а в розчині знаходиться тільки оксид, вираження (4.22) спрощується, оскільки $[\text{Me}]_{\text{H.P.}}/[\text{Me}] = 1$

$$P_{\text{O}_2} = K_0 \cdot \left[\frac{(\text{MeO})}{(\text{MeO})_{\text{H.P.}}} \right]^2, \quad (4.23)$$

де K_0 - константа дисоціації речовин, що не утворюють розчини.

З виразу (4.23) виходить, що рівноважна пружність дисоціації оксиду знаходиться в прямій залежності від його концентрації (активності) в розчині. Чим менше концентрація оксиду в розчині, тим менше пружність його дисоціації і тим важче відновити його до ме-

талу. При підвищенні концентрації оксиду пружність його дисоціації зростає лише до величини, відповідною P_{O_2} для нерозчиненого оксиду, що конденсує. Графічно ця залежність показана на рисунку 4.6.

При високотемпературному відновленні оксидів кольорових металів процес відновлення протікає тим легше, чим вище концентрація оксиду в розплаві. При зниженні концентрації оксидів в розплаві пружність їх дисоціації знижується, що утрудняє відновлення.

Якщо в розчині знаходиться метал, що утворюється при дисоціації, а оксид представлений фазою, що конденсує, то рівняння (4.22) має вигляд

$$P_{O_2} = K_0 \cdot \left(\frac{[Me]_{н.р.}}{[Me]} \right)^2. \quad (4.24)$$

З цього виразу виходить, що пружність дисоціації оксиду при розчиненому металі завжди більше або дорівнює пружності дисоціації оксиду при знаходженні металу у фазі (рисунок 4.6), що конденсує.

Переведення металу, що утворюється, в розчин забезпечує повніше відновлення оксидів, що протікає з меншими утрудненнями. Зазвичай розчинник використовують при відновленні найміцніших оксидів.

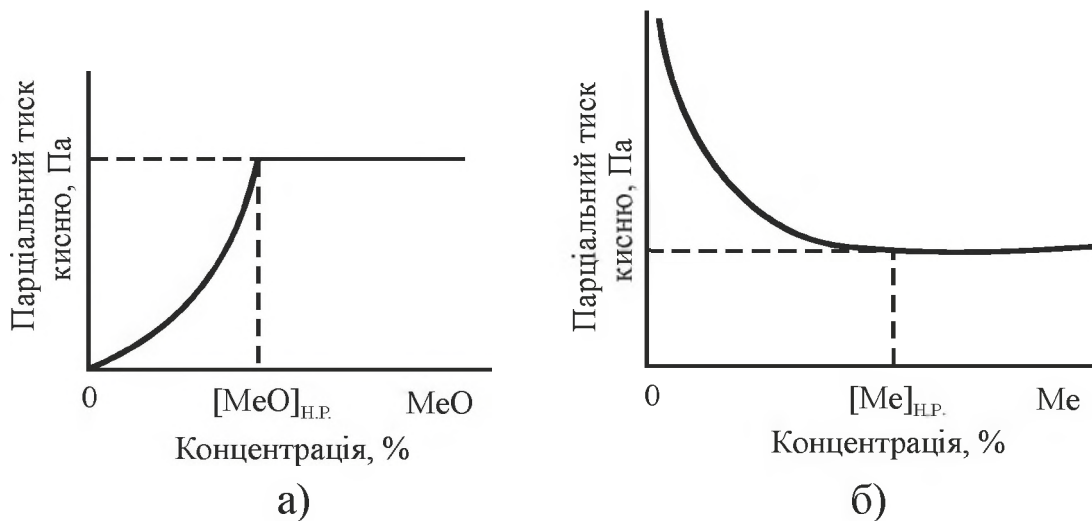


Рисунок 4.6 – Залежність пружності дисоціації оксиду в розчині від його концентрації в шлаковому розплаві (а) і концентрації металу в сплаві (б)

4.2 Кінетика процесів дисоціації

У пірометалургії кольорових металів використовують термічну дисоціацію оксидів, сульфідів, карбонатів, сульфатів, хлоридів і так далі. Кінетична стійкість цих з'єднань залежно від їх будови і зовнішніх умов у ряді випадків лімітує загальну швидкість процесу. Тому важливо знати загальні закономірності кінетики дисоціації з'єднань і механізм термічного розкладання.

За сучасними уявленнями процес дисоціації включає три послідовні стадії:

1. Власне дисоціація, що супроводжується появою в поверхневому шарі адсорбованих молекул газу і утворенням твердих розчинів в з'єднаннях.
2. Зародження нової фази і кристалохімічне перетворення на межі розділу старої і нової фаз.
3. Десорбція і дифузія газових молекул.

Перша стадія при дисоціації оксидів або сульфідів зводиться до переходу електронів від аніонів O^{2-} або S^{2-} до катіонів металу з наступним утворенням газових молекул з атомів. При дисоціації карбонатів початкова стадія пов'язана з відривом аніона кисню від комплексного іона CO_3^{2-} за схемою



Для дисоціації речовини частки з'єднання повинні накопити запас енергії, необхідний для руйнування старих зв'язків і утворення нових. Атомізація аніонів протікає не ізольовано, а в оточенні катіонів. Чим сильніше спорідненість до електрона у катіонів металу, тим легше здійснюється їх відрив від аніонів O^{2-} або S^{2-} і тим менш стійкі ці з'єднання.

Розпад аніонів найлегше відбувається на поверхні, а не усередині кристала. На поверхні кристала різко знижується енергетичний бар'єр процесу. Протіканню процесу з поверхні сприяє також легкість видалення газоподібних продуктів дисоціації (O_2 , S_2) і наявність на поверхні великої кількості дефектів.

Другий етап процесу дисоціації - зародження нової фази. Теорія утворення зародків нової фази в надрах старої була розроблена

Я. І. Френкелем. Згідно цієї теорії утворення зародків пов'язана з флуктуаціями. Флуктуації - це відхилення тих або інших величин від найбільш вірогідних значень, які безперервно виникають в різних точках системи. Це викликано наявністю дефектів в структурі твердого тіла, рухом атомів (іонів) по вакансіях за рахунок самодифузії, перескоком часток в міжвузля, наявністю дислокацій. За рахунок флуктуацій здійснюється зміна щільності і концентрації в різних точках твердого тіла. Флуктуації сприяють переходу в окремих точках від стабільного стану речовини до нестійкого. Відбувається утворення зародків. Якщо зародки здатні рости, то нова фаза виділяється із старої (материнською).

Очевидно, що зростання зародка можливе лише, якщо процес йде з пониженням термодинамічного потенціалу системи. Поява нових часток в надрах старої фази викликає місцеві деформації решітки і стан напруги. Воно характеризується енергією напруги (міжфазне натягнення δ , поверхні розділу S , що доводиться на одиницю. Стан напруги сприяє перебудові початкової решітки в нову.

Зміна термодинамічного потенціалу системи при появі нової фази має вигляд

$$\Delta G = m \cdot \Delta G' + S \cdot \delta, \quad (4.27)$$

де $m \cdot \Delta G'$ - зміни в об'ємі, що доводяться на одну молекулу $\Delta G'$;

m - кількість молекул нової фази;

$S \cdot \delta$ - енергія напруги.

Об'єм V і поверхня S часток нової фази, що впроваджується в стару решітку, пов'язані з числом молекул. Так, для сферичних часток об'єм одного зародка V дорівнює $4/3 \pi r^3$ (де r - радіус зародка). При цьому число молекул визначається по формулі

$$m = \frac{V}{V_m}, \quad (4.28)$$

де V_m - об'єм, займаний однією молекулою.

Поверхня часток $S = a \cdot V_m^{2/3} \cdot m^{2/3}$, а зміна термодинамічного потенціалу описується рівнянням

$$\Delta G = m \cdot \Delta G' + a \cdot V_m^{2/3} \cdot m^{2/3} \cdot \delta. \quad (29)$$

Розкладання оксиду або сульфїду призводить до утворення пересиченого розчину Me в MeO або MeS. Вірогідність зростання зародка визначається його критичним розміром і мірою пересичення розчину. При підвищенні пересичення розмір критичного зародка близький до розмірів, можливих для звичайних флуктуацій, що полегшує зародження нової фази.

Третій етап процесу дисоціації оксидів і сульфїдів - десорбція і дифузія газових молекул від твердого тіла в об'єм газової фази. Якщо молекули O₂ або S₂, що утворюються, не віддалятимуться тривалий час, то процес дисоціації припиниться. Ці молекули утримуються на поверхні дисоціюючого кристала адсорбційними силами. Сила взаємодії молекули газу, яка утворилась, з частками твердого тіла залежить від розміру молекули і природи хемосорбційного зв'язку. Міжатомна відстань в молекулі кисню складає 1,21 Å, а в молекулі S₂ - 3,2 Å. Сила взаємодії образно пропорційна розміру молекули. Тому видалення молекул сірки від твердого тіла повинне відбуватися швидше, ніж кисню.

Можливі два види кінетичних кривих процесу дисоціації в системі координат міра перетворення речовини - час або швидкість перетворення речовини - час (рисунок 4.7).

У одному випадку швидкість дисоціації наростає в часі з наступним проходженням через максимум (m) і S-образний хід кривої міри розкладання (крива 1). У іншому - швидкість розкладання знижується по ходу дисоціації (крива 2). Для першого випадку увесь час процесу ділять на три періоди: індукційний (I), автокаталітичний (II), період усередненого фронту реакції (III). Одна і та ж речовина залежно від умов його синтезу і зовнішніх параметрів може розкладатися з прискоренням або без нього.

Прискорення реакцій термічного розкладання може бути пов'язане з автокаталітичним впливом продуктів реакції. У початковий момент поверхня розділу старої і нової фаз невелика, що відповідає періоду появи стійких зародків (індукційний період). У міру збільшення поверхні розділу різко зростає швидкість процесу. У міру розвитку процесу поверхня розділу початкова речовина - продукт реакції проходить через максимум, що відповідає максимуму

швидкості реакції. Потім процес переходить в третю стадію - усереднений фронт реакції - і поступово сповільнюється.

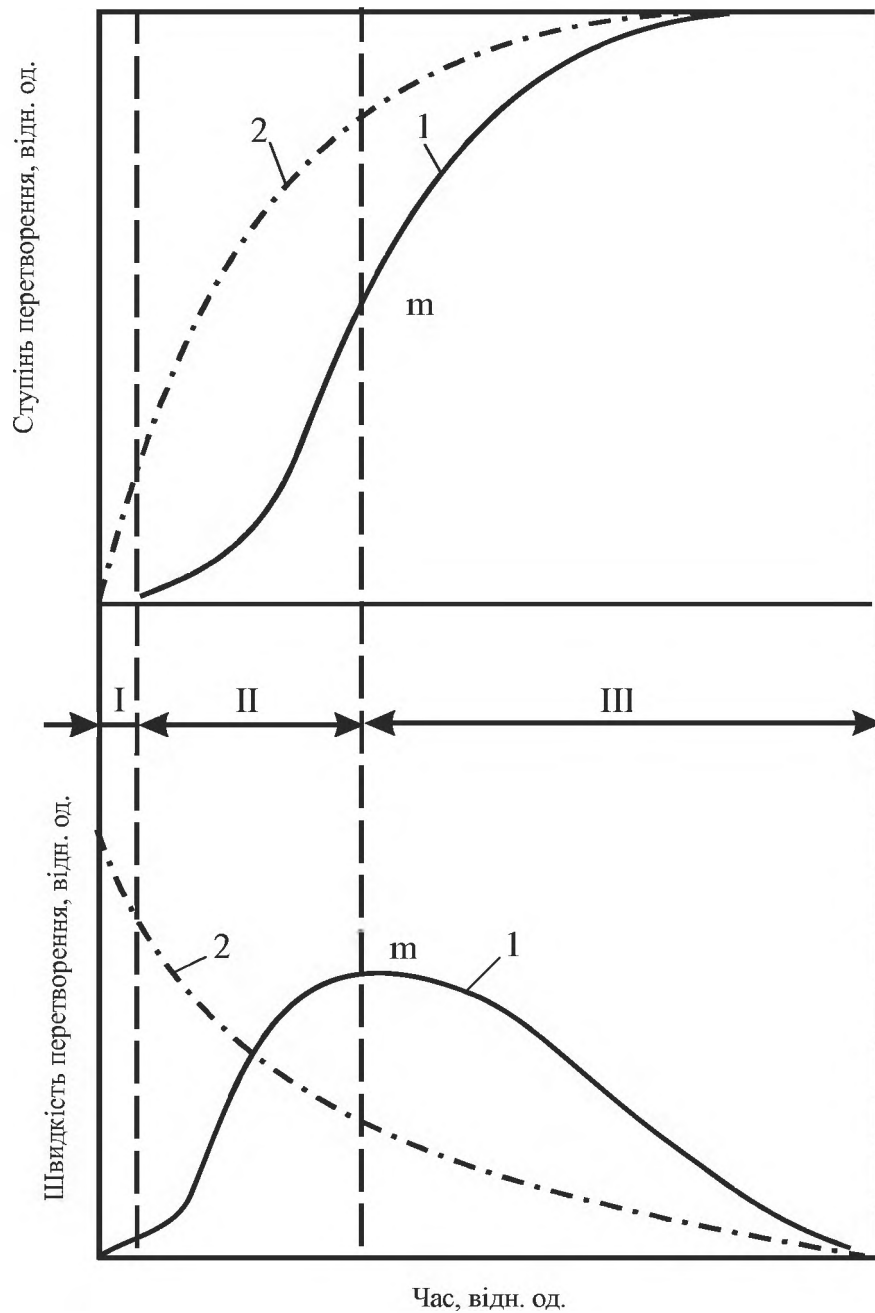


Рисунок 4.7 – Види кінетичних кривих дисоціації речовини

Процес дисоціації з'єднань може протікати в кінетичній, дифузійній або перехідній області. Для оцінки режиму процесу за експериментальними даними найчастіше вживають рівняння Казеева-Ерофєєва-Колмогорова $\alpha = 1 - e^{-k \cdot t^n}$. Зниження величини n менше одиниці вказує, що процес йде в дифузійній області.

Слід підкреслити, що на кінетику дисоціації речовин в пірометалургії чинять вплив не лише температура і склад газової фази, але

і структура речовини і його фізичний стан. Одна і та ж речовина з однаковим хімічним складом дисоціює з різною швидкістю, залежно від способу його синтезу, тобто від кількості дефектів. Хімічні домішки можуть двояко впливати на кінетику термічного розкладання. З одного боку, будь-який сторонній атом, впроваджений в ґрати, деформує зв'язки, що підвищує реакційну здатність навколишніх часток. З іншого боку, при заміщенні власних атомів (іонів) на сторонні, відбувається зменшення або збільшення вакансій, міжвузольних швів, електронів провідності й дірок. При цьому зміну структури речовини уповільнює або прискорює процес розкладання в дифузійному режимі.

Загальна швидкість процесу дисоціації залежить від фізичного стану речовини, зокрема, від властивостей плівки продукту, що утворюється. При пористій плівці полегшується доступ до внутрішніх областей кристала, знижуються дифузійні утруднення для евакуації газу. На практиці при дисоціації при 500...1300 °С більшість з'єднань мають неміцну оболонку нової фази і розтріскуються при нагріві. Це явище пов'язане з відмінністю молярних об'ємів початкового з'єднання і нової фази. Розтріскування нової фази прискорює процес дисоціації.

Питання для самоперевірки до глави 4

1. Що означає термін «дисоціація з'єднань»?
2. Процес дисоціації протікає з поглинанням або виділенням тепла?
3. Запишіть вираження для константи рівноваги реакції дисоціації оксиду.
4. За яких умов можлива реакція дисоціації оксиду?
5. Що називають пружністю дисоціації оксиду?
6. Які метали мають відповідно найбільшу і найменшу спорідненість до кисню і сірки?
7. Як змінюється спорідненість металів до кисню і сірки із зростанням температури?
8. Які з'єднання дисоціюють швидше - оксиди або сульфіди?
9. Як впливає концентрація оксиду в розчині на його дисоціацію?
10. З яких основних етапів складається процес дисоціації хімічних сполук?
11. Які чинники впливають на швидкість процесу дисоціації?

5 ОКИСЛЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

5.1 Основи окислення металів

Якщо зовнішній тиск кисню над яким-небудь металом буде вищий за пружність дисоціації його оксиду, то відбуватиметься окислення металу по реакції



Цей процес - зворотний процесу дисоціації. Тому усі термодинамічні дані для дисоціації можуть бути використані і для процесів окислення, але із зворотним знаком. Якщо при дисоціації з'єднань система поглинає тепло, то реакція окислення, навпаки - екзотермічна.

Аналогом процесу окислення є сульфидування, тобто процес утворення сульфиду металу по реакції:



У кольоровій металургії процеси окислення і сульфидування металів відбуваються при окислювальному рафінуванні міді, свинцю і феронікелю, при плавці окислених нікелевих руд та ін.

Процес окислення металів складається з наступних стадій:

- 1) дифузія кисню з ядра газового потоку, що омиває твердий або рідкий метал, до поверхні розділу;
- 2) адсорбція кисню на поверхні розділу;
- 3) дифузія реагуючих компонентів через шар окалини;
- 4) кристалохімічне перетворення, пов'язані із зміною структури і решітки твердого тіла.

Швидкість окислення металів виражають зазвичай через зміну маси усього зразка або окалини в одиницю часу dm/dt . Закономірності швидкості окислення описуються наступними рівняннями:

1. лінійна залежність швидкості

$$\Delta m = K_1 \cdot t; \quad (5.3)$$

2. параболічна залежність

$$(\Delta m)^2 = K_2 \cdot t; \quad (5.4)$$

3. кубічна залежність

$$(\Delta m)^3 = K_3 \cdot t; \quad (5.5)$$

4. логарифмічна залежність

$$\Delta m = K_4 \lg(a \cdot t + b). \quad (5.6)$$

Процес окислення металів, так само як і процес дисоціації, може протікати в кінетичному, перехідному або дифузійному режимі. Для визначення режиму необхідно використовувати кінетичні рівняння (5.3)-(5.6).

Особливістю процесу окислення металів є екранізація реакційної поверхні шаром окалини. Структура окалини може бути щільною без помітних макроскопічних дефектів, що утрудняє дифузію і може перевести процес в дифузійний режим. Пориста і рихла окалина не перешкоджає доступу окисника до поверхні металу. В цьому випадку процес окислення протікає нерідко в кінетичному режимі.

Щільна окалина утворюється в тих випадках, коли її молярний об'єм перевищує молярний об'єм металу. Якщо до того ж будова кристалічної решітки оксиду близька до будови решітки металу, то окалина щільно прилягає до поверхні металу, оберігаючи її від безпосереднього контакту з киснем. Масопередача в цьому випадку здійснюється головним чином шляхом дифузії реагуючих компонентів через кристалічну решітку оксиду.

Якщо молярний об'єм оксиду, що утворюється, менше молярного об'єму металу, що прореагував, то речовини окалини не досить, щоб щільно закрити поверхню металу. Плівка оксиду тріскатиметься, відшаровуватиметься, оголяючи свіжу реакційну поверхню. Якщо ж молярний об'єм оксиду значно перевищує молярний об'єм металу, то виникаюча об'ємна напруга призводить до утворення розгалуженої сітки тріщин в тілі оксиду.

Деякі дані про відношення молярного об'єму металів і оксидів наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Відношення молярних об'ємом металів і оксидів

$V_{Me_xO_y} > V_{Me}$			$V_{Me_xO_y} < V_{Me}$			$V_{Me_xO_y} \gg V_{Me}$		
Me	Me_xO_y	$\frac{V_{Me}}{V_{Me_xO_y}}$	Me	Me_xO_y	$\frac{V_{Me}}{V_{Me_xO_y}}$	Me	Me_xO_y	$\frac{V_{Me}}{V_{Me_xO_y}}$
Ni	NiO	0,61	Mg	MgO	1,23	W	WO ₃	0,30
Sn	SnO ₂	0,74	Ba	BaO	1,23	Mo	MoO ₃	0,30
Pb	PbO	0,76	Ca	CaO	1,56	Ta	Ta ₂ O ₅	0,40
Al	Al ₂ O ₃	0,78	Na	Na ₂ O	1,82	Nb	Nb ₂ O ₅	0,38
Cd	CdO	0,825	K	K ₂ O	2,23	U	U ₃ O ₈	0,36

Оксиди, для яких $V_{Me_xO_y} < V_{Me}$ і $V_{Me_xO_y} \gg V_{Me}$, не утворюють щільної плівки навколо металів. При цьому кисень безпосередньо досягає поверхні металу. Товщина поверхневої плівки не чинить істотного впливу на швидкість процесу. Це відповідає лінійній закономірності окислення. Процес часто здійснюється в кінетичному режимі.

У початковий період окислення, а також при безперервному оголенні реакційної поверхні розділу у разі пористих плівок, першим етапом процесу буде адсорбція кисню на металі.

На поверхні будь-якого металу існує електричне поле за рахунок термоелектронної емісії. Це поле діє на вільні молекули газу, здатні поляризуватися. Повнота і міцність зв'язку між адсорбованою газовою молекулою і металом залежить від роботи виходу електрона з поверхні металу і від спорідненості до електрону адсорбованої молекули. Для випадку кисню, що має незаповнену електронну оболонку, поверхня металу має меншу спорідненість до електрону, чим газова молекула. Хемосорбція кисню здійснюється в результаті зміщення електронної хмари у бік газових молекул. При значній поляризуємості молекул кисню деформація електронної оболонки адсорбованої молекули викликає утворенням хімічного зв'язку. Швидкість адсорбції кисню на металах навіть при низьких температурах дуже велика і процес протікає майже миттєво.

Через певний час хемадсорбована плівка кисню перетворюється на плівку оксиду. У початковий момент особливо при низьких температурах товщина цієї плівки не перевищує декілька ангстремів. Проте при появі фази окалини умови окислення різко змі-

нюються. Для продовження процесу потрібне просторове переміщення взаємодіючих часток окисника і металу у фазі, що конденсує.

Закономірності окислення металів істотно розрізняються при утворенні тонких і товстих плівок. Стадія утворення тонких плівок неминуха як при низькотемпературному, так і високотемпературному окисленні. Проте при низьких температурах не відбувається утворення товстих плівок.

Для випадку тонких плівок кінетика окислення металів підкоряється логарифмічному або кубічному законам. Згідно теорії Н. Кабрера і Н. Мотта дифузія іонів через тонку оксидну плівку за рахунок градієнта концентрацій ускладнена. В той же час плівка проникна для електронів, що переміщуються за рахунок термоелектронної емісії. Електрони, що досягли хемосорбованих молекул кисню, іонізують його. Перехід електронів з поверхні металу приводить до утворення катіонів металу на межі метал-оксид. У середині оксидної плівки утворюється сильне електричне поле, яке є основною причиною утворення речовини в тонких плівках при температурах, для яких швидкість дифузії у край мала.

При високих температурах, після досягнення плівкою критичної товщини, її зростання триває за рахунок дифузійного переміщення катіонів. Загальна швидкість процесу окислення металів при утворенні товстих плівок визначається швидкістю переміщення іонів металу через оксидний шар. Закономірності окислення металів при утворенні товстих плівок описуються теорією окислення К. Вагнера. Згідно цієї теорії окислення металу протікає через ряд стадій:

1) Реакції на межах розділу фаз (дисоціація молекул неметалу і хемосорбція атомів, що утворилися, на межі розділ оксид-газ, впровадження хемосорбованих іонів в решітку оксиду, перехід металу з металевої фази в кристалічну решітку оксиду, що супроводжується його іонізацією, реакція між іонами неметалу і атомами металу);

2) Процеси утворення кристалічних зародків;

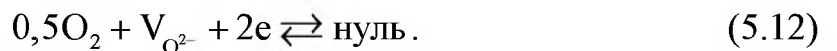
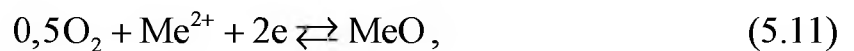
3) Дифузія катіонів або аніонів або спільна дифузія в протилежному напрямі через шар окалини.

Загальна швидкість процесу визначається при цьому швидкістю процесів дифузії. На міжфазних межах можуть здійснюватися наступні реакції

- на межі метал-оксид



- на межі оксид-кисень



Реакції (5.7), (5.8), (5.10), (5.11) властиві оксидам з катіонною безупорядоченістю, а реакції (5.9) і (5.12) - оксидам з аніонною безупорядоченістю.

На межі оксид-кисень проходять реакції іонізації кисню. Кисень в результаті високої спорідненості до електрона в процесі хемосорбції використовує електрони кристалічної решітки оксиду.

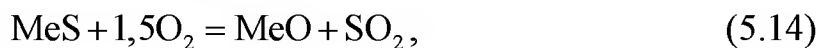
На межі розділу метал-оксид під впливом іонізації кисню розвиватимуться наступні процеси: генерація електронів із заповненням катіонних вакансій, впровадження катіонів в міжвузля з утворенням вільних електронів або утворення аніонних вакансій з добудовою решітки оксиду.

Таким чином, по К. Вагнеру на стадії утворення товстої (більше 1000 \AA) компактної окалини дифундують не нейтральні атоми, а іони і електрони. Окислення металів в цьому випадку підкоряється параболічному закону.

5.2. Окислення сульфідів

Більшість руд кольорових металів є сульфідними. В ході металургійної переробки сірка віддаляється з руди шляхом окислення сульфідів киснем повітря при підвищених температурах. У пірометалургії сірку з шихти видаляють або в спеціальних операціях (окислювальне випалення, конвертація штейну, агломерація), або в ході інших основних процесів (плавка, рафінування).

Високотемпературне окислення сульфідів киснем газової фази здійснюється по наступних загальних реакціях



При цьому можлива реакція



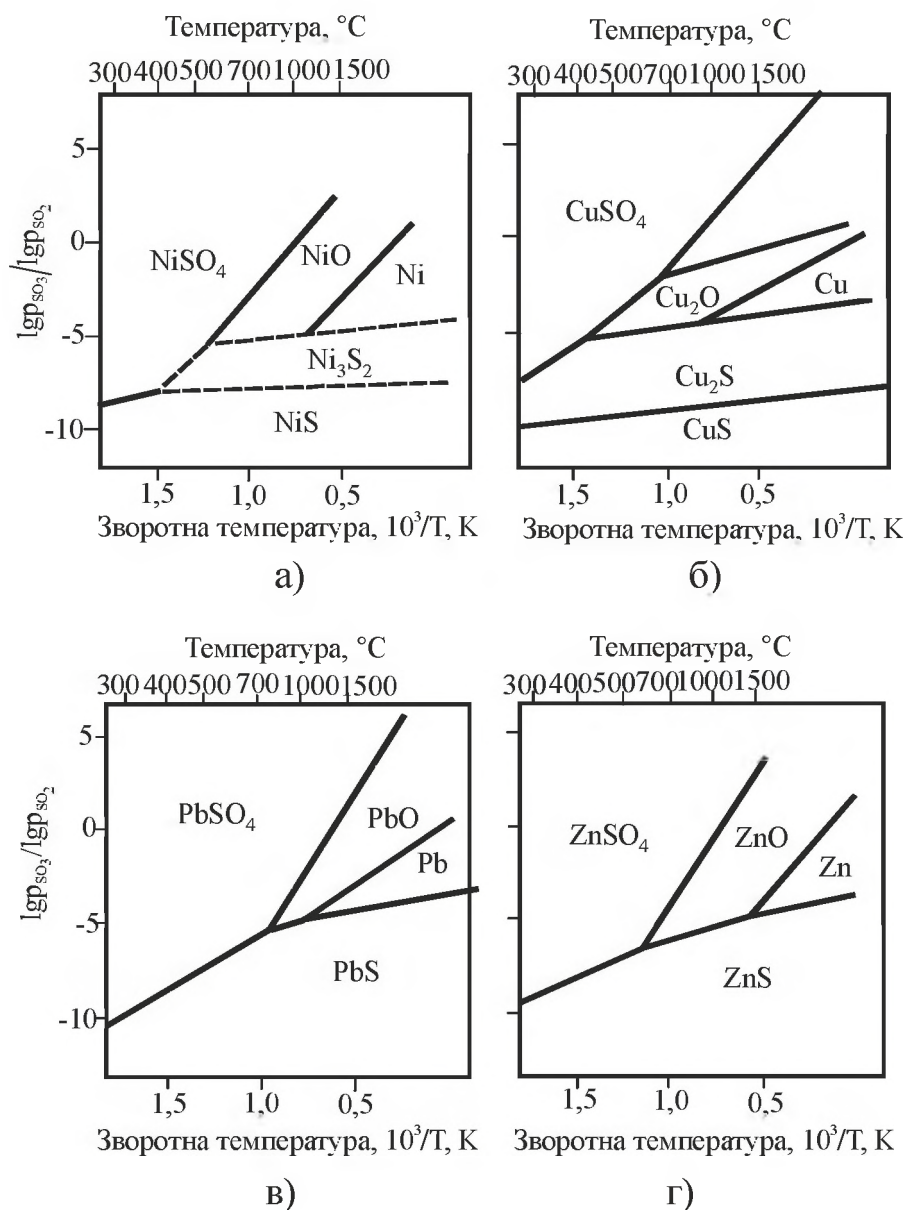
Таким чином, залежно від умов кінцевими продуктами окислення сульфїду можуть бути сульфати, оксиди або метал.

Газова фаза при цьому складається з SO_2 , SO_3 і O_2 . Число компонентів в системі Me-S-O рівне трьом, число фаз також три. Тому рівноважний стан системи визначається двома змінними величинами: температурою і парціальним тиском одного з компонентів газової фази (зазвичай P_{SO_2}).

Термодинамічні діаграми стану при окисленні сульфїдів нікелю, міді, свинцю і цинку приведені на рисунку 5.1. З цих діаграм виходять загальні закономірності:

1. з підвищенням відношення $P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$ в газовій фазі, тобто при зростанні P_{O_2} , зростає стабільність фаз, що містять кисень;
2. сульфїди усіх розглянутих металів стійкіші при знижених температурах і високому відношенні $P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$,
3. область стійкості сульфїдів значною мірою визначається відношенням $P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$,
4. вище певної температури для кожної системи є область існування металу,
5. при підвищених температурах і відношенні $P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$ найбільш стійкою фазою в системі є оксид.

Слід зазначити, при побудові цих діаграм зроблений ряд допущень: відсутня взаємна розчинність фаз, усі з'єднання мають постійний склад, сумарний тиск газової фази дорівнює атмосферному.



а – Ni-S-O; б – Cu-S-O; в – Pb-S-O; г – Zn-S-O
 Рисунок 5.1 – Діаграми стану систем Me-S-O

Температурні межі стійкості фаз в системі Me-S-O можна також визначити на основі розрахунку стандартної вільної енергії утворення сульфідів і оксидів по діаграмах, приведених раніше (рисунки 4.4 та 4.5). Температурна залежність ΔG^0 утворення сульфатів з оксидів і сірчаного ангідриду по реакції $SO_3 + MeO = MeSO_4$ зображена на рисунку 5.2. З цього рисунку виходить, що найміцнішими є сульфати лужних і лужноземельних металів (K, Na, Ba, Ca) і найменш міцними - сульфати важких кольорових металів (Cu, Ni, Zn). В цілому сульфати розкладаються при нагріві значно легше, ніж оксиди і сульфіди.

Термодинамічний аналіз реакцій окислення сульфідів CaS , CuS , FeS , NiS , ZnS показує, що в інтервалі температур $450 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$ усі ці сульфідні в твердому стані можуть окислюватися до сульфату і оксиду, проте з різною повнотою. Зокрема, окислення до сульфатів якнайповніше протікає для CaS . Для сульфідів FeS , NiS , ZnS утворення сульфатів ймовірніше, ніж оксидів.

У пірометалургії, окрім твердофазного окислення сульфідів, важливе значення має окислення сульфідів в рідкому стані. При температурах вище $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ більшість сульфатів термодинамічно нестійкі. Тому окислення рідких сульфідів і штейнів здійснюється з утворенням оксидів або металу.

Процес окислення сульфідів - гетерогенний екзотермічний процес, що характеризується виділенням великої кількості тепла. Тепло виділяється в зоні хімічної реакції на межі розділу газ-тверда (рідка) поверхня сульфїду. Здатність сульфідів віддавати при окисленні значну кількість тепла використовується в таких пірометалургійних процесах, як окислення твердих сульфідів в обпалювальних печах, окислення рідких сульфідів в конверторах – ці процеси протікають автогенно або полуавтогенно, тобто без застосування зовнішнього обігріву або з мінімальною витратою вуглецевого палива.

Кожному сульфїду відповідає своя власна температура займання. Орієнтовна температура займання деяких сульфідів складає, $^\circ\text{C}$: PbS – 730, ZnS – 646, FeS_2 – 424, CuFeS_2 – 380. Температура займання сульфідів залежить від особливостей їх будови, розміру зерен, плівки продукту окислення, що утворюється. Після досягнення температури займання окислення сульфїду відбувається настільки інтенсивно, що отриманого тепла вистачає для швидкого розігрівання маси речовини і мимовільного поширення реакції пір усій масі матеріалу.

Процес окислення твердих сульфідів включає наступні етапи:

- 1) перенесення молекул газу з центру потоку до поверхні сульфїду,
- 2) хемосорбцію кисню на поверхні сульфїду,
- 3) хімічний акт окислення сульфїду,
- 4) дифузїю катіонів або аніонів через сульфат або оксид до реакційної зони,
- 5) десорбцію газоподібних продуктів з поверхні розділу.

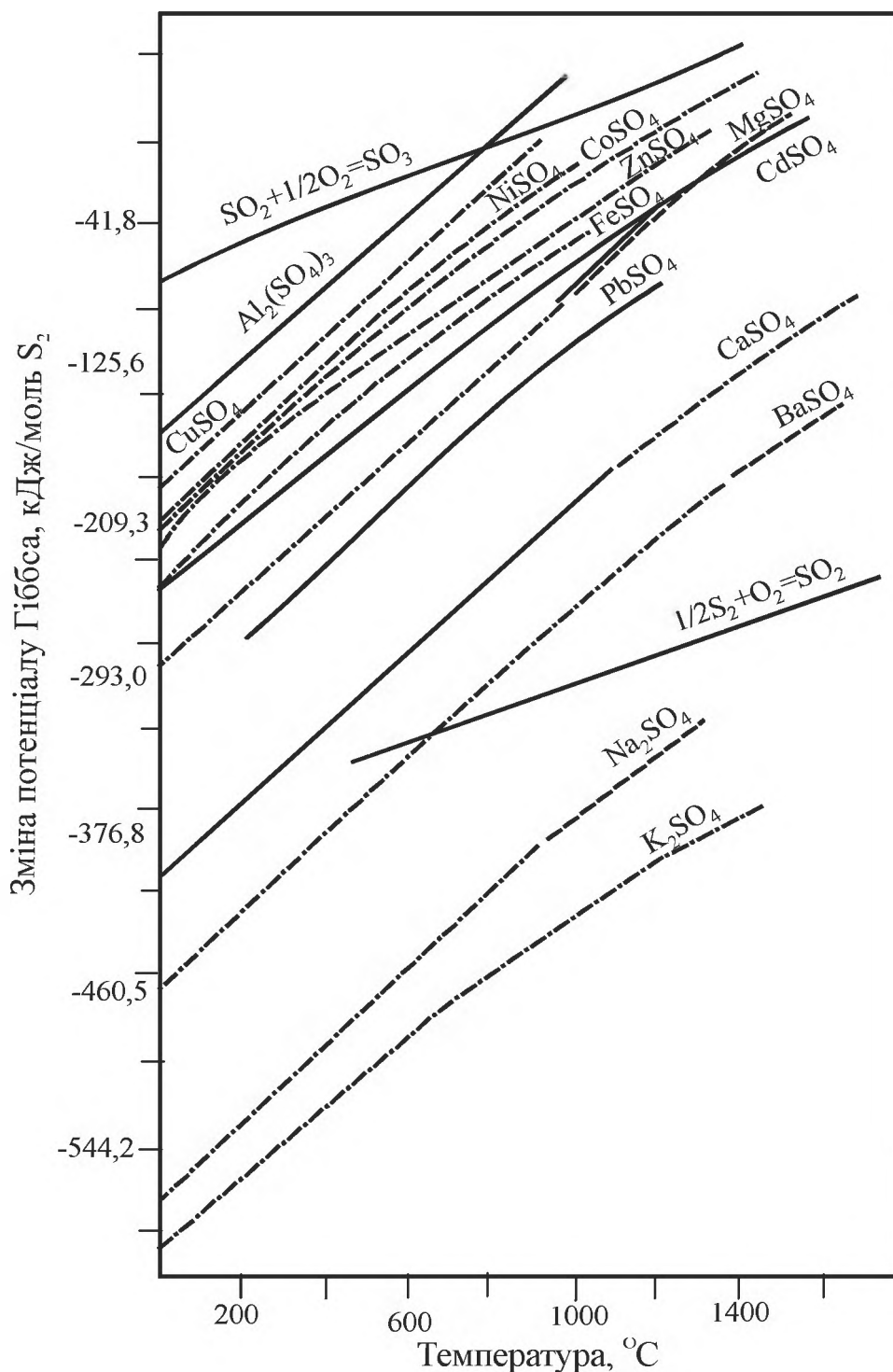


Рисунок 5.2 – Стандартний термодинамічний потенціал утворення сульфатів

Кожен з цих етапів складається з окремих стадій. Залежно від зовнішніх умов, будови сульфідів і оксиду, що утворюється, процес може протікати в дифузійному, кінетичному або перехідному режимі. У таблиці 5.1 наведено значення уявної енергії активації процесу окислення деяких сульфідів.

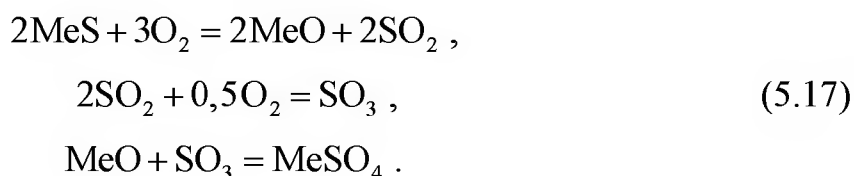
Таблиця 5.2 – Уявні енергії активації E_a сульфідів металів у киплячому шарі

Сульфіди	Температурний інтервал, °C	E_a , кДж/моль
FeS ₂	500...700	33,9...46,0
CuFeS ₂	600...750	37,7...43,9
Cu ₂ S	600...750	31,4...33,9
ZnS	600...750	184,2...192,6
NiS	700...900	112,2
CoS	600...800	103,8

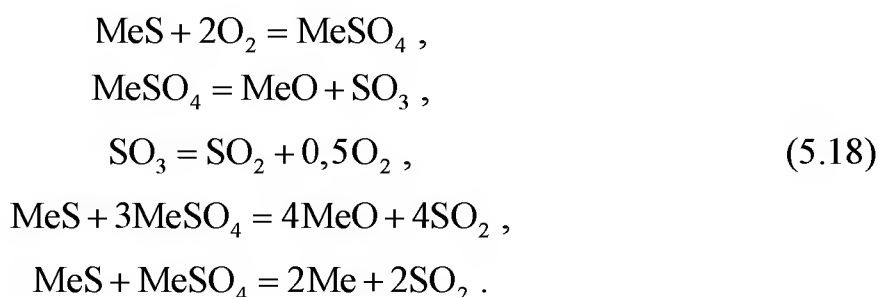
З даних таблиці виходить, що в умовах, близьких до промислового випалення в киплячому шарі, лише окислення ZnS протікає в кінетичному режимі, NiS і CoS окислюються в перехідному режимі, а сульфіди заліза і міді - в дифузійному режимі.

У літературі обговорюються два вірогідні механізми окислення твердих сульфідів - оксидний і сульфатний. У обох механізмах первинним актом реакції окислення вважається хемосорбція кисню на поверхні сульфїду.

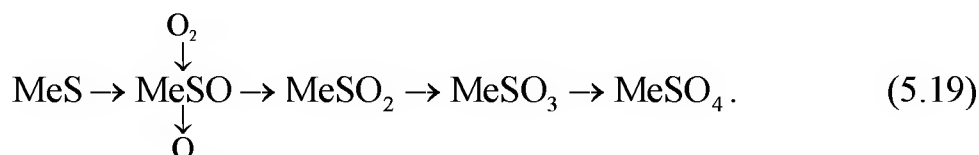
Згідно з оксидним механізмом в процес розвитку хемосорбції кисню утворюються оксиди відповідних металів, які за певних умов взаємодіють з сірчанним ангїдридом і перетворюються на вторинні сульфати. Схема оксидного механізму виглядає таким чином



Сульфатний механізм передбачає розпад хемосорбированої молекули кисню з утворенням атомарного кисню. Цей кисень впроваджується в решітку сульфїду з утворенням сульфату. Сульфат розпадається з виділенням оксиду і SO₃. При цьому можлива взаємодія сульфїду з сульфатом з утворенням оксиду або металу. Схема сульфатного механізму окислення має вигляд



Е. В. Маргулісом запропонована адсорбційно-дисоційна теорія окислення сульфідів. Згідно цієї теорії в результаті хемосорбції кисню на поверхні сульфїду утворюється перекисний комплекс, який розкладається з виділенням атомарного кисню. Цей кисень утворює метастабільні сорбційні комплекси з наростаючою насиченістю киснем за схемою



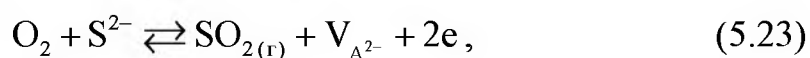
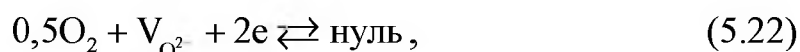
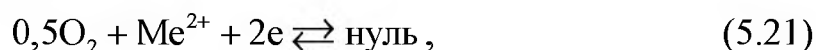
Розвиток процесу призводить до утворення сульфїтів MeSO_3 або сульфатів MeSO_4 . Сульфати утворюються, якщо окисульфїдні комплекси досить стійкі.

При низьких температурах вірогідніше утворення сульфату, як первинний продукт, а при високих - оксиду або металу. Причому метал виходить лише у тому випадку, якщо зв'язок Me-O не міцний.

Процес окислення сульфїдів, покритих плівкою оксиду, протікає в дифузійному режимі. На межі MeO-O_2 залежно від природи оксиду можуть відбуватися наступні процеси:

- 1) хемосорбція кисню, що супроводжується зв'язуванням електронів провідності;
- 2) утворення нових вузлів решітки MeO і пов'язане з цим утворення катіонних вакансій;
- 3) заповнення аніонних вакансій киснем;
- 4) виділення сірчастого газу і утворення аніонних вакансій.

Ці процеси можна представити схематичними реакціями

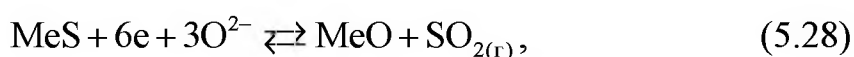
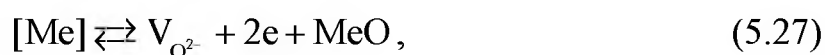
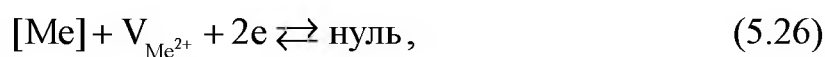
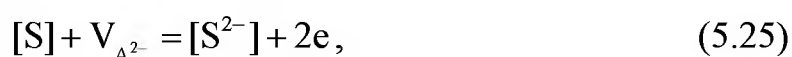


де $V_{\text{Me}^{2+}}$, $V_{\text{O}^{2-}}$, $V_{\text{A}^{2-}}$ - катіонні і аніонні вакансії, відповідно.

На межі MeS-MeO можуть мати місце наступні етапи процесу окислення:

- 1) перехід іонів металу з решітки сульфїду в міжвузля решітки оксиду з виділенням електронів;
- 2) перехід іонів сірки з решітки сульфїду в решітку оксиду із заповненням аніонних вакансій;
- 3) заповнення катіонних вакансій оксиду іонами металу з MeS;
- 4) добудова решітки оксиду катіонами сульфїду з утворенням аніонних вакансій і виділенням електронів;
- 5) заміна в решітці сульфїду іонів сірки на іони кисню з виділенням сірчистого газу.

Ці етапи можна записати у вигляді умовних реакцій



Створення градієнта концентрацій кисню і сірки на поверхні розділу оксид-газ і оксид-сульфід викликає спрямовану дифузію цих компонентів через оксидну плівку.

Істотна відмінність механізму окислення сульфїду від механізму окислення металу полягає в тому, що утворення суцільних компактних плівок на сульфїдах менш ймовірно, чим на металах. На сульфїдах утворюються рихлі плівки, що відшаровуються, за рахунок виділення газу SO_2 на межі сульфїд-оксид і за рахунок різниці в молярних об'ємах оксидів і сульфїдів.

Окислення рідких сульфїдів має ряд характерних особливостей:

- 1) наявність значної взаємної розчинності рідких сульфїдів і оксидів;
- 2) існування широких областей розшаровування на дві рідини в системах Me-S-O;
- 3) вища швидкість окислення сульфїдів;
- 4) вищі значення коефіцієнтів дифузії компонентів в рідкому стані;
- 5) менших, в порівнянні з твердофазним окисленням, утруднень при видаленні газоподібних продуктів реакції.

Механізм окислення рідких штейнів, мабуть, включає наступні стадії:

- 1) насичення системи киснем до граничних значень;
- 2) розшарування системи на дві рідини, з яких одна утворює первинний шлак, а інша - насичений киснем штейн.

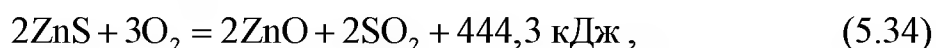
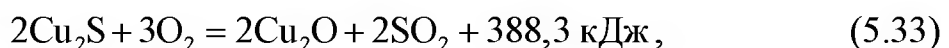
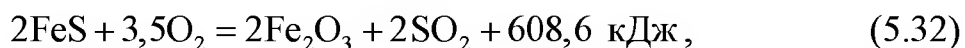
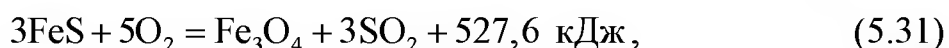
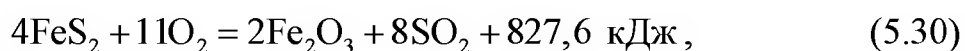
При окисленні бідних мідних штейнів в процесі конвертації утворюється шлак на основі оксидів заліза і штейнова фаза з розчиненим в ній металевим залізом, що вигорає по ходу конвертації. При окисленні багатих штейнів вони розшаровуються на оксидну фазу, що містять розчинені сульфідні і мідь і рідину, збагачену міддю. Після видалення усього сульфідного заліза окислення Cu_2S відбувається з утворенням металеві міді.

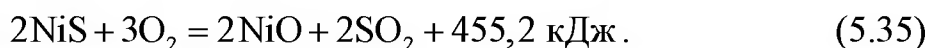
При окисленні рідких сульфідів використовують кварцовий флюс для зниження температури плавлення шлаку, підвищення його рідкотекучості і міжфазного натягнення на межі розділу штейн - шлак. Введення в систему Me-S-O кремнезему розширює області розшарування.

5.3 Автогенні процеси

Автогенний - це процес в сульфідній металургії, що протікає без витрати палива на технічному кисні, підігрітому дуття, на повітрі, збагаченому киснем. Типовими представниками автогенних процесів в металургії міді і нікелю є випалення сульфідних концентратів і конвертація штейнів. У основі автогенних процесів лежить взаємодія кисню з сульфідними складовими шихти, що протікає в газовій або рідкій фазах.

Реакції окислення сульфідів мають значну теплотворну здатність





Зокрема, теплотворна здатність 1 кг піриту FeS_2 складає 4347 кДж/кг, що еквівалентне 0,2 кг коксу. При відновній плавці окислених мідних руд витрачається 15 % коксу від маси шихти, що по кількості тепла, що виділяється, відповідає 75 % піриту в руді. Таку руду можна плавити без витрат палива.

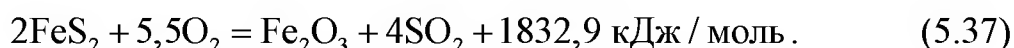
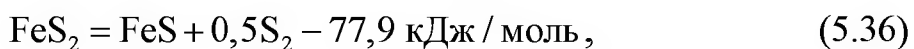
Основу теплового балансу автогенних процесів складає теплота екзотермічних реакцій окислення сульфідів.

Досягнувши певної температури, сульфідна частка запалюється. В результаті інтенсивного окислення температура поверхні сульфідної частки перевищує 1500 °С при температурі газового потоку 1400...1450 °С. Температура займання (°С) деяких сульфідів великою 0,1 мм в звичайному повітрі приведена нижче

Пірит Fe_2S	360,
Халькопірит CuFeS_2	390,
Халькозин Cu_2S	435,
Сульфід нікелю Ni_3S_2	655,
Елементарна сірка S_2	290.

Окрім реакцій окислення, у міру прогрівання твердої частки починаються реакції дисоціації вищих сульфідів вище 550 °С.

Особливістю дисоціації є те, що одночасно протікають два конкуруючі процеси: окислення з виділенням тепла і дисоціації з його поглинанням. Наприклад, для піриту результуюча величина теплового ефекту визначається реакціями



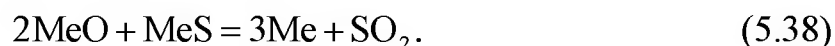
Таким чином, виділення теплоти перевищує її поглинання. Слід зазначити, що дисоціація супроводжується виділенням сірки в газову фазу. Це забезпечує пористість сульфідної частки і сприяє проникненню кисню в об'єм частки.

Отримані в результаті дисоціації нижчі сульфідні частки мають порівняно низьку температуру плавлення (FeS – 1171 °С, Cu_2S – 1135 °С, Ni_3S_2 – 787 °С, CoS – 1140 °С). Ще нижче температура плавлення сульфідних евтектик ($\text{FeS-Cu}_2\text{S}$ при 32,4 % Cu_2S – 995 °С, $\text{Cu}_2\text{S-}$

Ni₃S₂ при 23 % Cu₂S – 728 °C). Це призводить до розплавлення сульфідних часток і утворення крапель сульфідного розплаву. Надалі окислення протікає вже не в твердій фазі, а на поверхні і в об'ємі рідких сульфідів.

5.4 Взаємодія сульфідів з оксидами

При конвертації штейнів розплавлені сульфіди продувають киснем і повітрям з отриманням оксидів. При цьому оксид металу, що утворюється, може вступати у взаємодію з розплавом сульфиду по реакції



Константа рівноваги цієї реакції :

$$K_1 = P_{\text{SO}_2}. \quad (5.39)$$

Рівновагу реакції (5.38) можна розглядати як накладення трьох рівноваг: реакції дисоціації сульфиду $2\text{MeS} = 2\text{Me} + \text{S}_2$, реакції дисоціації оксиду $2\text{MeO} = 2\text{Me} + \text{O}_2$, реакції дисоціації двооксиду сірки $\text{SO}_2 = 0,5\text{S}_2 + \text{O}_2$.

Константа рівноваги реакції дисоціації SO₂ описується рівнянням

$$K = \frac{(P'\text{S}_2)^{0,5}}{P_{\text{SO}_2}}. \quad (5.40)$$

При рівновазі системи з сульфиду, оксиду і SO₂ тиск пароподібної сірки при дисоціації MeS повинен дорівнювати тій же величині при дисоціації SO₂ [$P_{\text{S}_2} = P(\text{S}_2)$]. Також повинні співпадати тиски кисню при дисоціації оксиду і SO₂ [$P_{\text{O}_2} = P(\text{O}_2)$]. Замінюючи у вираженні константи дисоціації (5.40) одних величин іншими, отримаємо вираз

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{P^{0,5}\text{S}_2 \cdot P_{\text{O}_2}}{K_2}. \quad (5.41)$$

Знаючи термодинамічні характеристики початкових речовин і продуктів реакції (5.38) і константу рівноваги реакції дисоціації SO₂, можна розрахувати термодинамічну вірогідність здійснення взаємодії MeO і MeS при будь-якій температурі.

Величина константи рівноваги реакції дисоціації SO_2 визначається по рівнянню

$$\lg K_2 = \frac{18215}{T} + 1,39 \lg T + 0,2. \quad (5.42)$$

Якщо P_{SO_2} більше парціального тиску цього газу в технологічному варіанті, то взаємодія MeO і MeS можливо. При цьому можна отримати будь-які метали. Проте для кожного металу характерна своя температура початку взаємодії. При цьому реакція (5.38) легко йде для оксидів і сульфідів тих металів, у яких сума величин спорідненості до сірки і кисню ($P_{\text{S}_2} + P_{\text{O}_2}$) відносно невелика (Cu , Pb , Bi , Sb). Високі значення пружності дисоціації обумовлюють підвищений тиск SO_2 вже при низьких температурах. Так, реакція $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ стає можливою вже при 750°C , а реакція $\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ - при 900°C . В той же час реакція $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 4\text{NiO} = 7\text{Ni} + 2\text{SO}_2$ починається при підвищеній температурі ($\sim 1600^\circ\text{C}$), а металеве залізо взагалі не можна отримати по реакції $\text{FeS} + 2\text{FeO} = 3\text{Fe} + \text{SO}_2$. Для останньої реакції навіть при 1500°C $P_{\text{SO}_2} < 0,01$ ат. Області можливого протікання реакція взаємодії оксидів (сульфатів) з сульфідами з отриманням вільних металів можуть бути визначені по діаграмах стану системи Me-S-O (рисунок. 5.1).

Питання для самоперевірки до глави 5

1. З яких стадій складається процес окислення металів?
2. За яких умов на поверхні металів утворюється щільна окалина?
3. Якими кінетичними рівняннями може описуватися залежність зміни маси металу з часом?
4. Які основні положення теорії окислення К. Вагнера?
5. Які можливі продукти окислення сульфідів?
6. Від яких чинників залежить температура займання сульфідів?
7. Чим відрізняється оксидний і сульфідний механізми окислення твердих сульфідів?
8. Які особливості окислення рідких сульфідів?
9. На чому засновані автогенні процеси кольорової металургії?
10. Яким чином можна розрахувати термодинамічну вірогідність реакції взаємодії сульфиду і оксиду металу при заданій температурі?

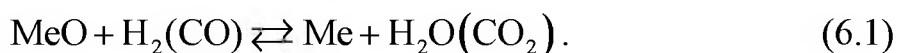
6 ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

У кольоровій металургії до відновних процесів відносяться шахтна плавка свинцевого агломерату і окислених нікелевих руд, фьюмингованіе шлаків, відновлення оксидів у вельц-печах, відновлення закису міді при вогневому рафінуванні міді, отримання рідкісних металів методами металотермії та ін. Об'єктами відновлення служать оксиди, галогеніди і сульфіді. Як відновники застосовують водень, оксид вуглецю, метан, продукти спалювання природного газу або вугілля, твердий вуглець, карбід кальцію, різні метали з великою спорідненістю до кисню, чим у відновлюваних металів.

6.1. Газове відновлення оксидів

Порівняння стандартних термодинамічних потенціалів утворення оксидів металів з потенціалами утворення CO_2 і H_2O показує, що в широкому інтервалі температур стійкість цих з'єднань перевищує стійкість оксидів більшості кольорових металів. Це зумовлює можливість використання водню і оксиду вуглецю як відновника оксидів.

У загальному вигляді реакція відновлення оксидів за допомогою H_2 і CO може бути записана в наступному виді



Можна вважати, що оксид і метал знаходяться в твердих взаємно нерозчинних фазах. За цієї умови на основі правила фаз система буде трикомпонентною і трифазною. Число ступенів свободи рівне двом. З чотирьох величин, що визначають стан системи (P , T , P_{H_2} і $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ааі P_{CO} і P_{CO_2}) змінюватися можуть лише дві. Інші є їх функціями і можуть бути знайдені з рівнянь

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P \quad \text{або} \quad P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P. \quad (6.2)$$

Константа рівноваги реакції відновлення

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}}{P_{\text{H}_2(\text{CO})}} = f(T). \quad (6.3)$$

Дана реакція протікає без зміни числа газоподібних молекул. Тому при відносно невисоких тисках загальний тиск не впливає на рівновагу реакції.

Для випадку відновлення воднем замінимо парціальні тиски газів на їх об'ємні відсотки

$$P_{H_2} = \frac{P}{100}(\%H_2); \quad P_{H_2O} = \frac{P}{100}(\%H_2O). \quad (6.4)$$

Оскільки $(\%H_2) + (\%H_2O) = 100$, отримаємо для константи рівноваги

$$K_P = \frac{100 - (\%H_2)}{(\%H_2)}. \quad (6.5)$$

Можливість відновного процесу визначається значенням термодинамічного потенціалу реакції

$$\Delta G_T^0 = RT \left\{ \ln \left[\frac{100 - (\%H_2)'}{(\%H_2)'} \right] - \ln \left[\frac{100 - (\%H_2)}{(\%H_2)} \right] \right\}, \quad (6.6)$$

де $(\%H_2)'$ - концентрація водню в початковому газі,

$(\%H_2)$ - концентрація водню в рівноважному газі.

Відновлення протікатиме, якщо $\Delta G < 0$, при $\Delta G > 0$ відбуватиметься окислення, а $\Delta G = 0$ відповідає стану рівноваги системи.

З рівняння (6.6) виходить, що величина ΔG не залежить від загального тиску P . Задавши температуру, ми отримаємо строге співвідношення між рівноважними концентраціями $\% H_2$ і $\% H_2O$ (або $\% CO$ і $\% CO_2$).

На рисунку 6.1 наведено рівноважні склади газової фази ($CO+CO_2$) для реакції відновлення ряду оксидів залежно від температури.

З графіка виходить, що для відновлення оксидів металів з малою спорідненістю до кисню (Cu, Pb) рівноважний зміст CO в газовій фазі не перевищує декілька відсотків, а для оксидів металів з великою спорідненістю до кисню (Zn, Si) газова фаза складається майже з одного оксиду вуглецю.

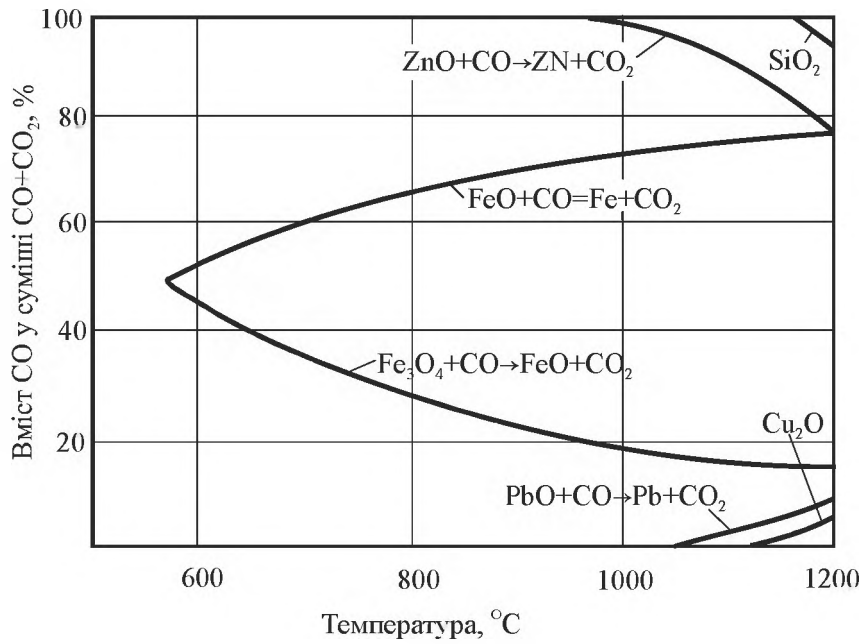
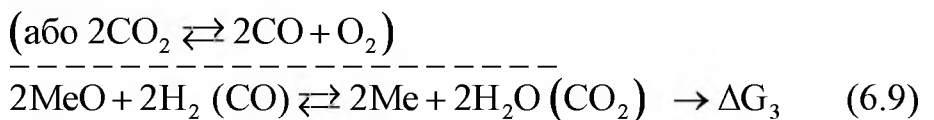
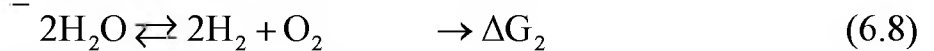
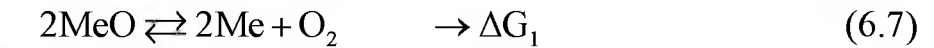


Рисунок 6.1 – Температурна залежність рівноважних концентрацій CO в суміші з CO₂ для реакцій відновлення оксидів окислом вуглецю

Процес відновлення можна розглядати як поєднання процесу дисоціації оксиду і взаємодії газоподібного відновника з киснем:



Константи рівноваги реакцій (6.7), (6.8) і (6.9) можуть бути записані таким чином:

$$K_{P(7)} = P'_{\text{O}_2},$$

$$K_{P(8)} = \frac{P_{\text{H}_2(\text{CO})}^2 \cdot P''_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}^2}, \quad (6.10)$$

$$K_{P(9)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}}{P_{\text{H}_2(\text{CO})}}.$$

Умовою рівноваги усіх трьох реакцій повинна служити рівність парціального тиску кисню при дисоціації оксиду, водяної пари (чи вуглекислого газу)

$$P'_{\text{O}_2} = P''_{\text{O}_2}. \quad (6.11)$$

Тоді

$$P'_{O_2} = K_{P(8)} \cdot \frac{P_{H_2O(CO_2)}^2}{P_{H_2(CO)}^2}. \quad (6.12)$$

Звідси константу рівноваги реакції газового відновлення оксиду можна виразити так

$$K_{P(9)} = \frac{P_{H_2O(CO_2)}}{P_{H_2(CO)}} = \sqrt{\frac{P'_{O_2}}{K_{P(8)}}} = \sqrt{\frac{K_{P(7)}}{K_{P(8)}}}. \quad (6.13)$$

Величина P_{O_2} залежить від природи оксиду і визначається температурою. Чим менше величина P'_{O_2} , тим міцніше оксид, тим менше константа рівноваги і тим важче цей оксид відновлюється.

Чисельні значення константи дисоціації водяної пари і вуглекислого газу можуть бути вичислені за даними Дж. Чипмана і А. М. Самарина

$$\lg K_{H_2O} = \lg \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{H_2O}^2} = -\frac{26232}{T} + 6,08, \quad (6.14)$$

$$\lg K_{CO_2} = \lg \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{CO_2}^2} = -\frac{29072}{T} + 8,81. \quad (6.15)$$

Розрахунки за цими формулами показує, що міцність зв'язку в молекулі H_2O і CO_2 досить велика до високих температур. До 1000 К CO_2 - міцніший оксид, ніж H_2O . При вищих температурах H_2O дещо міцніше, ніж CO_2 . Можливість протікання реакції відновлення оксидів газами можна оцінити по спаду термодинамічного потенціалу реакції дисоціації (6.7) і (6.8)

$$\Delta G = \frac{1}{2}(\Delta G_1 - \Delta G_2). \quad (6.16)$$

Оксид відновлюється, якщо $\Delta G < 0$, $\Delta G_2 > \Delta G_1$, P_{O_2} (газова фаза) $< P_{O_2}$ (MeO). Якщо ж $\Delta G > 0$, $\Delta G_2 < \Delta G_1$, P_{O_2} (газова фаза) $> P_{O_2}$ (MeO), то метал окислюється. В умовах рівноваги $\Delta G = 0$, $\Delta G_2 = \Delta G_1$, P_{O_2} (газова фаза) $= P_{O_2}$ (MeO),

У кольоровій металургії водень застосовується для відновлення оксидів тугоплавких металів (W, Mo) і для отримання чистих порошоків Ni і Co. Використання водню, дорожчого відновника, ніж CO, викликано тим, що CO утворює карбіди цих металів. Чистою CO відновлюють з'єднання при отриманні карбонілу. У більшості інших процесів H₂ і CO є вторинними продуктами конверсії метану, взаємодії вугілля з водяною парою або киснем повітря.

Необхідно враховувати, що міра використання H₂ або CO при пірометалургійному відновленні ніколи не може досягати 100 %. Теоретично можлива міра використання цих газів L визначається константою рівноваги реакції відновлення

$$L_{H_2} = \frac{\%H_2}{\%H_2O + \%H_2} \cdot 100 = \frac{K \cdot 100}{1 + K}, \quad (6.17)$$

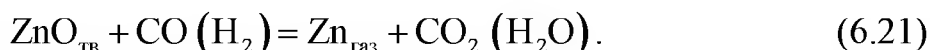
$$L_{CO} = \frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO} \cdot 100 = \frac{K \cdot 100}{1 + K}. \quad (6.18)$$

Особливо важливе значення у відновних процесах має природний газ. Його відрізняють відносна дешевизна і висока реакційна здатність. Основний компонент природного газу - метан CH₄ піддається термічному розкладанню при порівняно низьких температурах (600...900 °C) по реакціях



Багато кольорових металів (Zn, Pb, Cd, Hg та ін.) при температурах пірометалургійних процесів (800...1300 °C) мають високу пружність пари. Тому в рівняння константи рівноваги газового відновлення оксидів таких металів повинен входити рівноважний тиск металу в парі.

Наприклад, реакцію відновлення оксидів цинку за допомогою оксиду вуглецю і водню вище за температуру кипіння цинку (907 °C) можна записати таким чином



Константа рівноваги цієї реакції

$$K_p = \frac{P_{Zn} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad \text{або} \quad K_p = \frac{P_{Zn} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2}}. \quad (6.22)$$

Для загального тиску газової фази P_Σ справедливе рівняння

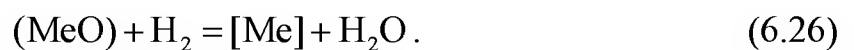
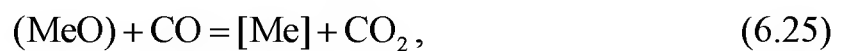
$$P_\Sigma = P_{Zn} + P_{CO_2} + P_{CO} \quad \text{або} \quad P_\Sigma = P_{Zn} + P_{H_2O} + P_{H_2}. \quad (6.23)$$

Спільно вирішуючи рівняння (6.22) і (6.23), отримаємо

$$P_{Zn} = -K_p \pm \sqrt{P_\Sigma \cdot K_p + K_p^2}. \quad (6.24)$$

Аналіз цієї залежності показує, що зниження загального тиску в системі покращує протікання відновних реакцій. Для відновлення потрібна висока концентрація газів-відновників, близька до 100 %. У температурному інтервалі 900...1300 °С при газовому відновленні термодинамічне неможливо отримати цинк у виді, що конденсується, в тому ж агрегаті, в якому здійснюється процес газового відновлення.

У реальних процесах зазвичай відновленню піддаються не чисті оксиди у фазі, що конденсується, а оксиди, що знаходяться в розчині в інших оксидах (силікати, алюмінати та ін.). При цьому метал, що утворюється, може також бути в розчині в іншому металі або сульфіді. В цьому випадку реакції газового відновлення мають бути записані в наступному виді



Константи рівноваги цих реакцій дорівнюють

$$K' = \frac{P_{CO_2} \cdot a_{Me}}{P_{CO} \cdot a_{MeO}}; \quad K'' = \frac{P_{H_2O} \cdot a_{Me}}{P_{H_2} \cdot a_{MeO}}. \quad (6.27)$$

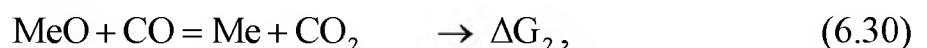
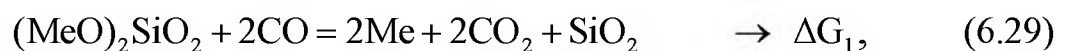
З рівняння (6.27) виходить, що рівноважне відношення CO_2/CO в газовій фазі,

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = K' \cdot \frac{a_{\text{MeO}}}{a_{\text{Me}}}, \quad (6.28)$$

зростає із збільшенням активності оксиду в розплаві і із зменшенням активності металу. Тому при відновленні оксидів з шлакового розплаву у міру зменшення їх концентрації (активності) вимагається усе більш відновна газова фаза. Рівноважний зміст CO (H₂) в газі може так зрости, що почнеться небажане відновлення інших супутніх оксидів. Зниження активності (концентрації) металу в розчині, навпроти, вимагає менш відновної атмосфери. З цієї причини принципово неможливо отримати чистий метал при відновленні суміші оксидів. При розчиненні металевих домішок в основному металі вони відновлюватимуться при тим більших відношеннях $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$, чим нижче їх концентрація в основному металі.

Вплив активностей на рівноважний склад газової фази дозволяє пояснити отримання сплаву нікелю із залізом (феронікелю), а не чистого нікелю при відновленні окислених нікелевих руд, хоча вільний оксид NiO відновлюється дуже легко.

При відновленні оксидів, що входять до складу складних з'єднань, величина спаду вільної енергії реакції відновлення зменшується на величину вільної енергії утворення складного з'єднання з оксидів. Наприклад, для силікатів можна записати



$$\Delta G_1 = 2\Delta G_{\text{CO}_2} - 2\Delta G_{\text{CO}} - \Delta G_3, \quad (6.32)$$

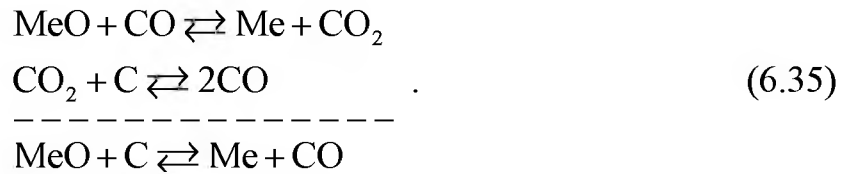
$$\Delta G_2 = 2\Delta G_{\text{CO}_2} - 2\Delta G_{\text{CO}}, \quad (6.33)$$

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 - \Delta G_3. \quad (6.34)$$

Отже, відновлення оксиду із складного з'єднання протікатиме важче, ніж вільного оксиду, і для нього потрібні більш відновні газові суміші.

6.2 Відновлення оксидів твердим вуглецем

Процес відновлення оксидів твердим вуглецем можна розглядати як двох стадійний



При цьому сумарна реакція відновлення є поєднаною рівновагою двох реакцій: газового відновлення оксиду і газифікації твердого вуглецю.

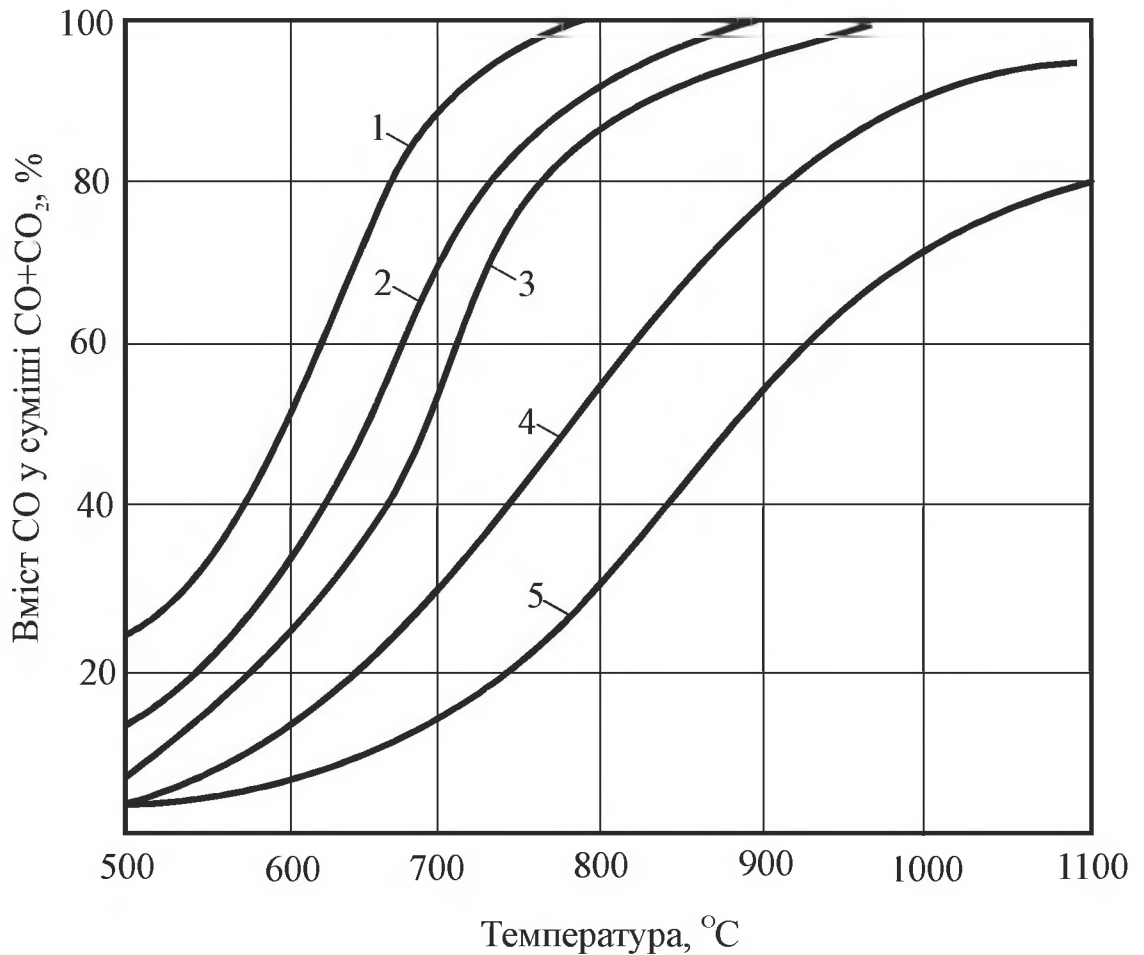
Реакція газифікації вуглецю, тобто окислення вуглецю вуглекислим газом, носить назву реакції Будуара. Константу рівноваги цієї реакції для будь-яких температур можна визначити по формулі:

$$\lg K = \lg \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = -\frac{40800}{4,575 \cdot T} + 4,864 \lg T. \quad (6.36)$$

Реакція Будуара ендотермічна. Тому при підвищенні температури рівновага реакції зрушиться у бік утворення CO. При низьких температурах, навпаки, відбувається розпад CO на вуглець сажі і вуглекислий газ. Реакція Будуара протікає із збільшенням об'єму і при пониженні тиску рівноваги зрушується також у бік утворення CO. На рисунку 6.2 представлені рівноважні тиски газової фази при різних температурах і тисках.

Реакція газового відновлення оксиду можлива, якщо P_{CO} газової фази більше P_{CO} рівноважного для цього оксиду. В той же час для реакції Будуара P'_{CO} газової фази повинно бути менше P_{CO} рівноважного. Спільне протікання цих двох реакцій можливе лише при певних температурах, характерних для кожного оксиду.

Дана система складається з трьох компонентів (Me, C, O) і чотирьох фаз (метал, оксид, вуглець, газ). Число ступенів свободи такої системи дорівнює одиниці. Отже, в рівноважному стані температура визначає зміст CO і загальний тиск в системі. Температуру початку відновлення оксидів твердим вуглецем можна визначити шляхом зіставлення системи з трьох рівнянь:



1 – 0,1 атм.; 2 – 0,5 атм.; 3 – 1 атм.; 4 – 10 атм.; 5 – 50 атм.

Рисунок 6.2 – Рівноважні значення CO для реакції $\text{CO} + \text{CO}_2 = 2\text{C}$, залежно від температури і тиску

– константи рівноваги реакції відновлення оксиду

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}, \quad (6.37)$$

– константи рівноваги реакції газифікації вуглецю

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}, \quad (6.38)$$

– залежності загального тиску від парціальних тисків компонентів газової суміш

$$P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}. \quad (6.39)$$

Спільне рішення рівнянь (6.37)-(6.39) дозволяє визначити для заданих температур усі три невідомі величини (P_{CO} , P_{CO_2} , P).

На рисунку 6.3 наведено залежності рівноважних складів газової фази для реакцій відновлення деяких оксидів і реакції газифікації вуглецю.

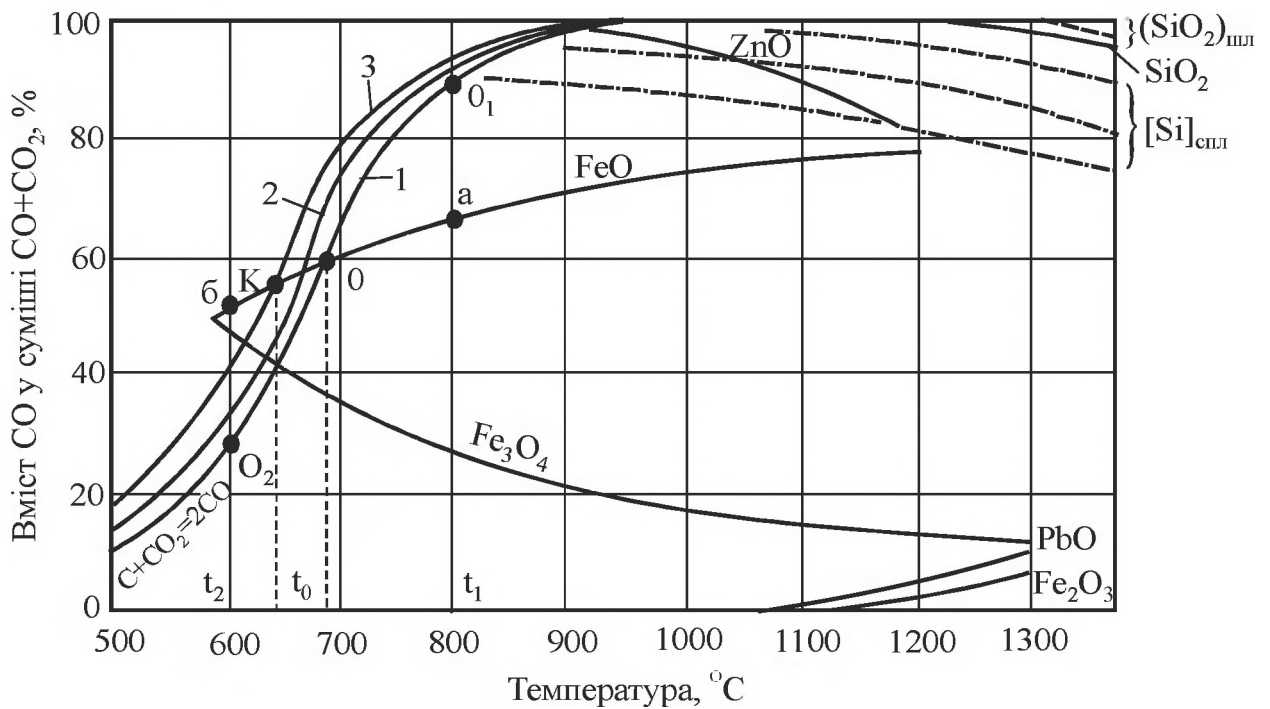


Рисунок 6.3 – Поєднання кривих рівноваги реакції відновлення оксидів CO і реакції $C+CO_2=2CO$, залежно від температури

Цей рисунок дозволяє практично визначити температуру початку відновлення цього оксиду. Ця температура визначається перетином кривих реакцій відновлення і газифікації і відповідає поєднаній рівновазі системи Me-C-CO-CO₂. Наприклад, для FeO температура початку відновлення твердим вуглецем буде t_0 , а рівноважний склад газової фази визначається точкою O. При вищій температурі ($t_1=800$ °C) склад рівноважної газової суміші для реакції Будуара (точка O₁) буде вищий, ніж для реакції відновлення FeO (точка a). Тому відновлення проходитиме по реакції $FeO+CO=Fe+CO_2$. Дві поєднані реакції в цій системі йтимуть до тих пір, поки не зникне FeO або C, тобто до зникнення однієї з фаз. При надлишку вуглецю оксид відновиться повністю, а кінцевий склад газової фази відповідатиме точці O. При недоліку вуглецю оксид залишиться не повністю відновленим, а кінцевий склад газо-

вої фази відповідатиме точці а. При температурі $t_2=600$ °С відновлення FeO відбуватися не буде, оскільки по реакції Будуара рівноважний зміст С (точка O_2) нижче, ніж в рівноважному складі газів для реакції відновлення (точка б).

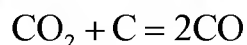
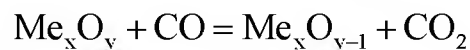
Якщо в системі є декілька оксидів, що не утворюють між собою розчини і вуглець, то спочатку відновлюватимуться більш легко відновлені оксиди.

Реакція відновлення оксидів твердим вуглецем сильно залежить від зовнішнього тиску. При зниженні тиску зростає роль реакції газифікації вуглецю, а відновлення оксидів починається при нижчих температурах. Навпаки, підвищення тиску зрушує початок відновлення в ділянці вищих температур.

6.3 Механізм вуглецьтермічного відновлення оксидів

У літературі запропоновано декілька схем механізму вуглецьтермічного відновлення оксидів залежно від їх міцності.

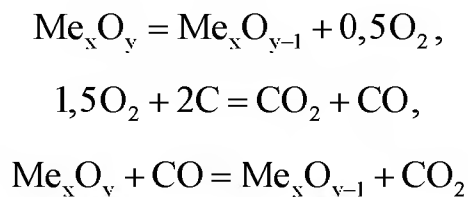
При відновленні порівняно міцних оксидів (Fe_2O_3 , FeO, Cu_2O , NiO та інш.) процес складається з двох стадій



В цьому випадку швидкість процесу не залежить від повноти контакту між вуглецем і оксидом. Вона залежить від швидкості подачі газу і його тиску в системі. Лімітуючою ланкою є реакція газифікації вуглецю.

Для неміцних оксидів (PbO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , CuO) відновлення починається з помітною швидкістю при таких низьких температурах (300...500 °С), коли реакція газифікації не отримує розвитку. Це можливо, якщо необхідним етапом процесу є дисоціація оксиду. При цьому в газоподібних продуктах відновлення присутній вільний кисень. Цей кисень витрачається на окислення вуглецю, що за-

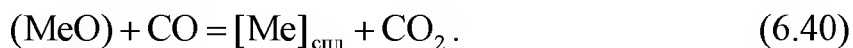
безпечує прискорення дисоціації. Схема процесу в цьому випадку має вигляд



Для летких оксидів механізм вуглецьтермічного відновлення може включати сублімацію і наступну взаємодію пароподібних часток оксиду з твердим вуглецем. Така схема заснована на перенесенні не відновника до оксиду, а навпаки – оксиду до відновника.

6.4 Відновлення оксидів з шлакових розплавів

Відновлення оксидів, розчинених в шлакових розплавах, підкоряється закономірностям відновлення в системах з розчинами. Реакція відновлення в даному випадку має вигляд



Константа рівноваги цієї реакції дорівнює

$$K = \frac{a_{\text{Me}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MeO}} \cdot P_{\text{CO}}}. \quad (6.41)$$

Чим менше активність (MeO) в шлаку і тим більше активність [Me] у чорновому сплаві, тим вище рівноважне значення $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$. Навпаки, це відношення падає, якщо концентрація оксиду металу в шлаку росте, а в сплаві знижується.

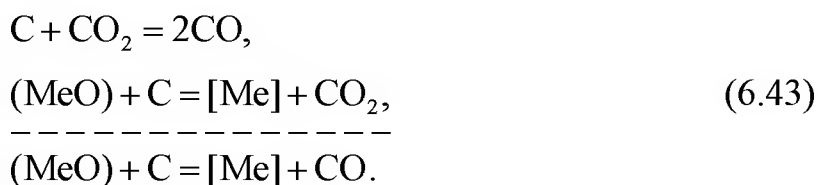
Як відновники, найчастіше в пірометалургії застосовують твердий вуглець, природний газ або продукти його згорання. По ефективності дії на шлаковий розплав відновники можна розташувати в наступний ряд: водень, метан, твердий вуглець, оксид вуглецю. Найбільше поширення в металургійній практиці має твердий вуглець.

Існують дві точки зору на механізм взаємодії рідкого шлаку і твердого вуглецю. Згідно першої, в системі розплав - твердий вуглець можливе пряме відновлення оксиду по реакції



При цьому рідкий шлак, що відрізняється високою швидкістю дифузії компонентів, безпосередньо реагує з твердим вуглецем, тобто має місце пряме відновлення. Доля прямого відновлення оксидів значна (до 80 %) для міді і зменшується у ряді Mn, Fe, Co, Ni.

Друга точка зору зводиться до двохстадійного механізму вуглецьтермічного відновлення за схемою



Процес непрямого відновлення здійснюється через газову плівку між вуглецем і шлаком. Ця плівка утворюється на межі з шлаком із-за поганої змочуваності вуглецю шлаком. При пониженні тиску плівка легко зривається, і реакція газифікації вуглецю не отримує помітного розвитку. З підвищенням тиску, навпаки, газова плівка стає стійкішою.

Акт хімічної реакції (реакція Будуара або взаємодія CO з оксидами розплаву), мабуть, є лімітуючим загальну швидкість процесу.

Процес відновлення з шлакових розплавів лежить в основі технології виплавки феронікелю з окислених нікелевих руд, процесу фьюмінговання (шлако-возгонки) цинквмісних шлаків, шахтної плавки свинцю та ін.

6.5 Відновлення металів з сульфідів

Більшість кольорових металів отримують з сульфідних руд, використовуючи проміжну плавку на штейн. Дуже перспективним представляється безпосереднє відновлення металів з сульфідів.

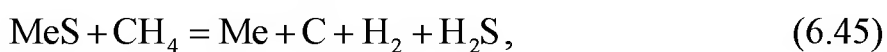
Термодинамічні розрахунки показують, що в пірометалургійних процесах водень, метан або карбід кальцію здатні безпосередньо відновлювати сульфід металів.

При відновленні, при використанні у якості відновника водню, реакція процесу має вигляд



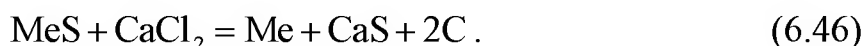
Якщо поглинати сірководень, що виділяється, за допомогою CaO, то процес реалізується при температурі порядку 600 °С.

Основна реакція відновлення сульфідів метаном,



термодинамічне можлива при 1100 °С для сульфідів заліза, свинцю і цинку. При цьому можуть протікати побічні реакції з отриманням елементарної сірки.

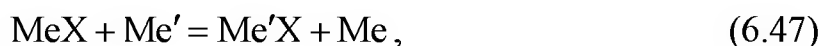
Відновлення сульфідів карбідом кальцію протікає по реакції



Практично повне відновлення сульфідів заліза, міді, свинцю і цинку досягається при температурі 1250 °С.

6.6 Металотермія

Металотермія - це процес відновлення з'єднань металів іншими металами з більшою спорідненістю до елемента, чим у відновлюваного метал. Загальна реакція відновлення з'єднань за допомогою інших металів має вигляд



де Me - відновлюваний метал,

Me' - метал-відновник.

Необхідною умовою здійснення процесу є нерівність $\Delta G_{\text{Me}'\text{X}} < \Delta G_{\text{MeX}}$. Аналіз температурних залежностей стандартної вільної енергії освіти з елементів оксидів і сульфідів (рисунки 4.4;

4.5) показує, що такі метали, як алюміній, кремній, кальцій, магній, мають вищу спорідненість до кисню і сірки, чим інші метали і, отже, можуть служити для них відновниками.

Металотермічні процеси є екзотермічними. Це забезпечує високу швидкість реакції і отримання продуктів в рідкому виді.

При металотермічному відновленні металів бажано мати високий тепловий ефект реакції. Металотермічний процес може бути здійснений без зовнішнього підігрівання (поза піччю) у тому випадку, коли кількість тепла, що виділяється, на одиницю маси реагуючої суміші (термічність шихти) перевищує певне значення. Крім того, бажано, щоб відновлюваний метал і метал-відновник мінімально розчинялися один в одному. Це забезпечує мінімальні витрати на наступне очищення.

Термічність шихти визначається з виразу

$$q = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Sigma M}, \quad (6.48)$$

де ΔH_{298}^0 - стандартне значення теплового ефекту металотермічного відновлення, Дж;

ΣM - сума молекулярних або атомних мас початкових речовин, узятих в стехіометричних співвідношеннях, г.

Згідно з правилом Жемчужного для здійснення позапічного металотермічного процесу термічність шихти має бути не менше, ніж 2300 Дж/г. Для трудно відновлюваних з'єднань ця величина має бути ще більше.

При недостатній термічності шихти нормальний хід металотермічного процесу забезпечується введенням до складу шихти легко відновлюваних з'єднань або перенесенням процесу в піч, що здійснює додаткове підігрівання шихти.

Металотермія застосовується в тих випадках, коли відновлення звичайними відновниками виявляється неефективним (наприклад, $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{CO}_2}$ або $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$). Використання металів за-

мість вуглецьвмісних відновників обумовлене тим, що відновлювальні метали утворюють небажані карбіди.

Металотермія застосовується в металургії урану, танталу, ніобію, при отриманні титанової губки і ряду феросплавів.

Питання для самоперевірки до глави 6

1. Які процеси в кольоровій металургії відносяться до відновних?
2. Які відновники використовують в кольоровій металургії?
3. Напишіть в загальному вигляді реакцію газового відновлення оксидів і константу рівноваги цієї реакції.
4. За якою термодинамічною характеристикою судять про можливість протікання реакції відновлення оксидів газами?
5. Напишіть реакцію термічного розкладання метану.
6. Як впливає висока пружність пари металу на процес газового відновлення його оксиду?
7. Як впливає знаходження оксиду в шлаковому розплаві на його відновлення газом?
8. Які дві основні стадії процесу відновлення оксидів твердим вуглецем?
9. Напишіть реакцію Будуара і вкажіть її особливості.
10. Як впливає зовнішній тиск на процес відновлення оксидів твердим вуглецем?
11. Який механізм вуглецьтермічного відновлення оксидів?
12. Які особливості механізму взаємодії рідкого шлаку і твердого вуглецю?
13. Який з перерахованих відновників є найбільш ефективним для шлакових розплавів: H_2 , CH_4 , C , CO ?
14. Які відновники забезпечують відновлення металів з сульфідів?
15. Які процеси належать до металотермічних і які відновники в них застосовуються?
16. У яких випадках доцільне застосування металотермічних процесів?

7 ВТРАТИ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ ЗІ ШЛАКОМ

7.1 Форма існування кольорових металів в рідких шлаках

Кольорові метали можуть знаходитися в шлаках в двох формах:

- у вигляді розчину (розчинені втрати);
- у вигляді механічної суспензії крапель металу в шлаку (механічні втрати).

Співвідношення форм знаходження кольорових металів в шлаках різних пирометалургічних процесів приведене у таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Співвідношення між розчиненими і механічними втратами металів в шлаках

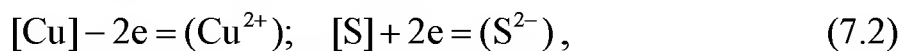
Процес	Втрати в шлаках		
	загальні, % по масі	механічні, % відн.	розчинні, % відн.
Плавка мідних руд:			
- шахтна	0,3...0,4 Cu	70...75 Cu	25...30 Cu
- відбивна	0,3...0,5 Cu	65...80 Cu	20...35 Cu
Шахтна плавка окислених нікелевих руд	0,17...0,22 Ni 0,02...0,04 Co	70...80 Ni 10 Co	20...30 Ni 90 Co
Електроплавка сульфідних мідно-нікелевих руд	0,08...0,12 Cu 0,08...0,12 Ni 0,03...0,05 Co	30...40 Cu 30...40 Ni 30...50 Co	70...60 Cu 70...60 Ni 70...50 Co
Шахтна плавка свинцевих концентратів	0,5...0,8 Cu 1,5...2,5 Pb	40...60 Cu 50...65 Pb	40...60 Cu 35...50 Pb
Електроплавка олов'яних концентратів	1,0...1,5 Sn	50...60 Sn	40...50 Sn
Конвертація мідних штейнів	1,5...3,0 Cu	20...40 Cu	60...80 Cu

При зіткненні двох рідких фаз [метал (штейн) – шлак] на межі розділу виникає подвійний електричний шар. Розчинення металу в шлаку можливо лише в тому випадку, якщо перехід міжфазної межі частинками металу (штейну) не викликає накопичення зарядів на обкладаннях подвійного шару. Інакше це накопичення збільшує енергетичний бар'єр, який треба долати катіонам під час переходу міжфазної межі. Відсутність накопичення зарядів можлива в наступних випадках:

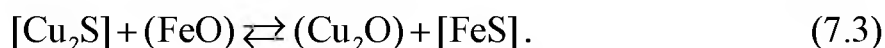
1. Метал або сульфід переходять в шлак у формі незаряджених атомів або молекул

$$[\text{MeS}] = (\text{Me})^0; [\text{MeS}] = (\text{MeS})^0, \quad (7.1)$$

2. З чорнового металу або штейну в шлак одночасно переходять катіони і аніони, наприклад, по реакціях



3. При обмінній реакції між катіонами металеві (штейнної) і шлакової фази, наприклад, по реакції



У загальному випадку рівноважний зміст розчинених в шлаку кольорових металів залежить від складу шлакової, металеві (або штейнної) і газові фази при заданій температурі і описується складною нелінійною залежністю

$$X(\text{Me}^{2+}) = f(a_{\text{Me}_x\text{O}_y}; a_{\text{Me}_x\text{S}_y}; P_{\text{O}_2}; P_{\text{S}_2}; T), \quad (7.4)$$

де $a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ і $a_{\text{Me}_x\text{S}_y}$ – активності оксидів і сульфідів, відповідно, в шлаковій і штейнній фазах,

P_{O_2} і P_{S_2} – парціальний тиск кисню і сірки в газовій фазі, відповідно,

T – температура, К.

7.2 Розподіл кольорових металів між металом і шлаком

Рівновага метал-шлак використовується в шахтній плавці свинцевих агломератів, автогенній плавці мідних концентратів на чорнову мідь, плавці окислених нікелевих руд на феронікель і ін. Метал в цій рівновазі може бути представлений Cu, Ni, Co, Pb, Sn, Bi, As, Sb і ін.

Промислові шлаки завжди містять залізо (у вигляді Fe^{2+} і Fe^{3+}), що є головним переносником електронів. У таблиці 7.2 представлено можливі схеми взаємодії в системі метал-шлак-газ, залежно від ступеня окислення розплаву.

Введення в шлак Me^0 , Me_2O і MeO робить вплив на рівноважне P_{O_2} системи, яке визначається співвідношенням $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/a_{\text{FeO}}$.

Стойкими формами знаходження кольорових металів в залізо-силікатних шлаках є: Cu^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Ag^0 .

Таким чином, в системі Me-Fe-O-SiO₂ розчинені метали знаходяться в катіонній формі, лише благородні метали існують в металевій формі.

Таблиця 7.2 – Можливі реакції при взаємодії металу і його оксидів з оксидами заліза шлаку

Тип добавки	Степень окисления		
	Устойчив Me ⁰	Устойчив Me ⁺	Устойчив Me ²⁺
Me	[Me ⁰] = (Me ⁰)	[Me ⁰]+(Fe ³⁺) = = (Me ⁺)+(Fe ²⁺)	[Me ⁰]+2(Fe ³⁺) = = (Me ²⁺)+2(Fe ²⁺)
Me ₂ O	(Me ₂ O)+2(Fe ³⁺) = 2(Me ⁰)+(Fe ³⁺)+(O ²⁻)	(Me ₂ O) = = 2(Me ⁺)+(O ²⁻)	(Me ₂ O)+2(Fe ³⁺) = = 2(Me ²⁺)+2(Fe ²⁺)
MeO	(MeO)+2(Fe ²⁺) = = (Me ⁰)+(Fe ³⁺)+(O ²⁻)	(MeO)+(Fe ³⁺) = (Me ⁺)+(Fe ²⁺)+(O ²⁻)	(MeO) = = (Me ²⁺)+(O ²⁻)

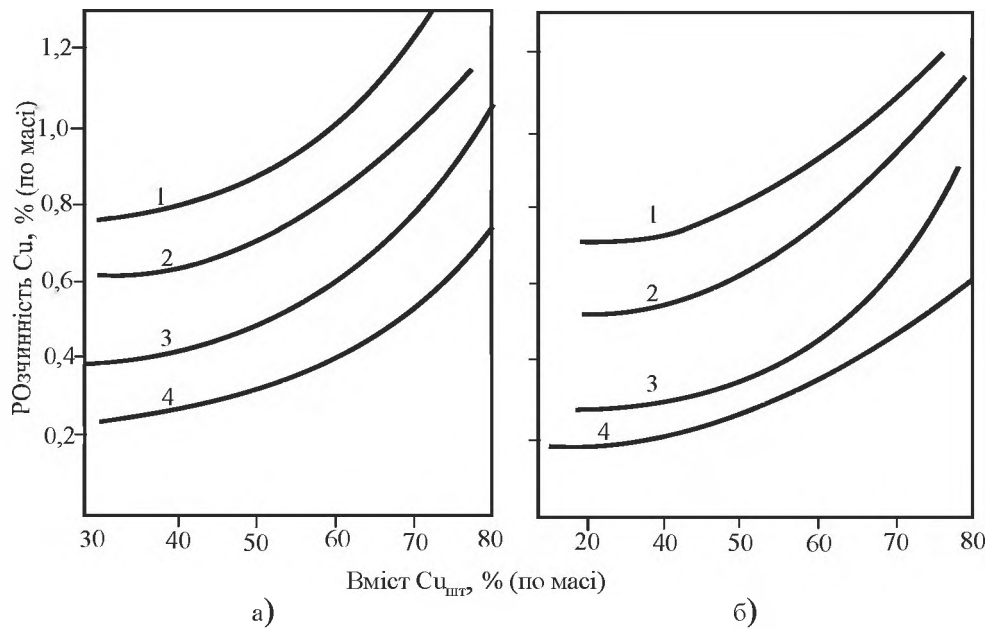
7.3 Розподіл кольорових металів між штейном і шлаком

Більше 80 % міді, практично всього нікелю, кобальту і інших металів проходять пірометалургійний переділ, де вони входять до складу штейну, що контактує зі шлаком. Штейн і шлак утворюються при плавці у відбивних, електричних, шахтних печах, конверторах і в різних агрегатах автогенних процесів.

Розподіл кольорових металів між шлаком і штейном залежить від складу продуктів плавки, P_{O₂} і P_{S₂} газової фази і температури.

Експериментальне дослідження залежності розчинності міді в шлаку від складу штейну, складу газової фази і від концентрації основних компонентів в шлаку показало, що розчинність міді в шлаку зростає із зростанням її концентрації в штейні і парціальному тиску SO₂ в газі (рисунку 7.1).

Відмічено різке збільшення розчинності міді в шлаку при 60 % Si в штейні, що пов'язане із зміною структури сульфідних розплавів і виділенням металевій міді. Підвищення температури також збільшує розчинність міді в шлаку (рисунок 7.2). Знижує розчинність міді в шлаку підвищення концентрації в нім СаО (до 7 %) і Al₂O₃. Розчинена в шлаку мідь може бути пов'язана з аніонами сірі (Cu₂S) і кисню (Cu₂O). У контакті з багатим штейном переважає оксидна форма зв'язку міді в шлаку (90...95 % від загальної величини розчинності).



а – при 35 % SiO₂; б – при 40 % SiO₂;

1 – 9...10 % Fe³⁺; 2 – 7...8 % Fe³⁺; 3 – 6...6,5 % Fe³⁺; 4 – 3...3,5 % Fe³⁺

Рисунок 7.1 – Вплив складу штейну на розчинність міді в шлаку

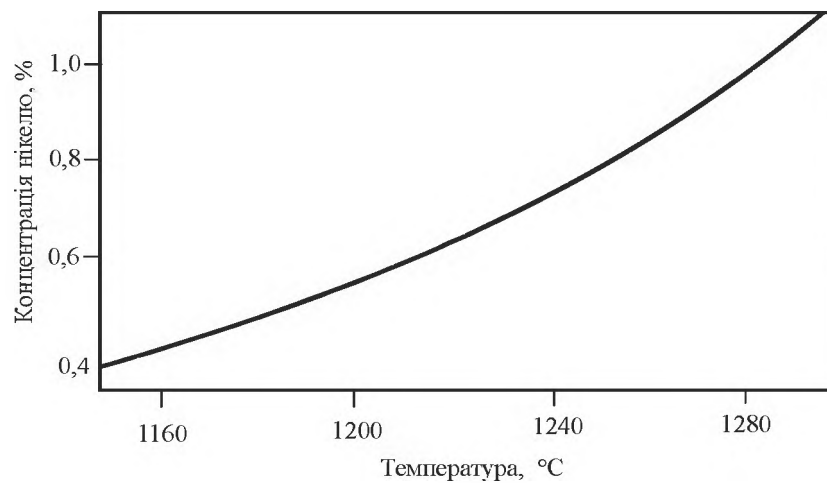


Рисунок 7.2 – Вплив температури на розчинність міді в шлаку

7.4 Механічні втрати кольорових металів з шлаком

Механічні втрати представлені краплями металу (штейну) різної великої, які не встигли виділитися з шлаку за час перебування розплавів в металургійному агрегаті. Розмір таких крапель в промислових шлаках в основному складає 10...100 мкм. Час знаходження розплаву в металургійному агрегаті складає $\leq 2...2,5$ ч.

Швидкість осадження рідких крапель в рідині може бути розрахована по формулі Стокса з поправками Адамара і Рибчинського

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot r^2 \cdot g}{2} \cdot \frac{3(\eta_1 + \eta_2)}{(3\eta_1 + 2\eta_2)}, \quad (7.5)$$

де V – швидкість осадження краплі, см/с;

g – прискорення сили тяжіння, см/с²;

ρ_1 і ρ_2 – відповідно, щільність більш менш щільної рідини, г/см³;

η_1 і η_2 – в'язкість щільнішою і менш щільнішою рідині, Па;

r – радіус осідаючої краплі, см.

З цих даних виходить, що основна кількість крапель металу або штейну розміром $>0,1$ мм встигає осісти в донну фазу, а дрібніші краплі залишаються в шлаку в зваженому стані. Підвищують верхню межу крупності крапель металу, що заплуталися в шлаку, зростання в'язкості розплаву, збільшення глибини шлакової ванни, зниження різниці щільності шлаку і металу (штейну).

Дрібні краплі металу і штейну характеризуються надмірною поверхневою енергією і великою розчинністю. Тому в шлаковій фазі відбувається ізотермічна перегонка речовини від дрібних крапель до великих. З цієї причини неможливе існування колоїдів сульфідів в шлаках. Мінімальний критичний розмір крапель штейну в рідкому шлаку складає $\sim 0,5$ мкм. Частилки сульфідів меншого розміру практично миттєво розчиняються.

7.5 Шляхи зниження втрат металів зі шлаками

Для зниження втрат металів з шлаком необхідне управління процесом рівноваги рідкої емульсії штейну в промисловому шлаку. Це завдання може бути вирішена двома шляхами:

- оптимізація технологічного режиму плавки, що забезпечує мінімум втрат кольорових металів з шлаком;
- збіднення шлаків в іншому агрегаті.

Для оптимізації технологічного режиму плавки можливе управління такими чинниками, як склад штейну і шлаку, окислювальний потенціал шлаків (P_{O_2}), температура і ін.

Окислювальний потенціал шлаку P_{O_2} визначається вмістом в ньому магнетиту Fe_3O_4 . С підвищенням P_{O_2} і шлаку зростають як розчинені втрати кольорових металів, так і механічні, за рахунок зниження міжфазного натягіння. Вміст кисню в газовій фазі печі

може змінюватися від 0,5 до 7 %. Чим більше % O₂ в газовій фазі, тим більше в шлаку утворюється магнетиту Fe₃O₄ і тим вище загальні втрати міді (рисунок 7.3).

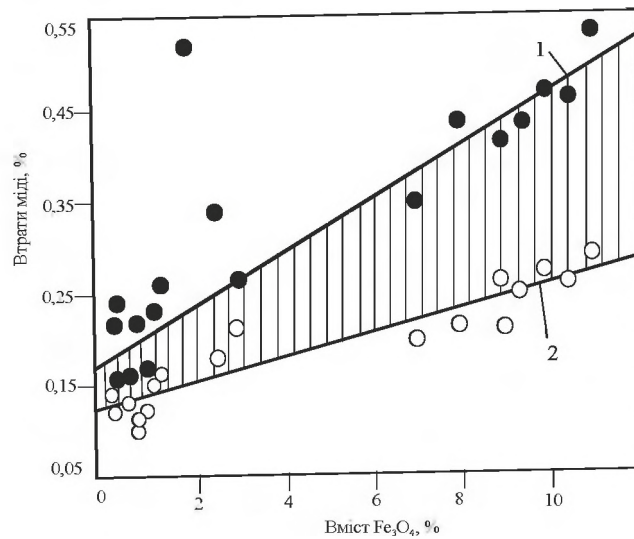
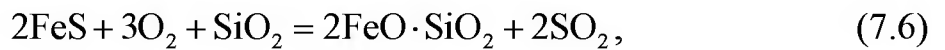
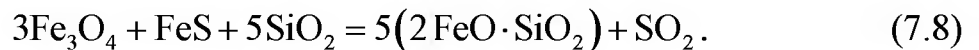


Рисунок 7.3 – Вплив вмісту в шлаку Fe₃O₄ на механічні (1) і розчинені (2) втрати міді

У сучасних автогенних процесах переробки сульфідної сировини плавлення шихти здійснюється в основному за рахунок тепла екзотермічних реакцій



Магнетит, що утворюється, взаємодіє з сульфідом заліза шлако-штейнової емульсії по реакції:



Таким чином, для підвищення витягання кольорових металів необхідне зниження вмісту в шлаку Fe₃O₄ за рахунок відновлення магнетиту сульфідом заліза. Практично збіднення шлаків по Fe₃O₄ можна здійснити шляхом завантаження в печі концентратів з низьким змістом міді і високою концентрацією сульфідів заліза або шляхом обробки шлаку в спеціальних осадкових відстійниках. Істотним недоліком такого шляху є розбавлення по міді за рахунок збіднення штейну. Це спричиняє за собою зниження загального витягання кольорових металів. Більш дієвим способом є пряме віднов-

лення магнетиту вуглецевмісними газовими (природний газ) або твердими (вугілля) компонентами або металотермічне відновлення.

Ці відновники можуть вводитися в плавильний агрегат безпосередньо в розплав або в спеціальні збіднювальні агрегати через фурми і завантажувальні пристрої. Як метали-відновники використовують Si і Al у вигляді відходів виробництва.

Підвищення температури знижує вміст Fe_3O_4 в шлаках і збільшує витягання кольорових металів за рахунок зниження розчинних втрат. В той же час з підвищенням температури знижується в'язкість розплавів, що знижує механічні втрати. Хоча при підвищених температурах декілька зростає розчинність кольорових металів в шлакових розплавах, сумарний ефект від підвищення температури є позитивним для мідного, нікелевого і цинкового виробництва. Проте при виробництві свинцю підвищення температури негативно позначається на втратах, оскільки при цьому різко зростає перехід свинцю в перегони.

Склад і кількість шлаку залежать від вмісту компонентів порожньої породи в концентратах та кількості і складу флюсів, що додаються. При відбивній плавці мідних концентратів з високим вмістом заліза мінімальні втрати міді забезпечуються при наступному складі шлаку, %: SiO_2 – 42...45, CaO – 12...13, FeO – 22...25. При вмісті SiO_2 більше 45 % помітно зростає в'язкість шлаку і загальні і механічні втрати міді збільшуються. Із збільшенням концентрації FeO вище 25 % зростають всі форми втрат міді, що пояснюється зростанням розчинності міді в шлаку.

Питання для самоперевірки до розділу 7

1. У яких формах кольорові метали можуть знаходитися в шлаках пирометалургічних процесів?
2. Які чинники визначають рівноважний зміст розчинених в шлаку кольорових металів?
3. У якій формі знаходяться в шлаку розчинені кольорові метали?
4. Від яких чинників залежить розподіл кольорових металів між шлаком і штейном?
5. Який переважний розмір крапель металу в рідкому шлаку?
6. Які чинники визначають верхню межу великої крапель металу в шлаковій ванні?
7. Які основні шляхи зниження втрат кольорових металів з шлаком?

8 ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

8.1 Окислювальне рафінування металів

Окислювальне рафінування чорнових металів засноване на відмінності в спорідненості до кисню основного металу і домішок. При цьому створюються умови, в яких окислюються метали-домішки і не окислюється основний метал. Якщо оксид домішки не розчинимо в основному металі, він спливає на поверхню і його видаляють з ванни. На практиці умови, необхідні для рафінування, отримують при продуванні ванни повітрям в спеціальних печах.

Окислювальне рафінування металу (Me) від домішки (Me') можливо, якщо

$$P_{O_2(MeO)} \geq P_{O_2(Me'O)}, \quad (8.1)$$

тобто пружність дисоціації оксиду основного металу більше пружності дисоціації оксиду домішки.

Щоб здійснити якнайповніше видалення домішки Me', необхідно мати найбільше значення пружності дисоціації оксиду основного металу $P_{O_2}(MeO)$. Єдиним шляхом підвищення пружності дисоціації оксиду основного металу буде збільшення його концентрації в металевому розплаві. Згідно рівнянню

$$P_{O_2(MeO)} = K_0 \left[\frac{(MeO)}{(MeO)_{гр.конц}} \right]^2, \quad (8.2)$$

де K_0 – константа дисоціації речовини,

(MeO) – відповідно концентрація оксиду в розчині,

$(MeO)_{гр.конц}$ – гранична концентрація оксиду в насиченому розчині.

Одночасно з підвищенням пружності дисоціації оксиду основного металу необхідно прагнути зменшувати рівноважний тиск P_{O_2} оксиду домішки, яке визначається рівнянням

$$P_{O_2(Me'O)} = K' \cdot \frac{(Me'O)^2}{[Me']^2}. \quad (8.3)$$

З цього рівняння виходить, що для зниження $P_{O_2(Me'O)}$ і повного видалення домішки необхідно максимально понизити активність $Me'O$ в шлаку, зокрема, за рахунок його оновлення.

Прирівнюючи рівняння (8.2) і (8.3) у момент досягнення рівноваги і вирішуючи отриману рівність щодо концентрації домішки, отримаємо вираз

$$[Me'] = K' \cdot \frac{(Me'O)}{\sqrt{P_{O_2(MeO)}}}. \quad (8.4)$$

Таким чином, для отримання мінімального змісту домішки в металі, що рафінується, необхідно максимально підвищити парціальний тиск оксиду основного металу (активність кисню) за рахунок насичення цього металу киснем шляхом продування повітрям або киснем.

У початковий момент для окислення домішки при малому її вмісті у ванні створюються умови для окислення в першу чергу основного металу. Оксид основного металу, що утворюється, обмежено розчинимо в металевому розплаві. У міру підвищення концентрації MeO в розплаві росте пружність дисоціації оксиду основного металу. Максимальне видалення домішок матиме місце при граничному насиченні ванни киснем. Процес окислення домішок відбувається достатньо швидко. Утруднення викликає відділення дрібних частинок оксидів домішки, зважених в металі. Швидкість спливання цих частинок мала, і для прискорення їх відділення від металу ефективно перемішування ванни з шлаком шляхом продування повітрям, інертним газом, вуглеводнями, відділення зважених частинок – процес достатньо повільний.

Граничний зміст домішки, що знаходиться в розчині з основним металом, визначається рівновагою обмінної реакції



Очевидно процес окислення домішки металу, що рафінується, продовжуватиметься аж до встановлення рівноваги в системі, визначуваної константою рівноваги реакції:

$$K = \frac{[Me] \cdot (Me'O)}{[MeO] \cdot [Me']} \quad (8.6)$$

Вплив температури на процес може бути різним. З одного боку, реакція окислювального рафінування зазвичай екзотермічна. Згідно принципу М. Шательє підвищення температури зрушує рівновага реакції вліво, що погіршує рафінування. З іншого боку, підвищення температури забезпечує вищу розчинність MeO в металі і Me'O в шлаку, що сприяє рафінуванню.

Чорнові метали містять, як правило, не одну, а декілька домішок, що відрізняються різною спорідненістю до кисню. Послідовність видалення домішок з металу залежить не тільки від їх спорідненості до кисню, але і від їх початкового вмісту в металі. Зазвичай домішки окислюються спільно, але різною мірою. Граничний вміст домішок можна знайти з умови рівності пружності дисоціації всіх оксидів домішок і основного металу ($P_{O_2} = P_{O_2'} = P_{O_2''}$ і т.ін.)

$$\sqrt{P_{O_2}} = \frac{a_{Me'O}}{K \cdot a_{Me'}} = \frac{a_{Me''O}}{K \cdot a_{Me''}} = \frac{a_{Me'''O}}{K \cdot a_{Me'''}} \quad (8.7)$$

Процесу важко, якщо Me'O значно розчинимо в металі або утворює стійкі з'єднання з іншими домішками, розчиненими в металі.

8.2 Ліквацийне рафінування

Ліквацийні способи рафінування металів засновані на наступних процесах:

- 1) виділення домішці унаслідок зменшення її розчинності в сплаві при пониженні температури;
- 2) виплавлення домішок з кристалів сплаву при нагріванні;
- 3) введення в сплав добавок, які створюють з домішками тугоплавкі з'єднання, що не розчиняються в металі, що рафінується.

Ці процеси складають першу стадію рафінування. На другій стадії відбувається розділення гетерогенної системи, що вийшла, на два самостійні продукти. Фаза, що зазвичай виділилася, має щільність, відмінну від початкового сплаву. Тому розділення відбувається шляхом розшарування фаз за допомогою відстоювання, фі-

льтрації або центрифугування. Для прискорення розділення фаз використовують вібро- і ультразвукову обробку розплавів.

Найважливішими характеристиками ліквацийних процесів є ступінь розділення фаз, вихід (витягання) продуктів, швидкість або тривалість процесу ліквації. Ступінь розділення фаз і вихід продуктів ліквації з термодинамічної точки зору визначаються природою і складом системи, що конденсує, а також температурою ліквації і можуть бути розраховані по діаграмах фазової рівноваги.

Розглянемо, як приклад, ліквацийне рафінування свинцю від міді. Приймаємо, що рафінуванню піддається сплав з 1 % Cu (рисунок 8.1).

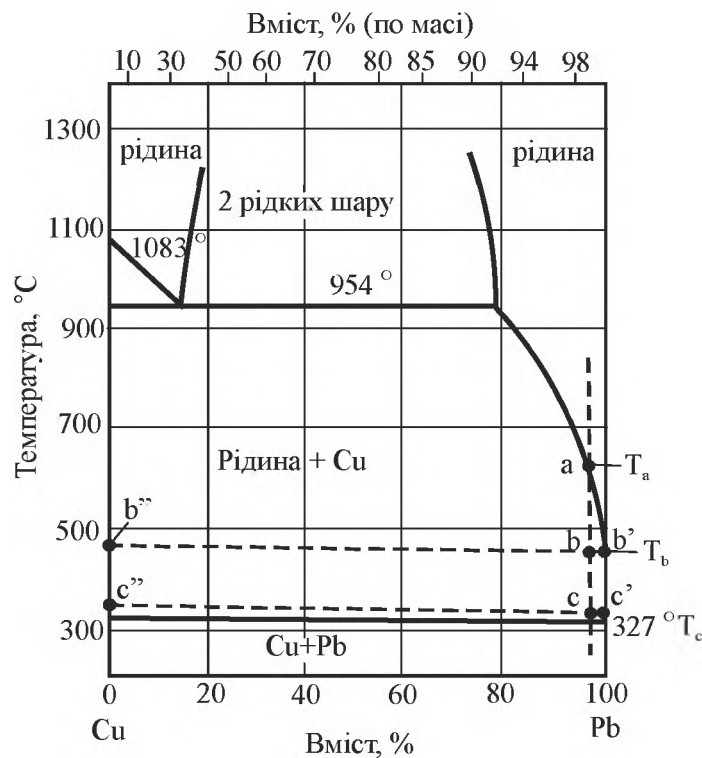


Рисунок 8.1 – Діаграма стану мідь-свинець

На першій стадії рафінування температуру знижують до 450...500 °C (T_b на діаграмі Cu-Pb). При пониженні температури розчинність міді в свинці зменшується і, починаючи з температури T_a, з початкового розплаву виділяються кристали міді. При температурі T_b в рівновазі знаходяться дві фази: рідкий свинець з невеликою домішкою міді (крапка b') і кристали міді.

Кількість твердої фази, що виділилася, відповідно до правила важеля рівна

$$g_{\text{тв}} = g_{\text{рідк}} \cdot \frac{bb'}{bb''}, \quad (8.8)$$

де $g_{\text{тв}}$ і $g_{\text{рідк}}$ – маси відповідно твердої і рідкої фаз, відповідно; bb' і bb'' – відрізки на діаграмі стану (рис. 8.1).

Щільність міді (9000 кг/м^3) менше щільності свинцю (10500 кг/м^3). Кристали міді, що тому утворилися, спливають вгору і накопичуються у вигляді порошку («сухі» знімання).

На другій стадії, після видалення сухих зніманих ковшом з дірчастим днищем, температуру знижують до $330 \dots 340 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_c на діаграмі). При цій температурі в рівновазі з твердою міддю знаходиться свинець з меншим змістом міді (крапка c') в порівнянні з температурою T_b . Спливаючі кристали міді захоплюють з собою значну кількість в'язкого при цій температурі свинцю і утворюють кірку, що містить $70 \dots 90 \%$ Pb («жирні» знімання).

В результаті описаних операцій грубого рафінування вміст міді в свинці можна знизити до $0,06 \%$, тобто до межі розчинності при температурі $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Фактично отримують свинець, що містить $0,1 \dots 0,7 \%$ Cu, оскільки рівновага не досягається.

Для подальшого тонкого рафінування до свинцю домішують при температурі $330 \dots 350 \text{ }^\circ\text{C}$ елементарну сірку, яка зв'язує мідь в сульфід Cu_2S , що виділяється у вигляді твердої фази. Знімання тонкого рафінування складаються з Cu_2S і PbS .

Кристали міді з великим змістом свинцю можуть бути очищені від свинцю при їх нагріванні на похилій плиті. Більш легкоплавкий свинець витоплюється і стікає по плиті в приймач.

У основі процесів ликвационного рафінування лежить явище спливання або опускання частинок твердої або рідкої фази в рідкому середовищі, не розчинювальному рухомі частинки. Це явище описується формулою Стокса, виведеною для випадку рівномірного опускання кулястої частинки з постійною швидкістю у в'язкому середовищі.

Формула Стокса показує, що швидкість опускання або спливання частинок прямо пропорційна квадрату радіусу частинки. Нижня межа застосовності цієї формули обмежується розмірами частинок близько 10^{-4} мм , що близько до колоїдних розчинів. Яви-

ще коагуляції і коалесценції укрупнюють частки зваженої фази і отже збільшують швидкість руху часток в рідкому середовищі. Насправді розплав, що піддається відстоюванню, є суспензією, в якій відбувається складний рух часток з їх взаємними зіткненнями. Крім того, частки мають різні розміри і їх форма може відрізнитися від кулястої. Проте за допомогою формули Стоксу представляється можливим приблизно визначити тривалість процесу відстоювання або розмір часток, які можуть спливати на поверхню за цей час.

При центрифугуванні прискорення сили тяжіння g у формулі Стоксу замінюється прискоренням в гравітаційному полі центрифуги g'

$$g' = \frac{R \cdot n^2}{90}, \quad (8.9)$$

де R - радіус центрифуги, см;
 n - число обертів за хвилину.

8.3. Рафінування перекристалізацією

Методи перекристалізації, до яких відносяться витягування монокристалів з розплаву (метод Чохральського), нормальна спрямована кристалізація і зонна плавка (метод Пфанна) широко застосовуються у виробництві напівпровідникових матеріалів, а також для отримання металів високої чистоти. Зазвичай їх застосовують на кінцевій стадії очищення для видалення дуже малих кількостей домішок.

У цих методах використовується відмінність в розчинності домішок металу в твердій і рідкій фазах, а також повільна дифузія домішок в твердій фазі.

Метод нормальної спрямованої кристалізації заснований на тому, що розплавлений метал твердне на одному кінці, а домішки концентруються в рідкій частині зливка. В результаті виходить зливочок із змістом домішок, що змінюється, по усій його довжині. Модифікацією цього процесу є метод Чохральського для витягування монокристала з розплаву. Метод кристалізації, при якому тільки невелика розплавлена зона кілька разів переміщається уздовж злит-

ка, причому вміст домішок в ній зменшується при кожному проході зони, називається зонною плавкою. На відміну від направленої кристалізації або методу вирощування, що є одноразово здійснюваними операціями, зонна плавка дозволяє багато разів повторити очищення металу від домішок.

Для характеристики можливого ступеня очищення металу від домішок методами кристалізації з розплавів служить коефіцієнт розподілу K , який рівний відношенню концентрації розчиненої домішки в твердій фазі ($C_{\text{тв}}$) і в рідкій фазі ($C_{\text{рідк}}$)

$$K = \frac{C_{\text{тв}}}{C_{\text{рідк}}}. \quad (8.10)$$

Коефіцієнт розподілу K може змінюватися від 0,001 до 10 і більше. Розрізняють рівноважний і ефективний коефіцієнти розподілу.

Рівноважний коефіцієнт розподілу K визначається з бінарної рівноважної діаграми стану і рівний відношенню відрізків, що відсікаються дотичними до лінії ликвидуса і солидуса на деякій прямій, проведеній паралельно температурній осі. При близькому розташуванні ліній ликвуса і солидуса коефіцієнт K близький до 1 і тому очищення такого металу кристалізацією буде неефективне. При малому вмісті домішок лінії ликвидуса і солидуса на діаграмі можна прийняти за прямі і коефіцієнт K буде постійною величиною, не залежною від концентрації. При високому вмісті домішок лінії ликвидуса і солидуса скривлюються і K не є вже постійною величиною, оскільки залежить від вмісту домішок.

При швидко протікаючій кристалізації домішка не встигає дифундувати в основну частину рідкого металу і поблизу зони кристалізації з'являється шар рідини, збагаченою домішкою. Концентрація в шарі тієї розчиненої домішки вища, ніж в основній частині розплаву. У цих нерівноважних умовах відношення вмісту домішки в твердій і рідкій фазах є ефективним коефіцієнтом розподілу $K_{\text{еф}}$. Він може бути обчислений за значенням коефіцієнта дифузії домішки в рідкому металі.

В тому випадку, якщо домішка знижує температуру почала кристалізації металу, коефіцієнт розподілу $K < 1$, якщо підвищує, то $K > 1$.

8.3.1 Вирощування монокристалу

Метод вирощування монокристала з розплаву був вперше застосований Чохральським (1916 р.) для очищення олова, свинцю і цинку від домішок.

Суть процесу полягає в наступному. Якщо в тигель з розплавленим металом опустити холодний металевий стрижень у вигляді невеликого кристала (рисунок 8.2), а потім поволі його піднімати, то на ньому в першу чергу кристалізуватиметься більш тугоплавка фаза з чистого металу.

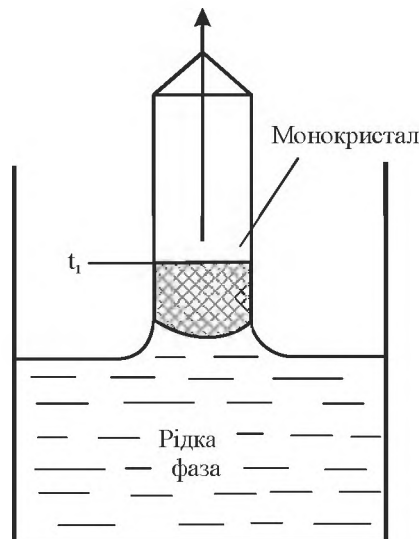


Рисунок 8.2 – Схема вирощування монокристала з розплаву

На рисунку 8.3 представлені частини трьох типів діаграм стану металу Me з домішкою Me' :

- 1) евтектичний тип (без утворення твердого розчину (а));
- 2) діаграма з утворенням твердого розчину, коли Me' знижує температуру кристалізації Me (б);
- 3) діаграма, коли домішка Me' підвищує температуру кристалізації Me (в).

Хай із сплаву а (рисунок 8.3 а) при температурі t_1 кристалізується чистий метал Me у вигляді монокристала (фаза t_1), а домішка Me' залишатиметься в рідкому розплаві (фаза p_1). При цьому домішка концентрується поблизу зони кристалізації.

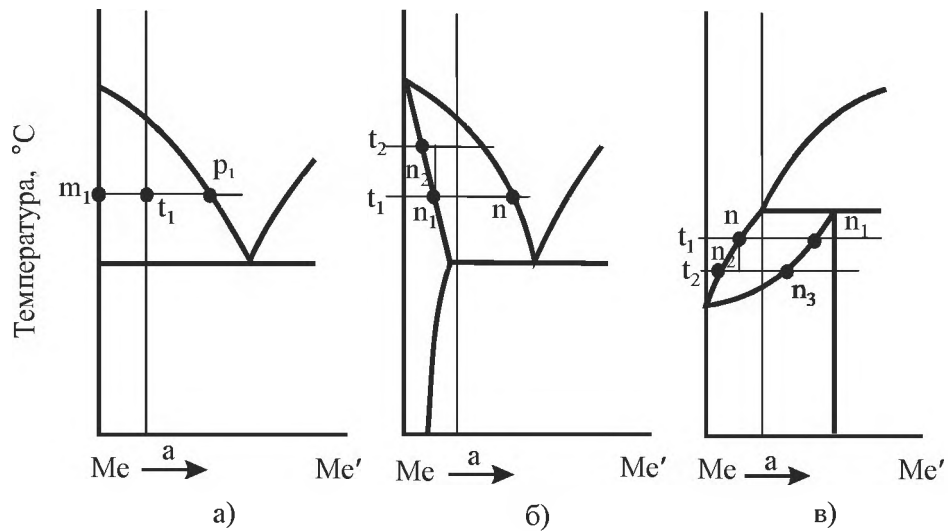


Рисунок 8.3 – Частина діаграми стану основний метал (Me) – домішка (Me')

За відсутності утворення твердих розчинів між Me і Me', тобто при чисто евтектичному типі діаграми стану (рисунок 8.3 а), метод витягування дає високий ступінь очищення.

Якщо основний метал утворює з домішкою твердий розчин (рисунок 8.3 б), то ця домішка розподіляється між обома фазами: кристалами металу (n_1) і рідкою фазою (n). Для даного типу діаграми коефіцієнт розподілення $K = n/n_1 < 1$, оскільки $n > n_1$. Отримані при температурі t_1 кристали складу n_1 для кращого очищення повторно вирощують при вищій температурі (t_2) з отриманням чистіших кристалів складу n_2 і так далі.

Коли твердий розчин збагачений домішкою, а рідину її містить мало (рисунок 8.3 в), тобто при перитектичному типі діаграми, при вирощуванні монокристалу домішка переходить в тверду фазу (n_1), а рідина від неї очищається (n). В цьому випадку коефіцієнт $K > 1$, оскільки $n_1 > n$.

Для очищення металів від домішок проводять направлену кристалізацію, оскільки тільки в цьому випадку можна просторово розділити частини злитка з різним змістом домішок. Припускаючи, що дифузія в твердій фазі не відбувається, можна виділити три режими:

- 1) повне перемішування розплаву (і однакова концентрація в ній домішок);
- 2) часткове перемішування розплаву;
- 3) відсутність перемішування.

Максимальне розділення металу і домішки досягається за умови повного перемішування і описується рівнянням:

$$C = K_0 \cdot C_0(1 - g)^{K_0 - 1}, \quad (8.11)$$

де C – концентрація домішки в твердій фазі;

C_0 – початкова концентрація домішки в розплаві;

g – частка початкового розплаву, що закристалізувався;

K_0 – рівноважний коефіцієнт розподілу.

Нормальна кристалізація може забезпечити ефективне очищення, якщо абсолютне значення різниці $(1 - K) \geq 0,5$. Зв'язок між ефективним $K_{\text{еф}}$ і рівноважним K_0 коефіцієнтом розподілу має вигляд:

$$K = \frac{1}{1 + \left[\frac{1}{K_0} - 1 \right] \exp\left(\frac{\delta \cdot f}{D}\right)}, \quad (8.12)$$

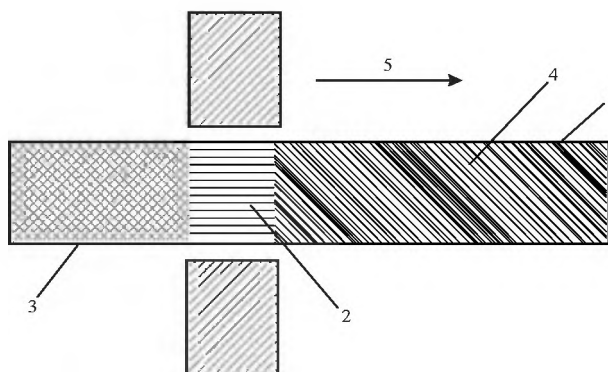
де δ – товщина прикордонного дифузійного шару на межі розділу кристал-розплав, см;

f – швидкість руху фронту кристалізації, см/с;

D – коефіцієнт дифузії домішки в розплаві, см²/с.

8.3.2 Зонна плавка

Зонна плавка із-за своєї ефективності і простоти широко застосовується для отримання особливо чистих металів, що йдуть на синтез напівпровідникових з'єднань. Схема зонної плавки представлена на рисунку 8.4.



1 – човник з металом; 2 – рідкий метал; 3 – затверділий метал; 4 – початковий твердий метал; 5 – напрям руху індуктора

Рисунок 8.4 – Схема зонної плавки металів

Якщо в якій-небудь судині подовженої форми (човнику) розплавити метал за допомогою пересувного індуктора високочастотної печі, то метал розплавиться тільки у вузькій частині (зоні) під індуктором. При русі розплавленої зони управо в лівій частині злитка відбуватиметься кристалізація, а в правій частині – плавлення металу. В результаті домішки розподілятимуться між кристалами затверділого металу і розплавом. Залежно від значення коефіцієнта розподілу кристали або обіднятимуться, або, навпаки, збагачуватимуться домішкою. Таким чином, на одному кінці злитка в човнику метал буде збіднений домішкою, а на іншому кінці – збагачений. Шляхом пересування індуктора цей процес можна повторювати багато разів, отримуючи в середній частині злитка метал дуже високої чистоти. Розподіл домішки по довжині злитка, що очищається, при зонній плавці можна приблизно визначити по рівнянню

$$C = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp\left(\frac{K \cdot x}{l}\right) \right], \quad (8.13)$$

де C – концентрація домішки в злитку на відстані X від початку;
 C_0 – початкова концентрація домішки в злитку;
 K – коефіцієнт розподілу домішки між твердою і рідкою фазами;
 x – довжина затверділої частини злитка;
 l – довжина розплавленої зони.

На ступінь очищення металу від домішки при зонній плавці впливають наступні чинники:

1) коефіцієнт розподілу домішки; чим більшою мірою він відрізняється від 1, тим ефективніше очищення металу від цієї домішки;

2) довжина розплавленої зони; при короткій зоні виходить великий ступінь очищення металу, але за більше число проходів, тоді як при довгій зоні ступінь очищення металу буде менший, але за менше число проходів буде отримано більшу кількість чистого металу. Зазвичай процес спочатку ведуть при довшій зоні, щоб швидше отримати необхідну кількість домішок, а в кінці – при коротшій зоні з метою досягнення більшого ступеня очищення металу.

3) температура – з підвищенням температури збільшується конвективне перемішування і зменшується концентрація домішки в розплаві поблизу зони кристалізації, що сприяє зменшенню різниці між ефективним і рівноважним коефіцієнтом розподілу.

4) швидкість руху розплавленої зони, яка у свою чергу визначає швидкість кристалізації металу, причому для отримання чистішого металу зонну плавку слід вести при малій швидкості руху розплавленої зони (до 2...3 мм/хв.).

Ефект очищення після одного проходу зонної плавки менший, ніж після направленої кристалізації. Проте перевага зонної плавки полягає в тому, що число проходів може бути великим.

При збільшенні числа проходів сегрегація домішки не збільшується нескінченно, а прагне до граничного розподілу. Це пояснюється тим, що на фронті плавлення в розплав поступає речовина, збагачена домішкою в порівнянні з середньою концентрацією домішки в зоні, і пригнічує подальше зростання розподілу на фронті кристалізації.

В даний час зонною плавкою отримують метали високої чистоти (Ge, Si, Bi, Sb, In, Sn, Pb, Zn, Al і ін.). Зокрема, методом зонної плавки можна отримати германій із змістом не більше 1 атома домішок на $10^8 \dots 10^9$ атомів германію. Це можливо тому, що такі домішки, як Al, Mn, Zn, Pb, Sn, практично не утворюють з германієм твердих розчинів, а коефіцієнт їх розподілу значно відрізняється від одиниці.

8.4 Рафінування випаровуванням і конденсацією

Деякі метали, що мають високу пружність пари (Hg, Zn, Pb, Cd і ін.), при високих температурах здатні переганятися, тобто переходити в парову фазу. При зниженні температури ці метали конденсуються у вигляді рідини або твердої фази. У пирометалургії ця особливість металів застосовується для їх селективного розділення і рафінування.

8.4.1 Основні поняття процесу випаровування

З підвищенням температури тиск насиченої пари металів росте по однаковій кривій, представленій на рисунку 8.5. Всі точки цієї кривої відповідають рівноважному стану системи, тобто при даній температурі для рівноваги необхідний певний тиск пари P .

В області ненасиченої пари (крапки В нижче за криву рівноваги) тиск пари P менше тиску насиченої пари P_0 . Тому при нагріві

відбуватиметься процес випаровування до тих пір, поки тиск пари в системі не досягне значення P_0 (крапка O). В області пересиченої пари (крапка A вище за криву рівноваги) тиск пари P більше тиску насиченої пари P_0 .

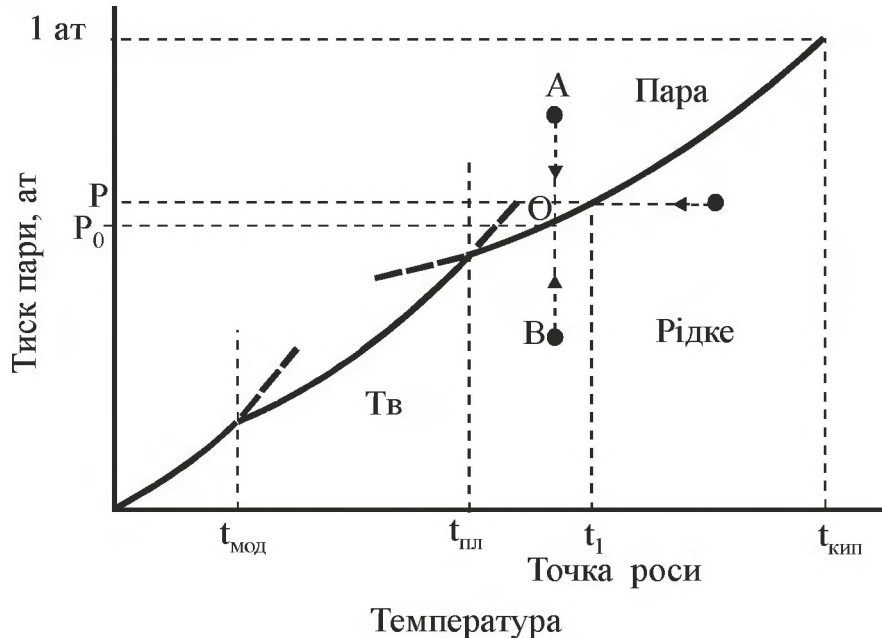


Рисунок 8.5 – Температурна залежність тиску насиченої пари металів

При охолодженні в такій системі протікатиме процес конденсації, що знижує тиск пари. Цей процес протікає до тих пір, поки в системі тиск пари не знизиться до P_0 . Таким чином, якщо тиск пари в системі позначити P' , то при $P' + P_0$ система знаходиться в рівновазі, при $P' < P_0$ – відбувається випаровування, а при $P' > P_0$ – конденсація.

На кривій залежності тиску насиченої пари від температури можна відзначити наступні характерні температури:

1. Точка поліморфного перетворення (модифікації) $t_{\text{мод}}$. Твердий метал може знаходитися в різних кристалічних модифікаціях. В точках поліморфних перетворень перетинається кривий тиск рівноважної пари над кожною модифікацією.

2. Точка плавлення металу $t_{\text{пл}}$, у якій спостерігається злам кривої. У точці плавлення тиск пари над твердим металом таке ж, як над рідким (це точка перетину обидві кривих). У цій крапці три фази металу (тверда, рідка, пароподібна) знаходяться в рівновазі. При температурах вище за точку плавлення тиск пари над твердою фазою більший, ніж над рідкою, і навпаки, при температурах нижче за точку плавлення тиск пари над рідкою фазою більший, ніж над твердою.

3. Точка роси t_1 – це температура, при якій даний тиск пари є рівноважним. При цій температурі система переходить з області ненасиченої пари в область пересиченого і починається конденсація.

4. Точка кипіння $t_{\text{кип.}}$ – це температура, при якій тиск насиченої пари рівний 1 ат. Розрізняють температуру і точку кипіння. Температура кипіння – це температура, при якій кипіння відбувається при тому або іншому тиску пари.

Слід підкреслити, що випаровування відбувається при будь-якій температурі, а кипіння – при певній температурі, залежній від тиску пари речовини і зовнішнього тиску. Під кипінням мають на увазі паротворення усередині рідини. Випаровування рідини в режимі кипіння можливо за умови

$$P_{\text{п}}^0 \geq P_{\text{зовн}} + P_{\text{рідк}} + \frac{2\sigma_{\text{р-п}}}{r_{\text{б}}}, \quad (8.14)$$

де $P_{\text{п}}^0$ – тиск насиченої пари в об'ємі рідини на глибині $h_{\text{рідк}}$;

$P_{\text{зовн}}$ – зовнішній тиск пари над рідиною;

$P_{\text{рідк}}$ – гідростатичний тиск стовпа рідини на глибині $h_{\text{рідк}}$;

$\sigma_{\text{р-п}}$ – поверхневе натягнення на межі рідина-пара;

$r_{\text{б}}$ – радіус бульбашки пари в рідині.

Оскільки величина $r_{\text{б}}$ дуже мала, для виникнення кипіння необхідний дуже великий тиск пари P . Для полегшення виникнення бульбашок пари необхідна наявність готових поверхонь розділу на дні і стінках судини.

Швидкістю випаровування є швидкість, з якої пари речовини утворюються в просторі над фазою, що конденсує, з одиниці поверхні в одиницю часу при даній температурі.

У першому наближенні швидкість випаровування можна визначити за емпіричною формулою Дальтона для спокійного газу при постійній температурі:

$$V = \frac{P_{\text{п}} - P'_{\text{п}}}{P_{\text{зовн}}}, \quad (8.15)$$

де V – швидкість випаровування, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$;

$P_{\text{зовн}}$ – зовнішній тиск;

$P_{\text{п}}$ – тиск насиченої пари при даній температурі, ат.;

$P'_{\text{п}}$ – тиск пари в шарі над поверхнею, яка випарюється.

З формули виходить, що швидкість випаровування прямо пропорційна різниці тиску і рівна нулю при $P_{\text{п}} = P'_{\text{п}}$. При $P_{\text{п}} > P'_{\text{п}}$ швидкість буде негативною, тобто відбуватиметься не випаровування, а конденсація. Із зменшенням зовнішнього тиску (при випаровуванні під вакуумом) швидкість випаровування збільшується.

Швидкість відгону насиченої пари з потоком інертного газу-носія розраховується по формулі

$$V_{\text{вип(субл)}} = \frac{P_0 \cdot V_{\text{п-г сум}} \cdot M_{\text{п}}}{P_{\text{заг}} \cdot V_{\text{п}}}, \quad (8.16)$$

де $V_{\text{вип(субл)}}$ – швидкість випаровування (сублімації), г/с;
 $V_{\text{п-г сум}}$ – швидкість потоку парогазової суміші;
 $P_{\text{п}}$ – парціальний тиск пари речовини в парогазовій суміші;
 $P_{\text{заг}} = P_{\text{п}} + P_{\text{г.н.}}$ – загальний тиск парогазової суміші ($P_{\text{г.н.}}$ – парціальний тиск газу-носія);
 $V_{\text{п}}$ – молярний об'єм пари речовини при тиску $P_{\text{заг}}$;
 $M_{\text{п}}$ – молекулярна маса пари речовини.

8.4.2 Термодинаміка процесу випаровування

Зміна термодинамічного потенціалу системи $\Delta G_{\text{от}}$ при випаровуванні виражається загальним рівнянням:

$$\Delta G_{\text{т}}^0 = -R \cdot T \cdot \ln P_{\text{п}}^0, \quad (8.17)$$

де $P_{\text{п}}^0$ – тиск насиченої пари речовини;
 T – абсолютна температура;
 R – газова постійна.

Залежність рівноважного тиску насиченої пари від температури описується диференціальним рівнянням Клайперона-Клаузіуса

$$d \ln P_{\text{п}}^0 = - \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{RT^2}, \quad (8.18)$$

де $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – зміна ентальпії речовини при фазовому переході.

Інтегральна форма рівняння (8.18) визначається залежністю $\Delta H_{\text{ф.п}} = f(T)$, що встановлюється законом Кирхгофа

$$\frac{dH_{\text{ф.п.}}}{dT} = \Delta C_p, \quad (8.19)$$

де C_p – молярна ізобарна теплоємність речовини у відповідному агрегатному стані.

$$C_p = f(T) = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^n, \quad (8.20)$$

Слід враховувати наступне:

- $\Delta C_{p,\text{сер}}^{\text{вип}} = C_p^{\text{п}} - C_p^{\text{рідк}}$ – при випаровуванні;
- $\Delta C_p^{\text{субл}} = C_p^{\text{п}} - C_p^{\text{тв}}$ – при сублімації;
- $\Delta C_p^{\text{конд}} = C_p^{\text{тв/рідк}} - C_p^{\text{п}}$ – при конденсації;
- $\Delta H_{\text{вип(возг)}} = -\Delta H_{\text{конд}}$.

Інтегральна форма рівняння Клайперона-Клаузіуса може бути представлена в наступних видах

$$\lg P_n^0 = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{2,3RT} + C, \quad (8.21)$$

$$\lg P_n^0 = -\frac{A}{T} + B \lg T + D \cdot T + C, \quad (8.22)$$

де A, B, D – постійні,
 C – константа інтеграції (хімічна константа).

8.4.3 Тиск і склад пари суміші

Під сумішню розуміють систему, що складається з двох або самостійних фаз у вигляді суспензії (рідк+тв), емульсії ($ж_1+ж_2$), суміші твердих фаз ($тв_1+тв_2$), зокрема евтектики.

При утворенні з двох компонентів механічної суміші кожен компонент поводить незалежно, а тиск пари його в суміші таке ж, неначебто він був єдиним компонентом.

Тиск пари суміші $P_{\text{заг}}$ дорівнює сумі тиску пари компонентів

$$P_{\text{заг}} = P_A + P_B. \quad (8.23)$$

Таким чином, тиск пари суміші і кожного з компонентів не залежать від складу суміші.

Вміст в парах суміші кожного компоненту пропорційно їх парціальному тиску: склад пари % (по масі)

$$X_A = \frac{P_A \cdot M_A}{P_A \cdot M_A + P_B \cdot M_B} \cdot 100 \% ,$$

$$X_B = \frac{P_B \cdot M_B}{P_A \cdot M_A + P_B \cdot M_B} \cdot 100 \% , \quad (8.24)$$

$$X_A + X_B = 100 .$$

Температура кипіння суміші нижче за температуру кипіння компоненту з наднизькою температурою кипіння і не залежить від кількісного співвідношення цих компонентів в суміші. Тому при перегонці механічних сумішей двох компонентів завжди буде відганятися пара одного і того ж складу, не залежна від складу суміші. Розділення сумішей відгоном одного компоненту можливо тільки у разі великої різниці в пружності пари обох компонентів.

8.4.4 Тиск і склад пари розчинів

Тиск пари розчинника А знижується при підвищенні концентрації в ній розчиненої речовини В для розбавлених розчинів за законом Рауля:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A , \quad (8.25)$$

де P_A^0 – тиск пари розчинника в чистому вигляді;

P_A – тиск пари розчинника в розчині;

N_A – молярна частка розчинника в розчині.

Тиск пари розчину рівний сумі тиску пари розчинника і розчиненої речовини ($P_{\text{заг}} = P_A + P_B$) і є функцією складу розчину. Величина тиску пари розчину буде проміжною між тиском пари чистого розчинника і чистої розчиненої речовини ($P_A > P_{\text{заг}} > P_B$).

Закон Рауля справедливий для ідеальних розчинів. Реальні рідини відхиляються від цього закону в негативну або позитивну сторону. Це пов'язано з позитивною або негативною теплотою розчинення одного компоненту в іншому, з утворенням хімічних сполук між обома компонентами і ін.

У реальних розчинах відбувається взаємодія між молекулами речовини А і В. Якщо сили, що зв'язують компоненти А і В в розчині, більше сил зв'язку між молекулами компоненту А і компонен-

ту В, та речовина В утримується в реальному розчині сильніше, ніж в ідеальному розчині, створює менший тиск і спостерігається негативне відхилення від закону Рауля. Це відбувається в тому випадку, якщо речовини А і В утворюють міцні хімічні сполуки. Якщо ж сили взаємодії між молекулами компонентів А і В менше, ніж між молекулами компонентів А і В, то спостерігається позитивне відхилення від закону Рауля. При цьому між компонентами А і В діють великі сили відштовхування, які виштовхують компонент В з розчину. Ці відхилення спостерігаються за відсутності хімічної спорідненості між компонентами розчину. При позитивному відхиленні утворення розчинів супроводжується поглинанням тепла, а при негативному відхиленні – виділенням тепла.

При цих відхиленнях закон Рауля не відображає дійсної залежності тиску пари від складу і тому в рівняння залежності тиску пари від концентрації речовини в розчині замість молярної частки підставляють активність речовини в розчині:

$$P_A = P_A^0 \cdot a_A, \quad (8.26)$$

де a_A – активність компоненту А ($a_A = \gamma \cdot N_A$),

γ - коефіцієнт активності,

N_A – молярна частка компоненту А.

Коефіцієнт активності дозволяє судити про відхилення властивостей даного компоненту в тому або іншому розчині від його властивостей в ідеальному розчині при тій же молярній концентрації:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} \cdot \gamma \cdot N_A. \quad (8.27)$$

У ідеальному розчині активність компоненту рівна його молярній частці, оскільки $\gamma=1$. При негативних відхиленнях від закону Рауля коефіцієнт активності $\gamma < 1$ і $a_A < N_A$ і тиск пари компоненту над розчином (P'_A) буде менше, ніж ця величина для ідеального розчину $P_A: P'_A < P_A$. Це пов'язано з утворенням даним компонентом в розчині яких-либо хімічних сполук. При позитивних відхиленнях від закону Рауля коефіцієнт активності $\gamma > 1$ і $a_A > N_A$, отже, тиск пари компоне-

нту над розчином (P'_A) буде більший, ніж тиск пари речовини для ідеального розчину (P_A), тобто $P'_A > P_A$, що пов'язане зазвичай з дисоціацією компоненту.

При відхиленнях від закону Рауля тиск пари $P_{\text{заг}} = P_{a+b}$ змінюється по кривій лінії з утворенням максимуму або мінімуму при певному складі розчину. Температура кипіння розчину залежить від його складу і знаходиться між температурами кипіння чистих компонентів.

Залежність складу пари від складу розчину зазвичай виражається графічно на діаграмі, на якій склад розчину і рівноважний з ним склад пари відкладають за однією шкалою, розташованою на основі діаграми А-В. Такі діаграми будують для постійної температури і постійного тиску. На рисунку 8.6 представлена діаграма для постійного тиску, у якої склади розчинів розташовані на нижній кривій, а склади пари – на верхній.

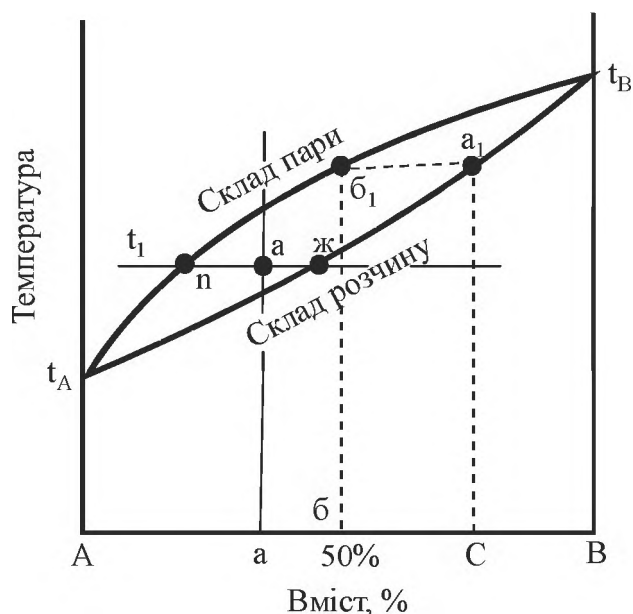


Рисунок 8.6 – Діаграма залежності складу пари від складу розчину при зміні температури і постійному тиску

Для визначення по цій діаграмі складу пари, рівноважної з розчином складу С, потрібно з точки С провести ординату до перетину з нижньою кривою в точці a_1 , а потім провести горизонтальну пряму a_1b_1 до перетину з верхньою кривою в точці b_1 і визначити склад пари, провівши ординату через точку b_1 до перетину з віссю абсцис в точці $б$.

Якщо розчин складу a нагрівати до температури t_1 , то з нього отримаємо пару складу n і розчин складу $ж$. Кількість пари і розчину визначають за правилом важеля, тобто кількість пари відповідає величині відрізка $a-ж$, кількість розчину – величині відрізка $a-n$, а кількість початкового розчину складу a – величині відрізка $n-ж$.

Цей тип діаграми відповідає процесу перегонки, що протікає із зміною температури при кипінні рідини. При перегонці розчинів пари збагачуються низькокиплячими компонентами в порівнянні з тими, що знаходяться з ними в рівновазі розчинами. Це робить можливим розділення розчинів дробовою перегонкою (дистиляцією).

У основі процесів перегонки лежать закони Д. П. Коновалова про співвідношення між складом рідини і пари. Згідно першому закону, пара збагачується тим компонентом розчину, додавання якого до рідини підвищує загальний тиск пари. Другий закон встановлює, що в точках максимуму і мінімуму на кривій тиску пари склад пари співпадає з складом рідини.

Розчини, для яких криві загального тиску пари при постійній температурі і тиску утворюють максимуми і мінімуми, називають азеотропними. При випаровуванні таких розчинів склад рівноважної пари буде рівний складу самого розчину і ці розчини не можуть бути розділені перегонкою.

Для розділення складних сумішей, компоненти яких має близький тиск пари або утворюють азеотропні розчини, застосовують ректифікацію у присутності розділяючих агентів – речовин, що розділяють відносну летючість компонентів суміші. При цьому розділяючий агент виводиться у складі азеотропної суміші у вигляді дистиляту.

8.4.5 Основи теорії конденсації

Для настання конденсації пари їх необхідно охолодити до точки роси. Проте видиме явище конденсації вимагає значне переохолодження. Що пов'язане з підвищенням тиску пари на поверхні рідини при зменшенні радіусу кривизни її поверхні (при опуклій поверхні). При цьому над маленькими краплями тиск пари завжди вище, ніж над крупнішими краплями. Ця залежність описується рівнянням Кельвіна:

$$\ln P = \ln P_0 + \frac{2\sigma \cdot M_{\text{рідк}}}{RT \cdot d_{\text{рідк}} \cdot r_{\text{к}}}, \quad (8.28)$$

де P_0 – тиск пари над плоскою поверхнею рідини (радіус кривизни $r=\infty$);

P – тиск пари на поверхні краплі;

σ - поверхнєве натягнення рідини;

$r_{\text{к}}$ – радіус краплі рідини;

$d_{\text{рідк}}$ – щільність рідини;

$M_{\text{рідк}}$ – молекулярна маса рідини;

R – газова постійна.

Підвищений тиск пари маленьких крапель створює утруднення при конденсації і особливо для її початку, оскільки вимагає значного переохолодження пари до пересичення. Першою стадією процесу конденсації, якщо він протікає за відсутності рідкої фази, повинне бути утворення дуже малих крапель. У цих умовах конденсація настає лише при сильному переохолодженні.

При конденсації пари в тверду фазу, як і при конденсації в краплі, тиск пари маленького кристала повинен бути більше, ніж у крупного кристала. Зростання кристала в порівнянні із збільшенням розмірів крапель при конденсації ускладнюється ще його анізотропією.

Явища, що відбуваються при конденсації кристалів з пари в цілому аналогічні тим, які спостерігаються при зростанні кристалів з розчинів. Розчин, насичений для дрібних кристалів. Є пересиченим для крупних кристалів. При цьому крупніші кристали винні рости за рахунок дрібніших, які повинні переходити в розчин і потім кристалізуватися на гранях крупних кристалів. То ж відбувається при зростанні кристалів з пари: крупніші кристали ростуть за рахунок дрібніших, які спочатку переходять в пари, а потім знов конденсуються на гранях крупних кристалів.

Очевидно, що різкіше і сильніше охолодження сприяє конденсації дрібніших кристалів, оскільки в цьому випадку утворюється велике число центрів конденсації. При повільному охолодженні пари конденсуються в крупніші кристали.

8.4.6 Рафінування металів ректифікацією

Ректифікація – це процес розділення двох компонентів, коли перегонка здійснюється у вигляді безперервного протиточного процесу, в якому операції дистиляції і конденсації окремих фаз (фракцій) багато разів повторюються.

Ректифікація дозволяє розділяти компоненти з вельми близькими температурами кипіння. Якщо при дистиляції фази, що утворюються, зберігають один і той же напрям руху, то при ректифікації потік рідини (пари, що конденсує), який називається флегмою, прямує назустріч потоку пари, що піднімається, завдяки чому між ними відбувається масо- і теплообмін.

У установках для ректифікації використовують головним чином тарільчаті (барботажні) колони (рисунок 8.7). Барботажна колона є вертикальною трубою, розділеною через певні проміжки горизонтальними перегородками – тарілками.

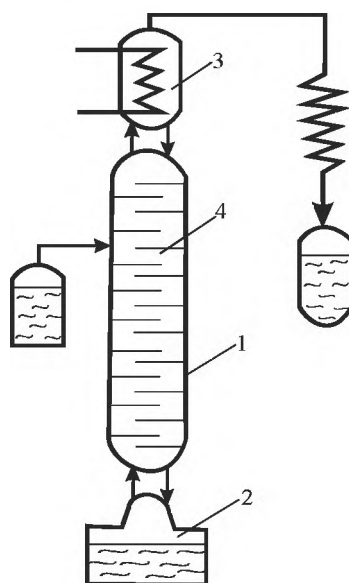


Рисунок 8.7 – Схема колони ректифікації
1 – колона; 2 – куб; 3 – дефлегматор; 4 – живляча тарілка

Призначення тарілок полягає в тому, щоб здійснити направлений рух розплаву і пари з багатократною взаємодією між ними. Розплав по колоні рухається зверху вниз, перетікаючи з розміщених вище тарілок на розміщені нижче. На кожній тарілці має шар розплаву. Пара рухається від низу до верху і барботує на кожній тарілці через шар розплаву.

У нижній частині установки є кип'ятильник (куб), призначений для перетворення на пару частини рідини, що стікають з колони. У верхній частині знаходиться дефлегматор, призначений для конденсації пари і подачі частини конденсату у вигляді зрошування (флегми) в колону.

Початкова суміш подається в середню по висоті частину колони на так звану живлячу тарілку. Живляча тарілка ділить колону на дві частини: верхню – зміцнюючу, яка забезпечує збагачення пари низькокиплячим компонентом і нижню – вичерпну, яка служить для отримання розчину, збагаченого висококиплячим компонентом.

Таким чином, при ректифікації відбувається обмін компонентами між фазами, так що пара збагачується низькокиплячими компонентами, а розплав – висококиплячими. Рушійною силою процесу служить відмінність між фактичними і рівноважними концентраціями компонентів.

Важливий показник ректифікації – флегмове число R , що є відношенням кількості флегми Φ до кількості дистиляту P

$$R = \frac{\Phi}{P}. \quad (8.29)$$

Величина флегмового числа визначає розміри установки і витрату тепла, тобто капітальні і експлуатаційні витрати на ректифікацію.

Коефіцієнт корисної дії колони розраховується по виразу

$$\eta = \frac{n_T}{n_D}, \quad (8.30)$$

де n_T і n_D – число теоретичних і дійсних тарілок, відповідно.

Величина к.к.д. залежить від фізичних властивостей фаз і коливається в межах від 0,3 до 0,8.

Ректифікація в пірометалургії застосовується, зокрема, для рафінування цинку від свинцю і кадмію.

8.4.7 Вакуумне рафінування

При вакуумній перегонці дистиляція, ректифікація або сублімація здійснюються при залишковому тиску повітря порядку $10^{-2} \dots 10^{-4}$ мм рт.ст.

Перегонка у вакуумі має наступні переваги перед перегонкою при атмосферному тиску:

- 1) зниження температури процесу (порядку на 300...500 °С);
- 2) різке зменшення хімічної взаємодії продуктів перегонки з пічною атмосферою (кисень, азот і ін.);
- 3) інтенсивна дегазація металевих розплавів;
- 4) підвищення ступеня розділення компонентів при зниженні температури перегонки, оскільки відносна різниця парціального тиску пари компонентів зазвичай зростає;
- 5) поліпшення умов конденсації і зниження втрат пари із-за неповноти конденсації.

Вакуумування є чисто кінетичним чинником, який збільшує швидкість процесу перегонки. Парціальний тиск пари компонентів у вакуумі практично не міняється (при постійній температурі).

Швидкість процесів випаровування або сублімації (сублімації) описується рівнянням Ленгмюра

$$V_{\text{вип(субл)}} = 0,0583 \cdot \alpha \cdot P_{\text{нас}} \sqrt{\frac{M_{\text{п}}}{T}}, \quad (8.31)$$

де α - коефіцієнт, що враховує неповноту випаровування і конденсації ($\alpha \leq 1$);

$P_{\text{нас}}$ – тиск насиченої пари речовини при температурі випаровування (сублімації) T ;

$M_{\text{п}}$ - молекулярна маса пари речовини.

Вплив зовнішнього тиску на тиск насиченої пари речовини описується рівнянням:

$$P_{\text{нас}} = P_{\text{нас}}^0 \cdot l \cdot \frac{P_{\text{зовн}} \cdot V}{RT}, \quad (8.32)$$

де $P_{\text{нас}}$ – тиск насиченої пари речовини у присутності інших газів з тиском,

$$P_{\text{зовн}} = \sum P_{\text{п}} + \sum P_{\text{г}};$$

ΣP_{II} і ΣP_{I} – відповідно, сума парціального тиску неконденсованої пари і газів;

$P_{нас}^0$ – тиск насиченої пари за відсутності газів ($P_{зал}=0$);

V – молярний об'єм речовини;

R – газова постійна;

T – температура.

Швидкість процесу вакуумної перегонки визначається наступними чинниками:

- 1) природа і склад розплаву;
- 2) температура випаровування і конденсації;
- 3) залишковий тиск;
- 4) умови відведення пари з випарника в конденсатор;
- 5) умови тепло- і масообміну в поверхневому шарі.

Тривалість вакуумної перегонки розплавів τ може бути розрахована по кінетичному рівнянню Девея

$$\tau = \frac{r \cdot G_{\text{рідк}}}{100 \cdot a \cdot F} \cdot \ln \frac{g_i^{\text{поч}} - r \cdot P_{\text{зал.газ}}}{g_i^{\text{к}} - r \cdot P_{\text{зал.газ}}}, \quad (8.33)$$

де $G_{\text{рідк}}$ – маса розплаву, г;

r – константа, що обчислюється по виразу $g_i^{\text{рідк}}/P_i$ ($g_i^{\text{рідк}}$ – частка і-го компоненту в розплаві, що відгониться; P_i – парціальне давление і-го компоненту над розплавом);

a – коефіцієнт, що розраховується по

рівнянню $a = 0,0583 \sqrt{M_{II}/T}$ (M_{II} – молекулярна маса пари і-го компоненту);

T – температура випаровування, К;

F – поверхня випаровування;

$g_i^{\text{поч}}$ і $g_i^{\text{к}}$ – масові долі і-го компоненту до і після перегонки;

$P_{\text{зал.газ}}$ – тиск залишкових газів в системі.

Питання для самоперевірки до розділу 8

1. При яких умовах термодинамічне можливе окислювальне рафінування металу від домішок?
2. За яких умов можливе отримання мінімального змісту домішок в металі при окислювальному рафінуванні?
3. Від чого залежить послідовність окислення домішок при окислювальному рафінуванні металу?
4. На яких процесах засновані ліквідаційні способи рафінування металів?

5. Напишіть формулу Стокса для визначення швидкості спливання або осадження частинок твердої або рідкої фази в рідині.
6. Якими методами здійснюється рафінування металів перекристалізацією?
7. На чому засновано рафінування металів перекристалізацією?
8. Яка суть методу витягування монокристала з розплаву?
9. Яка суть зонної плавки металів?
10. Напишіть рівняння Клайперона-Клаузіуса для залежності рівноважного тиску пари від температури.
11. Напишіть закон Рауля, що зв'язує тиск пари розчинника і його концентрацію в розчині.
12. Напишіть рівняння Кельвіна для тиску пари над рідиною при конденсації?
13. Яка суть рафінування металів ректифікацією?
14. Які основні переваги перегонки металів у вакуумі?

9 ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

9.1 Загальні стани

Гідрометалургійні процеси забезпечують витягання металів з їх хімічних сполук в рудах або концентратах шляхом їх обробки водними розчинами хімічних реагентів з наступним виділенням з розчинів чистих металів або їх з'єднань. Ці процеси здійснюють при відносно низьких температурах (20...80 °С) у водному середовищі. Гідрометалургійним способом отримують такі кольорові метали, як Zn, Cu, Ni, W, Mo, Au, а також глинозем - сировина для електролітичного отримання алюмінію.

Порівняно з пірометалургійними, гідрометалургійні процеси мають наступні переваги:

- 1) можливість селективного (виборчого) витягання металів з бідних і важко збагачувальних руд;
- 2) комплексна переробка сировини з високим витяганням цінних компонентів;
- 3) можливість отримання металу високої чистоти, без потреби рафінування;
- 4) скорочення об'ємів шкідливих викидів і поліпшення умов праці.

До недоліків гідрометалургійних процесів належать:

- 1) корозійна дія використовуваних реагентів на апаратуру;
- 2) висока випаровуваність розчинів;
- 3) труднощі переробки рідких відходів.

Гідрометалургійні процеси включають наступні стадії:

- 1) підготовка початкової сировини до вилуговування;
- 2) вилуговування;
- 3) розподіл твердої і рідкої фаз після вилуговування;
- 4) підготовка розчинів до виділення з них чистих металів або з'єднань;
- 5) виділення з розчинів чистих металів або з'єднань.

Послідовність стадій в пірометалургійному процесі може змінюватися залежно від початкової сировини, а одна і та ж стадія може використовуватися кілька разів.

Гідрометалургійні процеси ділять на дві основні групи: процеси вилуговування і процеси осадження металів з розчинів.

Продуктом процесів вилуговування і осадження реагентів є пульпа - суспензія твердих часток в розчині. Пульпа як суспензія

характеризується співвідношенням мас твердої частини і розчину (р:т) і складами твердої і рідких фаз.

У пірометалургії отримання гетерогенної системи з фазами різного складу і розподіл цих фаз завжди проводяться в різних апаратах. Розподіл складових кінцевої суспензії здійснюється комбінуванням процесів згущування, фільтрування і промивання осаду. Із збільшенням концентрації розчинених речовин зростають щільність і в'язкість розчинів, що утрудняє згущування і фільтрування пульпи. Великі концентрації розчинених речовин викликають небезпеку їх кристалізації в гідрометалургійній апаратурі при пониженні температури пульпи і розчинів.

На гідрометалургійних підприємствах для розподілу суспензій використовують три типи апаратів: згущувачі або гідроциклони, вакуум-фільтри, вакуум-траси, грубий розподіл складових пульпи здійснюється в згущувачах, а остаточне - на фільтрпресах.

Гідрометалургійний процес починається з отриманням первинного розчину з рудної сировини. Проте ця сировина рідко містить витягувану речовину у водорозчинній формі. Тому для отримання розчину необхідно перетворювати нерозчинні у воді речовини в розчинні або обробкою розчинами реагентів, або попередньою пірометалургійною обробкою.

Пірометалургійній обробці - спіканню з содою і іншими добавками в трубчастих печах, що обертаються, піддають боксити, вольфрам- і цирконійвмісні концентрати. Невелика кількість розплаву, що утворюється при спіканні, забезпечує швидке і повне протікання реакцій між твердими компонентами шихти. Отриманий спік направляють на вилуговування.

До процесів пірометалургії можна віднести сульфатизацію, що полягає в обробці сировини концентрованою сірчаною кислотою при нагріванні. Отриманий продукт містить сульфати, що легко переходять в розчин при наступному вилуговуванні.

9.2 Вилуговування

Вилуговування - це переведення в розчин цінних компонентів руди або концентрату селективне діючим розчинником з наступним відділенням порожньої породи.

Вилуговування є найбільш важливою стадією гідрометалургійного процесу. Метал, не витягнутий в розчин при вилуговуванні, безповоротно втрачається і потрапляє у відвал. Якщо вживаний для вилуговування реагент не має достатньої селективності, то в розчин разом з витягуваним металом переходить велика кількість домішок, які згодом доведеться видаляти. Від повноти протікання вилуговування значною мірою залежать техніко-економічні показники гідрометалургійного процесу в цілому.

Вилуговування - це гетерогенний процес, який протікає на поверхні контакту твердої речовини і розчину. Залежно від характеру фізико-хімічних процесів, що протікають при вилуговуванні, розрізняють два види розчинення:

1) Просте розчинення, що не супроводжується хімічною реакцією. Метал витягається в розчин у складі з'єднання, яке було присутнє в початковому сировині. Просте розчинення характерне для речовин з іонною кристалічною решіткою (хлориди, сульфати);

2) Розчинення з хімічною реакцією. Метал, що знаходиться у складі початкової сировини у складі малорозчинного з'єднання, переходить в добре розчинну форму. Розчинення з хімічною реакцією - це найбільш поширений вид вилуговування. При вилуговуванні можуть протікати реакції між оксидами, кислотами і лугами, а також обмінні і окислювально-відновні реакції.

Підготовка початкової сировини до вилуговування може бути механічною (дроблення, помел) або фізико-хімічною. Механічна підготовка має на меті збільшення реакційної поверхні металовмісних мінералів. Фізико-хімічна підготовка полягає в зміні хімічного складу металовмісних мінералів з метою переведення їх в добре і вибірково розчинну форму. Ця підготовка здійснюється пірометалургійними методами. Наприклад, важкорозчинні сульфіди за рахунок окислювального випалення переводяться в оксиди і сульфати, а оксидні мінерали за допомогою хлоруючого випалення перетворюються на добре розчинні хлориди.

Розчинник, вживаний при вилуговуванні, повинен відповідати наступним вимогам:

- селективність, тобто здатність розчиняти цінні мінерали і не переводити в розчин порожню породу і домішки;
- висока швидкість і повнота вилуговування хімічної сполуки для швидкого отримання концентрованих розчинів;

- дешевизна і доступність;
- мала агресивність по відношенню до апаратури;
- можливість регенерації в ході процесу.

Як розчинники при вилуговуванні використовують кислоти (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), луги (NaOH , NH_4OH), водні розчини солей (Na_2CO_3 , NaCl , NaCN , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та ін.).

В процесі вилуговування багатокомпонентної сировини протікають реакції розчинення різних з'єднань, окислювально-відновні реакції, реакції освіти і осадження малорозчинних солей і реакції гідролізу з осадженням гідрооксидів.

При вилуговуванні кислотами і лугами розвиваються оборотні реакції осадження, пов'язані з гідролізом. Гідроліз відбувається за рахунок дисоціації розчинника – води, по реакції



Константа рівноваги цієї реакції

$$\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = -\frac{6013,8}{T} - 23,651 \lg T + 64,7. \quad (9.2)$$

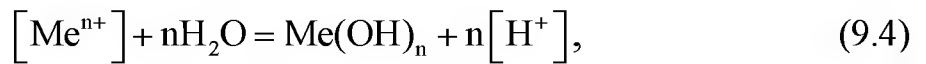
Величина іонного добутку води складає

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55,56 K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9.3)$$

Тут $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ означають активності H^+ і OH^- у водному розчині. Для води $K_{\text{в}}$ дуже мала величина (10^{-14} при 25°C).

Розчини характеризуються величиною кислотності $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, чисельно рівній десятковому логарифму активності водневих іонів із зворотним знаком. Величина pH виробничих розчинів змінюється в межах від -1 до $+15$. При кімнатній температурі (25°C) розчини з $\text{pH}=7$ зважають нейтральними, оскільки в них $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$; розчини з $\text{pH}<7$ мають надлишок іонів $[\text{H}^+]$ і вважаються кислими; розчини з $\text{pH}>7$ мають надлишок іонів $[\text{OH}^-]$ і вважаються лужними.

У кислому середовищі з $\text{pH}<7$ гідролітичне осадження важкорозчинних гідрооксидів металів протікає по реакції



з константою рівноваги

$$K = \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{Me}^{n+}]}, \quad (9.5)$$

і добутком (ДБ) розчинності гідроксиду металу

$$\text{ДБ}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]. \quad (9.6)$$

Вилуговування металу з сировини можливо до тих пір, поки з розчину не почне виділятися гідроксид цього металу $\text{Me}(\text{OH})_n$. Цьому моменту відповідають певні величини кінцевої активності металу $[\text{Me}^{n+}]$ і кінцевій кислотності pH_k , які можна вичислити по рівнянню

$$\lg[\text{Me}^{n+}]_k = \lg \text{ДБ}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - n \lg K_b - n \text{pH}_k. \quad (9.7)$$

Якщо в ході вилуговування активність катіона домішки перевищить величину $[\text{Me}^{n+}]_k$, то ця домішка може бути осаджена у вигляді гідроксиду до вмісту, відповідного $[\text{Me}^{n+}]_k$. Добуток розчинності гідроксидів металів представляє дуже малу величину ($10^{-12} \dots 10^{-58}$). Тому для розрахунку самоочищення розчинів при вилуговуванні використовують графік в координатах pH і $\lg[\text{Me}^{n+}]$ (рисунок 9.1). Знаючи величину $[\text{Me}^{n+}]$ для основного металу, по графіку знаходять величину pH_k розчину, а потім по графіках домішок відповідні величини $\lg[\text{Me}^{n+}]_k$ для домішок.

Очевидно, що самоочищення розчину від домішок можливе тільки для домішок, графіки яких розташовані лівіше за графік основного металу. Розрахунок по графіку дозволяє визначити не концентрацію, а активність основного металу і домішок. Слід врахувати, що концентрація може перевищувати активність у декілька разів, оскільки коефіцієнти активності істотно відрізняються від одиниці. Прикладом самоочищення розчину за рахунок осадження важкорозчинних гідроксидів може бути очищення розчину від

миш'яку і сурми при вилуговуванні обпалених цинкових концентратів.

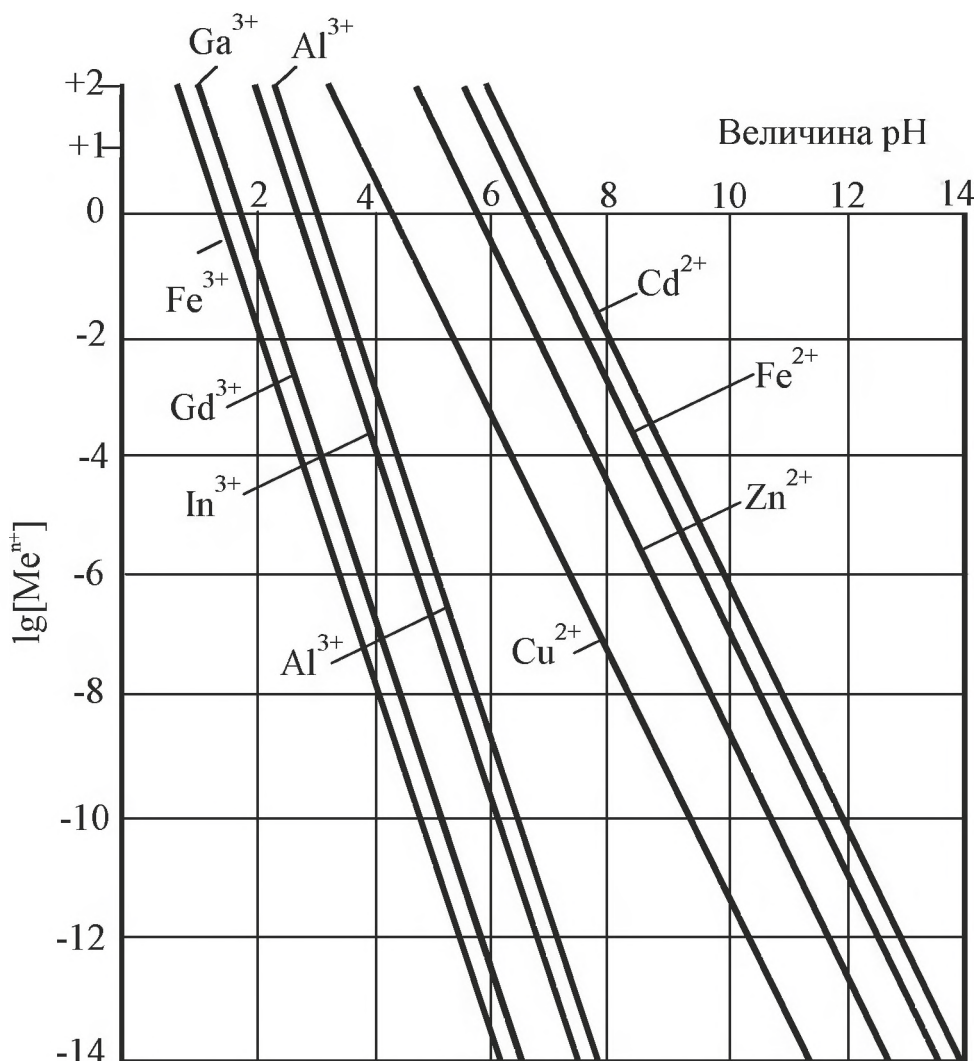
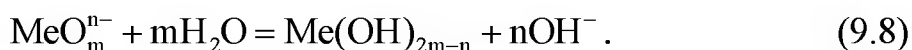


Рисунок 9.1 – Залежність логарифма активності металів від рН розчину

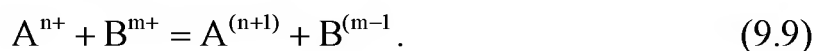
При вилуговуванні лужними реагентами процес гідролізу може тат описаний реакцією



На початку вилуговування при дуже високих значеннях рН в розчин переходять усі кислотоутворюючі оксиди, здатні давати розчинні солі з вилуговуючим реагентом. У міру витрати реагенту і відповідного пониження рН розчину можливе його самоочищення від домішок, що утворюють важкорозчинні гідроксиди. Разом з процесами розчинення і осадження при вилуговуванні відбувають-

ся окислювально-відновні реакції. Окислюючими реагентами в гідрометалургії служать газоподібний кисень, двооксид марганцю, газоподібний хлор, гіпохлорити, азотна кислота, перманганати, перекис водню та ін. Як відновники, застосовують метали, сірчистий газ, сульфід.

У загальному вигляді окислювально-відновна реакція може бути представлена таким чином:



Напрямок окислювально-відновної реакції для багатоконпонентних гідрометалургійних розчинів оцінюють за величиною окислювально-відновного потенціалу електроду. Величина окислювально-відновного потенціалу розраховується по формулі

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,000195 \cdot T}{n} \cdot \lg \left(\frac{[A^{(m+n)+}]}{[A^{m+}]} \right), \quad (9.10)$$

де φ_0 - стандартне значення окислювально-відновного потенціалу для заданої реакції $A^{m+} \rightarrow A^{(m+n)+} + n \cdot e$, Вольт;

$[A^{m+}]$ і $[A^{(m+n)+}]$ - активності відновленої і окисленої форми речовини А, що бере участь в реакції, відповідно.

Для речовин, що реагують за участю води, стан рівноваги визначається величиною окислювально-відновного потенціалу і величиною рН розчину. Досить сильні окислюючі і поновлюючі реагенти можуть розкласти воду з виділенням газоподібного водню і кисню по реакціях



чи



Основна реакція вилугування - розчинення твердої фази в розчині активного реагенту, складається з наступних послідовних стадій:

- 1) дифузія активного реагенту до поверхні твердої фази;

2) гетерогенна реакція утворення розчинного з'єднання з твердої фази і активного реагенту;

3) дифузія з'єднання, що утворилося, від міжфазної межі в масу розчину.

Якщо швидкість гетерогенної реакції багато менше, ніж швидкість дифузійних стадій реакції, то реакція здійснюється в кінетичній області, якщо навпаки, то - в дифузійній області.

Основні реакції промислових процесів вилуговування проходять в дифузійній області. Тому для максимального прискорення процесу потрібна висока інтенсивність перемішування пульпи.

При підвищенні температури швидкість гетерогенної реакції вилуговування збільшується значно більше, чим швидкість дифузійних стадій. Тому підвищення температури розчину є ефективним для прискорення вилуговування.

Основними чинниками, що визначають кінетику вилуговування, являються поверхня твердої фази і концентрація активного реагенту. Оскільки реакція розчинення основного компонента сировини протікає в дифузійній області, то швидкість розчинення має бути функцією концентрацій учасників реакцій в першому ступені. Процес розчинення припиниться при пониженні концентрації реагенту до величини, відповідної початку гідролізу розчину, що виходить. При цьому швидкість розчинення визначається не абсолютною початковою концентрацією реагенту C_0 , а «приведеною» концентрацією $C_{пр} = C_0 - C_{рівн}$.

Процес вилуговування описується диференціальним рівнянням

$$dM = -K \cdot S \cdot C dt, \quad (9.14)$$

де M - маса сировини, що бере участь в процесі;

K - константа швидкості розчинення твердої фази;

S - поточна поверхня твердої фази;

C - поточна приведена концентрація реагенту, що розчиняється.

Таким чином, швидкість розчинення залежить від поверхні твердої фази S і концентрації реагенту C , які зменшуються з часом, що призводить до уповільнення швидкості розчинення.

На практиці застосовують періодичне і безперервне вилуговування. При періодичному процесі концентрація реагенту змінюється-

ся від C_0 на початку до C_k у кінці вилуговування, а при безперервному вилуговуванні концентрація реагенту зберігається постійною. Продуктивність безперервного процесу нижча, ніж у періодичного, оскільки при періодичному процесі концентрація реагенту і поверхня твердої фази, що розчиняється, завжди більші.

Одним з різновидів вилуговування є електрохімічне розчинення. Його використовують при переробці сульфідних концентратів і штейнів в металургії міді, свинцю, нікелю.

9.3 Осадження металів з розчинів

Осадження металів з розчинів виробляється з метою виділення основного металу або очищення розчинів від домішок. Застосовуються наступні способи осадження : кристалізація, гідроліз, осадження сульфідів, цементація, відновлення воднем, екстракція, іонний обмін.

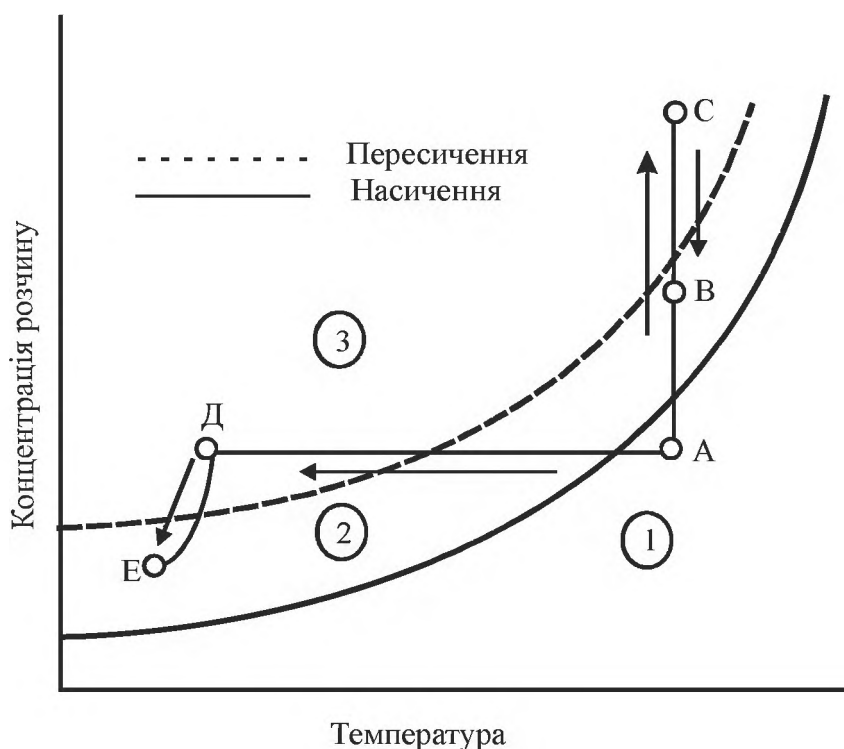
9.3.1 Кристалізація

Кристалізація - це процес виділення з розчину кристалів твердої фази. Виділення кристалів можливе тільки з пересиченого розчину за рахунок зменшення розчинності речовини в рідині при охолодженні. Температура, при якій розчин знаходиться в рівновазі з випавшими кристалами, називається точкою кристалізації. На практиці кристалізацію не проводять при температурі точки кристалізації цієї речовини, а при деякому переохолодженні.

Залежність концентрації насиченого розчину від температури представлена на рисунку 9.2. З пониженням температури розчинність твердих речовин в рідинах зменшується і розчин стає пересиченим.

З початкового стану А можна перейти в стан пересичення С або Д двома способами:

- 1) зміна концентрації розчину при видаленні з нього розчинника (води) випарюванням при постійній температурі (А → С);
- 2) пониження температури розчину з метою зниження розчинності речовини і його кристалізації при пересиченні розчину (А → Д).



1 - ненасичений розчин; 2 - насичений розчин; 3 - пересичений розчин

Рисунок 9.2 – Температурна залежність концентрації насиченого розчину

Досягши пересичення (точки С і Д) в розчині виникають центри кристалізації і одночасно утворюється достатня кількість зародків, що забезпечує отримання надалі однорідних за величиною кристалів.

Утворенню центрів кристалізації сприяють перемішування, висока концентрація і чистота розчину, а також невелика молекулярна маса речовини, що кристалізується. Від кількості виникаючих центрів кристалізації залежать величина і форма випавших кристалів. При більшому числі центрів живлення кожного з них розчиненою речовиною недостатньо, тому утворюються дрібні кристали із слабо розвиненими гранями, зазвичай пластинчастої або голчастої форми. При невеликому числі центрів зростають великі кристали. Отриманню таких кристалів сприяє внесення до розчину вже готових кристалів речовини (приманки), що виділяється.

При мимовільним утворенні зародків нової фази кристалізація є гомогенним процесом. При використанні «затравки» виходить гетерогенна кристалізація. У реальному процесі гомогенне і гетерогенне утворення зародків протікає паралельно і доля кожного зале-

жить від умов кристалізації. Утворення зародків кристалів, їх зростання і перетворення на кристали є основною стадією кристалізації.

Завершуючим етапом кристалізації є перекристалізація осаду при рівновазі між рідкою і твердою фазами. В результаті перекристалізації змінюється гранулометричний склад осаду, оскільки дрібні кристали розчиняються, а великі ростуть.

На практиці кристалізацію зазвичай здійснюють, поєднуючи випарювання з наступним пониженням температури у випарних апаратах і кристалізаторах. Процес кристалізації супроводжується виділенням тепла, витраченого раніше як теплота розчинення. Щоб запобігти підвищенню температури розчину за рахунок виділення цього тепла, створюють велику площу випару, що вимагає великих витрат тепла. На цьому принципі працюють кристалізатори. У вакуумних кристалізаторах розчин випаровується і охолоджується до температури, відповідної тиску пари над розчином.

У кольоровій металургії кристалізація зазвичай супроводить інші гідрометалургійні процеси. При цьому для отримання пересиченого розчину використовують хімічну реакцію, що призводить до утворення малорозчинних з'єднань (сульфідів, гідроксидів). Наприклад, у виробництві глинозему операція декомпозиції супроводжується осадженням гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$. Для збільшення швидкості кристалізації $Al(OH)_3$ розчин алюмінату заздалегідь розбавляють і охолоджують, а сам процес декомпозиції проводять з повітряним перемішуванням і добавкою затравки у вигляді раніше отриманого гідроксиду.

Особливе місце займає дробова кристалізація. Її використовують для очищення солей від домішок і розподілу близьких за властивостями елементів. При дробовій кристалізації з декількох речовин, що містяться в розчині, кристалізується тільки одне необхідне, а інші залишаються в розчині. Для отримання однорідного по розмірах кристала осаду концентрацію розчину слід підтримувати нижче за лінію пересичення ($C \rightarrow B$ або $D \rightarrow E$). В цьому випадку не утворюватимуться нові зародки і буде відбуватися правильне зростання усіх кристалів. При випарюванні при постійній температурі ($A \rightarrow C \rightarrow B$) перехід $C \rightarrow B$ досягається добавкою розчинника в мат-

ковий розчин, а при охолодженні розчину ($A \rightarrow D \rightarrow E$) перехід $D \rightarrow E$ досягається за рахунок природного зниження концентрації розчину у міру зростання кристалів.

Дробова кристалізація заснована на різній розчинності речовин в розчині і їх здатності кристалізуватися у вигляді певного з'єднання. У металургії рідкісних металів метод дробової кристалізації застосовують для розподілу таких близьких за властивостями металів, як тантал і ніобій або цирконій і гафній. Зокрема, для розподілу танталу і ніобію використовують різну розчинність комплексних фторидів K_2TaF_7 і K_2NbF_7 у водному розчині HF. Ніобієвий фторид має розчинність в 10 разів більшу, ніж танталовий. Це дозволяє при певній концентрації і температурі отримати кристали солі танталу і розчин солі ніобію.

9.3.2 Гідроліз

Гідроліз (чи гідролітичне осадження) - це процес взаємодії іонів солі, що знаходиться в розчині, з іонами води з утворенням малодисоційованої речовини, випадної в осад.

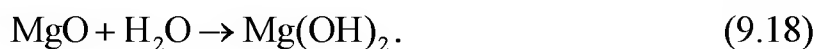
При гідролітичному виділенні металів вони осідають у вигляді важкорозчинних з'єднань - гідроксидів. Теоретичні основи гідролізу викладені в п. 9.1 «Вилуговування».

Осадження металів у формі гідроксидів використовують для селективного їх виділення з розчинів. Наприклад, для очищення мідних і цинкових розчинів від заліза, стічних вод від іонів кольорових металів.

За наявності в розчині іонів декількох металів в першу чергу осідатиме гідроксид того металу, який має меншу розчинність, тобто рН його виділення буде найменшою. Тому є можливість регулювати протікання гідролізу за рахунок добавки до розчину кислоти або лугу до певної величини рН. Це дозволяє виробляти фракційне осадження гідроксидів домішок в розчині, оскільки вони осідають при різних значеннях рН. При тонкому регулюванні рН вдається здійснювати розподіл дуже близьких за властивостями металів, таких, як лантаноїди.

На відміну від гідролізу **гідратація** - це взаємодія речовин з водою, при якому молекули води не руйнуються. Наприклад, при

гасінні вапна відбувається гідратація оксидів кальцію і магнію по оборотних екзотермічних реакціях:



9.3.3 Осадження сульфідів

Осадження сульфідів металів засноване на тому, що серед сульфідів металів лише сульфіди лужних металів добре розчинні у воді, причому в розчині вони гідролізуються. Сульфіди лужноземельних металів, а також Al_2S_3 і Cr_2O_3 мало розчинні. Сульфіди важких металів практично не розчиняються у воді, що забезпечує їх осадження з розчинів.

Реакція утворення сульфідів металів в іонному виді має вигляд:



Рівновага цієї реакції визначається величиною добутку розчинності сульфїду :

$$L_c = [\text{Me}^{2+}][\text{S}^{2-}], \quad (9.20)$$

де $[\text{Me}^{2+}]$ і $[\text{S}^{2-}]$ - рівноважні концентрації іонів Me^{2+} і S^{2-} , відповідно.

Важко розчинні сульфїди металів, подібно до гідроксидів, виділяються при певному значенні рН розчину. При осадженні іонів двовалентних металів у вигляді сульфїдів рівняння для рН має вигляд:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\lg L_c - \lg K_{\text{H}_2\text{S}} - \lg [\text{Me}^{2+}] - \lg [\text{S}^{2-}] \right), \quad (9.21)$$

де $K_{\text{H}_2\text{S}}$ - константа дисоціації сірководню,

S^{2-} - загальна концентрація іонів сірки.

Сірководень H_2S є найбільш ефективним осаджувачем сульфїдів, проте його використання можливе лише в герметичних апаратах. Для осадження сульфїдів також використовують Na_2S або $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, рідше CaS .

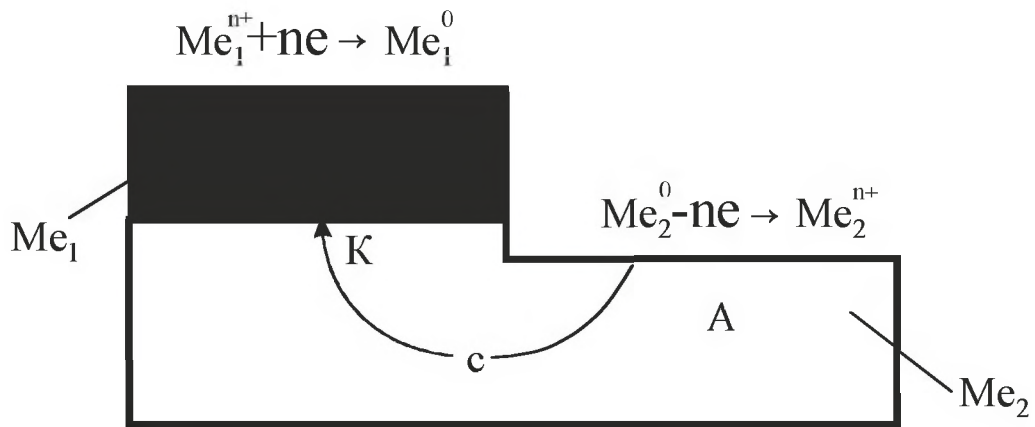
Рівняння (9.21) дозволяє оцінити величину рН початку осадження сульфїду металу при відомих значеннях концентрації металу в розчині або визначити залишкову концентрацію металу, що облягає, при заданому значенні рН. Згідно з цим рівнянням величина рН сульфїдоутворення залежить від концентрації металу в розчині і концентрації осаджувача. Регулюючи величину рН і кількість осаджувача, що додається, можна селективне виділяти його сульфїди.

Виділення сульфїдів використовують в технологічних процесах кольорової металургії. Так, з розчинів, що містять кобальт і залізо, виділяють при рН=2...3 сульфїдний кобальтовий концентрат. У цих умовах розчинність CoS в 25 разів менше розчинності FeS . У виробництві молібдену для очищення розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ від домішок міді і заліза осаджають сульфїди цих металів. У вольфрамівому виробництві з розчинів Na_2WO_4 селективне виділяють молібден у вигляді MoS_3 при рН=3.

9.3.4 Цементация

Цементация - це процес витіснення з розчину іонів одного металу Me_1 іншим Me_2 , більш активним. При цьому осідаючий Me_1 переходить з іонного стану в атомарний, а Me_2 - осаджувач - з атомарного в іонне.

Цементация - електрохімічний процес, який називають внутрішнім електролізом. Процес заснований на електрохімічній реакції між Me_2 - цементатором і іоном Me_1 , що витісняється. При зануренні металла-цементатора в розчин, що містить іони Me_1 , що витісняється, на поверхні цементуючого Me_2 починається електрохімічна взаємодія, в результаті якої на поверхні цементуючого металу Me_2 утворюються ділянки, покриті Me_1 , що витісняється - катодні ділянки. Одночасно виникають ділянки, де відбувається іонізація атомів витісняючого Me_2 - анодні ділянки (рисунок 9.3). Оскільки катодні і анодні ділянки сполучені, електрони з анодних ділянок перетікають до катодних, де відбувається розряд іонів Me_1 , що витісняється, і його осадження. Осадження Me_1 на катодних ділянках, що вже утворилися, обумовлене тим, що не вимагається енергії на утворення зародків нової фази.



Me₁ - метал, що витісняється; Me₂ - цементатор
Рисунок 9.3 – Схема процесу цементації

Цементація складається з двох послідовних стадій:

- 1) доставка іонів Me₁ до катодної поверхні і відведення іонів Me₂ від анодної поверхні через подвійний і дифузійний шар;
- 2) електрохімічне перетворення, тобто розряд іонів на катодних ділянках і іонізація - на анодних ділянках.

Очевидно, що повинне зберігатися рівність числа електронів, що поглинаються при розряді катіонів і віддаються при іонізації металу-цементатора.

Швидкість цементації змінюється залежно від часу за складним законом. У початковий період швидкість зростає у зв'язку з формуванням катодних ділянок, потім вона поступово знижується у міру зменшення концентрації іонів цементованого Me₁ в розчині і зростання шару осаду.

Можливість протікання цементації визначається співвідношенням величин активності металів або їх електродних потенціалів E_{Me₁} і E_{Me₂}. Витісняючий Me₂ повинен мати більш негативний електродний потенціал, ніж Me₁, що витісняється, тобто

$$E_{\text{Me}_2} < E_{\text{Me}_1} \quad (9.22)$$

Граничну міру очищення розчину при цементації можна оцінити по відношенню активностей (концентрацій) іонів Me₁ і Me₂ у момент рівноваги з рівняння Нернста

$$\ln \frac{a_{\text{Me}_1}^{1/n}}{a_{\text{Me}_2}^{1/m}} = \frac{E_{\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1}^0}{RT} \cdot F, \quad (9.23)$$

де $E_{Me_1}^0$ і $E_{Me_2}^0$ - стандартні електродні потенціали Me_1 і Me_2 , відповідно;
 F - число Фарадея;
 n і m – відповідно, зміна валентності Me_1 і Me_2 .

Положення металу у ряді напруги характеризує його відновну здатність, а також окислювальні властивості його іонів у водних розчинах. Чим менше значення E^0 , тим більші відновні здібності має метал і тим менше окислювальні здібності проявляють його іони.

Користуючись рядом напруги, можна визначити, які метали здатні витіснити (відновлювати) цей метал з розчину його солі. Очевидно, це будуть усі метали, більш електронегативні, ніж метал, що витісняється. Таким чином, будь-який Me_1 витісняється Me_2 , що стоїть лівіше у ряді напруги.

Цементацію зазвичай проводять при певній величині рН розчину. Підвищення кислотності призводить до зайвої витрати металу-цементатора внаслідок реакції



Низька кислотність також не вигідна, оскільки відбувається гідроліз металу-цементатора і випадання його з розчину в осад у вигляді гідроксиду або основної солі.

Із зростанням температури показники цементації покращуються не в усіх випадках. Наприклад, цементація міді на цинку прискорюється, а осадження кадмію сповільнюється.

Часто у кінці цементації спостерігається розчинення обложеного металу. Менш схильні до розчинення грубозернисті опади. Для отримання таких опадів потрібна присутність в розчині поверхнево-активних речовин (наприклад, клею).

Для успішного протікання процесу цементації потрібні наступні умови:

- 1) цементуючий Me_2 повинен утворювати розчинне з'єднання з аніоном, який пов'язаний з Me_1 , що заміщається;
- 2) з'єднання, що утворюється при цементації, не повинне чинити шкідливого впливу на наступний переділ;
- 3) цементуючий Me_2 повинен знаходитися в надлишку в твердій фазі, особливо, якщо вимагається видалити малі кількості більш електропозитивного Me_1 ;

4) цементуючий метал Me_2 має бути порошкоподібним (Zn, Fe, Ni) або у вигляді стружки, обрізів, листів (Zn, Al), тобто мати велику активну поверхню;

5) розчин повинен знаходитися в русі, що сприяє дифузії іонів Me_1 , а також видаленню з поверхні цементуючого металу осаду цементованого металу.

Швидкість процесу цементації, тобто кількість металу, обложеного в одиницю часу, пропорційна концентрації металу, що облягає, в розчині і величині поверхні цементуючої фази

$$dq = K \cdot S \cdot C dt, \quad (9.25)$$

де q - число моль осадженого металу;

K - константа швидкості цементації, при $C=1$ моль/(см²·с);

S - поверхня цементуючої фази на одиницю об'єму оброблюваного розчину, см²;

C - молярна концентрація цементованого металу в розчині;

t - час, с.

Цементацію з використанням порошоків металів проводять в апаратах з мішалками, з киплячим шаром цементатора і в пульсаційних колонах.

Для витягання з розчинів рідкісних металів застосовують цементацію на амальгамі (сплавах металів ртуттю). Найчастіше для цементації використовують цинкову амальгаму, рідше - натрієву. Висока щільність ртуті забезпечує концентрацію великої кількості металів яскраво-червоному об'ємі амальгами. Витягання металів з амальгами здійснюють обробкою розчином кислот і лугів або анодним розчиненням. Цементацією на амальгамі цинку витягають з розчинів талій, індій, кадмій, на амальгамі натрію - самарій і європей. По аналогії з амальгамою, для цементації галію використовують галламу алюмінію (розчин алюмінію в галії).

9.3.5 Відновлення воднем

Відновлення металу з розчину воднем можна представити у вигляді реакції



Константа рівноваги цієї реакції

$$K_p = \frac{[H^+]^2}{[Me^{2+}] \cdot P_{H_2}}. \quad (9.27)$$

Отже, відновлення металів воднем залежить від концентрації в розчині водневих іонів H^+ і іонів металу Me^{2+} , що витісняється, тиску водню P_{H_2} і температури.

Великий вплив на швидкість відновлення воднем чинять добавки солей, які підтримують постійне значення рН розчину (буферні добавки), вступ затравки, тобто кристалів металу, що осаджується, збільшення температури розчину і його перемішування, сприяючи розчиненню водню.

Реакція осадження металу воднем можлива у тому випадку, якщо потенціал водню E_{H_2} менший, ніж електродний потенціал металу E_{Me} . У момент рівноваги $E_{H_2} = E_{Me}$ і реакція припиняється. Зменшити значення потенціалу водню можна підвищенням рН розчину (зменшення $[H^+]$) або збільшенням тиску водню E_{H_2} . Ефективніше підвищення рН розчину. Проте необхідно і підвищений тиск водню для збільшення концентрації водню у водному розчині.

На практиці цей гідрометалургійний процес називають автоклавним осадженням металів. Процес полягає в обробці воднем при підвищених тисках і температурах концентрованих розчинів металів.

Автоклавний процес відновлення воднем використовують для осадження міді, нікелю і кобальту. Відмітними особливостями процесу є велика швидкість і отримання металу у вигляді порошку. Процес можна вести селективне, змінюючи рН розчину, тиск водню і температуру. Електропозитивні метали (Cu) можуть бути виділені воднем в кислому середовищі. Виділення електронегативних металів (Ni, Co, Cd, Fe) можливе досить повно тільки з нейтральних і слаболужних розчинів (в інтервалі рН=4...10).

Окрім водню, для відновлення з розчинів Ag, Cu, Ni можливе застосування монооксиду вуглецю C, а для Cu - також двооксиду сірки SO_2 . Проте водень є найбільш ефективним газовим відновником.

9.3.6 Екстракція

Екстракція (чи екстрагування) - це процес витягання речовини, зокрема, з'єднань металів, з водного розчину в рідку органічну фазу, що не змішується з водою (екстрагент). Потім витягають екстрагований метал з органічної фази у водний розчин, з якого його і виділяють (реекстракція). Органічна фаза повертається в цикл екстракції. Принципова схема екстракційного виділення металів з розчину приведена на рисунок 9.4.

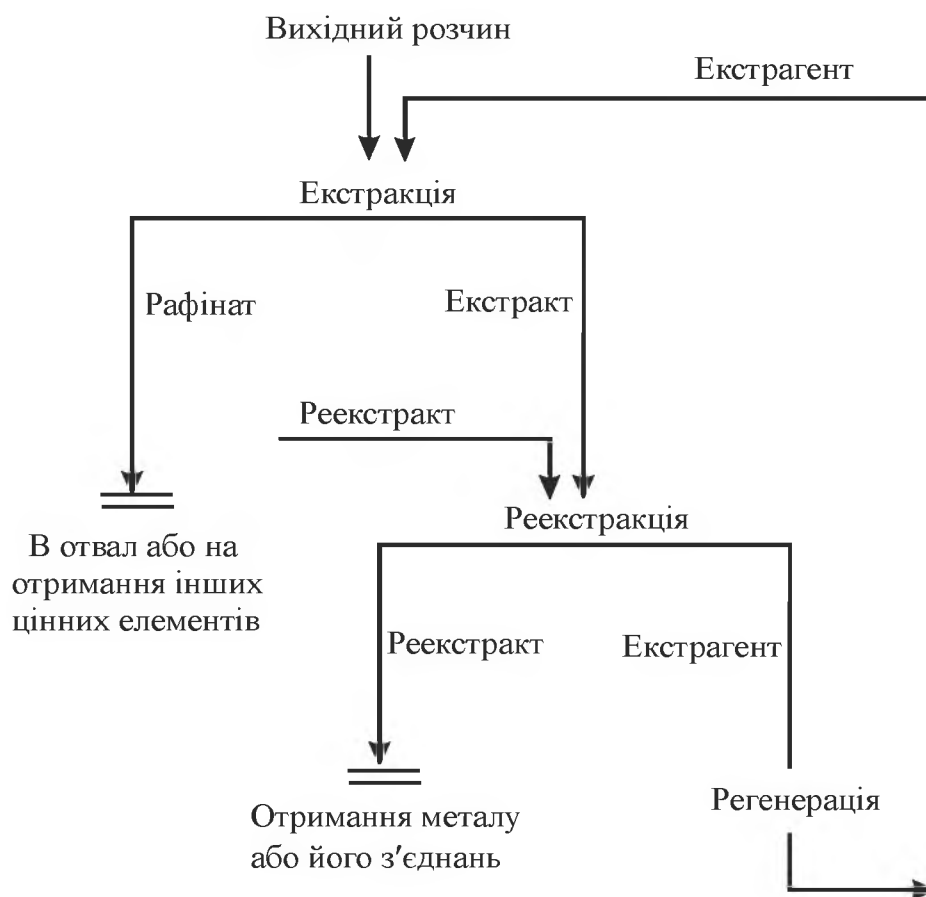


Рисунок 9.4 – Схема екстракційного виділення металу з розчину

Екстрагент повинен задовольняти наступним вимогам:

- 1) хороша екстракційна здатність і селективність по відношенню до витягуваного металу;
- 2) мала розчинність у воді, водних розчинах кислот і лугів і висока в них стійкість;
- 3) низька в'язкість і відмінна від водної фази щільність;
- 4) легкість регенерації;
- 5) мала летючість і нетоксичність.

По молекулярній будові рідкі екстрагенти ділять на нейтральних, катіоно- і аніонообмінних. Найбільш поширеним екстрагентом в гідрометалургії є трибутил-фосфат (ТБФ).

При екстракції відбувається обмін іонами між фазами. Цей обмін обумовлений нерівністю хімічних потенціалів іонів в різних фазах.

Основною характеристикою екстракційних процесів є коефіцієнт розподілу D

$$D = \frac{[A]_C}{[A]_B}, \quad (9.28)$$

де A - витягуваний елемент, розчинений у вигляді солі у водній фазі B ;
 C - органічний розчинник, що не змішується з B і здатний вибірково розчиняти A ;

$[A]_C$ и $[A]_B$ - рівноважна концентрація елементу A в органічній (C) і водній (B) фазах в умовах екстракційної рівноваги.

Коефіцієнт D показує, наскільки розчинність елементу A в органічній фазі вище, ніж у водній. Чим більше D , тим вище здатність екстрагента витягати метал. Коефіцієнт розподілу залежить від температури, складу початкового розчину, типу і складу екстрагента.

З коефіцієнтом розподілу пов'язані найважливіші технологічні характеристики екстракції:

- витягання (чи міра екстракції) η , %
- коефіцієнт розподілу β .

Витягання η показує долю елементу, що екстрагується, що перейшла в органічну фазу, від загальної його кількості в обох фазах. Коефіцієнт розподілу β дорівнює відношенню коефіцієнтів розподілу двох елементів, тобто

$$\beta = D_1/D_2. \quad (9.29)$$

За величиною β можна судити про ефективність застосування екстракції для розподілу цієї пари елементів, тобто β характеризує селективність екстракції. По технічних вимогах величина β має бути не менше 2.

Швидкість встановлення рівноважного розподілу речовини між двома контактуючими рідкими фазами - водною і органічною -

визначається швидкістю масопередачі речовини усередині цих фаз і через кордон їх розділу, а також швидкістю хімічних реакцій в кожній з фаз або на міжфазній межі.

Швидкість встановлення рівноважного розподілу речовини між водною і органічною фазами в умовах інтенсивного перемішування фаз досить висока. Зазвичай рівновага встановлюється протягом 3...5 хвилин.

Усі метали можна розташувати в наступний ряд по їх здатності переходити в органічну фазу : Sn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Цей ряд співпадає з рядом зростання рН осадження гідроксидів металів. Кожен метал, що стоїть в ряду лівіше і що міститься у водному розчині у вигляді солі мінеральної кислоти, витісняє метали, що все правіше стоять, з органічної фази.

У промисловості екстракцію проводять у формі багатократних періодичних або безперервних протитечійних процесів в екстракторах і колонах з посадкою і пульсацією.

Екстракційне витягання металів має наступні переваги:

- висока селективність, що дозволяє розділити близькі за властивостями елементи;
- можливість витягання металів з сильно розбавлених розчинів;
- можливість регенерації витрачених реагентів.

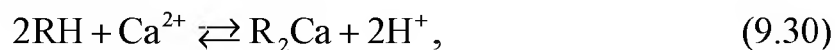
Останніми роками застосовується новий тип хімічно активних речовин - тверді екстрагенти. Вони є гранульованим сополімером стиролу і дивінілбензолу, мікропори якого заповнені рідким екстрагентом. В порівнянні з вільними рідкими екстрагентами тверді екстрагенти виключають емульгування і віднесення органічної фази і забезпечують вищу швидкість екстрагування.

9.3.7 Іонний обмін

Іонний обмін заснований на здатності деяких твердих речовин, званих іонітами, поглинати іони з розчину електроліту в обмін на іони того ж знаку, що входять до складу іоніту. Іоніти є тривимірними кристалічними сітками, що несуть іоногенні групи. Дисоціація іоногенних груп іоніту дає іонну пару, в якій один іон міцно пов'язаний з сіткою іоніту, а інший, протилежний по знаку (противоі-

он), може обмінюватися на іони однойменного заряду із зовнішнього розчину.

По знаку заряду іонів, що обмінюються, іоніти ділять на катіоніти і аніоніти. Для іоніту з фіксованими іонами R реакція катіонного обміну має вигляд:



а реакція аніонного обміну



Існують і амфотерні іоніти - амфоліти, здатні одночасно здійснювати і катіонний, і аніонний обмін.

На відміну від адсорбції, де відбувається лише поглинання розчиненої речовини, іонний обмін є стехіометричним заміщенням, тобто іони у складі іоніту обмінюються на іони однойменного заряду, що поступають з «зовнішнього» розчину. Завдяки еквівалентності обміну іонами обидві фази (іоніт і розчин електроліту) зберігають електронейтральність.

Нині у якості іонітів в гідрометалургії використовують синтетичні іонообмінні смоли, що є високомолекулярними органічними сполуками. Іонообмінні смоли відрізняються високою місткістю, хімічною стійкістю і механічною міцністю. Ці смоли застосовують для селективного витягання металу з бідного розчину, розподілу близьких за властивостями елементів, очищення від домішок виробничих розчинів.

Найважливішими характеристиками іонообмінних смол є набрякання і обмінна місткість. В стані постачання іоніти є гранулами розміром 0,5...4 мм. При зануренні у воду ці гранули набрякають із-за поглинання певної кількості води. Набрякання характеризується коефіцієнтом набрякання, рівним відношенню питомому об'єму смоли в набряклій і початковій формі.

Обмінна місткість виражає кількість затриманих іонітом іонів за прийнятих умов. Розрізняють повну, статичну і динамічну обмінну місткість смоли. Повна об'ємна місткість виражає максимальну кількість іонів, яка може бути поглинена смолою при її набря-

канні. Це постійна величина для конкретної смоли. Статична місткість є кількістю іонів, сорбованих одиницею смоли, що знаходиться в рівновазі з електролітом в статичних умовах. Динамічна місткість - це питома кількість сорбованих іонів, що досягається при фільтрації розчину через шар іоніту в динамічних умовах. На практиці місткість смоли виражають в % (на 100 г смоли) або в одиницях маси на одиницю об'єму (маси) набряклої смоли (г/л, кг/м³, мг/г).

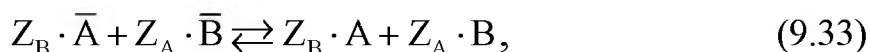
Технологія іонного обміну включає стадії:

- 1) поглинання іонітом з розчину витягнутого іона (сорбція);
- 2) вимивання з іоніту поглиненого іона (десорбція);
- 3) підготовка іоніту до наступного циклу (промивання-регенерація).

Процес десорбції поглиненого смолою іона називають елюювання. В результаті елюювання отримують елюати з концентрацією металу в 300...500 разів вище, ніж в початковому розчині. Елюювання полягає в обробці іоніту відповідним реагентом (елюентом), що забезпечує витягання іонів з іоніту в товарний продукт (елюат). Як елюент використовують розчини кислот, лугів, солей відповідної концентрації. У загальному вигляді, наприклад, при використанні розчину кислоти, процес елюювання записується так



При контакті іоніту з розчином електроліту відбувається іонний обмін до досягнення рівноваги. У загальному вигляді реакція обміну іонів А і В описується рівнянням



де Z_A і Z_B - заряди іонів А і В, відповідно (рисию відмічена фаза іоніту).

Для опису стану рівноваги застосовують концентраційну константу рівноваги (константу іонного обміну)

$$K_{B/A} = \frac{C_A^{Z_B} \cdot \bar{C}_B^{Z_A}}{\bar{C}_A^{Z_B} \cdot C_B^{Z_A}}, \quad (9.34)$$

де \bar{C}_A , \bar{C}_B і C_A , C_B - молярні концентрації іонів А і В в смолі і розчині, відповідно.

Відношенням рівноважних концентрацій обмінюваного іона в смолі і розчині є коефіцієнт розподілу так

$$D_A = \frac{\bar{C}_A}{C_A}. \quad (9.35)$$

Відношення коефіцієнтів розподілу обмінюваних іонів називають коефіцієнтом селективності $T_{B/A}$

$$T_{B/A} = \frac{D_B}{D_A}. \quad (9.36)$$

Селективність іоніту, тобто здатність витягання заданого іона металу з багатоконпонентного розчину, визначається його типом і розмірами пір і залежить від рН розчину. Селективно-діючі іоніти застосовують, наприклад, при розподілі молібдену і ренію.

Швидкість іонного обміну визначається або швидкістю дифузії іонів в зерні смоли (дифузія гелю) або швидкістю їх дифузії через плівку рідини, що примикає до поверхні іоніту (плівкова дифузія). При дифузії гелю іонний обмін прискорюється подрібненням іоніту або застосуванням пористих іонітів, а при плівковій - перемішуванням розчину.

У гідрометалургії іонообмінні процеси проводять шляхом пропускання розчину через колону, заповнену іонообмінною смолою. При перемішуванні розчину із смолою до встановлення рівноваги (статичний метод) розчин після одного контакту зазвичай ще містить обмінюваний іон. При фільтрації через шар смоли (динамічний метод) розчин у міру його просування через колону контактує з новими шарами невикористаного іоніту. У динамічних умовах більш повно, чим в статичних, використовується обмінна місткість смоли. Застосування колон особливе ефективно для розподілу близьких за властивостями елементів. Для динамічних іонообмінних процесів повнота витягання металу виражена відношенням робочої і повної динамічної обмінної місткості. Іонообмінні колони зазвичай розташовують послідовно, і вони працюють в безперервному режимі.

На практиці застосовують три варіанти сорбції :

1) шар іоніту постійно знаходиться в колоні і через нього послідовно фільтрують робочий розчин (нерухомий шар сорбенту);

2) розчин і сорбент в апараті безперервно перемішуються (рухливий шар сорбенту);

3) іоніт і розчин переміщуються один назустріч одному (протитечійна схема).

Іонообмінна сорбція металів можлива безпосередньо з пульпи без фільтрації. В цьому випадку використовують смоли з величиною зерен 0,5...1,5 мм, що перевищує велику часток твердого в пульпі (менше 0,1 мм). Це забезпечує кількісне відділення насиченого сорбенту від пульпи на віброситі.

Для витягання золота, урану, міді, ряду рідкісних металів застосовують сорбційне вилуговування. При цьому вилуговування металу з руди поєднується з сорбцією на смолі і виключаються операції відстоювання і фільтрації.

Для розподілу близьких за властивостями елементів, зокрема, РЗМ, цирконію і гафнію, використовують іонообмінну хроматографію. Спосіб заснований на різній швидкості переміщення іонів в колоні, заповненою смолою. Варіюючи рН розчину і застосовуючи різну рідку фазу (хлориди, ціаніди, органічні сполуки), отримують індивідуальні катіони (чи аніони), що утримуються на різній висоті колони.

Дуже перспективне використання для розподілу металів іонітних мембран, виготовлених у вигляді тонких листів з іонообмінних смол. Ці мембрани, занурені у водний розчин, мають електрохімічні властивості і селективність. Виборча проникність іонітних мембран дозволяє застосовувати їх для концентрації розчину за змістом цінного металу і для розподілу близьких елементів.

Питання для самоперевірки до глави 9

1. Які переваги гідрометалургійних процесів перед пірометалургійними?
2. Які основні стадії включають гідрометалургійні процеси?
3. Яка суть процесу вилуговування в гідрометалургії?
4. Які розчинники застосовують при вилуговуванні?
5. Які види розчинення можливі при вилуговуванні?
6. Які види осадження металів з розчинів використовуються в гідрометалургії?

7. На чому засновано осадження металів з розчинів кристалізації?
8. У яких випадках відбувається гомогенна і гетерогенна кристалізація?
9. На чому заснована дробова кристалізація речовин з розчину?
10. У вигляді яких з'єднань осідають метали при гідролізі?
11. Чим відрізняється гідроліз від гідратації?
12. Як впливає склад розчину на впровадження гідроксидів металів?
13. Сульфідні кольорових металів якої групи не розчиняються у воді?
14. Які з'єднання застосовуються як осаджувачі сульфідів з розчину?
15. На чому засновано виділення металів з розчину цементациєю?
16. За якої умови термодинамічне можливе осадження металу цементациєю?
17. Які необхідні умови протікання процесу цементациї?
18. Від яких чинників залежить відновлення металів в розчині воднем?
19. Чим відрізняється автоклавне осадження металів від звичайного процесу цементациї?
20. Яка суть екстракційного виділення металів з розчинів?
21. Яка речовина є найбільш поширеним екстрагентом в гідрометалургії?
22. Які основні технологічні характеристики екстракційних процесів?
23. Які переваги екстракційного витягання металів з розчинів?
24. На чому засновано витягання металів з розчинів шляхом іонного обміну?
25. Які матеріали використовують як іоніти в гідрометалургії?
26. Які найважливіші характеристики іонообмінних смол?
27. Які стадії включає технологія іонного обміну?
28. Який процес гідрометалургії називають "елювання"?
29. Від яких чинників залежить селективність іоніту?
30. Які варіанти іонообмінної сорбції металів застосовують в гідрометалургії?

10 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

10.1 Загальні положення

Електрометалургійними називають процеси отримання і рафінування металів і сплавів за допомогою електричного струму.

Розрізняють два види електрометалургійних процесів: **електротермічні** і **електрохімічні**. У електротермічних процесах застосовується змінний струм, який є джерелом технологічного тепла. Електрохімічні процеси засновані на використанні постійного струму для виробництва і рафінування кольорових металів шляхом електролізу.

Електроліз - це сукупність процесів електрохімічного окислення і відновлення на електродах, занурених в електроліт, при проходженні через електроліт постійного струму. Електролітом можуть бути рідкі або тверді речовини, які проводять електричний струм за рахунок присутності іонів. На практиці у якості електролітів застосовують водні розчини солей і розплавлені солі.

При електролізі процеси окислення і відновлення просторово розділені: окислення відбувається на аноді (позитивний полюс) а відновлення - на катоді (негативний полюс). На катоді іони приймають електрони і перетворюються на нейтральні атоми (наприклад, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^0$). На аноді відбувається окислення іонів з віддачею електронів (наприклад, $\text{Cu}^0 - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$).

Таким чином, електроліз є наслідком безпосереднього перетворення електричної енергії в хімічну в результаті електродних реакцій. Процес електролізу здійснюється в електролізерах.

Електролізер - це апарат, в якому під дією електричної енергії відбуваються хімічні перетворення речовин на електродах. Основними елементами конструкції електролізера є електроди (анод і катод), діафрагма, корпус, футерування корпусу, струмовідводи.

Електрод - електричний провідник першого роду, що знаходиться у контакті з електролітом. Анодом є електрод, по якому електричний струм входить в електроліт. Катод - електрод, по якому струм виходить з електроліту. У електролізері анод заряджений позитивно, а катод - негативно.

Електроди бувають твердими і рідкими. Матеріалами твердого анода можуть бути метали, сплави, вугілля, графіт: твердого катода - метали і сплави. Матеріалами рідких електродів є розплавлені метали і сплави, щільність яких відрізняється від щільності електроліту. Аноди бувають розчинні і нерозчинні.

Корпус електролізера для електролізу водних розчинів виготовляють із сталі, кераміки, пластмаси, скла: для електролізу розплавлених солей - із сталі.

Для захисту від корозії внутрішню поверхню сталевого корпусу електролізера для водних розчинів покривають шаром гуми, пластмаси або корозійностійкого металу. Футерування корпусу електролізера для розплавлених солей виготовляють з графітових блоків.

При електролізі водних розчинів солей первинними катодними продуктами є метал і водень, анодними - кисень і інші гази. При електролізі розплавлених солей первинними катодними продуктами є метал або сплав, анодними - різні гази. Продуктами електролізу є також шлам, перегони і відпрацьований електроліт. Шлам - це осад нерозчинних в електроліті речовин. Перегони виходять в результаті випару електроліту. Відпрацьований електроліт - це електроліт, в якому зміст домішок достатній для того, щоб викликати небажаний ефект забруднення металу.

10.2 Структура і властивості електролітів

Електролітами є іоннопровідні рідини: водні розчини солей і розплавлені солі.

При розчиненні солей у воді їх кристали руйнуються і навколо іонів утворюються гідратовані оболонки. Такі іони (їх загальна назва сольватовані іони) переміщуються під дією електричного поля. Розміри сольватованого іона залежать від конфігурації центрального іона і будови молекул розчинника.

Розплавлені солі також є іонними рідинами. При плавленні кристалів солей утворюються вакансії між угрупованнями атомів, що створює можливість переміщення окремих іонів в просторі. При цьому певне чергування різного сорту іонів в решітці при плавленні повністю зникає.

Найбільш важливими властивостями електроліту при електролізі розплавлених солей є температура початку кристалізації, тиск пари, щільність, в'язкість, питома електрична провідність, поверхневе натягнення.

Електроліти є сумішшю розплавлених солей. При охолодженні електроліту з нього починають випадати перші кристали солей при певній температурі - **температурі початку кристалізації електроліту**. Закінчується кристалізація розплавленої сольової суміші при іншій, нижчій температурі.

Температура початку кристалізації залежить від складу електроліту. Наприклад, при електролітичному отриманні алюмінію і магнію ця температура відповідно складає 940 і 680 °С, відповідно. Для двох- і трикомпонентних систем цю температуру можна визначити по відомих діаграмах плавкості.

Чим вище температура початку кристалізації електроліту, тим вище температура електролізу, більше втрати електроліту випаром, швидше руйнуються футерування і електроди.

Тиск пари електроліту залежить від його складу і температури. Температурна залежність тиску пари індивідуальної розплавленої солі описується рівнянням

$$\lg P = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D, \quad (10.1)$$

де P - тиск пари, Па;

T - температура, К;

A, B, C, D - константи, наявні в довідниках.

Із збільшенням тиску пари ростуть втрати електроліту випаром і забруднюється атмосфера в цеху.

Щільність електроліту - це відношення його маси до об'єму

$$d = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3 (\text{кг/м}^3). \quad (10.2)$$

Величина, зворотна щільності, називається питомим об'ємом

$$v = \frac{1}{d}, \text{ см}^3/\text{г}. \quad (10.3)$$

Молярним об'ємом називається об'єм одного моля речовини. Молярний об'єм V пов'язаний з питомим співвідношенням

$$V = v \cdot M = \frac{M}{d}, \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (10.4)$$

де M - молярна маса речовини, г/моль.

Щільність залежить від температури і складу електроліту. З підвищенням температури щільність більшості розплавлених солей зменшується по рівнянню

$$d_t = d_0 - a(t - t_0), \quad (10.5)$$

де d_t і d_0 - щільність рідкої сталі при температурах t і t_0 ($t > t_0$), г/см³;

t_0 - температура плавлення солі, °С;

a - температурний коефіцієнт, г/(см³·°С).

Щільність є адитивною властивістю. Щільність суміші розплавлених солей може бути вичислена через молярний об'єм по рівнянню

$$v = \frac{(M_1 + N_1 + M_2 \cdot N_2)}{d}, \quad (10.6)$$

де M_1 і M_2 - молярні маси 1-ої і 2-ої солі в суміші;

N_1 і N_2 - їх мольні частка.

Від співвідношення щільності електроліту і металу залежать розташування електродних поверхонь, швидкість спливання крапель металу або опускання їх в електроліті, товщина захисної плівки електроліту на металі. Із збільшенням щільності електроліту зменшується швидкість його циркуляції у ванні.

В'язкість електроліту може бути динамічною і кінематичною. Динамічна в'язкість η вимірюється в Па·с або в пуазах (1п=0,1 Па·с).

Кінематичною в'язкістю ν називають величину, рівну відношенню динамічної в'язкості електроліту до його щільності

$$\nu = \frac{\eta}{d}. \quad (10.7)$$

Кінематична в'язкість вимірюється в м²/с або стоксах (1 ст = 10⁻⁴ м²/с).

В'язкість залежить від температури і складу електроліту. Температурна залежність в'язкості багатьох індивідуальних солей описується рівнянням Френкеля

$$\eta = B \cdot \exp(E_{\eta}/RT), \quad (10.8)$$

де η - в'язкість розплавленої солі при температурі T , Па·с;

B - перед експоненціальний множник, Па·с;

E_{η} - енергія активації в'язкої течії, Дж/моль;

R - газова постійна, $R=8,31$ Дж/(моль·К).

В'язкість сумішей розплавлених солей не є адитивною властивістю. Добавка в цю суміш твердих зважених часток різко збільшує в'язкість. Наприклад, введення в розплав NaCl-KCl 2 % часток глинозему Al₂O₃ збільшило в'язкість суміші в 100 разів.

Від в'язкості електроліту залежить швидкість його циркуляції у ванні, тобто швидкість перенесення теплоти і розчиненого в електроліті металу, а також газонасиченість електроліту.

Питома електропровідність χ залежить від складу і температури електроліту і вимірюється в сименс на метр (Сі/м) або Ом⁻¹·см⁻¹ (1 Ом⁻¹·см⁻¹=10² Сі/м). Питома електропровідність є величиною, зворотною питомому електроопору ρ

$$\chi = 1/\rho. \quad (10.9)$$

Крім того, визначають молярну μ і еквівалентну λ електропровідність: відповідно до 1 моль і 1 г-екв. електроліту. Молярну електропровідність обчислюють за формулою

$$\mu = \lambda \cdot v, \quad (10.10)$$

де v - молярний об'єм, см³/моль, який визначається із співвідношення

$$v = \frac{1000}{C}, \quad (10.11)$$

де C - концентрація розчину в моль/л.

Еквівалентна електропровідність може бути визначена за формулою

$$\lambda = \frac{\chi \cdot \nu}{m_{\text{Г-екв}}}, \quad (10.12)$$

де $m_{\text{Г-екв}}$ - число г-еквівалентів іонів одного знаку в молекулі.

По рівнянню Онзагера еквівалентна електропровідність водних електролітів лінійно залежить від кореня квадратного з концентрації.

Температурна залежність питомої електропровідності індивідуальної солі описується рівнянням

$$\chi = A \exp\left(-\frac{E_{\chi}}{RT}\right), \quad (10.13)$$

де χ - питома електропровідність розплавленої солі при температурі T , Сі/м ;

A - перед експоненціальний множник, Сі/м ;

E_{χ} - енергія активації електропровідності, Дж/моль.

Електропровідність розплавлених солей на 1...2 порядки вища, ніж водних розчинів. Наприклад, для 10 % водного розчину NaCl $\chi=0,12 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а для розплавленої NaCl при $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $\chi=3,75 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Це пояснюється тим, що розплавлені солі повністю дисоційовані на іони. Висока електропровідність розплавлених солей дозволяє вести електроліз при більшій щільності струму i , отже, з більшою продуктивністю.

Електропровідність і в'язкість розплавлених солей пов'язані емпіричною залежністю:

$$\lambda^n \cdot \eta = \text{const}, \quad (10.14)$$

де коефіцієнт n змінюється для різних солей в межах 1,8...2,8.

Цей добуток залишається постійним при різних температурах для одного розплаву, оскільки електропровідність росте з температурою повільніше, ніж падає в'язкість.

Електропровідність суміші розплавлених солей не є адитивною властивістю, як і в'язкість.

Чим вище питома електропровідність електроліту, тим менше омична складова електричної напруги в електроліті, тим менше питома витрата електроенергії.

Поверхнєве натягнення σ залежить від складу і температури електроліту і виражається в ньютонах на метр або в динах на сантиметр ($1 \text{ дина/см} = 10^{-3} \text{ Н/м}$).

Поверхнєве натягнення розплавлених солей залежить від енергії кристалічної решітки цих солей. Чим більше енергія решітки, тим вище значення поверхневого натягнення. Так, хлориди, що мають меншу енергію решітки, порівняно з фторидами, мають нижче значення σ .

При постійному аніоні (Cl^- , F^-) поверхнєве натягнення хлоридів і фторидів знижується із зростанням радіусу катіона у ряді Zn, Na, K, Cs. Аналогічно впливає збільшення радіусу аніона при постійному катіоні у ряді F, Cl, Br, I.

Температурна залежність поверхневого натягнення індивідуальної розпавленої солі описується рівнянням

$$\sigma = a - b(t - t_{\text{пл}}), \quad (10.15)$$

де a , b - коефіцієнти, не залежні від температури;

t - температура перегрівання солі над температурою її плавлення $t_{\text{пл}}$, °C.

Ця залежність справедлива для усіх солей.

Від поверхневого натягнення електроліту залежать: величина крапель металу, що обриваються від вертикально розташованої електродної поверхні; зливаємість крапель магнію в збірних осередках електролізеру; просочення електролітом футеровки; критична щільність електричного струму; міцність захисної плівки електроліту на поверхні металу.

Для зниження поверхневого натягнення сольового розплаву до складу електроліту додають поверхнево активні речовини (ПАР), до яких належать солі Na, K, Cs.

10.3 Закони електролізу

М. Фарадей встановив залежність між кількістю речовини, що виділилася на електроді, і кількістю електрики яка пройшла через електроліт.

Згідно з першим законом Фарадея кількість речовини m , що виділилося на електроді, прямо пропорційна силі струму J і тривалість електролізу τ

$$m = q \cdot Q = q \cdot J \cdot \tau, \quad (10.16)$$

де q - коефіцієнт пропорційності, званий електрохімічним еквівалентом речовини;

$Q = J \cdot \tau$ - кількість електрики, пропущеної через електроліт;

J - сила струму;

τ - тривалість електролізу.

Величина електрохімічного еквіваленту залежить від природи речовини і є масою речовини в г, що виділяється на електроді при проходженні 1 А·год електрики.

Згідно з другим законом для виділення на електроді одного грам-еквіваленту будь-якої речовини необхідно пропустити через електроліт кількість електрики, рівну числу Фарадея F ($F=96484$ кулонів або 26,8 ампер·годин). При цьому маса речовини, що виділилася, пропорційна його хімічному еквіваленту E

$$E = \frac{A}{Z}, \quad (10.17)$$

де A - атомна маса речовини,

Z - число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції (зміна валентності речовини).

Хімічний і електрохімічний еквіваленти речовини пов'язані числом Фарадея

$$E = q \cdot F. \quad (10.18)$$

При цьому електрохімічний еквівалент будь-якої речовини може бути розрахований з виразу

$$q = \frac{E}{F} = \frac{A}{Z \cdot F}. \quad (10.19)$$

Об'єднаний закон Фарадея має вигляд

$$m = \frac{A}{Z \cdot F} \cdot Q. \quad (10.20)$$

На практиці кількість речовини, що виділяється на електроді при електролізі, завжди менше теоретично розрахованого згідно із законом Фарадея. Спостережувані відхилення від закону Фарадея можуть бути обумовлені наступними причинами:

- 1) часткове розчинення в електроліті речовини, що виділилася на електроді;
- 2) окислення речовини, що виділилася, киснем повітря або анодними газами;
- 3) виділення на електроді побічних речовин (домішок), на які витрачається електроенергія.

Міру відхилення реального процесу від закону Фарадея оцінюють за допомогою виходу по струму (V_C), що розраховується по формулі

$$V_C = \frac{m_\phi}{m_T} \cdot 100 \%, \quad (10.21)$$

де m_ϕ і m_T - фактична і теоретична (за законом Фарадея) маса речовини, що виділилася.

Вихід по струму залежить від температури, складу електроліту і інших параметрів електролізу. При промисловому електролітичному отриманні алюмінію і магнію вихід по струму відповідно складає 88-92 і 80-86%.

10.4 Напряга розкладання з'єднання і електродні потенціали

Якщо через електроліт, що містить з'єднання (оксиди, хлориди, фториди та ін.), пропускати постійний струм, то електроліз почнеться лише тоді, коли прикладена зовнішня напряга досягне певного значення. Мінімальне значення напруги на електродах, при якій починається електроліз з розкладанням з'єднання, називається **напрягою розкладання з'єднання** E_p .

Величина E_p може бути розрахована по електродних потенціалах і за термодинамічними даними. Напряга розкладання з'єднання

за абсолютною величиною рівна е.р.с. гальванічного елементу, в якому електроди є продуктами електролізу

$$E_p = |E_a^0 + E_k^0|, \quad (10.22)$$

де $E_a^0 + E_k^0$ - рівноважні електродні потенціали анода і катода, відповідно, В.

Величина E_p може бути також вчислена по зміні енергії Гіббса реакції розкладання з'єднання ΔG_T^0 :

$$E_p = \frac{\Delta G_T^0}{Z \cdot F}, \quad (10.23)$$

де Z - число електронів, що беруть участь в реакції;

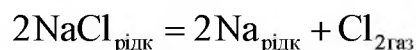
F - число Фарадея ($F=96,4$ кДж, якщо ΔG_T^0 в кДж/моль).

Зміна енергії Гіббса знаходиться в довідниках або розраховується з виразу

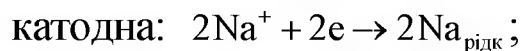
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (10.24)$$

де ΔH_T^0 і ΔS_T^0 - ентальпія і ентропія з'єднання при температурі T , відповідно.

Розглянемо, як приклад, розрахунок величини E_p для розплавленої солі NaCl. Сумарна реакція електролітичного розкладання цього з'єднання має вигляд



Відповідно електродні реакції процесу електролізу



За довідковими даними

$$E_k^0 = -2,71 \text{ В}; \quad E_a^0 = -1,36 \text{ В}.$$

Е.р.с. гальванічного елементу рівна

$$E_p = |E_a^0 + E_k^0| = |2,71 + 1,36| = 4,07 \text{ В}.$$

По довіднику для NaCl при 298 K . $\Delta G_T^0 = -768$ кДж / моль .

Тоді

$$E_p = \frac{\Delta G_T^0}{Z \cdot T} = \frac{768}{2 \cdot 96,4} = 3,98 \approx 4 \text{ В.}$$

Значення E_p використовують для розрахунку теоретичної питомої витрати електроенергії при електролітичному отриманні металу із з'єднання згідно виразу

$$W_T = \frac{E_p}{q} \cdot 10^3, \text{ кВт}\cdot\text{год./т.} \quad (10.25)$$

Для NaCl в нашому прикладі отримуємо

$$W_T = \frac{4 \cdot 1000}{0,858} = 4662 \text{ кВт}\cdot\text{год./т.}$$

де 0,858 - довідкова величина q для Na, г/А·год.

Отримана величина W_T показує мінімально необхідну витрату енергії на розрив хімічних зв'язків в з'єднанні NaCl.

Якщо металевий електрод занурений в електроліт (розчин), що містить іони цього металу, то відбувається перехід катіонів металів з електроду в електроліт. При цьому поверхня металевого електроду заряджається негативно, а прилеглий до нього шар електроліту - позитивно. На межі розділу електрод-електроліт виникає стрибок електричного потенціалу.

В процесі розчинення металу перехід катіонів в електроліт усе більш гальмується за рахунок тяжіння катіонів (позитивно заряджених іонів) до негативно зарядженої поверхні електроду. Разом з прямим процесом розчинення виникає зворотний - перехід катіонів з електроліту в електрод. Коли швидкості цих процесів вирівнюються, настає динамічна рівновага по реакції



де Me^0 - електричний нейтральний атом металу в електроді,
 Me^{2+} - катіон металу в електроліті,
 Z - валентність металу.

Перехід катіонів з решітки металу електроду в розчин електроліту призводить до виникнення стрибка потенціалу на міжфазній межі. Поверхня електроду заряджається негативно, а тонкий шар електроліту, прилеглий до електроду, - позитивно. Так виникає подвійний електричний шар (ДЕШ). Подвійний шар подібний до конденсатора, у якого одне обкладання - поверхня металевого електроду, а друга - шар іонів в електроліті у поверхні електроду.

Розподіл зарядів в електроді і електроліті по-різному. Заряди на поверхні електроду зосереджені в плівці, що має товщину радіусу катіона. У електроліті основна частина катіонів знаходиться в плівці завтовшки, рівною радіусу сольватованого катіона (щільна частина ДЕШ, поз. 1 на рисунку 10.1). Деяка частина катіонів із-за теплового руху відходить від поверхні електроду в глибині електроліту і утворює дифузну частину ДЕШ, поз. 2 на рисунку 10.1.

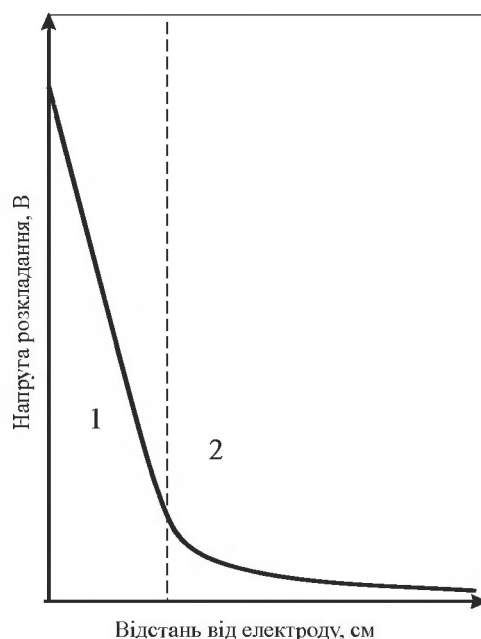


Рисунок 10.1 – Структура подвійного електричного шару

Рівноважним електродним потенціалом називається різниця потенціалів електроду і електроліту в стані їх рівноваги відносно електродної реакції, що визначає потенціал електроду.

Виміряти абсолютне значення електродного потенціалу неможливо. Виміру піддається тільки різниця потенціалів за наявності іншого електроду (електрод порівняння). Основні вимоги до електроду порівняння - стійкість і відтворюваність його потенціалу.

Для водних розчинів зазвичай застосовується водневий електрод порівняння, потенціал якого в стандартних умовах прийнятий рівним нулю. За стандартні умови прийняті температура 298 К, тиск водню, рівний 1 ат. і активність іонів водню $a_{\text{H}^+} = 1$.

За потенціал електроду по відношенню до водневого електроду приймається різниця потенціалів даного і водневого електродів в стандартних умовах.

Залежність електродного потенціалу від температури і концентрації (активності) іонів металу в розчині встановлює закон Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{Z \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{Z+}}, \quad (10.27)$$

де E - електродний потенціал за даних умов, В;

E_0 - стандартний електродний потенціал, В;

R - газова постійна;

T - температура, К;

Z - зміна валентності металу;

F - число Фарадея;

$a_{\text{Me}^{Z+}}$ - активність іонів Me^{Z+} .

Стандартний потенціал електроду - це потенціал, виміряний при 298 К і активності іона металу в розчині $a_{\text{Me}^{Z+}} = 1$ (тобто $\ln a_{\text{Me}^{Z+}} = 0$).

По відношенню до водню усі основні метали можна розташувати в порядку зростання стандартного потенціалу: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, H₂, Cu, Ag, Hg, Au.

Кожен метал в цьому ряду здатний витіснити з солей будь-який метал, що стоїть правіше за нього. Усі метали, що стоять в ряду лівіше за водень, мають негативне значення електродного потенціалу, а правіше за водень - позитивне значення потенціалу.

Для розплавлених солей немає загальноприйнятого електроду порівняння, потенціал якого за певних умов дорівнює нулю. Використовують газові і металеві електроди порівняння. У газових електродах графітовий електрод омивається газом (Cl₂, F₂) в розплаві, що містить іони металу. У металевих електродах використовують рідкі метали (Pb, Ag, Na, Al) під шаром електроліту.

10.5 Послідовність розряду іонів і визначення продуктів електролізу

На практиці електроліти є сумішшю розчинених у воді солей або сумішшю розплавлених солей.

Якщо в електроліті є декілька різних катіонів, то на катоді в першу чергу відновлюється катіон з найбільшим електродним потенціалом.

Залежно від співвідношення величин електродних потенціалів металу і водню на катоді можуть відновлюватися:

- 1) тільки катіони водню, якщо потенціал металу значно менше водневого;
- 2) одночасно катіони металу і водню, якщо їх потенціали близькі;
- 3) тільки катіони металу, якщо потенціал металу значно більше водневого.

З кислих розчинів катіони водню відновлюються на катоді по реакції



З нейтральних і лужних - по реакції електрохімічного відновлення води

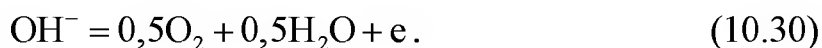


Якщо в розчині є декілька різних аніонів, то на аноді в першу чергу окислюється аніон з найменшим електродним потенціалом.

Залежно від співвідношення електродних потенціалів якого-небудь іона і кисню на аноді можуть окислюватися:

- 1) тільки аніони електроліту, якщо потенціал аніона значно менше кисневого;
- 2) одночасно аніони електроліту і гідроксильні аніони, якщо їх потенціали близькі;
- 3) тільки гідроксильні аніони, якщо потенціал аніона електроліту значно більше кисневого.

З лужних розчинів гідроксильні іони окислюються на аноді по реакції



З нейтральних і лужних - по реакції електрохімічного окислення води



Якщо анод розчинний, то на ньому можуть окислюватися:

- 1) гідроксильні іони з виділенням кисню;
- 2) аніони електроліту з виділенням галогену або утворенням іонів з вищою мірою окислення;
- 3) атоми матеріалу анода з утворенням відповідних катіонів (розчинення анода). В цьому випадку, як і з нерозчинним анодом, на аноді в першу чергу окислюється аніон або атом з найменшим електродним потенціалом.

При електролітичному рафінуванні на аноді розчиняються метал, що рафінується, і домішки, потенціал розчинення яких менший, ніж у металу, що рафінується, або близький до нього. Домішки з вищим потенціалом розчинення не розчиняються і переходять в шлак. На катоді відновлюються метал, що рафінується, і домішки, потенціал відновлення яких близький до потенціалу металу, що рафінується. Домішки з меншим потенціалом відновлення накопичуються в електроліті.

Вказані принципи дозволяють сформулювати наступні закономірності утворення продуктів електролізу :

- 1) за наявності у водному розчині солей Li, K, Na, Ca, Mg, Al і інших сильно електронегативних металів на катоді виділяється не метал, а газоподібний водень;
- 2) при електролізі водних розчинів солей Cu, Hg, Ag, Au і інших металів, що стоять у ряді напруги правіше водню, на катоді виділяються тільки ці метали;
- 3) при електролізі водних розчинів солей Mn, Zn, Fe, Co, Sn, Pb на катоді спільно виділяються метал і водень;
- 4) при електролізі солей кисневмісних кислот (водні розчини сульфатів, нітриту, фосфатів) на аноді виділяється тільки кисень без розкладання кислотного залишку;
- 5) при електролізі водних розчинів хлоридів на катоді виділяється метал або водень (залежно від виду катіона), а на аноді - газоподібний хлор (як правило, спільно з киснем);
- 6) при електролізі розплавлених галогенів на катоді виділяється метал, а на аноді - газоподібний галогенід (Cl_2 , F_2).

10.6 Електрохімічна кінетика

При проходженні електричного струму через електрод змінюється величина електродного потенціалу в порівнянні з його рівноважним значенням. Ця зміна називається **поляризацією електроду** або перенапруженням електродної реакції. Поляризація пов'язана з протіканням електрохімічного процесу. Тому швидкість процесу

(тобто щільність струму на електроді) пов'язана з перенапруженням.

Електрохімічний процес складається з декількох послідовних стадій:

- 1) транспорт речовини до поверхні електроду;
- 2) електрохімічна реакція відновлення або окислення на електроді;
- 3) відведення продуктів реакції.

Залежно від того, яка з цих стадій лімітує процес, розрізняють наступні види перенапруження:

- 1) перенапруження електрохімічної стадії;
- 2) перенапруження дифузії;
- 3) перенапруження хімічної реакції.

Перенапруження електрохімічної стадії (переходу) викликане сповільненістю процесу переходу електронів через подвійний електричний шар.

Процес розряду-іонізації металу електроду у контакті з електролітом, що містить іони цього металу, можна представити реакцією



Швидкість процесу іонізації (окислення) визначається по формулі:

$$j_a = K_1 \exp[E_{a.и.} \cdot RT], \quad (10.33)$$

а швидкість розряду (відновлення) з вираження

$$j_k = K_2 \cdot C \cdot \exp[E_{a.p.} \cdot RT], \quad (10.34)$$

де j_a - щільність струму іонізації (швидкість процесу), A/cm^2 ;

K_1 - константа швидкості процесу іонізації, с^{-1} ;

$E_{a.и.}$ - енергія активації процесу іонізації, $\text{Дж}/\text{моль}$;

K_2 - константа швидкості процесу розряду, с^{-1} ;

j_k - щільність струму розряду, A/cm^2 ;

C - концентрація іонів, що розряджаються, $\text{г} \cdot \text{моль}/\text{cm}^3$;

$E_{a.p.}$ - енергія активації процесу розряду, $\text{Дж}/\text{моль}$.

Для електрохімічних процесів енергія активації міняється залежно від швидкості процесу (від щільності струму), а значить, і від потенціалу електроду. Зв'язок між перенапруженням $\Delta E_{\text{п}}$ і щіль-

ністю струму для катодного і анодного процесів описується рівняннями Тафеля:

– для катодного процесу

$$-\Delta E_{\text{п.к.}} = a + b \ln j_{\text{к}}, \quad (10.35)$$

де $a = -b(\ln K_1 + \ln c)$; $b = RT/(\beta \cdot Z \cdot F)$

– для анодного процесу

$$\Delta E_{\text{п.а.}} = a + b \ln j_{\text{к}}, \quad (10.36)$$

де $b = -[RT/(\alpha \cdot Z \cdot F)] \cdot \ln K_1$; $b = RT/(\alpha \cdot Z \cdot F)$.

Тут α і β - коефіцієнти перенесення, що показують долю потенційної енергії іонів в електроліті і металі електроду в енергії активації (зазвичай $\alpha = \beta = 0,5$).

Перенапруження дифузії $\Delta E_{\text{д}}$ викликане сповільненістю підведення реагуючих часток до поверхні електроду або відведення від неї продуктів електрохімічної стадії.

Перенесення іонів в електроліті здійснюється за рахунок різниці концентрацій, тобто молекулярною дифузією, і за рахунок електричного поля, тобто міграцією. Сумарний катодний струм

$$j_{\text{к}} = j_{\text{д}} + j_{\text{т}},$$

де $j_{\text{д}}$ - струм дифузії;

$j_{\text{т}}$ - струм міграції, $j_{\text{т}} = t_{\text{к}} \cdot j_{\text{к}}$;

$t_{\text{к}}$ - число перенесення іонів.

Струм дифузії згідно з першим законом Фіка визначається з виразу

$$j_{\text{д}} = Z \cdot F \cdot D \frac{C_0 - C_{\text{п}}}{\delta}, \quad (10.37)$$

де C_0 - концентрація іонів в об'ємі електроліту моль/см³;

$C_{\text{п}}$ - концентрація іонів на поверхні електроду, моль/см³;

D - коефіцієнт дифузії, см²/с;

δ - товщина дифузійного шару, см (звичайні 0,1...0,01 см).

Коли число перенесення іонів мале, струмом міграції можна нехтувати і катодний струм буде чисто дифузійним.

Зв'язок між перенапруженням дифузії ΔE_d і дифузійним струмом має вигляд

$$\Delta E_d = \frac{RT}{Z \cdot F} \ln(1 - j_{d,пр}), \quad (10.38)$$

где $j_{d,пр} = Z \cdot F \cdot D \cdot C_0 / \delta$ - граничний струм дифузії при $C_{II} = 0$.

Перенапруження хімічної реакції ΔE_p викликане її сповільненістю на стадіях до або після розряду - іонізації.

Електродний процес складається з двох стадій:

- 1) швидкий електрохімічний процес з утворенням проміжного продукту, адсорбованого на поверхні електроду;
- 2) повільна гетерогенна реакція десорбції, при якій утворюється кінцевий продукт.

При сповільненості стадії десорбції, що визначає сумарну швидкість процесу, величина перенапруження ΔE_p визначається з виразу

$$\Delta E_p = \frac{RT}{Z \cdot F} \ln(C_0 / \bar{C}_0), \quad (10.39)$$

де C_0 - поверхнева концентрація речовини, моль/см²;

\bar{C}_0 - рівноважна поверхнева концентрація, моль/см².

Електроліз в розплавлених солях протікає при високих температурах (700...1000 °С). При таких температурах стадія розряд-іонізація протікає швидко і не лімітує загальну швидкість електродної реакції. Висока швидкість обміну між фазами знижує перенапруження переходу іонів і електронів через кордон електрод-електроліт. Зазвичай електрод з розплавленого металу практично не поляризується і процес в цілому близький до рівноважного.

Важливою особливістю електролізу розплавлених солей порівняно з водними розчинами є вища електропровідність розплавів. Тому щільність струму при електролізі розплавлених солей на порядок більше, чим при електролізі водних розчинів. Так, електролітичне отримання алюмінію і магнію з сольових розплавів проводять при 3000...7000 А/м², а електролітичне рафінування міді і нікелю за допомогою водних розчинів при 250...350 А/м². Вища щільність струму забезпечує підвищену продуктивність електролі-

зу. До того ж енергія електричного струму витрачається не лише на електрохімічні реакції, але і на підігрівання електроліту за рахунок теплоти Джоуля .

Електроліз розплавлених солей відрізняється ще і тим, що метал, що виділяється на катоді, частково розчиняється в електроліті. Найбільш поширена точка зору на механізм розчинення металу в його розпавленій солі полягає в тому, що відбувається хімічна реакція утворення з'єднань зниженої валентності (субз'єднань) металу



де n ; m - вища і нижча валентності металу, відповідно,
 X - аніон.

З підвищенням температури розчинність металу росте.

Згідно з другою точкою зору метал переходить в розплав своєї солі у вигляді атомів, які під дією сильних електростатичних полів сусідніх іонів іонізуються. Розплав придбаває часткову електронну провідність і стає іонно-електронним. Це справедливо для розчинів лужних металів в їх розпавлених солях, для інших більш застосовна теорія утворення субз'єднань.

Розчинений в тій або іншій формі в електроліті метал переноситься до анода, де окислюється анодними продуктами. Це призводить до втрати катодного металу і зниження виходу по струму в порівнянні із законом Фарадея.

Інше явище, що відрізняє електроліз розпавлених солей від електролізу водних розчинів - анодний ефект. При звичайному електролізі газ виділяється на аноді у вигляді окремих бульбашок, що не зливаються. При анодному ефекті змочуваність поверхні анода електролітом порушується, газ починає краще омивати анод і бульбашки газу зливаються в суцільну тонку плівку, через яку струм йде у вигляді газового іонного розряду.

Опір плівки великий, і це призводить до стрибкоподібного підвищення напруги на електролізері (приблизно на порядок).

Анодний ефект найчастіше спостерігається при електролізі фторидів на вугільному аноді. При цьому виникнення анодного ефекту пов'язане з утворенням плівки проміжних з'єднань типу CF_x , що утворюються при розряді іонів фтору. При виділенні хлору на

вугільних анодах анодний ефект ускладнений, оскільки критична щільність струму, при якій виникає анодний ефект, на порядок вище, ніж для фторидів. При великій щільності струму бульбашки газу не устигають покидати поверхню анода і зливаються, утворюючи суцільну плівку, що викликає анодний ефект.

Електроліз кріоліто-глиноземних розплавів з отриманням алюмінію супроводжується анодним ефектом, причому чим нижче концентрація глинозему в електроліті, тим нижче критична щільність струму.

10.7 Показники і параметри електролізу

Електролітичні процеси осадження і рафінування металом підкоряються законам Фарадея. На практиці із-за вторинних процесів і витоків струму кількість металу, що отримується на катоді, завжди менше, ніж виходить із законів Фарадея.

Відношення маси металу, фактично отриманої при електролізі m_{ϕ} , до маси, що теоретично осаджується за той же час m_t , називають **виходом по струму**. Вихід по струму означають V_c і виражають в долях одиниці або відсотках

$$V_c = \frac{m_{\phi}}{m_t} \cdot 100 \% . \quad (10.41)$$

Величина V_c значною мірою визначає продуктивність електролізера Π , що розраховується за формулою

$$\Pi = q \cdot J \cdot \tau \cdot V_c , \quad (10.42)$$

де q - електрохімічний еквівалент металу, г/(А·год.);

J - сила струму електролізера, А;

τ - час електролізу, год.;

V_c - вихід по струму, долі одиниці.

Фактична питома витрата електроенергії на електроліз W_{ϕ} також пов'язана з виходом по струму і може бути підрахований по рівнянню

$$W_{\phi} = \frac{U_B \cdot 10^5}{q \cdot V_c} , \quad (10.43)$$

де U_B - середня напруга на ванні при електролізі, В.

Ефективність використання електроенергії при електролізі оцінюють за допомогою виходу по енергії B_e . Вихід по енергії розраховують згідно виразу

$$B_e = \frac{W_T}{W_\phi} = \frac{E_p \cdot B_T}{U_B}, \quad (10.44)$$

де W_T - теоретична питома витрата електроенергії на електроліз, кВт·год./т;

E_p - напруга розкладання з'єднання металу в електроліті, В.

Теоретичну витрату електроенергії на електроліз W_T можна розрахувати за допомогою напруги розкладання з'єднання за формулою

$$W_T = \frac{E_p}{q} \cdot 10^3. \quad (10.45)$$

Терміном «вихід по енергії» на практиці часто означають також кількість металу в грамах, що виділяється однією кіловат-годиною електроенергії, тобто величину, зворотну питомій витраті електроенергії.

$$B_e = \frac{q \cdot 10^3}{E_p}. \quad (10.46)$$

На практиці вихід по струму при електролізі розплавлених солей складає 80...92 % при електролізі алюмінію і 80...86 % при електролізі магнію. При електролізі водних розчинів вихід по струму близький до 100 % (95...98 %).

Продуктивність електролізерів при електролізі алюмінію дорівнює 500...1200 кг/добу. В той же час продуктивність електролізерів ящичного типу для рафінування міді і нікелю не перевищує 300 кг/добу. На отримання 1 т алюмінію і магнію витрачається 15000...17000 кВт·год. постійного струму. При електролітичному рафінуванні міді витрата електроенергії складає 150...300 кВт·год./т. Вихід по енергії в алюмінієвих електролізерах складає 50...60 кВт·год./т. Найбільше значення цієї величини дорівнює 197 кВт·год./т. Розрахунок виходу по енергії через напругу на ванні дає

його значення близько 30 %. Таким чином із загальної кількості енергії, що підводиться до ванни, на власне процес електролізу використовується приблизно 30 %.

Напруга на електролізній ванні є сумою двох найважливіших доданків

$$U_v = E_p + \rho \cdot j \cdot l, \quad (10.47)$$

де ρ - питомий опір електроліту, Ом/см³;

j - щільність струму в електроліті, А/см²;

l - міжполюсна відстань, см

Вихід по струму залежить від ряду параметрів електролізу, найважливішими з яких є :

- 1) температура електроліту;
- 2) щільність струму;
- 3) відстань між електродами (міжполюсна відстань);
- 4) склад електроліту.

Оскільки вихід по енергії знаходиться в прямій залежності від виходу по струму, той вплив цих параметрів позначатиметься і на виході по енергії.

Розглянемо вплив перерахованих параметрів на вихід по струму на прикладі електролітичного осадження алюмінію.

З підвищенням температури електроліту втрати металу зростають, оскільки збільшується розчинність алюмінію в електроліті, підвищується швидкість циркуляції електроліту і перенесення до анода розчиненого алюмінію, де він окислюється. Підвищення температури на кожні 10 °С знижує вихід по струму на 2...4 %. Оптимальною температурою кріоліто-глиноземного електроліту слід вважати 950...970 °С. При температурі нижче оптимальною в електроліті виділяються тверді частки глинозем, що ускладнює процес і підвищує витрату електроенергії. Для зниження температури плавлення електроліту і загальної температури електролізу додають фториди CaF₂, MgF₂, LiF у кількості 8...10 % від маси електроліту.

Щільність струму і вихід по струму пов'язані прямою пропорційною залежністю. У алюмінієвому електролізері розрізняють три види щільності струму : анодну j_a , катодну j_k і середню $j_{сер}$. Середня

щільність струму в перерізі електроліту визначається із співвідношення

$$j_{\text{сер}} = \sqrt{j_a \cdot j_k} . \quad (10.48)$$

Анодна щільність струму більше катодною і залежно від типу ванн коливається в межах $0,7 \dots 1,2 \text{ А/см}^2$. При незмінних інших параметрах процесу електролізу збільшення щільності струму підвищує вихід по струму. Проте це збільшує напругу на ванні і питому витрату електроенергії.

Міжполюсна відстань (тобто відстань між електродами) також впливає на вихід по струму при постійній щільності струму. Із збільшенням відстані між електродами утруднюється перенесення розчиненого металу від катода до анода за рахунок збільшення шляху проходження металу. Тому абсолютні втрати металу зменшуються і вихід по струму зростає.

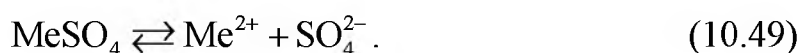
Із сказаного виходить, що збільшення як щільності струму, так і міжполюсної відстані приводить до підвищення виходу по струму. Проте і як те, так і інше викликає збільшення напруги на ванні питомої витрати електроенергії. Тому з точки зору зниження витрати електроенергії вигідніше працювати з нижчою щільністю струму і при меншій міжполюсній відстані. Проте зниження щільності струму при збереженні цієї сили струму викликає значне збільшення розмірів аноду і електролізеру в цілому. Практично алюмінієві електролізери працюють при анодній щільності струму $0,6 \dots 1,1 \text{ А/см}^2$ і міжполюсній відстані $4 \dots 6 \text{ см}$

Практика електролітичного отримання алюмінію показує, що найбільш високі значення виходу по струму в цьому процесі виходять у тому випадку, коли співвідношення між NaF і AlF_3 в електроліті близько до 3, що відповідає криоліту. Практично працюють з криолітовим відношенням $2,6 \dots 2,8$ при невеликому надлишку AlF_3 , що сприяє підвищенню виходу по струму. Кислі електроліти мають нижчу розчинність катодного металу і дозволяють працювати при нижчих температурах. Великий надлишок небажаний, оскільки електроліт сильніше випаровується і гірше розчиняє глинозем.

10.8 Теоретичні основи електролітичного осадження металів

Електролітичне осадження (чи електроекстракція) – процес виділення металу на катоді при проходженні через електроліт постійного струму. При цьому використовується нерозчинний анод зі свинцю, вугілля, титану та ін.

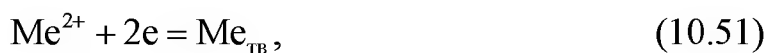
З водних розчинів електролізом отримують Cu, Ni, Zn, Cd, Mn. Електролітом служать розчини, в яких метал міститься у вигляді сульфату, дисоціюючого по реакції



При цьому дисоціює і частину молекул розчинника - води:



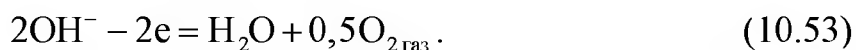
На електродах іони втрачають заряд і виділяються у вигляді нейтральних атомів (молекул). Зокрема, на катоді відбуваються реакції:



або

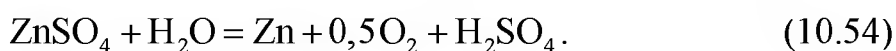


на аноді:



Розглянемо, як приклад, теорію електролітичного осадження цинку з сірчаноокислого розчину. Цинк має негативний електродний потенціал. Щоб на катоді виділявся не водень, а цинк, потенціал водню повинен стати більш електронегативним, ніж потенціал цинку. Це можливо лише при перенапруженні водню. Величина перенапруження залежить від матеріалу електроду, щільності струму, концентрації іонів водню в розчині, температури розчину. Із збільшенням кислотності розчину (тобто концентрації іонів водню) і щільності струму перенапруження водню росте, і, навпаки, знижується при підвищенні температури. Тому електроліз цинку здійснюється в кислих і охолоджених розчинах при високій щільності струму.

В процесі електролізу на катоді осідає цинк, на анодах виділяється кисень, а в електроліті утворюється сірчана кислота по сумарній реакції



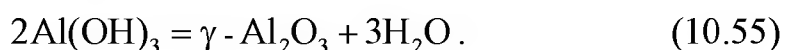
Електроліз проводять при щільності струму 550...650 А/м², кислотності електроліту 100...120 г/л і його температурі до 40...45 °С. Катоди виготовляють з листового алюмінію, а аноди роблять зі свинцю.

При електролітичному отриманні металів з розплавлених солей електролітами служать солі, їх суміші і розчини в них речовин, наприклад, оксидів. Найчастіше використовують термічно стійкі і відносно малолетучі розплави хлоридів і фторидів лужних і лужноземельних металів (NaCl, KCl, LiCl, NaF та ін.), такі, що мають найбільшу напругу розкладання. Катіони цих з'єднань не беруть участь в анодних процесах, а аніони - в катодних.

Підвищення температури до 700...1000 °С при електролізі розплавлених солей істотно знижує перенапруження, а процеси на електродах протікають при потенціалах, близьких до рівноважних.

Електролізом розплавлених солей отримують Al, Mg, Li, Ca, Be, Zr, Hf, Ta. Розглянемо, як приклад, теоретичні основи електролізу алюмінію.

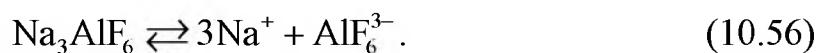
Алюміній отримують електролізом глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті. Глинозем Al₂O₃ може існувати в двох модифікаціях: α і γ. α-Al₂O₃, що має гексагональну решітку і щільність 3,9...4,0 г/см³, характеризується високою хімічною стійкістю. γ-Al₂O₃, що має кубічні ґрати і щільність 3,77 г/см³, відрізняється гігроскопічністю, хімічною активністю, вищою дисперсністю. γ-Al₂O₃ в природі не зустрічається і виходить при 500-550 °С при обезводненні гідрату оксиду алюмінію за реакцією



У інтервалі 950...1200 °С відбувається перехід γ-Al₂O₃ в α-Al₂O₃. Глинозем, що поступає на електроліз, повинен містити 25...30 % α-Al₂O₃, щоб забезпечити його швидке розчинення в еле-

ктроліті і оберегти від поглинання великої кількості вологи при зберіганні.

Кріоліт - комплексне з'єднання з фторидів натрію і алюмінію Na_3AlF_6 або $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$. Кріоліт плавиться при 1009°C . При плавленні і подальшому нагріві він розпадається на іони за реакцією



Комплексний іон AlF_6^{3-} частково піддається термічній дисоціації



Міра розпаду комплексних іонів підвищується з температурою і складає $20\dots30\%$ при 1050°C .

Процес розчинення Al_2O_3 в Na_3AlF_6 не є чисто фізичним. У системі кріоліт-глинозем при 10% Al_2O_3 утворюється евтектика з температурою плавлення 963°C (рисунок 10.2). Евтектичний склад є основою промислового електроліту, в якому кріоліт грає роль розчинника.

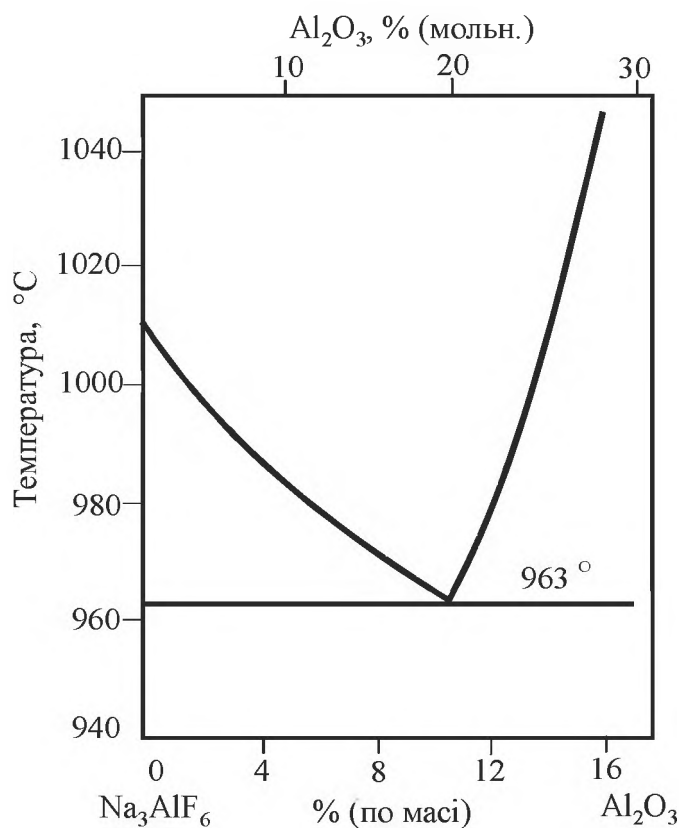


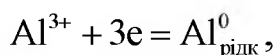
Рисунок 10.2 – Діаграма стану кріоліт-глинозем

Кріоліт-глиноземний розплав складається з катіонів Na^+ і оксифторидних аніонів



В оточенні іонів Al^{3+} частина іонів F^- замінюється на іони O^{2-} , оскільки їх іонні радіуси близькі ($r_{\text{F}^-} = 133$ ПМ; $r_{\text{O}^{2-}} = 132$ ПМ). Із зростанням концентрації Al_2O_3 в розплаві росте число оксифторидних комплексів і підвищується доля іонів O^{2-} в оточенні іонів Al^{3+} . Активність іонів Al^{3+} мала, оскільки вони входять до складу комплексів. Перенесення струму в електроліті здійснюється катіонами Na^+ .

Катодний процес зводиться до відновлення катіонів Al^{3+}

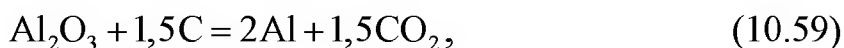


не дивлячись на те, що їх активність мала. Потенціал виділення натрію на 0,2...0,3 В більш негативне, чим у алюмінію, а потенціал окислення O^{2-} на 1,5...1,7 В більш негативне, чим у іонів F^- . Тому при електролізі розкладається глинозем, а не кріоліт.

Напруга розкладання Al_2O_3 залежить від матеріалу аноду. При застосуванні аноду, інертного до кисню (платина, ферити, нітрид), розрахунок напруги розкладання глинозему по реакції

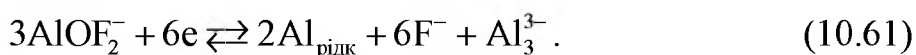


при температурі електролізу (950 °С) показує, що $E_p=2,21$ В. На практиці використовуються вугільні аноди. В цьому випадку необхідно враховувати реакції окислення вуглецю анода киснем, що виділяється, по сумарних реакціях

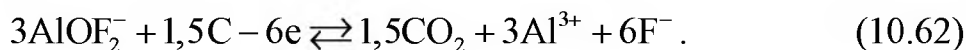


Для цих реакцій розрахункова величина напруги розкладання Al_2O_3 складає, відповідно, 1,19 і 1,08 В.

Катодний процес при електролізі алюмінію включає руйнування оксифторидних іонів, виділення алюмінію і накопичення в прикатодному розплаві іонів F^- і описується реакцією



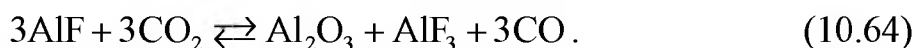
Анодний процес складається з розряду іонів O^{2-} , отриманих при розкладанні оксифторидних іонів з утворенням CO_2 , і накопичення іонів F^- і Al^{3+}



На катоді відбувається часткове розчинення алюмінію в електроліті з утворенням субфториду алюмінію AlF по реакції



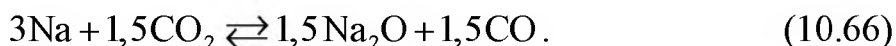
Розчинений в електроліті субфторид дифузиею переноситься до анода, де відбувається окислення за допомогою CO_2



При високій температурі на катоді може відбуватися розряд іонів Na^+ з утворенням розчину натрію в алюмінії

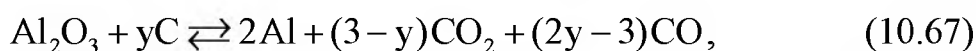


Цей натрій окислюється у анода по реакції:



До того ж натрій розчиняється у вуглецевому футеруванні електролізера. Тому накопичення натрію в алюмінії не відбувається.

Анодні газы, що видаляються з електролізера, складаються з суміші CO (30...50 %) і CO_2 (70...50 %). При цьому первинним газом є CO_2 . CO утворюється в результаті вторинних реакцій: реакція CO_2 з розчиненим в електроліті субфторидом алюмінію, окислення вуглецю анода вуглекислим газом. Сумарна реакція утворення анодних газів за рахунок окислення анода має вигляд



де y - змінна витрата вуглецю анода.

Мінімальна теоретична витрата вуглецю анода відповідає $y=1,5$, коли вторинні реакції відсутні, а максимальна витрата - при

$\gamma=3$. Важливим явищем, що відбувається на вуглецевому аноді при електролізі алюмінію, є анодний ефект. Цей ефект проявляється в різкому підвищенні напруги на електролізері з 4,2...4,5 до 30...60 В. Анодний ефект може бути викликаний поступовим підвищенням анодної щільності струму до критичної величини або зміною складу електроліту.

Критична щільність струму для анодного ефекту $j_{кр}$ залежить від концентрації розчиненого глинозему в електроліті: чим вона нижча, тим менше $j_{кр}$ (рисунок 10.3). Звичайна анодна щільність струму (0,8 В) стає критичною, якщо $(\% Al_2O_3) \leq 1...2 \%$.

Важливою характеристикою електролізу є відношення молярних концентрацій NaF і AlF_3 , так зване кріолітове відношення. Для чистого кріоліту $3NaF \cdot AlF_3$ воно дорівнює 3. При електролізі алюмінію застосовують кислі електроліти, збагачені AlF_3 , з кріолітовим відношенням 2,6...2,8. Із зменшенням кріолітового відношення нижче 2,6 критична щільність струму знижується.

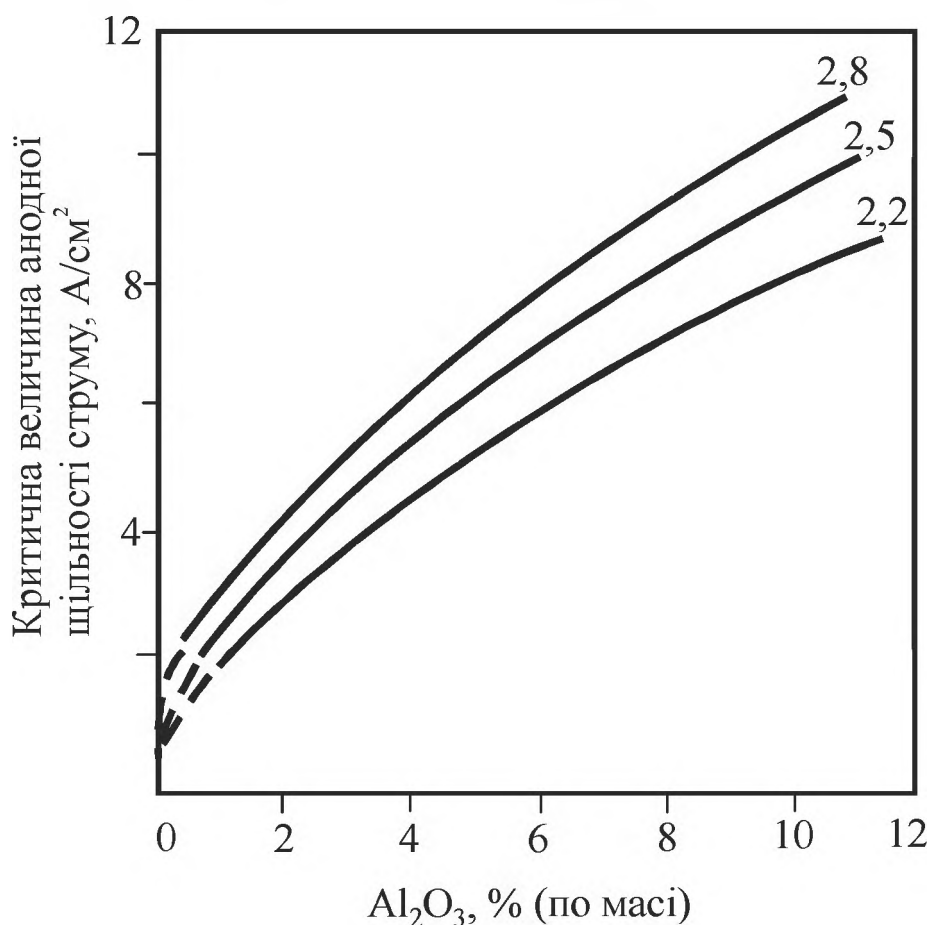


Рисунок 10.3 – Залежність критичної щільності струму для анодного ефекту від концентрації глинозему в електроліті

Виникнення анодного ефекту супроводжується різким зниженням вмісту CO_2 і появою фторвуглецю у складі анодних газів. Це пов'язано з тим, що на поверхні вуглецевого анода може протікати сумарна реакція розряду іонів фтору з утворенням CF_4



Хемосорбція фторвуглецю погіршує змочуваність анода електролітом, збільшує опір міжфазної межі анод-електроліт, що призводить до виникнення анодного ефекту.

10.9 Теоретичні основи електролітичного рафінування металів

Електролітичне рафінування металів полягає в анодному розчиненні чорного металу і осадженні на катоді чистого металу. Анодний метал переходить в електроліт по реакції окислення



На катоді, як і при електроекстракції, відбувається розряд іонів металу, тобто його відновлення:



При цьому потенціал анодного розчинення металу чисельно дорівнює потенціалу його виділення на катоді із зворотним знаком, тобто

$$E_p = E_a^0 - E_k^0 = 0. \quad (10.71)$$

Тому при електрорафінуванні втрачає сенс поняття виходу по енергії

$$B_e = \frac{E_p \cdot \tau \cdot J}{W}.$$

В порівнянні з електроекстракцією, в напрузі на ванні зникає електрохімічна складова ($E_p=0$) і залишається тільки омична складова (омичний опір електроліту), що забезпечує підігрівання електроліту. Домішки, що містяться в чорновому металі, або розчиняються в електроліті подібно до основного металу (більш електронегативні

метали), або переходять в осад, званий анодним шламом (більш електропозитивні метали).

Електролітичне рафінування у водних розчинах застосовують для важких кольорових металів (Cu, Ni), а в розплавлених солях - для легких металів (Al, Mg) і для отримання з чорного металу і відходів порошоків рідкісних металів (Ti, Zr, V, W, Nb, Be).

Теоретичні основи електрорафінування металів розглянемо на прикладі міді і алюмінію.

Прометалургійне виробництво міді закінчується отриманням так званої анодної міді, яка піддається електролітичному рафінуванню. При цьому отримують найбільш чисту мідь (сума домішок менше 0,04 %). Додатково з анодної міді витягають золото, срібло і селен.

Рафінування міді проводять у водних розчинах сульфату міді і сірчаної кислоти з мідними катодами і анодами. Мідь має дві міри окислення - Cu^{2+} і Cu^+ , що співіснують в електроліті. Іон міді Cu^+ нестійкий і з'єднання одновалентної міді легко окислюються. Іон Cu^{2+} стійкий при низьких температурах і входить до складу багатьох солей міді.

При електролізі рівновага між двома іонами міді описується реакцією

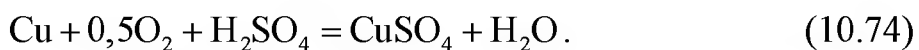


Константа рівноваги цієї реакції при 298 К рівна $1,7 \cdot 10^6$. Таким чином, за рівноважних умов концентрація іонів Cu^+ майже в 1000 разів менше, ніж іонів Cu^{2+} . З підвищенням температури електроліту до 60 °С концентрація іонів Cu^+ зростає. Протікання реакції диспропорціонування іонів Cu^+ призводить до виділення порошокподібної міді. Це знижує вихід чистої міді, яка виділяється на катодній пластині з електролітичної міді.

Окислення Cu^+ до Cu^{2+} може відбуватися за рахунок кисню, розчиненого в електроліті, по реакції



Кисень повітря окислює металеву мідь анодів



При цих реакціях споживається сірчана кислота і утворюється сульфат міді. Це порушує нормальний склад електроліту. Електроліт зазвичай містить 30...45 г/л міді (у вигляді CuSO_4) і 170...225 г/л Cu_2SO_4 , яка підвищує електропровідність електроліту.

Процес електролітичного рафінування міді включає наступні стадії:

- 1) електрохімічне розчинення міді на аноді з освітою в основному катіона Cu^{2+} ($\text{Cu}^0 - 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$);
- 2) перенесення катіона з об'єму електроліту до поверхні катода;
- 3) електрохімічне відновлення катіона на катоді з утворенням атома ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$);
- 4) впровадження атома міді, що утворюється, в кристалічну решітку катода і зростання катодного осаду.

Домішки в анодній міді в процесі електролізу поведуться по-різному. Їх поведінка визначається положенням у ряді напруги. Мідь по відношенню до водню електропозитивна ($E^0=0,344$ В). Правіше знаходяться тільки благородні метали. Розряд водню на катоді практично неможливий.

За електрохімічними властивостями приміси мідь ділять на 4 групи:

1) Zn, Fe, Ni, Sn, Pb. Потенціал цих металів більш електронегативний, чим у міді ($-0,76$ В для Zn, $-0,44$ В для Fe, $-0,25$ В для Ni, $-0,116$ В для Sn, $-0,126$ В для Pb). Ці домішки розчиняються в електроліті і разом з міддю переходять в розчин у вигляді сульфатів. У виділенні на катоді вони практично не беруть участь.

2) As, Sb, Bi. Їх потенціали близькі до потенціалу міді ($+0,25$ В для As, $+0,21$ В для Sb, $+0,22$ В для Bi). Ці домішки переходять в розчин у вигляді катіонів As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , утворюючи сульфати. Сульфати підвергаються гідролізу і утворюють нерозчинні з'єднання (гідрати). Частина гідратів потрапляє в шлам, а частину - в катодний осад.

3) Домішки благородних металів (Au, Ag) і металів платинової групи (Pt, Pa, Jr, Os, Ru) з потенціалами, значно позитивнішими, ніж у міді. Вони не розчиняються в електроліті і практично повністю переходять в анодний шлам.

4) Інтерметалеві і хімічні з'єднання (Cu_2O , Cu_2Se , Cu_2S , Cu_2Te). Вони електрохімічний нейтральні і повністю переходять в шлам.

На 1 т катодної міді утворюється 1...1,5 кг анодного шламу. Зазвичай цей шлам містить 10...66 % Cu; 3...55 % Ag; 0,05...0,2 % Au; 1...12 % Pb; 0,04...30 % Sb; 0,1...4 % As; 2...28 % Se; 3...4 % Fe; 0,05...0,5% Ni. Шлам направляють на переробку для витягання благородних металів.

В процесі електролітичного рафінування міді в електроліті накопичуються мідь і домішки. Тому електроліт піддають регенерації. Для зниження концентрації міді електроліт виводять з рафінувальної ванни і заливають його в спеціальну ванну, де проводять електроліз з нерозчинним свинцевим анодом. При цьому мідь осідає на катоді ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$), а на свинцевому аноді виділяється кисень (по реакції $\text{H}_2\text{O} - 2e = 2\text{H}^+ + 0,5\text{O}_{2\text{газ}}$). Збіднений міддю електроліт повертається в основний процес рафінування.

Для зниження електроопору електроліту його нагрівають до 50...65 °C. Перегрівши вище 65 °C веде до підвищеного випару води з поверхні електроліту і викликає посилене розчинення катодної міді.

Верхня межа змісту H_2SO_4 в електроліті (≤ 225 г/л) визначається пониженням розчинності CuSO_4 і інтенсивним хімічним розчиненням міді.

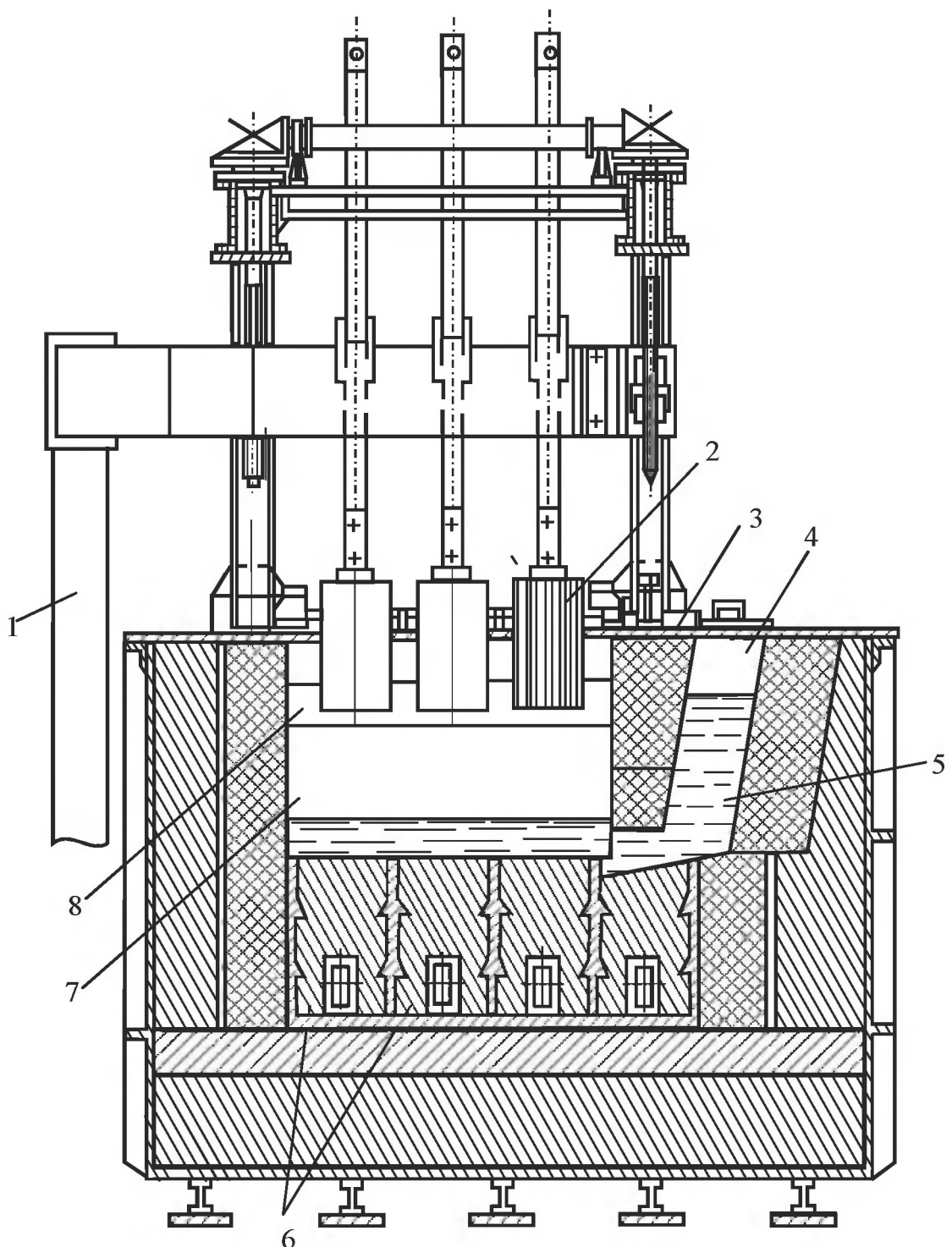
Загальне падіння напруги на ванні складає 0,2...0,4 В, при цьому 85...90 % доводиться на падіння напруги в електроліті. Вихід по струму при електрорафінуванні досить високий (95...-96 %), а питома витрата електроенергії складає 150...300 кВт·год./т.

В процесі електрорафінування електроліт знаходиться в спокійному стані, тому для зниження концентраційної поляризації і запобігання розшаруванню електроліт перемішують шляхом безперервної протоки розчину через ванну.

Звичайний технічний алюміній, що отримується електролізом кріолітоглиноземного розплаву, містить 99,5...99,7 % Al. Для підвищення корозійної стійкості, відбивної здатності і пластичності цей алюміній піддають електролітичному рафінуванню з отриманням алюмінію високої чистоти (АВЧ) чистотою 99,995...99,95 %.

Алюміній марки АВЧ отримують тришаровим способом, що є різновидом електролітичного рафінування в розплавлених солях. У

електролізній ванні є три шари (рисунок 10.4) Технічний алюміній обважнюють 30...40 % міді і отримують так званий анодний сплав щільністю 3,2...3,5 г/см³, який утворює нижній шар.



1 - катодна шина; 2 - катод; 3 - футерування; 4 - завантажувальна кишеня; 5 - анодний сплав; 6 - токоподводи до анода; 7 - електроліт; 8 - рафінований алюміній

Рисунок 10.4 – Схема електролізера для тришарового рафінування алюмінію

Верхній шар утворює алюміній АВЧ щільністю $2,3 \text{ г/см}^3$, який служить катодом. Між катодним і анодним металами знаходиться шар електроліту, щільність якого має бути менше, ніж щільність анодного сплаву, але більше, ніж щільність чистого алюмінію. Таким електролітом служить суміш хлористих ($55\dots 60 \%$ BaCl_2) і фтористих (NaF , AlF_3 з криолітовим відношенням $1,6\dots 2,3$) солей, щільність якої при температурі процесу $200 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $2,7 \text{ г/см}^3$.

Електролітичне рафінування алюмінію, в основному, від заліза і кремнію полягає в тому, що в процесі анодного розчинення в електроліт у вигляді іонів переходять алюміній ($\text{Al}^0 - 3\text{e} = \text{Al}^{3+}$), і більш електронегативні домішки (Na , Mg , Ca). Більш електропозитивні домішки (Fe , Si , Ga та ін.) не розчиняються в електроліті і залишаються в анодному сплаві. На катоді розряджаються іони алюмінію ($\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}^0$), а іони більш електронегативних металів залишаються в електроліті, оскільки потенціал їх розряду вищий, ніж у алюмінію.

В ході рафінування залізо і кремній накопичуються в анодному сплаві і утворюють тугоплавкі інтерметалеві з'єднання $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ і Al_5FeSi . Ці з'єднання витягають у вигляді твердих осадів із завантажувальної кишені електролізера, забезпечуючи самоочищення анодного сплаву без порушення процесу рафінування.

Процес електролітичного рафінування алюмінію проводиться при температурі електроліту $750\dots 810 \text{ }^\circ\text{C}$ і щільність струму $0,55\dots 0,60 \text{ А/см}^2$. При збільшенні щільності струму на електродах можливі процеси, які погіршують якість катодного металу: на катоді - розряд Ba і Na разом з Al , на аноді - електрохімічне розчинення Ca . Катодний вихід по струму складає $95\dots 98 \%$, а питома витрата електроенергії дорівнює $18000 \text{ кВт}\cdot\text{год./т}$.

Питання для самоперевірки до глави 10

1. Чим відрізняються електротермія і електрохімія?
2. Які основні частини електролізера і їх призначення?
3. Який вид електричного струму використовують в електрохімії і чому?
4. Що таке електрохімічний еквівалент речовини і як він розраховується?
5. Чим відрізняється хімічний і електрохімічний еквіваленти речовини?
6. Яку залежність встановлює перший закон Фарадея?

7. Що таке "число Фарадея"?
8. З якого матеріалу виготовляють розчинний анод при електролітичному рафінуванні металів?
9. Яку залежність встановлює другий закон Фарадея?
10. Як розраховується продуктивність процесу електролізу?
11. Що таке "електродний потенціал" і як його вимірюють?
12. Яке будова подвійного електричного шару і де він утворюється в електролізній ванні?
13. Що таке "потенціал розкладання з'єднання"?
14. Що таке "поляризація електроду" і чому вона виникає?
15. Який механізм розчинення катодного металу в розплавленому електроліті?
16. Які основні причини відхилення від законів Фарадея?
17. Від яких чинників залежить величина електродного потенціалу?
18. Як розраховується питома витрата електроенергії при електролізі?
19. Який механізм анодного ефекту при електролізі розплавлених солей?
20. Як розраховується вихід по струму при електролізі?
21. У якому випадку електролізом можна отримати металеві сплави?
22. Які типи електрохімічних процесів застосовують в кольоровій металургії?
23. Які найбільш важливі властивості електролітів?
24. Які кількісні характеристики іонної рівноваги у водних розчинах електролітів?
25. Назвіть ряд металів в порядку зростання стандартного потенціалу.
26. Як розраховується "вихід по енергії" при електролізі?
27. Який принцип електролітичного рафінування металів?
28. Який принцип електролітичного отримання алюмінію?
29. Яка роль кріоліту при отриманні алюмінію електролізом?
30. Напишіть сумарну реакцію, що відбувається в алюмінієвому електролізері.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ростовцев, С. Т. Теория металлургических процессов [Текст] : монография / С. Т. Ростовцев. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1956. – 516 с. Библиогр. : с. 505-515. – 6000 экз.
2. Попель, С. И. Теория металлургических процессов [Текст] : учеб. пособие для вузов / С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков. - М. : Металлургия, 1986. - 462 с. Библиогр. : с. 457-459.
3. Рыжонков, Д. И. Теория металлургических процессов [Текст] / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев. – М. : Металлургия, 1989. – 392 с.
4. Охотський, В. В. Теорія металургійних процесів [Текст] / В. В. Охотський, О. Л. Костьолов, В. К. Симонов. – К. : ІЗМН, 1997. – 512 с.
5. Ванюков, А. В. Теория пирометаллургических процессов [Текст] / А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев. – М. : Металлургия, 1973. – 504 с.
6. Вольский, А. Н. Теория металлургических процессов [Текст] / А. Н. Вольский, Е. М. Сергиевская. – М. : Металлургия, 1968. – 343 с.
7. Есин, О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов [Текст] : части I-II / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М. : Металлургиздат, 1962-1996.
8. Лукашенко, Э. Е. Сборник примеров и задач по теории процессов цветной металлургии [Текст] : часть 1 / Э. Е. Лукашенко, А. М. Погодаев, И. А. Сладкова. – М. : Металлургия, 1987. – 174 с.
9. Погорелый, А. Д. Теория металлургических процессов [Текст] / А. Д. Погорелый. – М.: Металлургия, 1971. – 503 с.
10. Филиппов, С. И. Теория металлургических процессов [Текст] / С. И. Филиппов. – М. : Металлургия, 1967. – 279 с.
11. Ванюков, А. В. Шлаки и штейны цветной металлургии [Текст] / А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев. – М.: Металлургия, 1969. – 406 с.
12. Крестовников, А. Н. Химическая термодинамика [Текст] / А. Н. Крестовников, Вигдорович В. Н. . – М. : Металлургия, 1961. – 280 с.
13. Куликов, И. С. Термическая диссоциация соединений [Текст] : Теория металлургических процессов / И. С. Куликов. – М. : Металлургия, 1966. – 250 с.
14. Даркен, Л. С. Физическая химия металлов [Текст] / Пер. с англ // Л. С. Даркен, Р. В. Гурри. – М.: Металлургиздат, 1960. – 582 с.
15. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов [Текст] / Пер. с англ // О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М. : Металлургия, 1965. – 482 с.
16. Френц, Г. С. Окисление сульфидов металлов [Текст] / Г. С. Френц.– М. : Наука, 1964. – 190 с.
17. Мечев, В. В. Автогенные процессы в цветной металлургии [Текст] / В. В. Мечев, В. П. Быстров, А. В. Тарасов. – М. : Металлургия, 1991. – 413 с.

18. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов [Текст] / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М. : Metallurgy, 1993. – 400 с.
19. Жуховицкий, А. А. Физическая химия [Текст] / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Metallurgy, 1968. – 520 с.
20. Борисоглебский, Ю. В. Теория и технология электрометаллургических процессов [Текст] / Ю. В. Борисоглебский, М. М. Ветюков, В. И. Москвитин, С. Н. Школьников. – М. : Metallurgy, 1994. – 238 с.
21. Баймаков, Ю. В. Электролиз расплавленных солей [Текст] / Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков. – М. : Metallurgy, 1966. – 560 с.
22. Баймаков, Ю. В. Электролиз в гидрометаллургии [Текст] / Ю. В. Баймаков, А. И. Журин. – М. : Metallurgy, 1977. – 336 с.
23. Делимарский, Ю. К. Электрохимия ионных расплавов [Текст] / Ю. К. Делимарский. – М.: Metallurgy, 1978. – 248 с.
24. Морачевский, А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем [Текст] / А. Г. Морачевский. – М.: Metallurgy, 1987. – 240 с.

Володимир Сергійович Ігнат'єв
кандидат технічних наук, професор
Володимир Іванович Пожусв
доктор фізико-математичних наук, професор
Віктор Миколайович Бредихін
кандидат технічних наук, доцент
Микола Олександрович Маняк
доктор технічних наук, професор
Олександр Вольфович Рабинович
доктор технічних наук, професор
Володимир Петрович Грицай
кандидат технічних наук, професор
Олександр Іванович Шевелєв
доктор технічних наук, професор
Іван Федорович Червоний
доктор технічних наук, професор

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Підручник

Підписано до друку 11.05.2012р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.
Умовн. друк. арк. 11,1. Наклад 500 прим.
Видавничий договір № 8у/12.

Запорізька держава інженерна академія
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК № 2958 від 03.09.2007 р.

Віддруковано друкарнею
Запорізької державної інженерної академії
з комп'ютерного оригінал-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Лесіна, 226,
ЗДІА,
тел. 2-238-240