МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.О. АУЕЗОВА

А.С. Колесников

КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине
«Теория металлургических процессов»

для студентов специальности
5В070900-«Металлургия»

ШЫМКЕНТ 2013г.

УДК 530.1(085.6)
ББК 55.333я74
К 90

Рецензенты:

Зобнин Н.Н.- к.т.н., старший преподаватель кафедры «Технология электротермических производств и металлургия» ЮКГУ им. М.Ауезова

Исмаилов Е.К.- технический директор филиала ТОО «A-MEGA-TRADING»- Шымкентский свинцовый завод

К 90 Колесников А.С.

Теория металлургических процессов. Конспекты лекций.- Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова, 2013. -147с.

ISBN 468-693-285-032-8.

Конспекты лекций посвящены описанию основ термодинамики, кинетики, основам физико-химических свойств металлов, механизмам диссоциации твердых веществ, понятию ректификации, диссоциации, назначению шлаков и их свойствам, выполнению расчётов по термодинамике и кинетике пиро- гидро- и электрометаллургических процессов, анализу действующих и проектируемых перспективных процессов, а также обоснованию выбора наиболее целесообразных процессов..

Конспекты лекций предназначены для студентов высших учебных заведений по специальности 5В070900-Металлургия.

В конспектах лекций даны контрольные вопросы для самоконтроля знаний студента.

Конспекты лекций рекомендованы к изданию учебно-методическим советом Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауезова, протокол №__ от «___»____2013г.

УДК 530.1(085.6)
ББК 55.333я74

ISBN 468-693-285-032-8.

© ЮКГУ им. М. Ауезова
© Колесников А.С.

Содержание

Введение…… 4
Лекция №1. Металлы и периодический закон. Принципиальная схема металлургической переработки ….. 5
Лекция №2. Теория ликвационных методов рафинирования металлов. Примеры ликвационных процессов…… 15
Лекция №3. Основы процессов испарения, возгонки, конденсации и сублимации. Скорость конденсации. Примеры процессов дистилляции и ректификации……. 29
Лекция №4. Характеристика оксидных расплавов. Диаграммы состояния двухкомпонентных шлаковых систем…….. 48
Лекция №5. Строение и свойства шлаков…… 56
Лекция №6. Свойства шлаков. Потери металла со шлаком… 65
Лекция №7. Диссоциация оксидов в системах с растворами. Окислительное рафинирование. Раскисление. Металлотермия…… 71
Лекция №8. Сродство углерода к O_2. Восстановление оксидов металлов…… 79
Лекция №9. Механизм и кинетика гетерогенных реакций… 90
Лекция 10. Анализ механизма и кинетики различных процессов…… 99
Лекция №11. Механизм и кинетика окисления сульфидов ... 105
Лекция №12. Термодинамика процессов обменного выщелачивания…… 112
Лекция №13. Термодинамика гидрометаллургических процессов с изменением электрохимического потенциала раствора…… 121
Лекция № 14 Общие понятия и терминология процессов экстракции…… 127
Лекция №15. Теория ионообменных процессов…….. 136

Введение

В условиях приобретения самостоятельности хозяйствующих субъектов, особенно металлургических предприятий, формирования между ними новых экономических связей, повышения технического уровня производства и требований к сортаменту и качеству металлопродукции особое значение имеет подготовка с фундаментальными знаниями по теории металлургических процессов (ТМП).

Фундаментальные знания по ТМП являются основной организацией эффективного управления существующим производственным процессом и создания новых программных технологий. Расширение и углубленное изучение курса прививает исследовательские навыки, научный подход к конкретным металлургическим процессам.

Дисциплина «Теория металлургических процессов» посвящена изучению основ химической термодинамики, кинетики и механизма процессов, используемых в технологиях производства металлов.

Цель - приобретение основополагающих знаний по теориям ТМП, умение организовывать, реализовывать сложные высокотемпературные процессы, измерять входные и выходные параметры, навыков управления процессами, протекающими в опытных и промышленных металлургических агрегатах, реконструкции действующих и проектирования вновь сооружаемых металлургических объектов.

В результате изучения дисциплины «Теория металлургических процессов» студент должен получить систематизированные знания:

- о строении и свойствах металлических, оксидных, сульфидных и водных и систем;
- по термодинамике и кинетике процессов пиро- гидро- и электрометаллургической переработки минерального и техногенного сырья, солевых растворов и расплавов;
- получить систематизированные знания о современных теориях и способах экстрактивной металлургии и основных направлениях развития теории и практики извлечения и рафинирования металлов с учётом комплексного использования сырья и современных экологических требований;
- создать теоретический фундамент, необходимый для дальнейшего творческого изучения специальных металлургических дисциплин.

Лекция №1. Металлы и периодический закон. Принципиальная схема металлургической переработки

1 Физико-химические свойства металлов
2 Металлы в системе элементов Д.И. Менделеева
3 Минералы, их свойства и классификации
4 Химическая активность элементов и форма присутствия этих элементов в природе
5 Общая принципиальная схема металлургической переработки
6 Основные методы металлургической переработки

Физико-химические свойства металлов. Металлы отличаются большим разнообразием физико-химических свойств, определяющих и области их применения, и методы их получения. Важнейшие свойства металлов: температура плавления; тепловое расширение; теплопроводность; теплоемкость; электропроводность; электрическое сопротивление; магнитная восприимчивость (таблица 8).

Таблица 8 - Физико-химические свойства основных цветных металлов

Металл	Символ	Атомный номер	Атомная масса	Плотность тв/ж, кг/м^3	Температура плавления, К	Удельная теплота плавления, кДж/кг	Температура кипения, К	Теплопроводность при 293 К, Вт/(м·К)	Удельное электрическое сопротивление при 298 К, мкОм·м
Медь	Cu	29	63.546	8930/8400	1356	212.0	2878	401	0.0167
Никель	Ni	28	58.71	8900	1726	309.2	3273	90.9	0.0684
Цинк	Zn	30	65.37	7140/6920	692.5	109.0	1180	116	0.0592
Свинец	Pb	82	207.19	11340/1065	600.3	26.2	2024	35.3	0,206
Олово	Sn	50	118.69	7300/6990	504.9	60.8	2543	67.2	0.11
Кадмий	Cd	48	112.40	8650/7990	594	55.3	1040	92.2	0.0683
Висмут	Bi	83	209.00	9800/10040	544,3	184.4	1833	8,4	1.07
Кобальт	Co	27	58.94	8790	1765	244.7	3373	100	0.0624
Золото	Au	79	197.00	19320/17240	1336	67.5	3120	318	0.0235
Серебро	Ag	47	107.87	10500/9270	1233,8	104.8	2457	429	0.016
Платина	Pt	78	195.09	21450	2042	112.7	4793	71.6	0.106
Алюминий	Al	13	26.98	2700/2460	933	395.9	2773	222.1	0.0265
Магний	Mg	12	24.32	1740/1570	924	368.7	1376	-	0.0445
Титан	Ti	22	47,90	4540	1998	435.8	3443	21.9	0.435
Вольфрам	W	74	183.92	19300	3683	184.4	6203	178	0.056
Молибден	Mo	42	95.94	10230	2893	292.5	5073	138	0.052
Индий	In	49	114.76	7300	428	28.5	2373	81.8	0.0837
Таллий	Tl	81	204.39	11800	576	21.1	1773	46.1	0.18 (273 K)
Германий	Ge	32	72.60	5360	1232	443.0	2973	60.2	0.46
Селен	Se	34	78.96	4810	490	68.7	958	4.5	$8\cdot10^4$
Скандий	Sc	31	44.96	3100	1473	354.1	2673	15.8	0.20 (273 K)
Уран	U	92	238.07	19030	1400	82.7	4200	27.3	0.30

Механические свойства в большинстве случаев определяют потребности и потребление металлов и сплавов, производимых в наибольших количествах. Механические свойства характеризуются многими параметрами. Важнейшими из них являются модуль упругости сдвига и твердость, которые характеризуются: *модулем упругости, модулем сдвига, твердостью*.

Для оценки химической активности металлов значение имеют электрохимические свойства металлов, характеризуемые положением металла в электрохимическом ряду напряжений. При проведении металлургических и теплотехнических расчетов необходимо знать теплоемкости металлов и их соединений.

Свойства сплавов зависят от характера взаимодействия компонентов в процессе сплавления и кристаллизации. Существует связь между свойствами сплава и его диаграммой состояния.

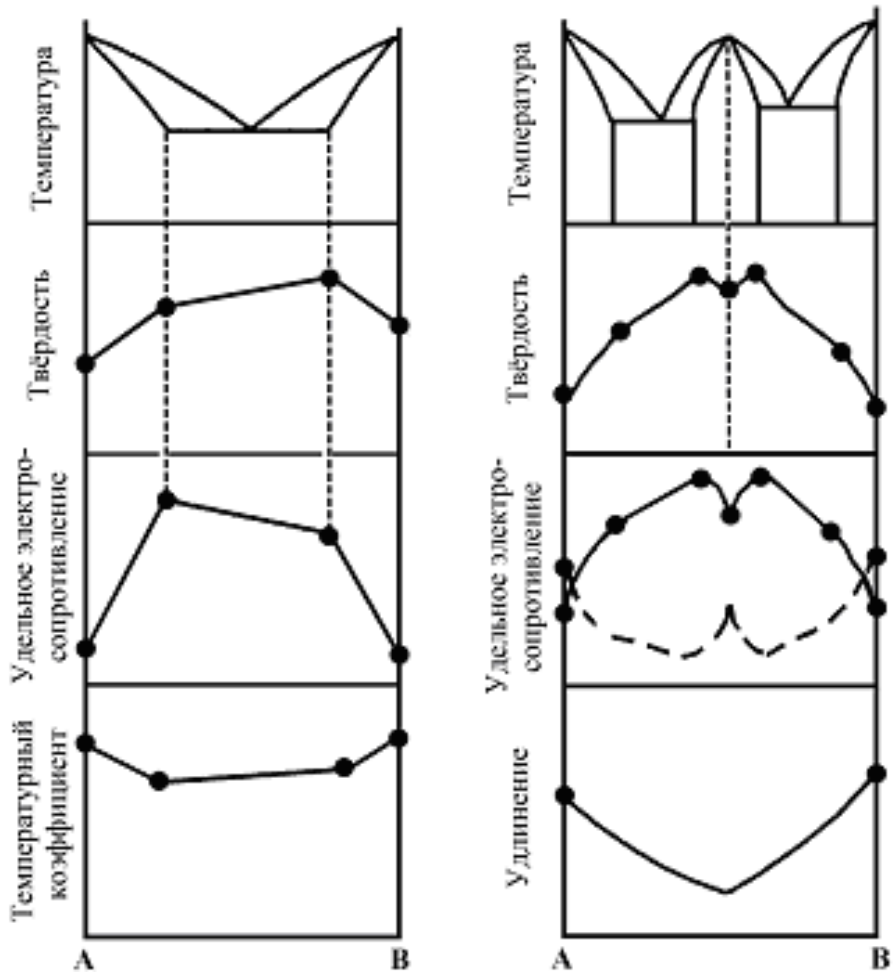


Рисунок 1- Зависимость твердости, удельного электрического сопротивления, температурного коэффициента линейного расширения от типа диаграмм состояния

На рисунке 1 показаны принципиальные зависимости свойств сплавов от типа диаграмм состояния. По диаграммам состояния можно прогнозировать технологические свойства сплавов. Чем больше температурный интервал между линиями ликвидуса и солидуса, тем больше склонность сплава к ликвации и склонность к образованию трещин.

Лучшими литейными качествами и обрабатываемостью резанием обладают эвтектические сплавы. Твердые растворы хорошо деформируются в холодном и горячем состояниях. На структуру сплава влияет скорость охлаждения.

Металлы в системе элементов Д.И. Менделеева. Основными и наиболее распространенными способами представления Периодической системы, которые используются в литературе (науке), являются короткопериодная (рисунок 2) и длинно- (рисунок 3) ее формы.

Обе формы взаимодополняющие. Число электронов у элементов в наружной оболочке и энергия их связи с ядром определяют химические свойства элементов, их валентные состояния и, что особенно важно для металлургов, металлические свойства элементов. Для металлов более характерна способность к образованию положительных ионов, т.е. к потере электронов.

При рассмотрении Периодической таблицы можно видеть, что эти свойства элементов в направлении слева направо постепенно теряются. Именно этим и объясняется тот факт, что все неметаллы располагаются в правой части таблицы. Исключение составляет только водород, который часто помещают над щелочными металлами.

Металлические свойства элементов усиливаются также и в направлении сверху вниз. Самым «металлическим» элементом является цезий, а самым «неметаллическим» - фтор.

Минералы, их свойства и классификации. Основной формой существования химических элементов в горных породах являются минералы - природные химические соединения. Количество минералов в земной коре - около 3000.

Различие во внутреннем строении кристаллических и аморфных минералов вызывает и различия в их свойствах. Имеется несколько типов связей атомов, входящих в кристаллическую решетку соединения. Различают ионную (или электровалентную) и ковалентную химическую связь. В качестве примера типично ионной структуры можно привести кристаллы $NaCl$ (рисунок 4). Это общий пример ионной связи.

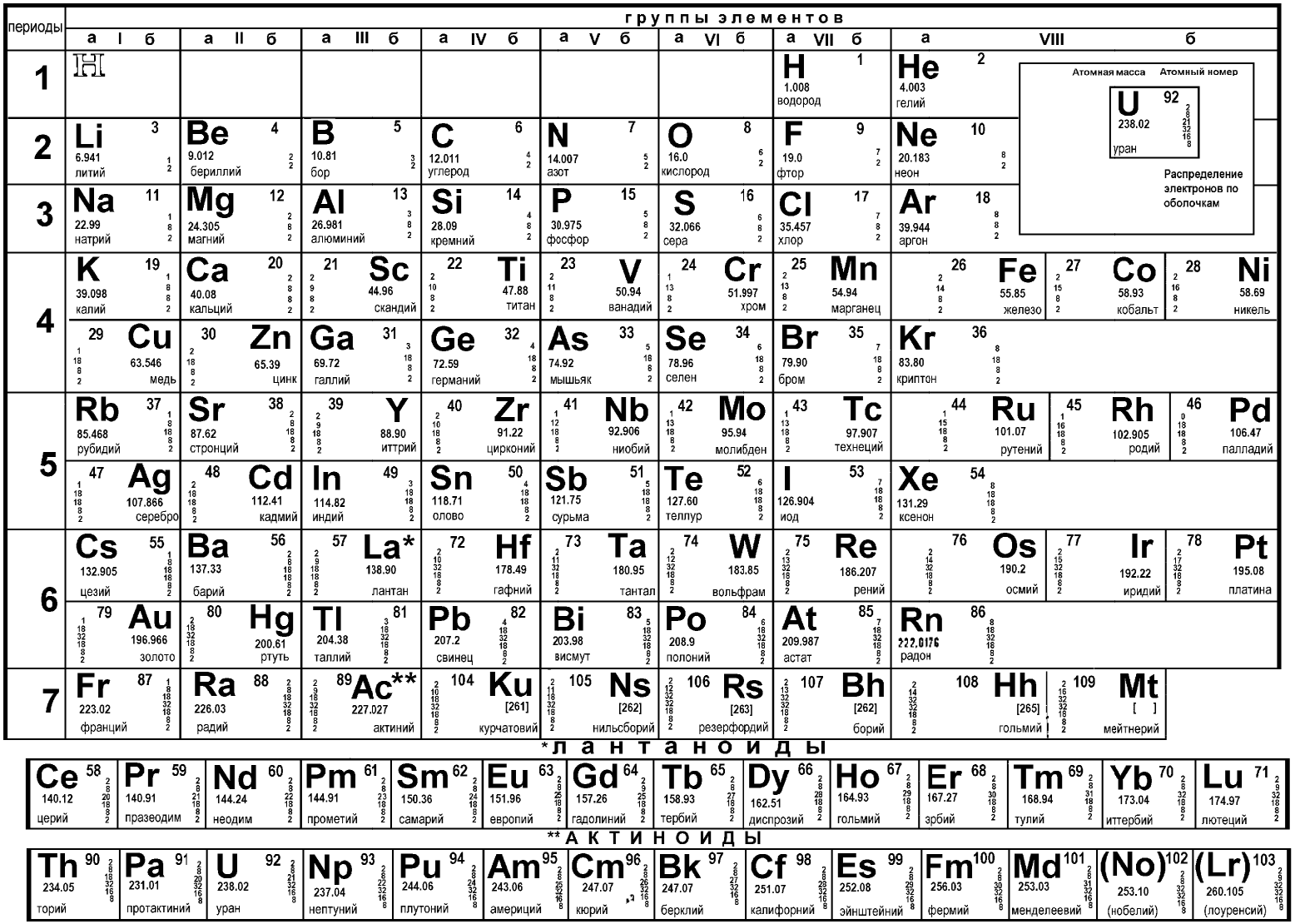


Рисунок 2- Периодическая система элементов Д.И. Менделеева (короткопериодная форма)

Периоды	Группа элементов																
	I A	II A	III Б	IV Б	V Б	VI Б	VII Б	VIII Б		I Б	II Б	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	1 H															(H)	2 He
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 103 Ac-(Lr)	104 Ku	105 Ns	106 Rs	107 Bh	108 Hh	109 Mt									

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gb	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 (No)	103 (Lr)

Рисунок 3 - Периодическая система элементов Д.И. Менделеева (длиннопериодная форма)

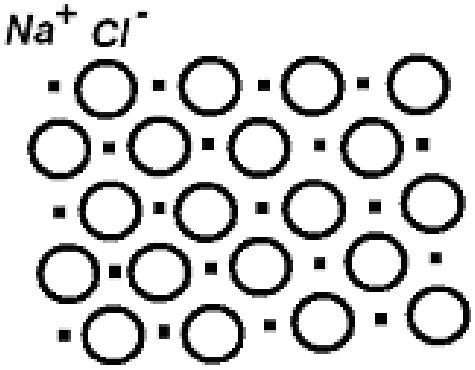


Рисунок 4 – Общий пример ионной связи

Ионная или электровалентная химическая связь возникает в результате взаимного притяжения разноименно заряженных ионов. Вещества подобного иона (гетерополярные) способны в большей или меньшей мере диссоциировать в водных растворах. Ковалентная химическая связь создается в результате обобщения двух валентных элементов, принадлежащих атомам, между которыми возникает связь. Ковалентная связь существует в газах. Вещества с ковалентной связью (рисунок 5) не диссоциируют на ионы в водных растворах или вообще не растворяются. Иначе соединения с ковалентной связью называются гомеополярными соединениями.

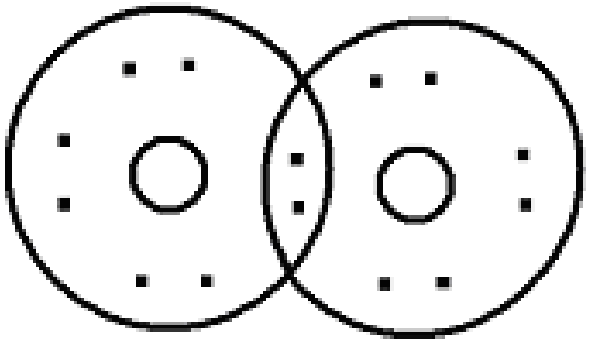


Рисунок 5 – Общий пример ковалентной связи

Форма связи может меняться в зависимости от температуры. Например, у поваренной соли с повышением температуры, особенно выше температур плавления (при переходе в парообразное состояние) ионная связь уступает место ковалентной. Вещества с сильной ковалентной связью относятся к числу легкокипящих веществ.

Кроме основных есть еще переходные типы связи. Например, химическая связь в кристаллической решетке сульфида занимает промежуточное положение между ионной и металлической связью.

Большое значение для определения прочности соединений имеют ионные радиусы элементов.

Энергия ионной решетки может быть выражена формулой:

$$U = K \frac{W_1 \cdot W_2}{r_a + r_к} (1 - \frac{1}{n}), \qquad (1)$$

где: К – постоянная, учитывающая тип кристаллической решетки и включающая число Авогадро; W_1 и W_2 – заряд ионов; r_a и $r_к$ – радиусы аниона и катиона; n- величина, характеризующая силы отталкивания.

Чем меньше ионные радиусы, тем больше энергия решетки и прочнее соединение. Сравним относительную прочность *LiF, NaF, KF, RbF,CsF*. Анион во всех соединениях одинаков, радиус катиона увеличивается по ряду *Li < Ne < K < Rb < Cs*. Значит, энергия ионной решетки будет возрастать от лития к цезию. Ионные радиусы некоторых элементов близки или даже равны друг другу (таблица 2). Например, ионный радиус Nb^{+5} = *0.69 Å,* Ta^{+5} = *0.69 Å,* S^{2-}= *0.3 Å,* Se^{2-} = *0.35 Å*. В связи с такой близостью в размерах ионных радиусов возможно замещение одних элементов другими в химических соединениях.

Таблица 2 - Эффективные радиусы ионов (радиус, *Å*)

I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu – 0.96	In – 0.83	Ga – 0.62	Ge – 0.44	N – 0.15	Se – 0.35	F - 1.33
Ag – 1.13	Cd – 1.03	In – 0.92	Sn – 0.74		Te – 0.56	Cl – 1.81
Au – 1.37	Hg – 1.12	Tl – 1.05	Pb – 0.84		O – 1.32	Br – 1.96
Li – 0.78	Be – 0/34	B – 0.2	C – 0.2		S – 1.79	J – 2.2
Na – 0.98	Mg – 0.78	Al – 0.57	Si – 0.39			
K – 1.33	Ca – 1.06	Sr – 0.83	Ti – 0.64			
Rb – 1.49	Sr – 1.27	Y – 1.06				
Cs – 1.65	Ba – 1.43	La – 1.22				

*Химическая активность элементов и форма присутствия этих элементов в природе***.** На основании данных по активностям (таблица 3) можно предварительно дать оценку устойчивых форм этих металлов в природе (таблица 4).

Таблица 3- Окислительно–восстановительные (электродные) потенциалы металлов(φ)

Электродный потенциал в водном растворе при 25 °С, вольт		**Электродный потенциал в эвтектическом расплаве LiCl-KCl при 450 °С, вольт**	
Cs = -3.02	Co = -0.29	Li = -3.41	Sn = -1.082
Li = -2.957	Ni = -0.22	Mg = -2,58	Co = - 0.991
K = -2.922	Sn = -0.13	Th(4) = -2.411	Cu(l) = -0.85l
Ba = -2.90	Pb = -0.22	Hf(4) = -1.88	Ni = -0.795
Ca = -2.87	**H_2 = ±0.000**	Zr{4) = -1.86	Cr (3) = -0.685
Na = -2.712	Sb = +0.10	Mn (2) = -1.849	Sb(3)=0.67
Mg = -2.4	Bi = +0.2	Al = -1.797	Bi (3) = -0.67
Ti =-1.75	As == +0.3	Ti(3) = - 1.64	Mo (3) = -0.638
Al = -1.7	Cu(2) = + 0,344	Zn = -1.566	As = -0.637
Be = -1.69	Cu(1) = +0.5l	Cr(2) = -1.425	Hg(2) = -0.5
U(4) = -1.4	Hg = +0.798	Cd = -1.316	Fe(3) = -0.397
Mn = -1.12	Ag = +0.799	U (4) = -1.19	Rh (3) = -0.23 1
Zn = -0.758	Pd = + 0.820	Fe (2) = -1.172	Pt (3) = ±0.000
Cr = -0.6	Hg(l) = +0.86	Pb = -1.101	Au(l) = +0.311
Fe (2) = -0.44	Pt(4) = +0.863		

Высокоактивные металлы, характеризующиеся высоким электродным потенциалом и высокими отрицательными значениями стандартной свободной энергии образования соединений, образуют в природе чаще всего простые соединения. Так, щелочные и щелочноземельные металлы образуют главным образом хлориды, карбонаты и сульфаты.

Металлы, расположенные в средней части таблицы активностей, часто присутствуют в рудах в виде силикатов. Некоторые из них - более активные - могут образовывать простые оксиды, а менее активные - ещё и сульфиды. Сульфиды в качестве промышленного минерала имеют значение для менее активных металлов.

Наименее активные металлы проявляют склонность к образованию селенидов, теллуридов, арсенидов и антимонидов или

присутствовать в свободном состоянии

В природе образуется целый ряд разнообразных по физическим и химическим свойствам минералов. Однако в рудах полезные минералы присутствуют не в чистом виде, а смешанные с пустой породой. Причем чаще всего, содержание полезных компонентов в рудах очень невысокое. В задачу металлурга входит извлечь полезные металлы из руд в товарный металл.

Таблица 4 - Устойчивые формы и свойства металлов

Металл	**Электрохимический потенциал, В**	**Формы нахождения в природе и основные химические свойства**
Li, Rb, Ca, K, Zn	(-3.01) - (-2.3)	Хлориды, карбонаты, сульфаты: легко окисляются на воздухе, образуют устойчивые оксиды, самопроизвольно реагирует с водой, образуют ионные соединения Sr, Na, La, Mg
Th, Ce, Ti, Be, Hf, Al, Zn, V	(-2,1) - (-1,44)	В основном оксиды, силикаты, сложные оксиды; окисляются при нагреве, образуют устойчивые оксиды, взаимодействуют с паром, образуют в основном ионные соединения
W, Mn, U, Se, Cr, Ga, Fe, Cd, In, T1	(-1.1) - (-0.335)	Простые и сложные оксиды и сульфиды, окисляется при значительном нагреве, образует оксиды средней прочности, оксиды менее активных металлов легковосстановимы, реагируют с паром.
Co, Ni, Mo, Sт, Zn, Pb, Sb, As, Bi, Te, Rh, Re, Hg, Ag, Cu	(-0.335) - (+0.799)	Образуют селениды, теллуриды и арсениды вместе с сульфидами и сложными оксидами; образует неустойчивые оксиды, некоторые из которых разлагаются при высокой температуре, не взаимодействуют с паром, во многих случаях проявляют сложные связи в соединениях
Sb, As, Bi, Cu, Te, Rh, Te, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	(+0.1) - (+1.7)	Встречаются в форме сульфидов, теллуридов или в свободном состоянии; образуют неустойчивые оксиды, некоторые (Pd- Au) даже при комнатной температуре, не реагируют с паром и простыми кислотами, проявляет сложные связи в солях.

Общая принципиальная схема металлургической переработки. Переработка руд включает обогащение и непосредственно металлургическую переработку. Сущность металлургического процесса сводится к получению из исходного материала по крайней мере двух продуктов – более богатого и более бедного данным металлом (рисунок. 6), причем эти продукты должны быть получены в форме, допускающей их легкое разделение.

Разделение продуктов переработки может происходить в следующих фазах-

1 Т + Т – относится к области обогащения.

2 Т + Ж – встречается в пиро- и гидрометаллургии. В гидрометаллургии – это процессы отстаивания и фильтрации. В пирометаллургии – это процессы ликвации.

3 Т + Г – встречается в пирометаллургических процессах, процессы возгонки, дистилляции.

4 Ж + Ж - встречается в пиро- и в гидрометаллургических процессах. В гидрометаллургии – это процессы жидкостной экстракции, в пирометаллургии – ликвации.

5 Т + Т – разделение твердых фаз относится к области обогащения.

6 Т + Ж – такое сочетание встречается в пиро- и гидрометаллургии. В гидрометаллургии – это процессы отстаивания и фильтрации. В пирометаллургии – это процессы ликвации.

7 Т + Г – встречается в пирометаллургических процессах, процессы возгонки, дистилляции.

8 Ж + Ж - встречается в пиро- и в гидрометаллургических процессах. В гидрометаллургии – это процессы жидкостной экстракции, в пирометаллургии – ликвации.

9 Ж + Г – система имеет значение в пиро и гидрометаллургии.

10 Г + Г – применяют для разделения адсорбцией, вымораживанием.

Различие в применении обогащения и металлургического передела состоит в том, что при обогащении переработка материала происходит без изменения его физических и химических свойств, при металлургическом переделе физические и химические свойства перерабатываемых материалов изменяются.

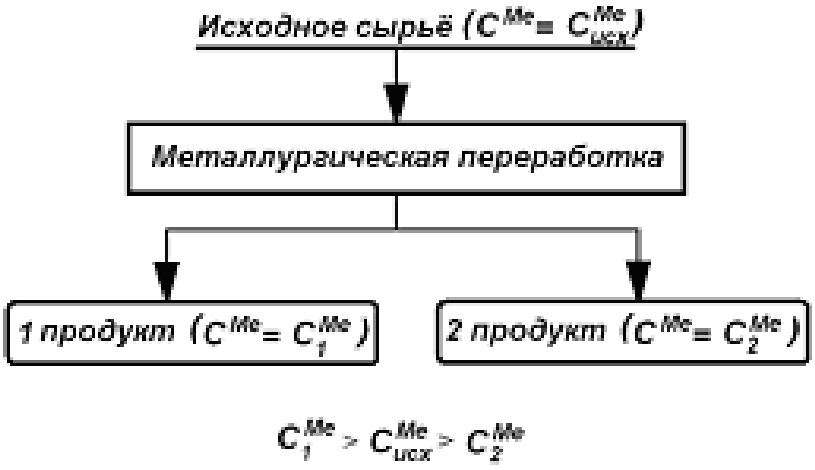


Рисунок 6- Принципиальная схема металлургической переработки

Основные методы металлургической переработки. Процессы, с помощью которых получают металлы, делят на пиро-, гидро- и электрометаллургические. К пирометаллургическим относятся все те процессы, которые протекают при высоких температурах («пир» - огонь, греч.). К гидрометаллургическим процессам относятся процессы, протекающие в водной среде. К

электрометаллургическим процессам относят те, при которых металл восстанавливают из его соединений постоянным электрическим током.

Пирометаллургические процессы: ликвация, дистилляция, ректификация, транспортные процессы, окислительные процессы, восстановительные процессы, металлотермические процессы, сульфидные плавки, реакционная плавка, концентрационная плавка, обжиг (окислительный, сульфатизирующий, хлорирующий, восстановительный и т.д.), электротермические процессы и т.д.

Гидрометаллургические процессы: выщелачивание, осаждение металлов из растворов, экстракция, сорбция и т.д.

Электрометаллургические процессы: электролиз водных растворов, электролиз расплавленных солей, анодное окисление, цементация и т.д.

Контрольные вопросы:

1 Руды и минералы.

2 Кларк металлов.

3 Как зависит прочность химического соединения от радиуса ионов, образующих соединение?

4 В форме каких соединений в рудах присутствуют наиболее электроотрицательные металлы?

5 В форме каких соединений в рудах присутствуют наиболее электроположительные металлы?

6 Химический потенциал – химическая активность металлов.

7 Виды связи.

8 Общая принципиальная схема металлургической переработки.

9 Какие способы разделения продуктов переработки вы знаете?

10 Перечислите основные пирометаллургические процессы.

11 Перечислите основные гидрометаллургические процессы.

Список литературы:

1 Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.

2 Попель Д. К. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1991.

3 Рыжонков Д. И. и др. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1989. – 391 с.

4 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг,

2003. – 464 с.

5 Набойченко С. С., Ни Л. П., Шнеерсон Я. М., Чугаев Л. В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. – Екатеринбург, 2002.

6 Айзатулов Р. С., Харлашин П. С., Протопов Е. В., Назюта Л. Ю. Теоретические основы сталеплавильных процессов. – М.: МИССИС, 2002.

7 http:// www.metallurgy.at.ua

8 http://www.rusmet.ru

9 http://www.arcelormittal.kz

10 http://www.metall.kz

Лекция №2. Теория ликвационных методов рафинирования металлов. Примеры ликвационных процессов

1 Плавление и кристаллизация в однокомпонентной системе

2 Термодинамика процесса кристаллизации.

3 Диаграммы состояния бинарных систем

4 Скорость разделения фаз при ликвации. Закон Стокса

5 Разделение продуктов рудной плавки

6 Рафинирование цинка от свинца ликвацией

7 Процесс Паркесса – обессеребривание свинца при помощи цинка

8 Рафинирование свинца от меди ликвацией.

9 Рафинирование олова от железа зейгерованием.

Ликвацией называется нарушение однородности раствора в жидком состоянии или в процессе плавления (затвердевания). В системе, которая становится гетерогенной, фазы разобщаются, вследствие различия плотностей, стремясь образовать самостоятельные слои.

Имеется три способа проведения ликвации:

1) Выплавлением более легкоплавкого металла (зейгерование);
2) Кристаллизация при понижении температуры (ликвация);
3) Кристаллизация при постоянной температуре, но с добавлением присадок, приводящих к нарушению однородности расплава и к ликвации.

Все эти процессы основаны на явлении плавления и кристаллизации.

Плавление и кристаллизация в однокомпонентной системе.

Теплосодержание вещества может быть рассчитано по уравнению (рисунок 1):

$$\Delta H = C_P^{тв}(T_{пп} - T^o) + C_P^{'тв}(T_{пл} - T_{пп}) + \lambda пл + + C_P^{ж}(T_{кон} - T_{пл})$$

При полиморфном превращении увеличивается количество тепла, поглощенное телом. То же самое и при плавлении. С изменением температуры изменяется и теплоемкость тела. Величина теплоемкости может быть определена по формуле $C_p = C_0 + aT^2 + вT^3$.

Рассмотрим кривые нагревания и охлаждения для металлов (рисунок 1, 2). Для большинства элементов и чистых химических соединений переход из твердого состояния в жидкое совершается при постоянной температуре. При охлаждении с небольшой скоростью отвода тепла при достижении температуры кристаллизации (плавления) начинается процесс кристаллизации, который идёт при постоянной температуре.

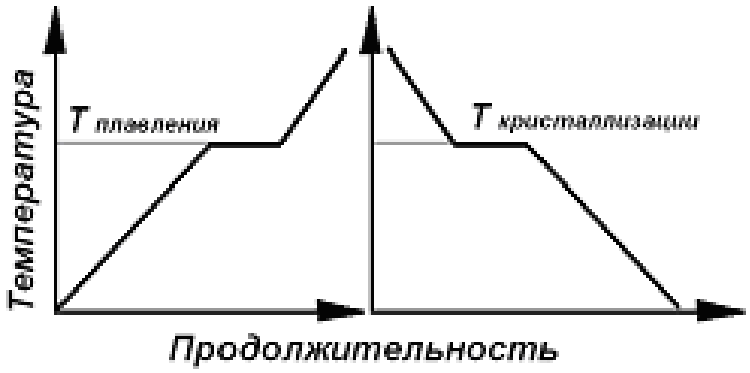


Рисунок 1- Идеальные графики нагрева и охлаждения чистых веществ

В реальных системах, кристаллизация наступает после переохлаждения на 2÷20°. Явление переохлаждения вызывается отсутствием в расплавленном металле центров кристаллизации. Для возникновения первичных центров кристаллизации необходим интенсивный отвод тепла. С появлением центров кристаллизации температура металла устанавливается на значении, соответствующем температуре плавления металла (рисунок 2). Величина ΔT зависит от физико-химических свойств кристаллизующегося вещества и от скорости отвода тепла из системы.

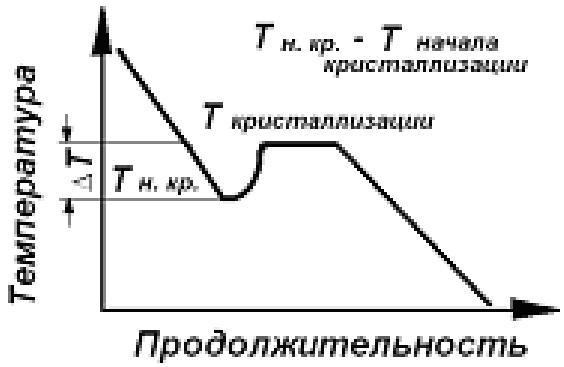


Рисунок 2- Реальный график кристаллизации чистых веществ

Теплоемкость сплавов и химических соединений. Теплоемкость сплавов в первом приближении можно считать свойством аддитивным и вычислять по следующей формуле Реньо: $C = \frac{n_1c_1 + n_2c_2 + ...n_ic_i}{100}$, где: C – удельная теплоемкость сплава; c_1 ... c_i – удельная теплоемкость компонентов сплава; n_1 ... n_i – процентное содержание компонентов сплава.

Теплоемкость химического соединений приближенно может быть вычислена на основании закона Копа–Неймана, согласно которому теплоемкость соединения равна сумме атомных теплоемкостей элементов, входящих в состав данного соединения: $C = n_1C_1 + n_2C_2 + ... n_iC_i$, где: C – молекулярная теплоемкость соединения; C_1, C_2 – атомные теплоемкости элементов, входящих в состав данного соединения; n_1, n_2 – число атомов данного элемента в данном соединении.

Термодинамика процесса кристаллизации. Процесс кристаллизации твердой фазы металла из жидкого сплава подчиняется при $T = const$ уравнению изохоры Вант – Гоффа: $\frac{\alpha \ln C_A}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$., где: C_A – молекулярная концентрация вещества A в жидком насыщенном растворе при данной T; Q – теплота растворения 1 моля кристаллов A в бесконечно большом количестве насыщенного при данной температуре раствора вещества A в расплаве, причем Q – положительно, если при растворении тепло выделяется, т.е.: $A_{кр} + ж \leftrightarrow (A_{сплав})_{ж} + Q$; и отрицательно если оно поглощается. При этом константа равновесия $K_c = C_A$.

Если принять, что теплота равновесия a в насыщенном сплаве не зависит от температуры и концентрации насыщенного раствора, то интегрирование уравнения в пределах от T до $T_{пл}$,, где $T_{пл}$ – температура плавления чистого вещества A, дает:

$$\ln C_A = \int_T^{T_{пл}} \frac{Q}{RT^2} dT = \frac{Q}{RT} - \frac{Q}{RT_{пл}}.$$

Теплота растворения Q слагается из двух величин: $Q = -\lambda_{пл} + q$,, где: $\lambda_{пл}$ – скрытая теплота плавления 1 моля чистого вещества A; q – теплота смешения (растворения) 1 моля расплавленного вещества A в насыщенном растворе вещества A..

Если величина q очень мала по сравнению с λ, то ею можно пренебречь. Тогда: $Q = -\lambda_{пл}$ и $lnC_A = \frac{\lambda_{пл}}{RT} - \frac{\lambda_{пл}}{RT_{пл}}$ - одно из основных уравнений кристаллизации. Подставляя эту функцию $Q = f(T)$, в уравнение Вант-Гоффа и интегрируя, получим: $\frac{d\ln C_A}{dT} = \frac{f(T)}{RT^2}$ и $\ln C_A = \frac{1}{2}\int_T^{T_{пл}} \frac{f(T)}{T^2} dT$. Эти уравнения связывают температуру начала кристаллизации и концентрацию вещества A в сплаве, т.е. определяют направление линии ликвидуса на диаграммах плавкости.

Если из расплава кристаллизуются не чистые кристаллы вещества A, а твердый раствор A переменного состава, т.е. с различным содержанием вещества A, то: $d\ln\frac{C_A}{C_{A'}} = \frac{Q}{RT^2}$, где: C_A - молекулярная концентрация вещества в жидком расплаве; $C_{A'}$ - молекулярная концентрация вещества А в кристаллизирующейся фазе твердого раствора; Q – теплота растворения 1 моля вещества A из кристаллической фазы твердого раствора A' в жидком насыщенном веществом А растворе при данной температуре.

В этом случае $Q = -\lambda_{пл} + (q' - q)$, где: $\lambda_{пл}$ – скрытая теплота плавления чистого вещества A при T; $q' - q$ – разность теплот растворения 1 моля расплавленного вещества A в большом количестве насыщенного раствора (q') и теплоты растворения 1 моля твердого вещества A в большом количестве твердого насыщенного раствора A'.

В большинстве случаев для расплавленных сред теплоты q' и q очень малы по сравнению с $\lambda_{пл}$, тем более мала их разность, поэтому этой величиной можно пренебречь и считать: $Q = -\lambda_{пл}$.

Интегрирование и подстановка дают: $\ln\frac{C_A}{C_{A'}} = \frac{Q}{RT} - \frac{Q}{RT_{пл}}$ или

$$\ln\frac{C_A}{C_{A'}} = \frac{\lambda_{пл}}{RT} - \frac{\lambda_{пл}}{RT_{пл}}$$

Диаграммы состояния бинарных систем. Рассмотрим несколько типичных диаграмм плавкости двухкомпонентных систем.

Выделяют несколько видов бинарных диаграмм состояния. Рассмотрим основные из них.

I. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии друг в друге (образующих непрерывный ряд твердых растворов).

Твердыми растворами называют фазы, в которых основной компонент сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого - располагаются, в ней, слегка изменяя ее размеры, но не форму и тип. Непрерывные твердые растворы образуются при любом соотношении компонентов. На рисунке 3 изображена диаграмма состояния сплавов меди с никелем, из которой видно, что медь и никель плавятся при постоянных температурах, а все их сплавы в интервале температур.

Согласно правилу фаз, в верхней и нижней частях диаграммы в однофазных системах число степеней свободы равно *2 + 1 - 1 = 2* и, следовательно, в этих областях можно произвольно менять температуру и состав сплава без изменения числа фаз и её характера.

По диаграммам состояния возможны количественные расчеты соотношения масс присутствующих фаз. На рассматриваемой диаграмме соотношение количеств жидкой и твердой фаз в точке *3* определяется отношением отрезков *3— 4* и *3—5.*

2. Диаграммы состояния эвтектического типа.

Диаграммы состояния эвтектического типа наиболее распространены в металлургической практике. В простейшем варианте они бывают двух видов - без ограниченных по составу твердых растворов (рисунок 4*)* и с областями их образования (рисунок 5*)*. Сплавы, лежащие слева от *E,* называются доэвтектическими, справа - заэвтектическими. Все сплавы, кроме эвтектического, затвердевают в интервале температур. Начинается их кристаллизация при температурах, определяемых точкой пересечения прямой, определяющей состав сплава (прямая 0 – 1 на рисунке 4) с линией ликвидус.

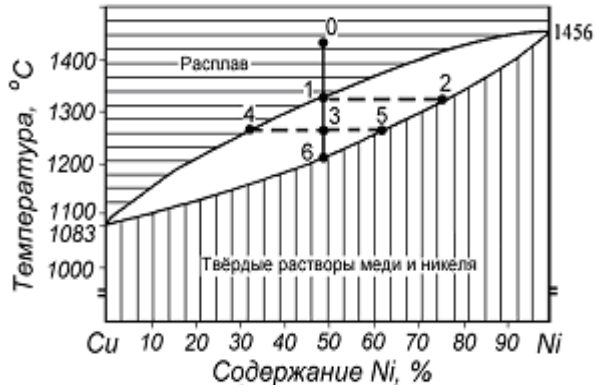


Рисунок 3- Диаграмма состояния системы Cu-Ni

По диаграмме (рисунок 4) можно определить не только число образующихся фаз, но и их количественное соотношение. Так, количество кристаллов висмута и оставшегося расплава на отрезке *2—3* определяется из соотношения длин отрезков *1—2* и *1—3*.

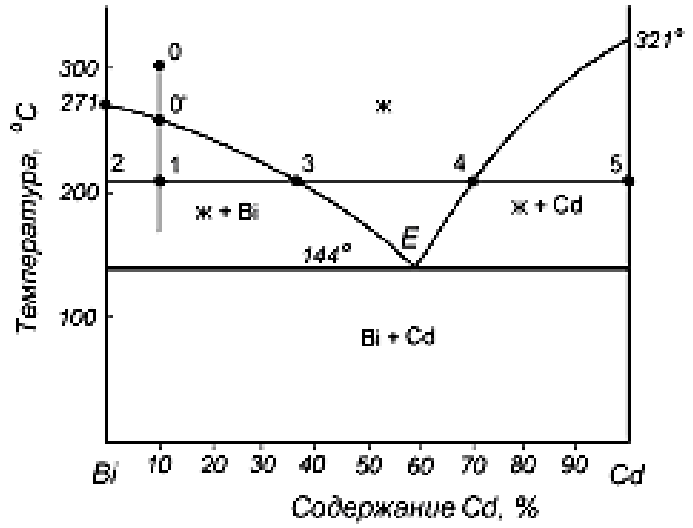


Рисунок 4- Диаграмма состояния системы Bi-Cd

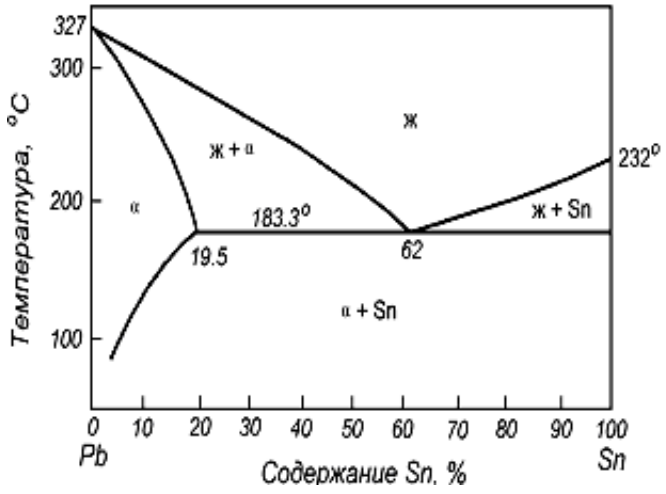


Рисунок 5- Диаграмма состояния системы Sn-Pb

3. Диаграммы состояния с химическим соединением.

Химические соединения, образующиеся между компонентами сплава, называются металлидами или интерметаллидами, и характеризуются металлическим типом связи. В системе олово - золото (рисунок 6) существуют три интерметаллических соединения.

4. Диаграммы состояния с нерастворимыми твердыми и жидкими компонентами.

На рисунке 7 - диаграмма состояния системы железо - свинец. В любых концентрациях свинец застывает при 327 °С, а железо при 1527 °С, не смешиваясь. Выше 1527 °С штриховой линией показана область их расслаивания в расплавленном состоянии, выше которой расплавы смешиваются.

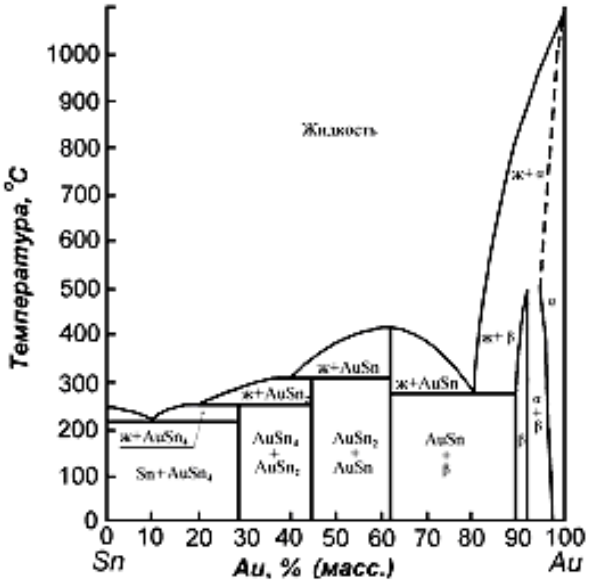


Рисунок 5- Диаграмма состояния системы Sn-Au

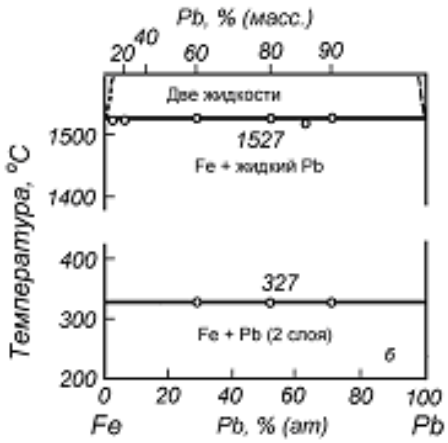


Рисунок 7- Диаграмма состояния системы Fe-Pb

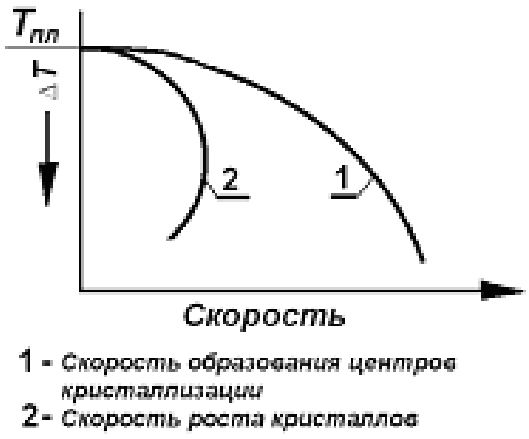


Рисунок 8- Зависимость скоростиот величины переохлаждения

Механизм и кинетика процесса кристаллизации. При застывании расплавленного металла можно выделить два одновременно протекающих процесса. Это: образование центров кристаллизации (процесс, требующий некоторого переохлаждения), и рост кристаллов.

Скорость процесса кристаллизации зависит от скорости

протекания обоих процессов, в то же время скорость процесса роста кристаллов зависит от скорости образования центров кристаллизации. С увеличением интервала переохлаждения наблюдается увеличение скорости образования центров кристаллов (рисунок 8). До некоторого предела увеличивается и скорость роста кристаллов. Однако, при некотором переохлаждении наступает уменьшение скорости кристаллов. В случае сильного переохлаждения будут получаться мелкие кристаллы. Возможно даже отсутствие кристаллизации. В этом случае будут получены аморфные металлы. При небольшом переохлаждении получаются крупные кристаллы. Так получают монокристаллы.

Скорость разделения фаз при ликвации. Закон Стокса. Скорость разделения фаз может быть определена по уравнению Стокса: $\nu = \frac{2}{g} r^2 (\rho_1 - \rho_2) \frac{g}{\eta}$, где: r - радиус частицы, см; ρ_1 - плотность частицы, г/см^3; ρ_2 - плотность среды, г/см^3; η - вязкость среды, Па·с; g - ускорение силы тяжести, см/сек.

Разделение металла (штейна) и шлака ликвацией. В металлургической практике важнейшим процессом разделения двух жидких фаз является отделение шлака от металла и шлака от штейна при плавках. Расплавленные металлы и их сульфиды мало растворимы в шлаках (рисунок 9), поэтому можно при плавке руд отделить сравнительно небольшое количество металла или штейна от основной массы пустой породы (рисунок 10).

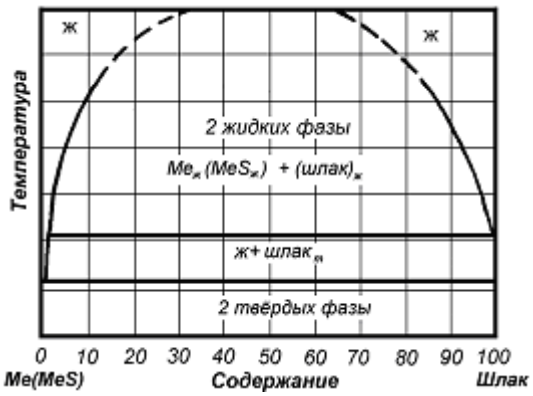


Рисунок 9- Диаграмма состояния системы Me(MeS)-шлак

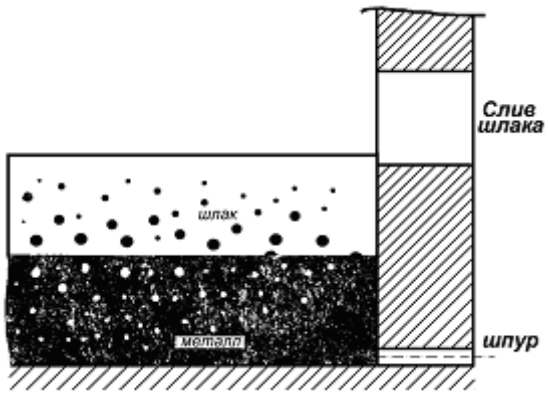


Рисунок 10- Схема раздельного выпуска из печи шлака и металла

Разделение продуктов рудной плавки. Разделение свинца и серебра. Процесс Патинсона заключается в том, что сплав свинца с содержанием серебра не выше 1,5 % подвергается медленному охлаждению. При этом выпадают кристаллы чистого свинца,

которые падают на дно котла и собираются с помощью ковшей, отделяясь от жидкой части сплава, обогащенного серебром. Иногда жидкая часть сплава выпускается из котла, а кристаллы чистого свинца собираются на дне ванны. Проследим по диаграмме плавкости системы *Pb – Ag* поведение сплава с содержанием *a* % серебра при охлаждении. Выше температуры t_1 сплав представляет собой однородный жидкий раствор; при охлаждении ниже температуры t_1, например, до температуры t_2 из сплава выпадают кристаллы свинца, а оставшаяся жидкая фаза обогащается серебром до состава a_1. Если величину отрезка $Pb - a_1$ принять за 100, то по правилу рычага отрезок $a_1 - a_1 = x$ дает количество выпавших кристаллов свинца в процентах от общего количества сплава, а отрезок $P - a_1 = y$ – количество жидкого сплава. При понижении температуры количество кристаллов свинца увеличивается, а жидкого сплава *Pb + Ag* уменьшается, причем содержание серебра в нем повышается, достигая предельного значения – 2,5 % в эвтектической точке при охлаждении до 304 °С (рисунок 11).

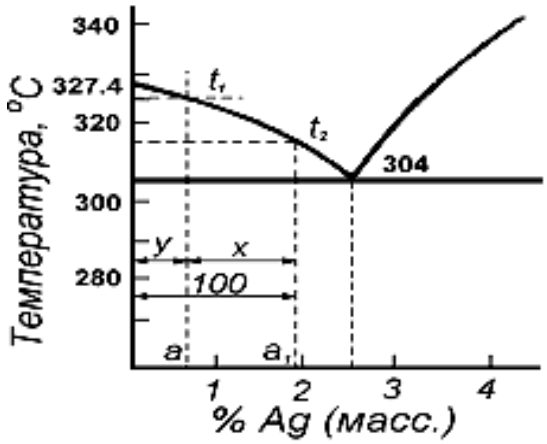


Рисунок 11- Фрагмент диаграммы состояния системы Pb-Ag

Рафинирование цинка от свинца ликвацией. Цинк в жидком состоянии ограниченную растворимость в свинце. Расплавы, содержащие от 2 до 98,5 % цинка, распадаются на два слоя с первоначальной температурой застывания при 418 °С; растворы более богатые по Pb застывают при 318 °С. Процесс ликвационного рафинирования цинка от свинца ведется в отражательных печах путем медленного охлаждения расплавленного металла в течение 2-3 суток и отстаивания жидкого цинка от жидкого свинца, который собирается на дне ванны. Объяснения этому процессу мы находим на диаграмме плавкости системы *Pb – Zn*. Если сплав, содержащий *a % Pb,* подвергнуть охлаждению от температуры *t*, при которой этот сплав является однородным жидким расплавом, то при

некоторой температуре t_2 сплав разделяется на две фазы – цинковую x и свинцовую y, например, при температуре t_3 сплав а дает цинковую фазу с некоторым содержанием свинца x и свинцовую фазу с некоторым содержанием цинка y. По правилу рычагов можем определить количество цинковой свинцовой фаз. Принимая количество исходной фазы за отрезок xy получим количество цинковой фазы ay и количество свинцовой фа-зы ax. С понижением температуры составы обеих фаз изменяются: цинковая фаза беднеет свинцом, свинцовая беднеет цинком, достигая предельных значений в момент появления кристаллов чистого цинка при температуре 418 °С, для цинковой фазы x_0 *% Pb*, для свинцовой фазы y_0 *% Zn*. При этом относительные количества обеих фаз также изменяются в зависимости от направления линий расслаивания в жидком состоянии (рисунок 12).



Рисунок 12- Диаграмма состояния системы Pb-Zn

Процесс Паркесса – обессеребривание свинца при помощи цинка. Процесс основан на образовании между цинком и серебром нескольких химических соединений, не растворимых в свинце, которые всплывают на поверхность свинцовой ванны при прибавлении к веркблею цинка.

Процесс осуществляется следующим образом. В расплавленный веркблей при температуре около 500 °С добавляют 1÷2 % цинка, который вмешивается в ванну при помощи специальной мешалки. Через некоторое время на поверхность ванны всплывает твердый продукт – серебристая пена с содержанием (1÷2)÷10 % серебра. Содержание цинка в пене - от 10÷12 до 35÷40 %.

Цинк образует с серебром по крайней мере два химических

соединения Ag_2Zn_3 и $AgZn$ с температурой плавления 665 и 636 °С. Кроме этого, *Zn и Ag* образуют целый ряд твердых растворов.

При растворении цинка в свинцово-серебрянном сплаве при t=400÷500 ºС между цинком и серебром происходит образование химических соединений:

$n[Ag] + m[Zn] \leftrightarrow Ag_nZn_m$ *(1);* с константой равновесия: $K = \frac{[Ag]^n \cdot [Zn]^m}{[Ag_nZn_m]}$.

Концентрацию Ag_nZn_m; Ag_2Zn_5; $AgZn$, ввиду малой растворимости, можно принять постоянной, тогда констант растворения будет иметь вид: $K = [Ag]^n \cdot [Zn]^m$. Из константы видно, что для получения меньшей концентрации серебра необходимо добиться наибольшей концентрации цинка (рисунок 13).

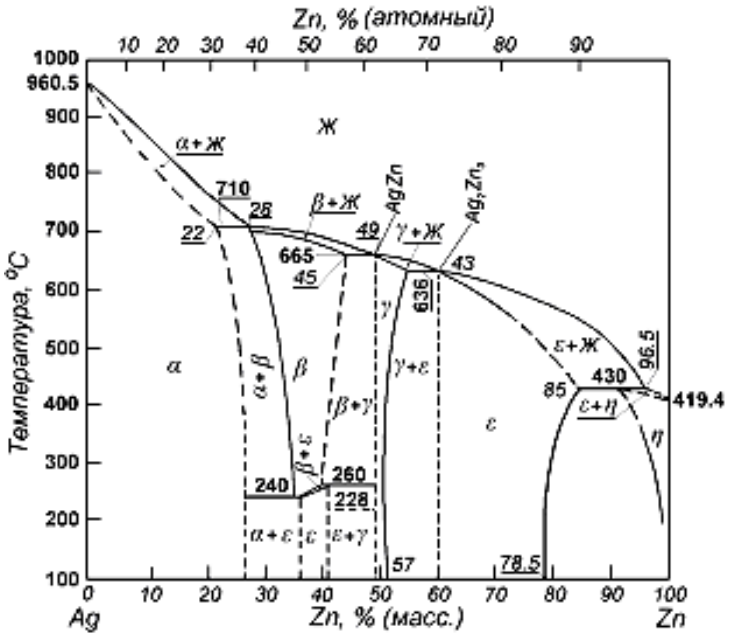


Рисунок 13- Диаграмма состояния системы Ag-Zn

Рафинирование свинца от меди ликвацией. Медь в процессе отстаивания веркблея при понижающейся температуре (370÷380 °С) всплывает на поверхность свинцовой ванны в виде тестообразной массы медистых дроссов, содержащих 10÷20 % меди и 50÷80 % свинца.

Рассмотрение диаграммы плавкости системы *Cu – Pb* показывает, что растворимость меди в свинце при понижении температуры до 326 °С – температуры плавления эвтектики равна всего 0,06÷0,05 %. При охлаждении сплава выкристаллизовывается медь и всплывает на поверхность ванны.

Теоретически, ликвационным методом представляется возможным отрафинировать веркблей в пределе до 0,05 % Cu, практически получают 0,08÷0,07 % Cu. Остальное количество меди удаляется из свинца при помощи присадки элементной серы, благодаря которой образуется твердый нерастворимый в свинце сульфид меди Cu_2S. Cu_2S всплывает на поверхность ванны и удаляется (рисунок 14).

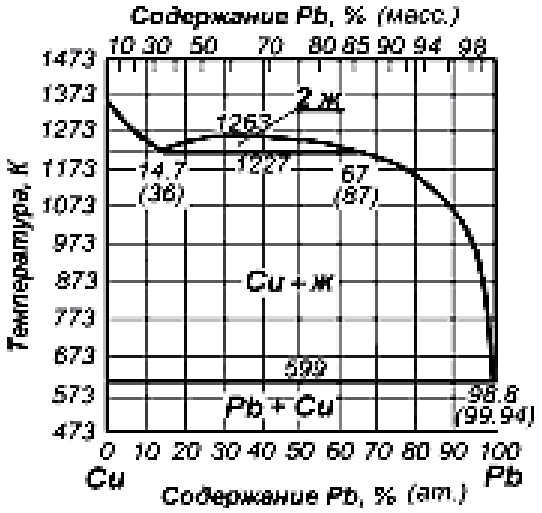


Рисунок 14- Диаграмма состояния системы Cu-Pb

Рафинирование олова от железа зейгерованием. Процесс проводится в зейгеровальных печах с наклонным подом. При постепенном нагревании до 235÷240 °С сплава олова с железом чистое олово выплавляется и обирается в нижней части пода печи, а на наклонном поду остаются более тугоплавкие железистые крицы.

Диаграмма состояния системы *FeSn* показывает, что олово с железом образует 2 химических соединения со скрытыми максимумами: $FeSn_2$ – устойчивое при температурах ниже 890 °С и Fe_3Sn – устойчивое между 890 и 1120 °С. При температуре, близкой к температуре плавления олова, железо в нем почти не растворяется. При содержании железа до 4 % выплавляется почти чистое олово и остается тугоплавкое соединение $FeSn_2$. При большем содержании железа, получается большое количество отходов.

Практически при зейгеровании олова с содержанием 4÷5 % железа выпадают частички с содержанием около 65÷80 % олова и 21÷22 % железа. Т.е. частички м.б. более богатые железом, чем соединение $FeSn_2$. Это объясняется наличием в частичках некоторого количества соединения Fe_3Sn (рисунок 15).

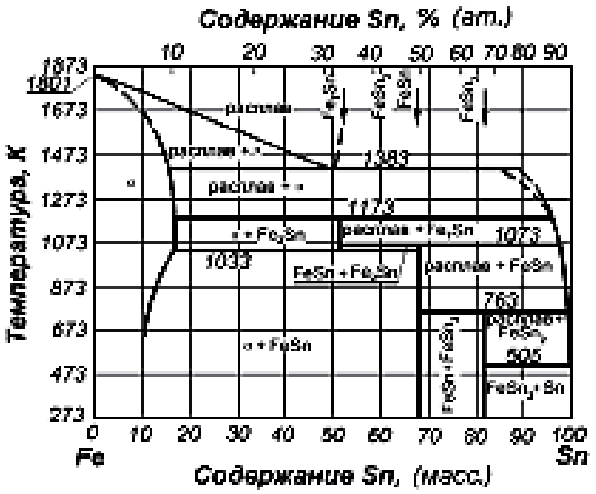


Рисунок 15- Диаграмма состояния системы Fe-Sn

В рафинированном олове содержится около 0,1÷0,2 % *Fe.*

Аппаратура должна позволять поддерживать во время процесса строго определенные температурные условия, а также позволять легко, без затруднений удалять один из продуктов ликвации.

Контрольные вопросы:

1. Почему кристаллизация расплава не идет при температуре плавления, а обязательно требуется переохлаждение?
2. Почему при увеличении переохлаждения скорость кристаллизации сначала возрастает, затем уменьшается?
3. Будут ли осаждаться или всплывать в расплаве частицы коллоидных размеров (радиус
4. $<10^{-5}$ см)?
5. Если равновесный коэффициент распределения *(Ко)* и эффективный коэффициент распределения *(К)* <1, то может ли *К<Ко?*
6. Будет ли уменьшаться или увеличиваться разница между равновесным и эффективным коэффициентами распределения при перемешивании расплава?
7. Можно ли провести очистку с помощью зонной плавки, если взять слиток в виде замкнутого кольца?
8. Для разделения сульфидов меди и никеля их сплав раскристаллизовывается, а затем подвергается измельчению и флотации. Какой режим кристаллизации, скорость охлаждения и градиент температур на фронте кристаллизации будут оказывать влияние на полноту разделения сульфидов при последующей флотации?

9. Чем отличается ликвация от зейгерования?

10.Какие интерметаллиды образуются при обезсеребривании свинца цинком?

11.Почему обезмеживание проводят в 2 стадии:

12. ликвация при понижающейся температуре и

13.ликвация при введении в ванну металла серы?

14.Какие продукты получаются при ликвационном рафинировании олова от железа?

15.Почему физическое воздействие на ванну расплава (перемешивание) ускоряет процесс разделения фаз?

16. Как влияет повышение температуры процесса на чистоту получающихся продуктов при ликвационном рафинировании свинца от меди?

17. Какие предъявляются требования к аппаратуре для ликвационных процессов?

Список литературы:

1.Рыжонков Д.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. - 392 с.

2.Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с.

3.Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.

4.Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1990. 504 с.

5. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 344 с.

6. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии (перевод с англ). М.: Металлургия. 1974. Т.1. 232 с.

7. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 288 с.

8. Арсентьев П.П., Падарин С.Н. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1989. 288 с.

9. Оспанов Х.К. Среднеатомная энергия Гиббса образования минералов (твердых веществ) и перспективы ее использования в различных отраслях науки. Алматы. 2004. 75 с.

10. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. Алматы. 2004. 133 с.

Лекция №3. Основы процессов испарения, возгонки, конденсации и сублимации. Скорость конденсации. Примеры процессов дистилляции и ректификации.

1 Давление насыщенных паров металлов и их соединений в зависимости от температуры.

2 Кинетика процессов испарения.

3 Испарение в многокомпонентных системах.

4 Упругость пара растворов при неограниченной растворимости.

5 Упругость паров двухкомпонентных систем при ограниченной растворимости.

6 Фрагменты теории процессов конденсации.

7 Дистилляционные методы получения металлов.

8 Ректификационное рафинирование.

9 Улетучивание металлов, оксидов и сульфидов при плавке руд и концентратов

Явления испарения и конденсации имеют большое значение в пирометаллургии. При нагревании материалов в токе газов наблюдается испарение ценных летучих компонентов и унос их газами из рабочего пространства. Любое чистое вещество при каждой температуре имеет вполне определенное давление насыщенных паров. Зависимость давления насыщенного пара от температуры носит экспоненциальный характер. Прохождение температур фазовых или полиморфных превращений будет отмечено перегибами на кривой в возрастании давления (рисунок 1).

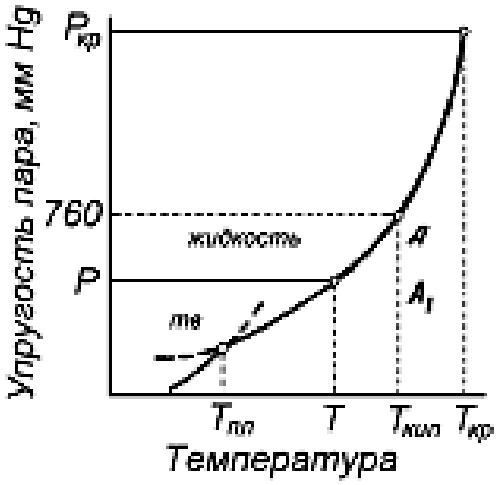


Рисунок 1- Зависимость $P_{равн}$ вещества от температуры

При нагревании твердого вещества до температуры плавления мы имеем кривую равновесия однокомпонентной двухфазной системы: *тверд* ↔ *пар*. После точки плавления получаем кривую равновесия однокомпонентной двухфазной системы *жидкость* ↔ *пар*. Все точки, на кривой, принадлежат к равновесным состояниям системы.

Давление насыщенных паров металлов и их соединений в зависимости от температуры. Если точка расположена ниже равновесной кривой, т.е. в области ненасыщенного пара, т.е. давление паров над системой ниже равновесного, то будет происходить процесс испарения или возгонки пока давление в системе не достигнет равновесного. В области пересыщенного пара (выше кривой равновесного давления) должен протекать процесс конденсации (сублимации) понижающий давление пара под системой, до равновесного.

Термодинамика процессов испарения в однокомпонентной системе. Термодинамика процессов испарения и сублимации описывается уравнением Клаузиуса–Клайперона:

$$\alpha \ln p_{\mu} = \frac{\lambda}{RT^2} \alpha T \qquad (1),$$

которое связывает в дифференциальной форме упругость пара p_{μ}, температуру в градусах Кельвина и величину молярной скрытой теплоты испарения (или сублимации) λ. Для малых значений упругости насыщенного пара λ может быть принята постоянной, тогда при интегрировании получим:

$$\ln p_{\mu} = -\frac{A}{T} + B \qquad (2),$$

где A и B – постоянные. Эта формула пригодна для малых давлений пара и небольших интервалов температуры. Более точна и пригодна для более широкого интервала температур формула:

$$\ln p_{\mu} = -\frac{A}{T} + B \ln T + C \qquad (3).$$

(Принято, что зависимость λ от температуры носит линейных характер и описывается уравнением: $\lambda = aT + B$). Формулы 2 и 3 применяются, когда давление, темпе-ратура и объем пара подчиняются уравнению состояния идеальных газов:

$$pV = nRT \qquad (5).$$

На рисунке 2 приведены графики зависимости равновесного давления пара некоторых металлов от температуры.

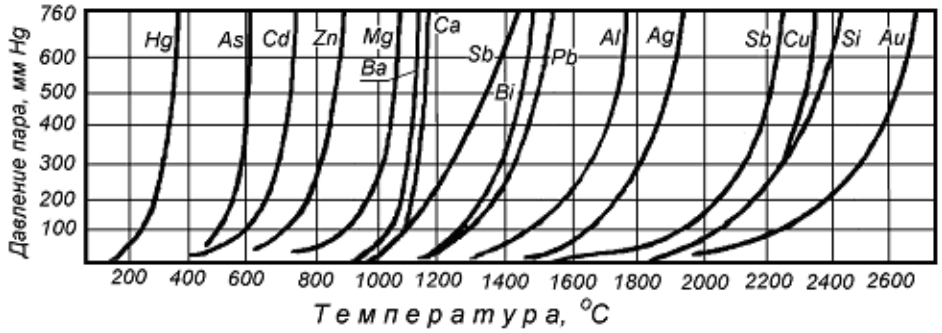


Рисунок 2- Зависимость давления пара металлов от температуры

Наименьшей температурой кипения из металлов обладает ртуть - 356,8 °С; наибольшая температура кипения у вольфрама - ~ 5500 °С.

Металлы переходят в газ в атомарном состоянии, газы испаряются в виде молекул (O_2, N_2). Некоторые вещества, переходя в газообразное состояние, в зависимости от температуры изменяют свой состав. Например, сера, переходя в газообразное состояние, с повышением температуры претерпевает следующие изменения: $S_{тв} \leftrightarrow S_{ж} \leftrightarrow S_8^2 \leftrightarrow S_6 \leftrightarrow S_4 \leftrightarrow S_2 \leftrightarrow S$ (рисунок 3). Соответственно это отразится на графике зависимости давления насыщенного пара серы от температуры.

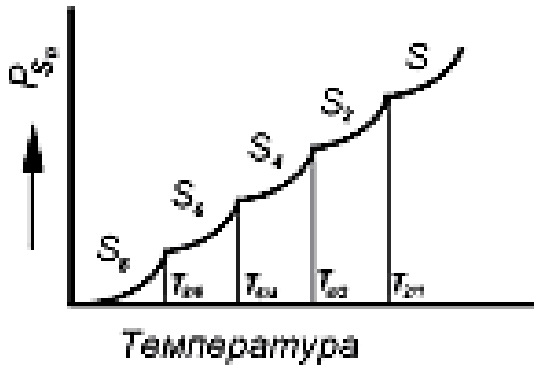


Рисунок 3- Зависимость P_{S2} от температуры

Оксиды, сульфиды и особенно хлориды ряда металлов имеют высокое равновесное давление (рисунки 4, 5), и это может оказывать принципиальное влияние при обосновании технологий переработки металлсодержащего сырья.

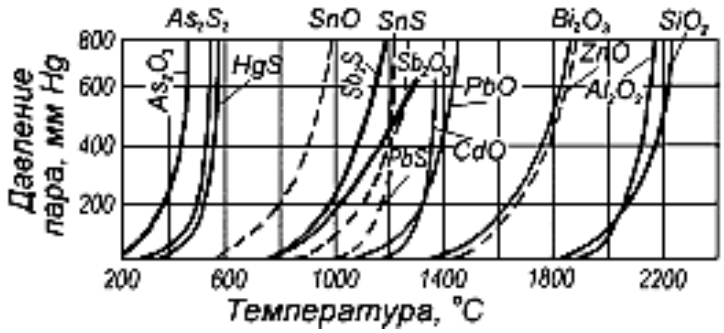


Рисунок 4- Зависимость насыщенных паров оксидов и сульфидов от температуры

При расчёте металлургических систем необходимо учитывать, что при повышении температуры помимо процессов испарения, могут протекать процессы диссоциации химических соединений, что может отразиться на давлении паров продуктов: $MeA \leftrightarrow Me + A$. Общее давление газовой фазы будет равно сумме давлений составляющих её газов - недиссоциированных молекул плюс давление паров диссоциированных молекул: $P_{общ} = P_{MeA} + P_{Me} + P_A$.

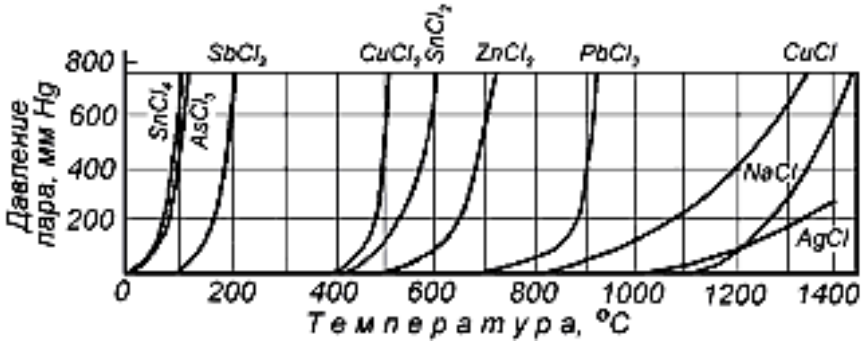


Рисунок 5- Зависимость насыщенных паров хлоридов от температуры

Кинетика процессов испарения. В процессах испарения следует различать 2 скорости.

1) Скорость, к которой повышается упругость пара с данной величины P_x до величины упругости насыщенных при данной температуре паров. Эту скорость, которую можно назвать **скоростью насыщения**, можно измерить количеством пара, образующегося в единицу времени в единице объема пространства под конденсированной фазой. Скорость насыщения зависит от величины испаряющей поверхности в единице объема пространства и от скорости образования паров с единицы поверхности конденсированной фазы.

2) Скорость, с которой образуются пары в пространстве под конденсированной фазой с единицы поверхности в единицу

времени при данной температуре, и следует назвать **скоростью испарения**.

Для вычисления скорости испарения можно использовать формулу закона Дальтона:

$$V = \frac{K}{H}(P - P_{факт}) \text{ при } T = const$$

V – скорость испарения количества вещества, испаряемое с единицы поверхности в единицу времени.

H – внешнее давление.

P – упругость насыщающих паров при данной температуре.

$P_{факт}$ – упругость паров в пространстве в данный момент.

K – коэффициент пропорциональности.

Согласно этой формуле скорость испарения уменьшается прямо пропорционально разности упругостей $(P - P_{факт})$. При $P_{факт} > P$ скорость будет отрицательна, будет проходить процесс конденсации, а не испарения.

Чем меньше внешнее давление H, тем больше скорость процесса испарения. Т.е. под вакуумом испарение будет проходить с наибольшей скоростью.

Расход тепла на процессы испарения и возгонки.

Общий расход тепла на процесс испарения складывается из следующих величин:

1) Тепло на нагрев вещества от температуры T_1 до точки кипения $T_к$;
2) Тепло на скрытую теплоту парообразования – $\lambda_{пар.}$;
3) Тепло на перегрев пара от температуры кипения до температуры $T_{кон}$.

Испарение в многокомпонентных системах. В двухкомпонентных системах могут быть 3 случая:

- компоненты обладают неограниченной взаимной растворимостью при данной температуре;
- компоненты обладают полной взаимной нерастворимостью (образуют смеси);
- компоненты частично растворяются друг в друге.

Давление паров двойных смесей. Упругости насыщенного пара чистых компонентов обозначим через P_A *и* P_B, а парциальные давления этих компонентов в газовой фазе через p_A и p_B. Молярные доли компонентов в жидкой фазе обозначим через x_A *и* x_B, а в газовой фазе – y_A *и* y_B. Общее давление газовой фазы – P_0. Тогда: $x_A + x_B = 1;\ y_A + y_B = 1;\ p_A + p_B = P_0$ (рисунок 6).

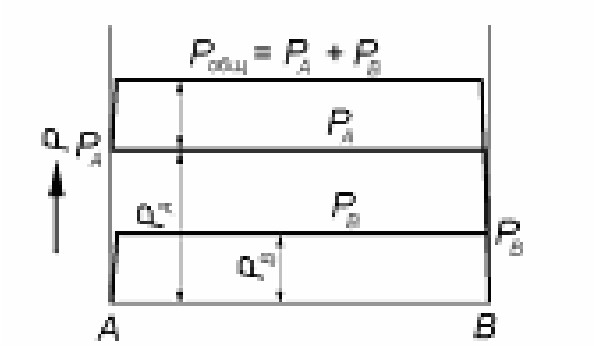


Рисунок 6- Зависимость давления пара от состава двухкомпонентной смеси

В системе состоящей из нерастворимых друг в друге компонентов, каждый из компонентов при испарении ведет себя так, как он бы вел себя в отсутствии другого компонента, то есть, p_A и p_B равны P_A и P_B соответственно. Молярные доли компонентов в равновесной газовой фазе: $y_A = \frac{P_A}{P_A + P_B}$ и $y_B = \frac{P_B}{P_A + P_B}$, определяются упругостями компонентов P_A и P_B, т.е. температурой - $[P_A = f_1(t); P_B = f_2(t)]$ и не зависят от общего состава конденсированной части системы.

Давление пара *A* будет постоянным при всех концентрациях в смеси, за исключением чрезвычайно малых, когда давление пара *A* резко снижается до 0. То же имеет место для давления пара компонента *B*. Суммарное давление паров смеси складывается из давлений отдельных компонентов (*A и B*). Состав пара выразится как: $y_A\% = \frac{P_A \cdot \mu_A}{P_A \cdot \mu_A + P_B \cdot \mu_B} \cdot 100$; $y_B\% = \frac{P_B \cdot \mu_B}{P_A \cdot \mu_A + P_B \cdot \mu_B} \cdot 100$; $y_A\% + y_B\% = 100$

Графически состав пара от состава смеси изображается, исключая предельные значения, прямой линей (рисунок 7). Лишь в одной точке *C* состав жидкой фазы и состав паров одинаковы.

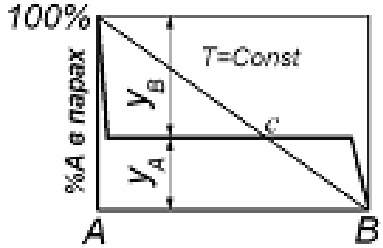


Рисунок 7- Зависимость состава пара от состава смеси

Во всех же остальных случаях состав паров отличается от состава смеси. Для смесей с меньшим, чем в *C,* содержанием компонента *A,* пары более богаты компонентом *A,* чем смесь. Поэтому при дистилляции смесей двух компонентов при данной

температуре всегда будет отгоняться пар одного и того же состава, не зависящий от состава смеси. Зависимости упругостей пара компонентов от температуры отразятся кривыми P_A *и* P_B (рисунок 8).

Рисунок 8- Зависимость давления пара двухкомпонентной смеси от температуры

Из графика видно, что температура кипения смеси лежит ниже температуры кипения каждого из компонентов и не зависит от относительных количеств компонентов в конденсированной части системы. Эта особенность системы позволяет осуществить процесс перегонки труднокипящего вещества при температурах много ниже точки его кипения путем совместной его перегонки с нерастворимым в нем легкокипящим веществом. Разделение смеси возможно лишь в случае значительной разницы в упругостях паров обоих компонентов.

Упругость пара растворов при неограниченной растворимости. Для системы компонентов, образующих одну конденсированную фазу, согласно правилу фаз состав пара должен зависеть от состава конденсированной фазы. Зависимость между составами конденсированной и газовой фазы для систем, образующих идеальный раствор определяется законом Рауля: $\frac{P_A - p_A}{P_A} = x_B$. Депрессия упругости пара растворителя равна молярной доле растворенного вещества. Заменяя в уравнении величину x_B на равную ей величину *1 -* x_A, получим: $p_A = P_A \cdot x_A$, а для другого компонента, считая на этот раз растворителем вещество *B*, $p_B = P_B \cdot x_B$, или $p_B = P_B(1 - x_A)$. Складывая p_A и p_B, получим $p_A + p_B = P_A \cdot x_A + P_B \cdot (1 - x_A)$. А т.к. $p_A + p_B = P_0$, Подставив P_0 в уравнение, получим связь между $P_{общ}$, P_A и P_B, и составом конденсированной фазы в форме следующих соотношений: $P_0 = P_A \cdot x_A + P_B - P_B \cdot x_A$ и $x_A = \frac{P_0 - P_B}{P_A - P_B}$. По этому выражению можно вычислить состав жидкой

фазы, равновесной при любой Т, если известны давления насыщенного пара чистых компонентов, при заданной температуре и внешнем давлении P_0. Состав газовой фазы определяется из уравнения: $p_A = P_A \cdot x_A$ делением его на величину общего давления пара $P_0 = p_A + p_B$,, что дает для молярной доли вещества *A и B* в парах: $y_A = \frac{P_A}{P_0} \cdot x_A$ и $y_B = \frac{P_B}{P_0} \cdot x_B$.

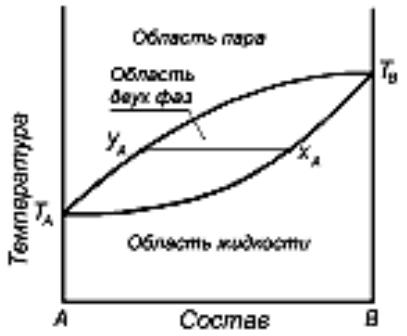


Рисунок 9- Диаграмма фазового равновесия «жидкость-пар»

На рисунке 9 нижняя кривая - «кривая жидкости» указывает составы жидкостей, равновесных с паром, а верхняя кривая – «кривая пара» указывает состав пара, равновесного с жидкостью.

Две точки кривых соответствующих одной изотерме (y_A – x_A), указывают составы равновесных пара и жидкости. Из формы кривых видно, что температуры кипения идеальных растворов всегда лежат между температурами кипения чистых компонентов при том же давлении, а пар (точку y_A) обогащен легкокипящим компонентом *A* по сравнению с равновесной жидкой фазой (точки x_A).

Если взаимное притяжение между различными молекулами раствора боль-ше притяжения между одинаковыми молекулами, то образование раствора со-провождается выделением тепла, и возникают отрицательные отклонения от закона Рауля. Изотермы в этом случае криволинейны и лежат ниже изотерм идеального раствора (рисунок 10б).

В системах с отрицательным отклонением от закона Рауля коэффициенты активности компонентов в растворе меньше единицы. Если взаимное притяжение между различными молекулами меньше, чем притяжение одинаковых молекул, то образование раствора сопровождается поглощениями тепла, и имеют место положительные отклонения от закона Рауля. При больших отклонениях от закона Рауля кривая кипения системы имеет максимум, в котором кривые жидкости и соприкасаются (рисунок 11 а, б, в).

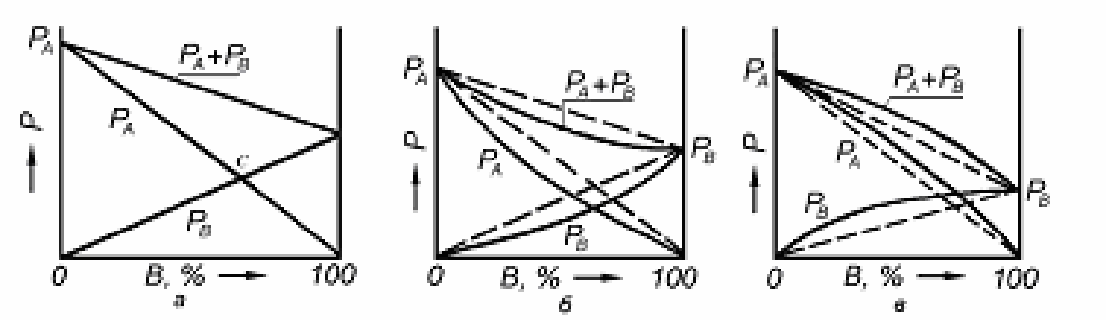


Рисунок 10- Зависимость состава паровой фазы от состава конденсированной фазы для идеальных растворов (а), для растворов с отрицательными отклонениями (б) и для растворов с положительными отклонениями

Отрицательные отклонения от закона Рауля характерны для систем компонентов, имеющих тенденцию к образованию химических соединений или непрерывного ряда твердых растворов. Жидкости, соответствующие точкам максимума и минимума кривых состояния жидкость-пар, при кипении не изменяют ни своего состава, ни температуры кипения; образующийся пар имеет тот же состав, что и жидкая фаза. Такие смеси называются азеотропными, при их испарении или конденсации частичное разделение компонентов не имеет места.

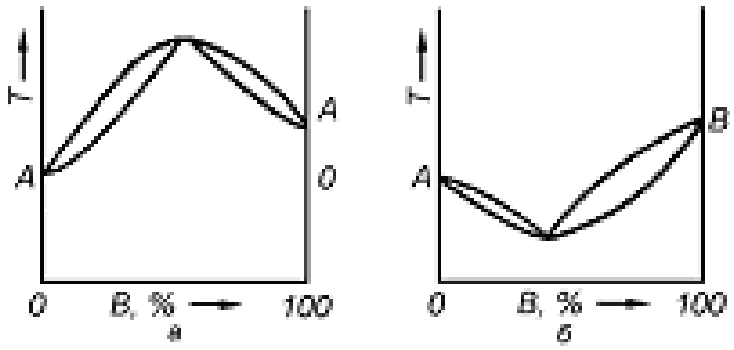


Рисунок 11- Зависимость $T_{кип}$ от состава при больших отрицательных (а) и положительных (б) отклонениях от закона Рауля

Упругость паров двухкомпонентных систем при ограниченной растворимости. Диаграммы с ограниченной растворимостью включают участки с полной взаимной растворимостью и участки с полной взаимной нерастворимостью компонентов друг в друге. Зависимость температуры кипения и состава паровой фазы для участков с полной взаимной растворимостью аналогична зависимости для систем с полной взаимной растворимостью. Зависимость температуры кипения и

состава паровой фазы для участков с полной взаимной нерастворимостью аналогична зависимости для систем с полной взаимной нерастворимостью. На рисунке 12 приведены соответствующие диаграммы.

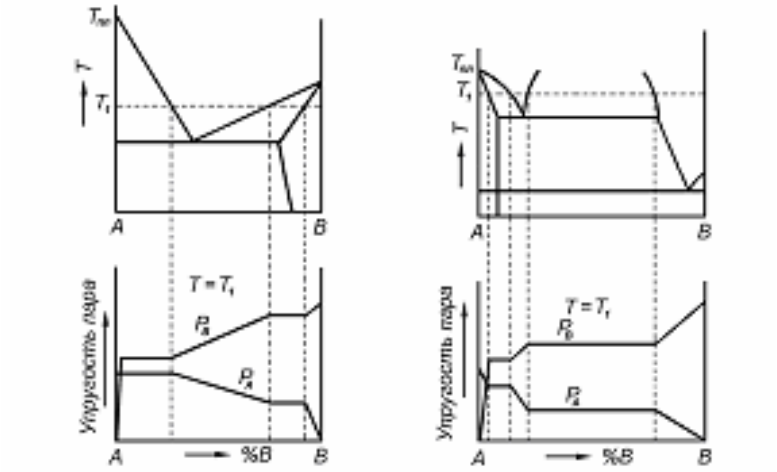


Рисунок 12- Зависимость $T_{кип}$ от раствора и состава паровой фазы от состава конденсированной фазы при ограниченной растворимости компонентов друг в друге

Фрагменты теории процессов конденсации. Перегретый пар из испарителя (рисунок 13) поступает в конденсатор.

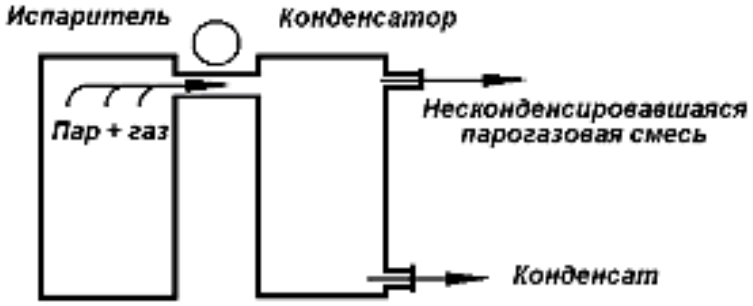


Рисунок 13- Схема «Испарения-конденсации»

Охлаждение перегретого пара при постоянном давлении делает его насыщенным, после чего должен идти процесс конденсации при постоянных температурах и давлении до полного перехода пара в жидкость. В перегретом паре нет жидкой фазы. Она образуется после значительного переохлаждения пара (рисунок 14, 15). Объясняется это тем, что давление пара равновесного с жидкой фазой, зависит от кривизны поверхности раздела фаз, т.е. от размеров частиц жидкой фазы: чем меньше размер капель, тем больше равновесное давление сосуществующего с каплями пара. Повышение давления пара связано с существованием поверхностного натяжения жидкой фазы и выражается следующей

формулой: $\Delta P = P_0 \frac{2\sigma M}{r\alpha RT}$, где: P_0 – упругость пара, равновесное давление над плоской поверхностью жидкой фазы (при $r = \infty$), σ-поверхностное натяжение жидкости, M – молекулярная масса, α – плотность жидкости (г/м^3), R – газовая постоянная, T – температура, r – радиус жидкой капли (см), сосуществующей в равновесии с паром. Если паровая фаза представлена одним компонентом, то процесс конденсации может проходить при постоянной температуре, равновесной давлению пара, поступающего на конденсацию (рисунок 15).



Рисунок 14- Диаграмма равновесия «Твердое-жидкое-пар» однокомпонентной системы

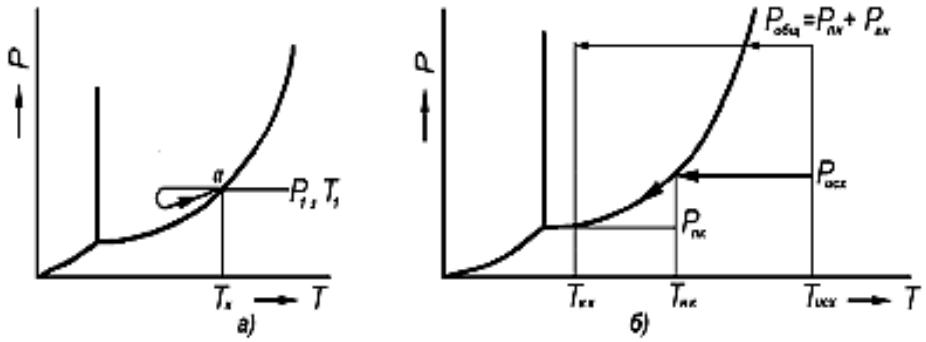


Рисунок 15- Изменение давления паров при конденсации однокомпонентной (а) и двухкомпонентной (б) паровых фаз

Процесс конденсации протекает без потерь конденсирующегося вещества. Процесс конденсации из парогазовой смеси рассмотрим на графике (рисунок 15, б). В конденсатор поступает смесь нагретого пара с начальным парциальным давлением $P_{исх}$ и газа с парциальным давлением $P_г$, имеющая общее давление $P_{общ} = P_{исх} + P_г$, остающееся неизменным во время процесса, текущего при постоянном давлении.

Парогазовая смесь поступает в конденсатор с температурой $T_{исх}$, при которой начинается процесс конденсации, и затем охлаждается до конечной температуры конденсации – $T_{кк}$. При

температуре $T_{кк}$ несконденсировавшийся остаток газообразных веществ, сохраняя постоянным общее давление $P_{общ}$, уходит из конденсатора. Если конденсация заканчивается при температуре $T_{к.к.}$ и при этой температуре газообразный остаток покидает конденсатор, то парциальное давление паров в этом остатке будет равно $P_{пк}$, равное упругости пара при температуре конца конденсации, а парциальное давление газов будет равно $P_{общ}$ - $P_{пк}$, что вызовет потерю вещества вследствие неполноты его конденсации. Величина этих потерь может быть определена по формуле потери от неполноты конденсации: $\% = \frac{P_{п.к.}(P_{общ} - P_{п.н.})}{P_{п.н.}(P_{общ} - P_{п.к.})} \cdot 100$, т.е. чем выше $P_{п.к.}$, тем больше потери.

Скорость конденсации. Следует различать скорости 2-х параллельно протекающих процессов: скорость появления центров конденсации; и скорость понижения упругости паров.

Для расчетов можно воспользоваться формулой Лэнгмюра: $K = a \cdot P\left(\frac{M}{2\Pi RT}\right)^{1/2}(P_1 - P)$, где: K – скорость конденсации (г/см^{2}сек); P – упругость насыщенного пара; P_1 – упругость пересыщенного пара.

Давление пара в тройных системах находятся экспериментально**.**

Дистилляционные методы получения металлов. С помощью дистилляционных методов получают целый ряд металлов - Zn, Hg, As.

Разделение алюминия от магния. Процесс основан на большой разности температур кипения Al и Mg – 2500 и 1107 ^{o}C соответственно. На рисунке 16 приведена зависимость упругости паров магния и алюминия от температуры. В системе Al – Mg (рисунок 17) образуется несколько твёрдых растворов.

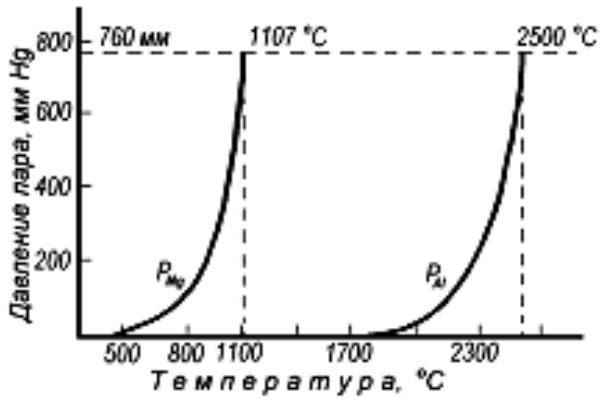


Рисунок 16- Зависимость упругости паров алюминия и магния от температуры

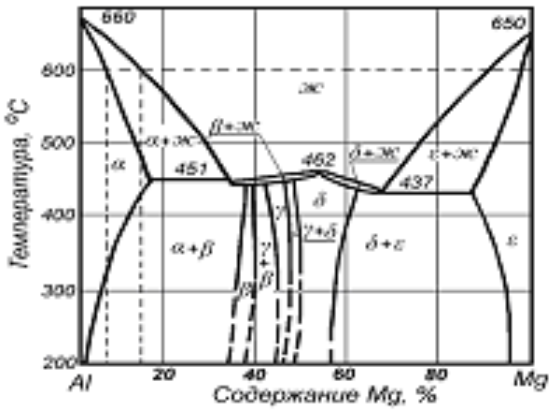


Рисунок 17- Диаграмма фазовых равновесий системы «Al-Mg»

Давление паров Mg в сплавах с Al при 600 °С находится в пределах 0.1- 0.7 мм Hg (рисунок 18).

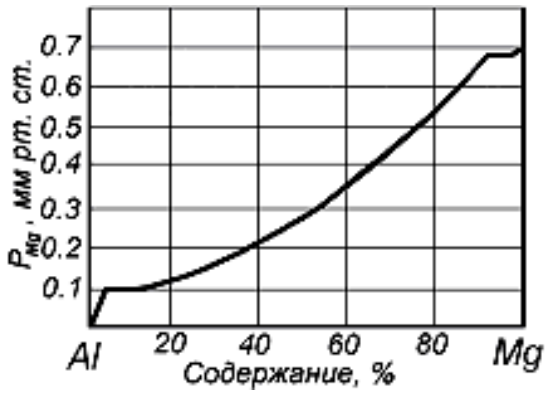


Рисунок 18- Зависимость упругости паров магния от состава сплава (Т=600ºС)

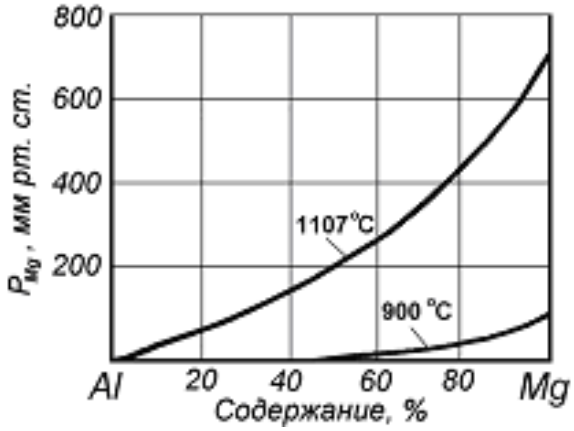


Рисунок 19- Зависимость давления паров магния от состава сплава с алюминием и температуры

Равновесное давление паров алюминия при 600 °С равно 10^{-6} мм Hg. Разница в давлении паров позволяет проводить дистилляционное отделение магния от алюминия. Для увеличения скорости процесс ведут в вакууме. Процесс отделения магния от

алюминия ведут при температуре 600 °С.

Сплавы, содержащие 10-15 % магния, разделяют дистилляционными процессами при температуре 900 °С в вакууме. На рисунке 19 можно проследить зависимость равновесного давления пара магния от состава сплава с алюминием при 900 и 1107 °С. Однократной дистилляцией можно получить отрафинированный алюминий, содержащий 0.1- 0.2 % магния.

Рафинирование латуни от меди. Латуни – это сплавы меди с цинком. Содержание цинка в сплавах - до 50 %. Разделение меди от цинка из латуни можно осуществить, так как эти металлы имеют разные точки кипения ($t_{кип\ Zn} = 907\ ^{o}C$, $t_{кип\ Cu} = 2600\ ^{o}C$).

В жидком состоянии Cu и Zn полностью взаиморастворимы, в твёрдом состоянии между ними образуется ряд твердых растворов. Зависимость давления паров от состава латуни над однородным жидким раствором и над двухфазными системами будет различной (рисунок 20).

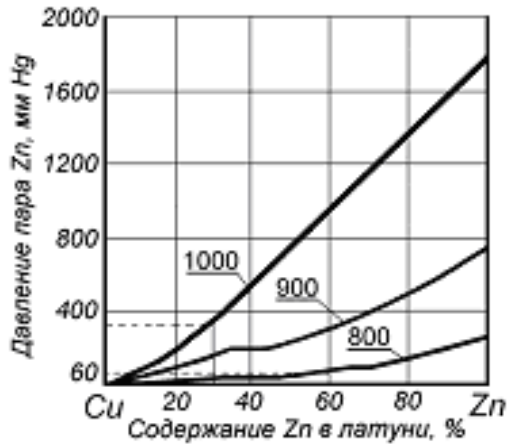


Рисунок 20- Зависимость давления пара цинка от состава латуни

Процесс удаления *Zn* осуществляют однократной дистилляцией в электропечи, состоящей из испарителя и конденсатора в инертной атмосфере или в вакууме. При давлении газов в испарителе 10 мм *Hg* ст. «кипение» латуни будет проходить при температурах ниже 900 °С. Чтобы происходило кипение, надо нагреть латунь настолько, чтобы пары цинка могли преодолеть гидростатическое давление столба латуни.

Рафинирование свинца от цинка. Процесс проводят в стальном котле, в который помещают нагретый до 600 °С свинец, загрязненный цинком (рисунок 21). В жидкий металл опускают камеру, соединенную с вакуум–насосом. После создания вакуума начинается испарение цинка. Давление пара *Zn* над свинцом изменяется по мере испарения цинка. Над чистым цинком при 600 °С оно составляет 13 мм рт. ст. (рисунок 22). Для ускорения

процесса испарения увеличивают площадь этой поверхности перекачиванием или перемешиванием жидкого свинца. Пары цинка конденсируются в виде кристаллов на внутренней поверхности крышки камеры, охлаждаемой водой. Этим методом можно отрафинировать свинец от цинка до десятых долей процента.

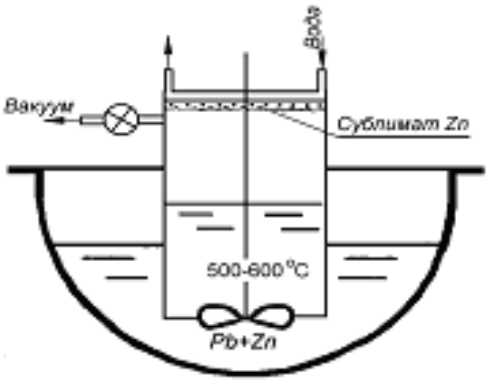


Рисунок 21- Установка для вакуумного рафинирования свинца

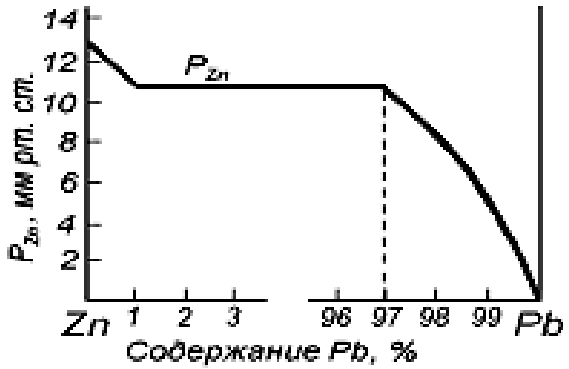


Рисунок 22- Зависимость давления пара цинка над свинцово-цинковым расплавом от содержания цинка в расплаве при 600 °С

Вельц-процесс применяется для возгонки цинка из кеков; *шлаковозгоночный процесс* - для возгонки *Pb* и *Zn* из шлаков свинцовой плавки.

Транспортные реакции

Дистилляция субгалоидов. Процесс получения сверхчистого алюминия основан на взаимодействии при высоких температурах алюминия с его галогенидами *(AlF_3, $AlCl_3$)* с образованием летучих соединений низшей валентности – субгалоидов *(AlF; AlCl)* и на последующем их распаде (при пониженных температурах) на алюминий и $AlCl_3$.

$$AlF_3\,(г) + 2Al\,(ж) \rightarrow 3AlF\,(г) \rightarrow 2Al\,(ж) + AlF_3\,(тв)$$

$$AlCl_3\,(г) + 2Al\,(ж) \rightarrow 3AlCl\,(г) \rightarrow 2Al\,(ж) + AlCl_3\,(г)$$

Иодидное рафинирование. Иодидное рафинирование заключается в обработке очищаемого технически чистого материала парами йода в вакууме. Образующийся летучий йодид металла разлагается при соприкосновении с накаленной проволочкой, на которой осаждается чистый плотный металл. Таким образом, процесс основан на обратимой реакции: $Me + 2I_2 \leftrightarrow MeI_4$

Ректификационное рафинирование. Для разделения металлов или их солей с близкими давлениями паров применяют метод многократной или дробной перегонки, называемой ректификацией.

Дробную перегонку осуществляют в ректификационных колоннах (рисунок 23). Колонна собирается из 35 – 40 тарелок. Каждая тарель устроена так, что позволяет парам металлов при нагревании подниматься, а жидкости сливаться вниз после того, как она переполнит тарелку.

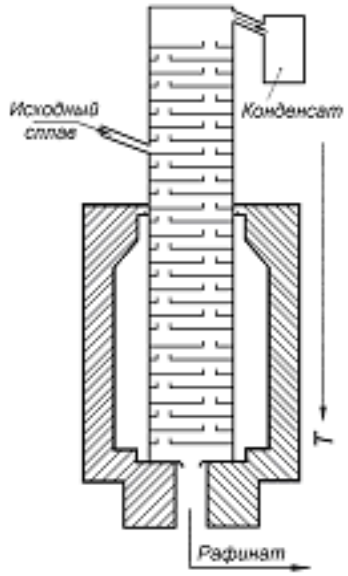


Рисунок 23- Схема ректификационной колонны

Таким образом, на каждой тарелке при определенной температуре жидкость на некоторое время задерживается и создается состояние, близкое к равновесному для жидкости и ее пара. Ректификационная колонна нагревается снизу; значит, чем выше расположена тарелка, тем меньше она нагревается, тем ниже температура ее рабочего пространства. На определенной тарелке при температуре *t* равновесные для данной температуры пары поднимаются на вышележащую тарелку, частично конденсируются. Конденсат стекает на нижележащую тарелку, где часть его снова переходит в пар определенного состава, равновесного для

температуры на данной тарелке. Этот пар снова частично конденсируется на верхней тарелке и т.д. С каждой тарелки поднимается пар, обогащенный более летучим компонентом, и стекает жидкость, обогащенная менее летучим компонентом. Парообразная фаза, постепенно изменяя свой состав, попадает в конденсатор, а жидкая выливается из нижней, наиболее нагретой части колонки.

Ректификационное разделение системы $TiCl_4$ – $SiCl_4$. Получение титана включает операцию хлорирования титансодержащего сырья. Процесс хлорирования описывается уравнением:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C = TiCl_4\uparrow + 2CO.$$

В результате хлорирования, титан в форме тетрахлорида титана переходит в газовую фазу, из которой затем конденсируется, отделяясь от неконденсирующегося *CO*. В исходном сырье (титанистых шлаках или в природном концентрате) содержится некоторое количество кремнезёма, который при хлорировании образует тетрахлорид кремния $SiCl_4$ (рисунок 24). Тетрахлорид кремния испаряется, и вместе с тетрахлоридом титана поступает в конденсатор и конденсируется. Для получения чистого тетрахлорида титана его надо отделить от тетрахлорида кремния. Разделение проводят процессом ректификации.

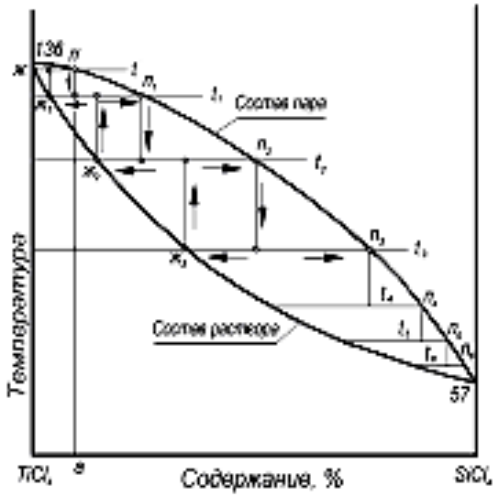


Рисунок 24- Диаграмма состояния «жидкость-пар» системы $TiCl_4$-$SiCl_4$

Улетучивание металлов, оксидов и сульфидов при плавке руд и концентратов. Улетучивание оксидов и сульфидов металлов при металлургических плавках является побочным процессом, обуславливающим или потери металлов при плавке, или удаление

из шихты примесей. Например, при свинцовой восстановительной плавке наблюдается улетучивание свинца как в форме *PbS*, так и главным образом в форме *PbO* и отчасти *Pb*. При оловянной плавке наблюдается весьма заметное улетучивание и *SnS, и SnO, и Sn*.Можно указать целый ряд процессов, в которых улетучиваются *Sb и As*: медная плавка на штейн - это бессемерование медного штейна, окислительное рафинирование чернового свинца и т.д.

Улетучивание главных компонентов плавки (например, *Pb* при шахтной плавке) ведет к потерям *Pb*. Улетучивание же примесей *As* и *Sb* – помогает сконцентрировать эти металлы в одном из продуктов плавки – в возгонах.

При теоретических анализах улетучивания металлов при плавке необходимо учитывать, что в реальных процессах мы имеем дело с многокомпонентными расплавами, поведение в которых отдельных компонентов резко отличается от их поведения в чистом виде.

Контрольные вопросы:

1. Почему для одного и того же вещества упругость пара над твердой фазой в большей степени зависит от температуры, чем упругость пара над расплавом?
2. Галлий легко переохладить ниже температуры плавления (температура плавления галлия 29,8 °С). Над каким галлием, твёрдым или жидким, будет больше упругость пара при 0° С?
3. Кадмий не смачивает, а цинк смачивает графит. Для какого из этих металлов требуется большее пересыщение для конденсации паров в присутствии пористого графита?
4. Может ли пар над раствором обогащаться менее легколетучим компонентом?
5. В чем отличие механизмов конденсации пара на поверхности жидкости и на поверхности твердого тела?
6. Дать определение «точки росы»?
7. От каких факторов зависит величина переохлаждения, требуемая для начала конденсации паров?
8. Какие факторы влияют на скорость испарения при дистилляции металлов?
9. Какая статья теплового баланса наибольшая при дистилляции металлов?
10. В чем преимущество ректификации по сравнению с дистилляцией?
11. При вакуумной разгонке серебристой пены при 800-900 °С из нее почти полностью отходит цинк. Изменением какого

параметра процесса можно добиться также полного удаления свинца (давление паров цинка, синица и серебра при 800 °С соответственно равны 229,1; 0,047 и 0,00009 мм рт. ст.)?

12. В процессе плавления латунных отходов, содержащих до 30 % цинка, ликвирует жидкая фаза, обогащенная цинком. По окончании плавления состав садки усредняется? Как будет меняться в процессе плавления давление пара цинка?

13. Как используется испарение легколетучих соединений при высокотемпературных процессах для комплексного использования сырья

Список литературы:

1. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1990. 504 с.

2. Соколов И.П. Введение в металлотермию (учебное пособие). М.: Металлургия. 1990. 132 с.

3. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.

4. Шварцман Л.А. Начала физической химии для металлургов. М.: Металлургия. 1991. 208 с.

5. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 344 с.

6. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии (перевод с англ). М.: Металлургия. 1974. Т.1. 232 с.

7. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 288 с.

8. Лукашенко Э.Е. Погодаев А.М. Сборник примеров и задая по теории процессов цветной металлургии. М.: Металлургия. 1971. 174 с.

9. Ванюков А.В., Асабин А.Н., Сыромятникова А.С. Лабораторный практикум по теории пирометаллургических процессов. М.: Мисис. 1981. 128 с.

10. Арсентьев П.П., Падарин С.Н. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1989. 288 с.

11. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов (перевод с англ). М.: Металлургия. 1985. 344 с.

12. Петелин А.Л., Махалина Е.С. Термодинамика и кинетика металлургических процессов (курс лекций). М.: МиСиС. 2002. 100 с.

Лекция №4. Характеристика оксидных расплавов. Диаграммы состояния двухкомпонентных шлаковых систем.

1 Химическая характеристика шлаков
2 Плавкость шлаков.

Все металлургические плавки, за редким исключением, дают кроме основного, ценного продукта, металла или сплава сульфидов, второй продукт – шлак, жидкий сплав, состоящий в основном из оксидов. При плавках рудного сырья объем полученного шлака обычно постоянно больше объема основного продукта. В особенности это относится к плавкам руд цветных металлов, при которых количество шлака по весу в несколько раз превышает количество основного продукта. Шлаки рудных плавок собирают в себе все компоненты пустой породы и должны содержать минимальное количество цветного металла.

1. Шлаки определяют в значительной мере и технологический, и экономический эффект плавки.
2. Шлаки выполняют целый ряд важных функций.
3. Шлак является коллектором пустой породы.
4. Шлак определяет состав футеровки печей в шлаковой зоне.
5. Шлаки являются средой, в которой протекают важные для процесса химические реакции; в ряде случаев основные процессы получения металлов протекают именно в шлаках. Так, при свинцовой восстановительной плавке силикаты свинца, растворенные в шлаках, восстанавливаются непосредственно из расплавов. При плавках никелевой окисленной руды на штейн сульфидирование никеля в основном происходит из шлаковой фазы. Степень сульфидирования и величина потерь металла зависит от протекания этих реакций.
6. Шлаки являются той средой, в которой происходит осаждение капель металла или штейна, обусловливая тем самым степень разделения металлической части шихты от пустой породы и определяя одну из основных форм потерь металла в шлаках – механические потери.
7. Шлак является телом сопротивления, при прохождении тока через которое в электротермических процессах в плавильных агрегатах выделяется тепло.
8. Шлаки и их состав определяют ту максимальную температуру, которую необходимо получать в печах при плавке.

9. Шлаки, входя во взаимодействие с металлической ванной при выплавке и рафинировании металлов и сплавов, определяют результаты рафинирования и концентрацию примесей в металле.
10. Шлак предохраняет металлическую и штейновую фазы от окисления кислородом газовой фазы печи.
11. Шлак сам является окислителем металлической и штейновой фазы. Процесс окисления протекает в соответствии с реакциями:

$(MeO)_{Шл} + [Me']_{Me} = (Me'O)_{Шл} + [Me]_{Me}$

$(MeO)_{Шл} + [Me'S]_{Шт} = (Me'O)_{шл} + [MeS]_{Шт}$

12. В целом ряде случаев шлаки являются не отвальным, основным продуктом плавки, содержащим главный металл, отделяемый таким путем от примесей, концентрирующихся в других продуктах. Например, при восстановительной плавке железо-титановых руд.
13. Шлаки являются "цементирующим средством" в процессах агломерирующего обжига концентратов.
14. Правильный выбор шлака определяет результаты процесса плавки, и в металлургии большое внимание уделяется изучению природы и свойств шлака.

Химическая характеристика шлаков. Шлаки считаются сплавами оксидов. Содержание оксидов редко бывает меньше 90 %, а для подавляющего большинства шлаков содержание оксидов превышает 95 %. Кроме оксидов в состав шлака могут входить сульфиды (CaS; ZnS), сульфаты ($BaSO_4$), иногда галогениды CaF_2, NaCl. Как механические примеси шлак может содержать включения металла и штейна. В шлаках могут растворяться газы, присутствующие в газовой фазе печи.

Оксиды, присутствующие в шлаках, делятся на кислотные, основные и амфотерные. Однако, эти термины базируются на старых и только в известной мере правильных понятиях об ангидридах и основаниях, т.е. об оксидах, дающих при растворении в воде кислоты или щёлочи. Согласно электронно-координационной теории кислотой следует считать вещество, частицы которого могут принять электронную пару с образованием координационной связи. Основание – это вещество, частицы которого могут дать электронную пару. Другими словами, основание – донор, а кислота – акцептор электронных пар. С этой точки зрения, кислотность или основность являются относительными свойствами. Одно и то же вещество может быть кислотой по отношению ко второму веществу и основанием для третьего. Однако, принятая классификация оксидов на основные, кислотные и амфотерные устраивает, и ею пользуются.

Кислотные оксиды (КО) в шлаковой системе (SiO_2, TiO_2, V_2O_5, P_2O_5, B_2O_3, As_2O_3, SnO_2) играют роль кислот, образуя с основными окислами солеобразные соединения. Кислотные свойства убывают от V_2O_5 и P_2O_5 к SiO_2 и B_2O_3. КО играют роль сеткообразователей при формировании шлаков.

Основные оксиды: CaO, MgO, BaO, FeO, MnO, Na_2O, K_2O, PbO, NiO, Cu_2O, SnO. Основность оксидов убывает в следующем порядке: BaO, Na_2O, CaO, MgO, MnO, CdO, FeO. Основные оксиды при формировании шлаков играют роль модификаторов, сеткоразрушителей.

Амфотерные оксиды: Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZnO. Амфотерные оксиды в шлаках с большим количеством основных оксидов играют роль кислот, в шлаках с большим количеством кислотных оксидов – роль оснований. С сильными основаниями они образуют алюминаты, ферриты, цинкаты, хроматы – $CaO{\cdot}Fe_2O_3$, $CaO{\cdot}Al_2O_3$, $Na_2O{\cdot}ZnO$. В кислых шлаках амфотерные оксидов пополняют недостаток оснований и образуют соединения типа $ZnO{\cdot}\ SiO_2$ - силикат оксида цинка.

В затвердевшем виде оксиды, входящие в шлак, в большей или меньшей степени связаны между собой в солеобразные соединения: силикаты - $2CaO{\cdot}SiO_2$, $2FeO{\cdot}SiO_2$, титанаты - $CaO{\cdot}TiO_2$, $FeO{\cdot}TiO_2$, фосфаты - $CaO{\cdot}P_2O_5$, алюминаты - $CaO{\cdot}Al_2O_3$ и т.д. Все эти соединения в твердом состоянии различимы под микроскопом. В расплавленном состоянии эти соединения в большей или меньшей степени диссоциированы на ионы и (или) простые оксидов.

Наиболее простой химической характеристикой шлака является его химический состав в весовых или молярных процентах. Такая характеристика шлака не наглядна и мало удобна для пользования. Для сравнения различных шлаков пользуются их условной характеристикой – степенью кислотности (степенью основности). Степень кислотности – это отношение массы кислорода в кислотных окислах к массе кислорода в основных оксидах:

$$K = \frac{\sum O_{кислыхоксидов}}{\sum O_{основныхоксидов}}$$

Степень кислотности заводских шлаков меняется в пределах 0,5÷3. Шлаки со степенью кислотности 1 называют моносиликатными, со степенью кислотности 2 – бисиликатными. Шлаки со степенью кислотности 1,0 и меньше считают основными шлаками, а при степени кислотности 2,0 и более – кислыми

шлаками. Шлаки со степенью кислотности между 1 и 2 – нейтральные. (Основность шлака – это отношение массы кислорода основных оксидов к массе кислорода кислотных оксидов). Названная упрощенная характеристика не может заменить полного химического состава шлака и ею следует пользоваться только при сравнении шлаков одного типа, получающихся при переработке сходных видов сырья. Для более точной характеристики кислотности шлаков следует пользоваться не концентрацией, а активностью ионов кислорода.

Плавкость шлаков. Промышленные шлаки являются многокомпонентными системами. Большинство шлаков имеют 2-3 основных компонента (реже 4), а остальные присутствуют в незначительном количестве, в виде примесей. Это позволяет рассматривать примеси, содержащиеся в небольших количествах, как не оказывающие существенного влияние на свойства шлаковых систем.

Так, рафинировочные шлаки считаются двойными сплавами оксидов рафинируемого металла и SiO_2 или CaO; шлаки конвертирования штейнов являются сплавами оксидов железа и SiO_2, шлаки медной и свинцовой шахтных плавок – FeO, SiO_2, CaO; шлаки доменных плавок более чем на 95% состоят из SiO_2, CaO, Al_2O_3. Поэтому удовлетворительные данные по плавкости шлаков можно получить из диаграмм состояния соответствующих двойных и тройных систем.

Шлаки, как многокомпонентные системы не имеют определенной точки плавления, а плавятся в интервале температур. Исключения составляют некоторые сплавы строго определенного состава, соответствующие прочным химическим соединениям или эвтектикам.

Плавкость системы FeO - SiO_2. В диаграмме (рисунок 25) можно отметить образование устойчивого химического соединения – Fe_2SiO_4 ($2FeO \cdot SiO_2$) - фаялита - с температурой плавления 1240 °С, и одно неустойчивое соединение со скрытым максимумом $FeO \cdot SiO_2$ – грюнерит с температурой разложения 1160°С. В системе образуется 2 эвтектики с температурами 1220 и 1130 °С. В области SiO_2 имеется область расслаивания. Точка плавления FeO 1370 °С. Наиболее легкоплавкая эвтектика ($T_{пл}$=1130 °С) образована бисиликатом и моносиликатом оксида железа (Fe^{2+}) и содержит 41,5% SiO_2. В части диаграммы, примыкающей к SiO_2, в расплавленном состоянии образуются нерастворимые жидкости.

Теперь с точки зрения ионной структуры расплавленных шлаков разберем кристаллизацию в системе FeO-SiO_2. Возьмем сплав,

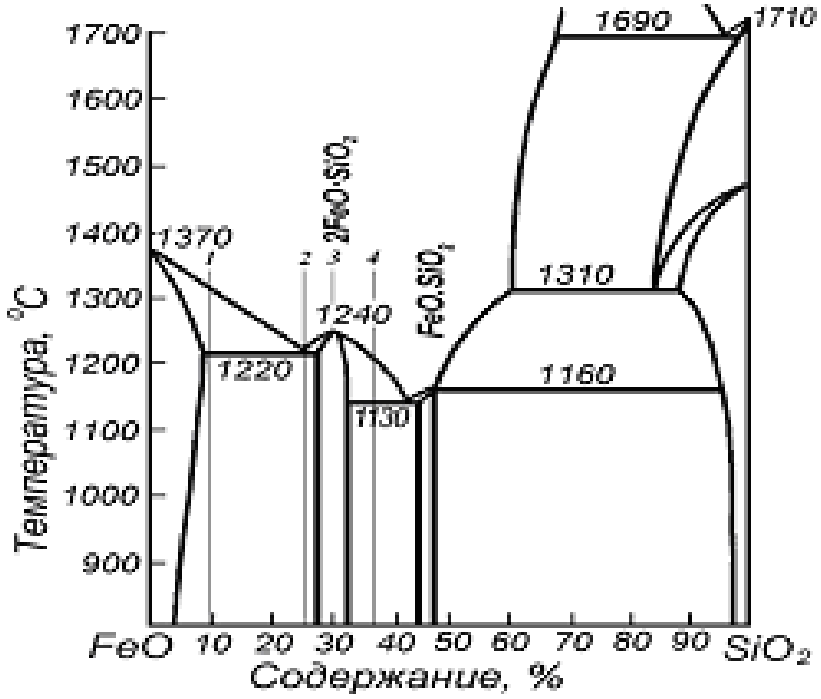


Рисунок 25. Дианрамма состояния системы *FeO - SiO_2*

соответствующий по составу точке 1. В расплавленном состоянии в шлаке присутствуют ионы Fe^{2+}, O^{-2}, SiO_4^{-4}. Выделение в твердую фазу растворенного вещества происходит после достижения произведение растворимости: $Lp = (A^-) \cdot (K^+)$. Как только температурная прямая пересечёт линию ликвидус, достигается произведение растворимости FeO и начинается его кристаллизация. С понижением температуры Lp уменьшается, поэтому дальнейшая кристаллизация возможна и при понижении концентрации катионов Fe^{2+} и анионов O^{-2} в расплаве. Одновременно с обеднением по Fe^{2+} и O^{-2} расплав обогащается по SiO_4^{-4}. При понижении температуры до значений соответствующих плавлению эвтектики из раствора будут кристаллизоваться одновременно и FeO и Fe_2SiO_4. При составах сплавов, соответствующих точкам эвтектики и химическому соединению (точки 2 и 3 на графике) кристаллизация будет происходить при постоянной температуре при температуре эвтектики (1220 °С) для эвтектического сплава, и при температуре плавления химического соединения (1240 °С) для расплава соответствующего состава.

В практике цветной металлургии требуются температуры плавления шлаков 1050-1100 °С. Основные шлаковые компоненты имеют высокие температуры плавления: $T_{пл}^{FeO}$ = 1370 °С; $T_{пл}^{SiO2}$ = 1710 °С; $T_{пл}^{CaO}$ = 2570 °С; $T_{пл}^{MgO}$ = 2800 °С; $T_{пл}^{Al2O3}$ = 2052 °С. Однако уже в двойных сплавах образуется несколько эвтектик. В

системе FeO - SiO_2 эвтектики плавятся при 1130-1220 °С.

Диаграмма состояния системы CaO – SiO_2. Температура плавления SiO_a и CaO равна соответственно 1710 и 2570 °С. В этой системе (рисунок 26) образуются два прочных химических соединения: CaO-SiO_2 — бисиликат ($T_{пл}$=1540 °С) и 2CaO-SiO_2 — моносиликат оксида кальция ($T_{пл}$=2130°С). Образуется два неустойчивых химических соединения; $3CaO \cdot 2SiO_2$ и $3CaO \cdot SiO_2$. Одно из них разлагается при температуре 1470 °С с образованием моносиликата и жидкой фазы, а другое соединение устойчиво в области температур 1250—1900 °С.

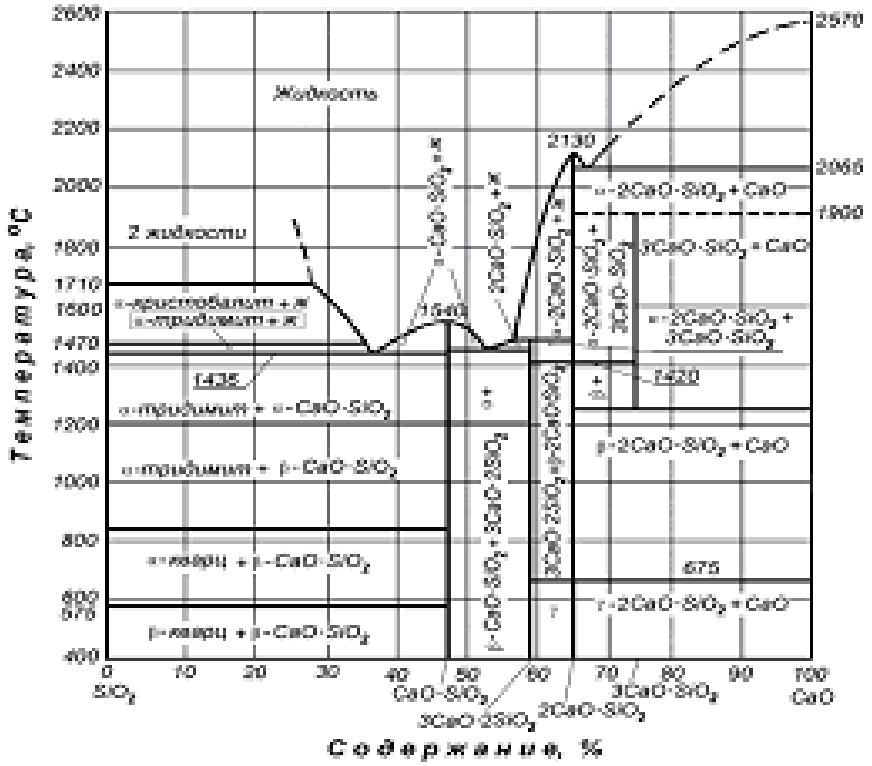


Рисунок 26. Диаграмма состояния системы CaO – SiO_2

По характеру максимума кривой ликвидуса (по сингулярным точкам) можно судить о степени прочности (степени диссоциации) того или иного химического соединения при расплавлении. Сравнивая положение линий ликвидус около химических соединений $CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$, можно прийти к выводу, что моносиликат прочнее бисиликата. Температуры плавления эвтектик, которые образуются между соседними химическими соединениями в этой системе, равны 2065, 1470 и 1436 °С.Горизонтальные линии, примыкающие к CaO, относятся к температурам превращения в твердом состоянии и отображают температуры полиморфных превращений химических соединений в твёрдом состоянии. Например, линия при температуре 575 °С относится к

полиморфному переходу β-кварца в α-кварц, а линия при 870 °С – к переходу α-кварца в тридимит.

Диаграммы состояния систем PbO – SiO_2 и SiO_2 – ZnO. Большое значение для понимания и прогнозирования процессов окислительного и агломерирующего обжига свинцовых и цинковых концентратов имеет поведение оксидов свинца, цинка и кремния (рисунок 27 и 28).

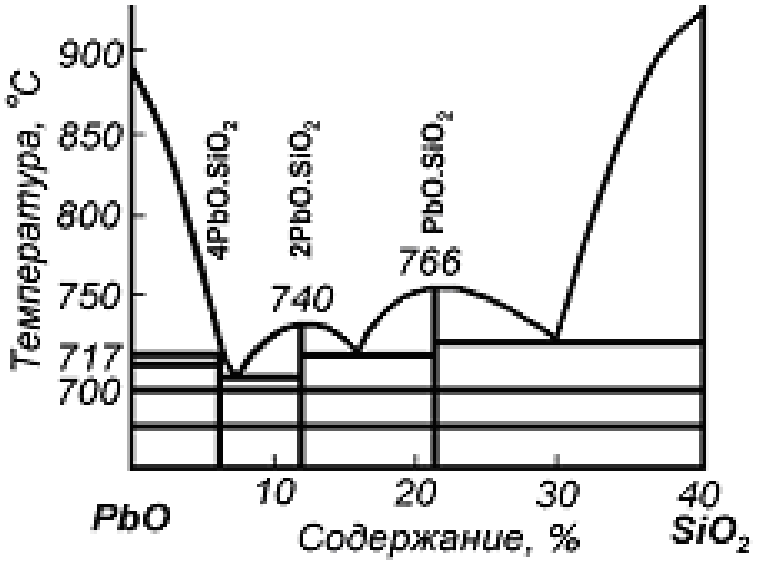


Рисунок 27- Диаграммы состояния систем PbO – SiO_2

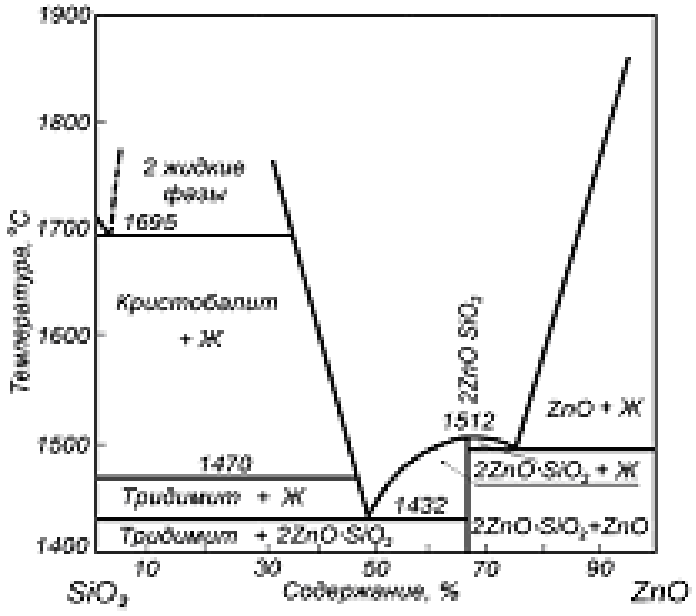


Рисунок 6 - Диаграмма состояния системы SiO_2-ZnO

Рисунок 28- Диаграммы состояния систем SiO_2 – ZnO

Диаграммы состояния системы CaO-SiO_2-Al_2O_3. Более полные сведения о свойствах шлаков можно получить на основании анализа тройных диаграмм плавкости. Тройные диаграммы позволяют:

- Определять температуру плавления и затвердевания тройного сплава заданного состава, учитывая при этом момент начала кристаллизации и состав выпадающей твердой фазы, момент окончания затвердевания расплава и состав тройной эвтектики.
- Подбирать состав тройного сплава, отвечающий заданной температуре плавления (и вязкости при наличии на диаграммах кривых постоянной вязкости при постоянной температуре) в данной области диаграммы.
- Составлять диаграммы псевдобинарных систем путем проведения вертикальных разрезов и нанесение на них линий пересечения секущей плоскости с поверхностью ликвидуса тройной системы.
- Определить графически процентное содержание двух тройных сплавов в их смеси, необходимое для получения другого тройного сплава заданного состава, пользуясь правилом рычага.

Можно решать и обратные задачи.

Условно делят шлаки на шлаки чёрной и цветной металлургии. К первым относятся шлаки, свойства которых в основном определяются взаимодействиями в системе CaO-SiO_2-Al_2O_3. Ко второй - систему CaO-SiO_2–FeO.

Контрольные вопросы:

1. Какую роль играют шлаки в цветной металлургии, почему так важно изучение их свойств?
2. Как изменяется величина энергии связи катионов - модификаторов с кислородом с увеличением их порядкового номера, например по I А группе?
3. Добавка каких катионов - модификаторов способна вызвать расслаивание силикатного расплава и почему?
4. Пользуясь диаграммой системы SiO_2-CaO показать, какими приемами и при каких условиях из соединения $3CaO$-$2SiO_2$ можно получить $2CaO$-SiO_2 и сохранить его до комнатной температуры?
5. Определить вариантность системы CaO-SiO_2 в точках, соответствующих: 1)температуре 1500 °С и 60 % CaO; 2)1800 °С и 18 % CaO.
6. Какие фазы и в каком соотношении существуют в системе CaO-SiO_2 при: 1)1600 °С, 20 % CaO; 2)1300 °С, 68 % CaO.

Список литературы:

1. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1990. 504 с.
2. Соколов И.П. Введение в металлотермию (учебное пособие). М.: Металлургия. 1990. 132 с.
3. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
4. Шварцман Л.А. Начала физической химии для металлургов. М.: Металлургия. 1991. 208 с.
5. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 344 с.
6. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии (перевод с англ). М.: Металлургия. 1974. Т.1. 232 с.
7. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 288 с.

Лекция №5. Строение и свойства шлаков

1 Строение и теплосодержание затвердевших шлаков.
2 Структура чистых оксидов
3 Структура расплавленных шлаков.

Строение и теплосодержание затвердевших шлаков. Шлаки имеют большую склонность к переохлаждению. Многие из них не кристаллизуются, образуя при затвердевании аморфные тела - стекло. Затвердевшие шлаки делятся по своей структуре на стекловидные (в изломе – однородные блестящие), фарфоровидные (в изломе – матовые с заметной кристаллизацией, но и с большим количеством стекла), камневидные (мелкокристаллические с небольшим количеством стекловидной фазы) и крупнокристаллические (с крупными хорошо выраженными кристаллами). Медленное охлаждение способствует образованию кристаллических шлаков, быстрое – стекловидных.

Теплосодержание затвердевших шлаков зависит от их состава и структуры. На рисунке 29 изображена зависимость теплосодержания условного шлака с кристаллической структурой от температуры. В исходном состоянии при температуре $T_{исх}$ шлак имеет теплосодержание $\Delta H_{исх}$. При повышении температуры теплосодержание шлака будет возрастать до температуры плавления на величину $C_h^{тв}(T_{пл}-T_{исх})$. При плавлении

теплосодержание шлака возрастёт на величину скрытой теплоты плавления - $\lambda_{пл}$. Величина $\lambda_{пл}$ складывается из величины энергии разрушения кристаллической решётки, теплоты термической диссоциации в жидком состоянии и теплоты смешения расплавляющегося шлака в расплаве. При повышении температуры расплавленного шлака его теплосодержание будет возрастать в соответствии с уравнением $C_p^{ж}(T_{кон} - T_{пл})$. В целом при конечной температуре теплосодержание расплавленного шлака определится уравнением:

$$\Delta H = \Lambda H_{исх} + C_p^{тв}(T_{пл} - T_{исх}) + \lambda_{пл} + C_p^{ж}(T_{кон} - T_{исх}).$$

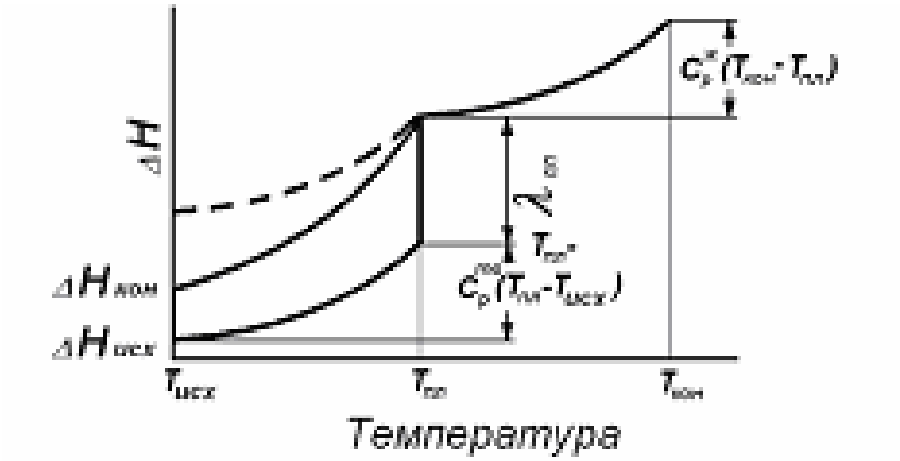


Рисунок 29. Теплосодержащие шлаки

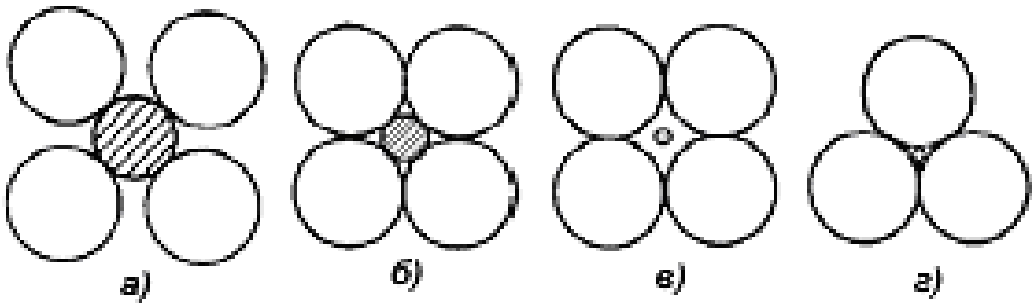
Более полные сведения о свойствах шлаков можно получить на основании анализа тройных диаграмм плавкости. При понижении температуры до температуры плавления (кристаллизации) шлака теплосодержание шлака будет уменьшаться в соответствии с $C_p^{ж}(T_{кон} - T_{пл})$. Если при достижении температуры плавления кристаллизация шлака происходить не будет, а это зависит от состава и скорости охлаждения шлака, то на графике мы не увидим понижения теплосодержания при температуре плавления. По мере понижения температуры будет происходить ассоциация отдельных молекул в конгломераты.

При этом будет уменьшаться теплосодержание шлака, но не в том порядке и не на ту величину, на которую теплосодержание могло уменьшиться при кристаллизации. Шлак сохранит некоторое количество тепла и его теплосодержание будет выше, чем у исходного кристаллического шлака на величину $\lambda_{пл} - \lambda_{асс}$.

Структура чистых оксидов. Структура чистых оксидов зависит от размеров катионов и анионов и типа связи между ними.

А. Влияние размеров ионов на структуру

Структура твердого оксида относительно проста: металлические катионы окружены ионами кислорода в трехмерной кристаллической решетке. **Первый закон Полинга** гласит, что каждый катион должен быть окружен максимальным числом анионов кислорода в структуре с плотной упаковкой. Это число называется "координационным числом" и зависит только от размеров и зарядов аниона и катиона. На рисунке 30 приводятся примеры устойчивых и неустойчивых структур.



а,б,в,- устойчивые, в- неустойчивые

Рисунок 30. Примеры структур кристаллических решеток

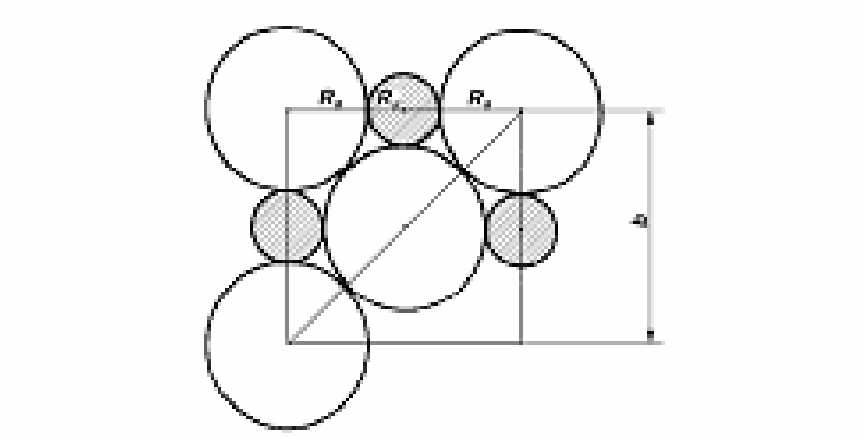


Рисунок 31. система октаэдрической структуры, в которой каждый катион окружен 6 анионами

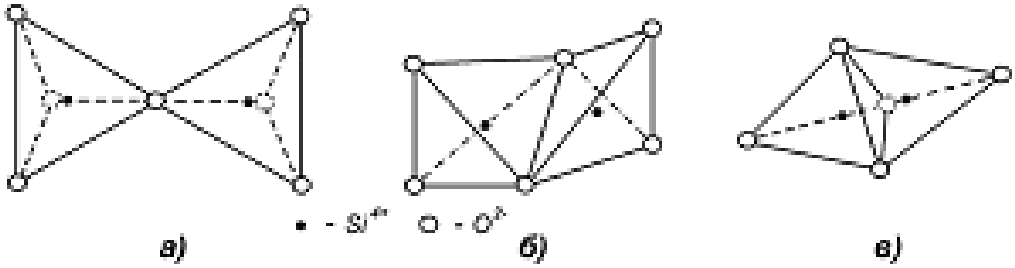
Предельное отношение $R_к/R_a$ для любой устойчивой структуры можно определить, рассмотрев её строение. Для октаэдрической структуры, в которой все ионы находятся в контакте, (рисунок 31):

$b = 2(R_к + R_a)$ и

$b\sqrt{2} = 4R_a$

Следовательно, предельное значение $R_к/R_a$ равно 0,414. При

меньшем отношении, то есть, при меньшем размере катион, октаэдрическая структура не будет устойчивой.



а- вершинами, б- гранями, в-сторонами

Рисунок 32. Варианты соединения тетраэдров кремнезема

Элементарные тетраэдры кремнезема могут соединяться тремя способами: гранями, сторонами или вершинами (рисунок 32). **Второй закон Полинга** гласит, что расстояния между соседними катионами должны быть максимальными, так как они взаимно отталкиваются.

Тетраэдры соединяются вершинами, и образуют объёмную (трёхмерную) гексагональную конфигурацию. Каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода и каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, что дает структурную формулу $(SiO_2)_n$, или просто - SiO_2.

Во время плавки кристаллическая структура оксидов разрушается, связи между ионами разрываются тепловой энергией. В этих условиях, катионы все еще окружены анионами, но в менее жесткой форме, и их координационное число может изменяться. При прочных связях между катионами и анионами (как в случае кремнезема) тетраэдрическая кристалличесая структура не изменяется во время плавки. При увеличении температуры выше точки плавления, связи между тетраэдрами разрушаются в возрастающей степени. Сначала, образуются крупные ионы, такие как $(Si_9O_{21})^{6-}$, и небольшое количество Si^{4+}. Затем, по мере разрушения связей в кристаллической структуре размеры комплексных ионов уменьшаются. Появляются ионы $(Si_3O_9)^{8-}$, продолжает расти число катионов Si^{4+}. При очень высокой температуре тетраэдры отделяются друг от друга, и выравнивается число анионов SiO_4^{4-} и катионов Si^{4+}. Переход от твердого кремнезема к вязкой жидкости осуществляется в несколько этапов с неопределяемой точкой плавления - плавный переход от бесконечной вязкости к конечным её значениям.

Силы связи между металлом и кислородом. Основные типы

связей в кристаллах: электровалентная и ковалентная. При электровалентных связях металлический атом отдает один или несколько электронов атому кислорода, превращаясь в катион и превращая атом кислорода в анион O^{2-}. Сила притяжения между анионами и катионами, сила Кулона, возрастает по мере возрастания зарядов *ze* и *z'e* катионов и анионов и по мере уменьшения расстояния между ионами противоположного знака заряда. Заряд ионов кислорода - *2e*, расстояние между ионами ($R_a + R_к$,) и закон Кулона можно выразить в форме: $F = 2ze^2/(R_к + R_a)^2$

Элементы в первом столбце таблицы Менделеева (щелочные металлы) имеют меньшее число единичных зарядов, чем элементы в следующих столбцах, и их ионные радиусы больше. Следовательно, силы электровалентной связи между этими катионами и кислородными анионами будут большими, чем у элементов следующих столбцов. Большие координационные числа катионов еще больше ослабляет силу связи (из-за их размеров), так как эта сила должна распределяться между большим количеством ионов кислорода. Во втором столбце таблицы 3 для ряда оксидов дается отношение $Z/(R_a + R_к)^2$, пропорциональное силам притяжения между ионами.

Центральные элементы в таблице Менделеева с размерами, промежуточными между щелочными металлами и галогенами, не теряют и не захватывают периферийные электроны с такой легкостью, как краевые элементы. Их связи с кислородом в основном ковалентные - оба элемента делят между собой свои периферийные электроны. Сила связи между атомами, образующими ковалентную молекулу, очень велика и для разрыва таких связей требуются высокие температуры. Однако, силы связи между молекулами слабее, чем и объясняется газообразное состояние значительного числа чисто ковалентных оксидов (CO_2, SO_2).

Оксидов с чисто ионным или чисто ковалентным типом связи не существует. Имеется определенное соотношение связей обоих типов; ионная доля связи возрастает от оксида фосфора к оксиду натрия. Эта доля является косвенной мерой степени электролитической диссоциации оксидов на простые ионы в жидком состоянии.

В таблице 3 приводятся доли ионных связей между различными катионами и анионами кислорода для некоторых оксидов. Эта доля уменьшается по мере возрастания кулоновского притяжения между ионами. В последней группе оксидов таблицы связь в основном

ковалентная, но со значительной электровалентной долей, так как катион невелик и несет большой заряд с координационным числом *4*. По этим причинам, связь между катионами и анионами O^{2-} сильна, и простые ионы группируются, образуя комплексные ионы, такие как SiO_4^{4-} и PO_4^{3-}.

Таблица 5 - Типы связи и силы притяжения катиона и аниона O^{2-}

Оксид	$Z/(R_к + R_a)$	Доля ионной связи	Координационное число		Характер оксидов
			Твёрдый	Жидкий	
Na_2O	0.18	0.65	6	От 6 до 8	Сеткоразрушители Модификаторы Основные оксиды
BaO	0.27	0.65	8	От 8 до 12	
SrO	0.32	0.61	8		
CaO	0.35	0.61	6		
MnO	0,42	0.47	6	От 6 до 8	
FeO	0.44	0,38	6	6	
ZnO	0.44	0.44	6		
MgO	0.48	0.54	6		
BeO	0.69	0.44	4		
Cr_2O_3	0.72	0.41	4		Амфотерные оксиды
Fe_2O_3	0,75	0.36	4		
Al_2O_3	0.83	0.44	6	От 4 до 6	
TiO_2	0.93	0.41	4		Сеткообразователи Кислые оксиды
SiO_2	1.22	0.36	4	4	
P_2O_5	1.66	0.28	4	4	

В шлаках эти ионы стремятся к образованию устойчивой гексагональной структуры (рисунок 4). Поэтому, их называют "формирователями структуры" (сеткообразователями). Сеткообразователями являются кислые оксиды. Когда основные оксиды плавятся, или растворяются в жидком шлаке, образуются простые ионы, такие как Ca^{2+} и O^{2-}. Эти оксиды разрушают гексагональную структуру кремнезема, реагируя с ним и поэтому называются "разрушителями структуры" (модификаторами).

Когда металл имеет две валентности и может образовывать два оксида, то катион с меньшей валентностью будет по размеру большим. Связь между металлом и кислородом в соответствующем оксиде будет в большей степени электровалентной и, следовательно, этот оксид будет проявлять более основные свойства по сравнению с оксидом большей валентности. Например, железо образует два оксида: Fe_2O_3 (кислый) и FeO (основной). Магнетит Fe_3O_4 образуется в результате реакции между основным окислом FeO и кислым Fe_2O_3.

Таблица 5 дает шкалу притяжений между элементами и кислородом. Притяжение есть функция размеров ионов и их

зарядов и его нельзя смешивать со сродством элемента к кислороду, которое является термодинамической характеристикой молекулы, но не кристалла. Ионная доля связи между металлом и кислородом не показывает степени электролитической диссоциации в жидких шлаках. В расплавленном состоянии диссоциация основных оксидов на ионы неполная. Однако, степень диссоциации основных оксидов больше, чем кислых, и в значительной степени зависит от ионизирующей способности кислых оксидов, присутствующих в шлаке.

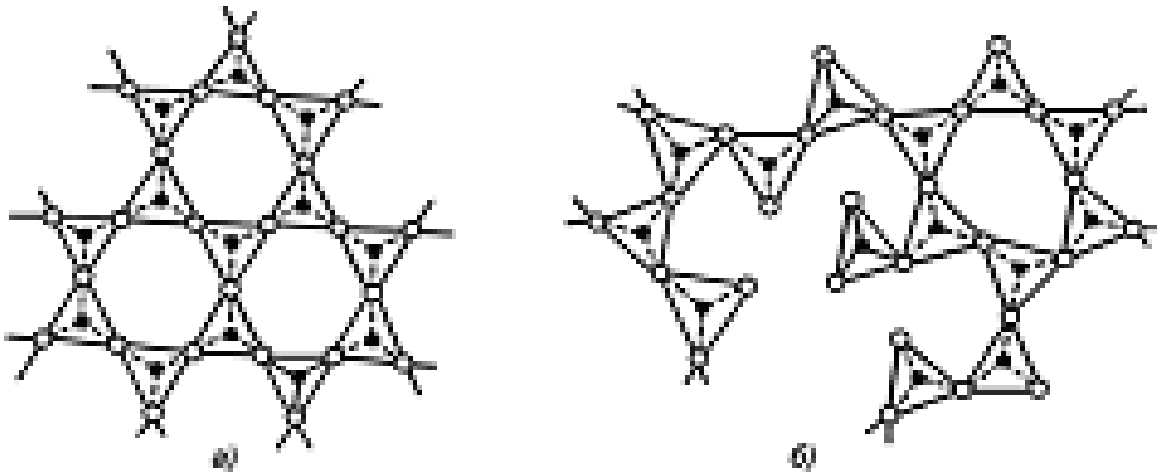


Рисунок 33. Структура кремнезема (а) твердого, (б) расплавленного

Структура расплавленных шлаков. Было много гипотез о строении расплавленных шлаков: механическая; химическая; молекулярная и ионная теории.

Молекулярная теория утверждает возможность термической диссоциации сложных химических соединений в расплавленном состоянии на составляющие их молекулы:

$(2\ FeO\cdot SiO_2) = 2(\ FeO) + (SiO_2)$.

Константа равновесия реакции определится уравнением: $K = \frac{C^2_{FeO} \cdot C_{SiO_2}}{C_{2FeO\cdot SiO_2}}$.

Ионная теория позволяет теоретически обосновать металлургические процессы, протекающие с участием основных шлаков. Согласно этой теории химические соединения в расплавленном состоянии в большей или меньшей степени диссоциируют электролитически:

$FeO \leftrightarrow Fe^{++} + O^{--}$

$Fe_2SiO_4 \leftrightarrow 2Fe^{++} + SiO^{-4}$

Константа равновесия реакции определится уравнением:

$$K = \frac{C^2_{Fe^{2+}} \cdot C_{SiO_4^{4-}}}{C_{Fe_2SiO_4}}.$$

Подтверждением ионной теории является электролиз глинозема - Al_2O_3 а получением Al и O_2, а также повышение электропроводности жидких шлаков с повышением температуры.

Основу большинства шлаков составляют шлаков силикаты. Химические превращения, протекающие при введении в основной шлак SiO_2, рассмотрим на примере поведения CaO. Диссоциация CaO в расплавленном шлаке происходит по реакции: $(CaO) \leftrightarrow (Ca^{2+}) + (O^{2-})$

При введении в систему SiO_2 анион O^{2-} присоединяется к молекуле SiO_2, образуя простейший анион на основе SiO_2: $SiO_2 + 2O^{2-} = SiO_4^{4-}$. В расплаве при этом будут присутствовать катионы Ca^{2+} и анионы SiO_4^{4-}. При увеличении концентрации SiO_2 ионы SiO_4^{4-}будут соединяться между собой, образуя полимерные цепочки: $SiO_4^{4-} + SiO_4^{4-} = Si_2O_7^{6-}$; $Si_2O_7^{6-} + SiO_4^{4-} = Si_3O_{10}^{8-}$; и т.д. (рисунок 34).

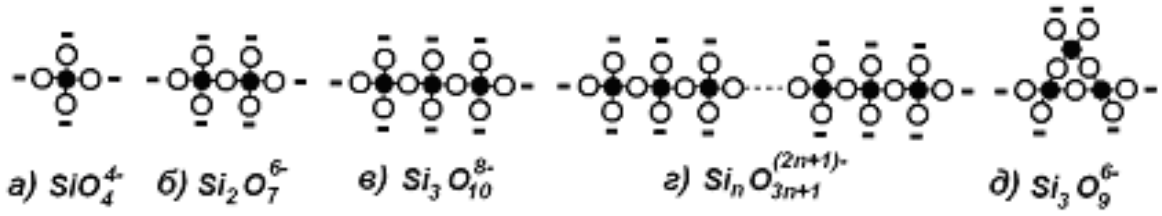


Рисунок 34. Схема полимеризации анионов на основе SiO_2

Природные силикаты в зависимости от соотношения в них O/Si образуют различные структуры. В природном кварце (SiO_2) отношение O/Si равно 2/1, и он представлен в тетрагональной форме, как бесконечная, объёмная, трёхмерная, полимеризованная структура. В каолините ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), где отношение O/Si равно 5/2, часть полимерных связей разрушена. Взамен разрушенной бесконечной трёхмерной связи Si–O–Si–O-Si–O-Si–O образуется связь Si–O–Si–O-Me. Основной металл не имеет способности к полимеризации, связи разрываются, и элементарные тетраэдры соединяются в плоскости (двухмерные или пластинчатые структуры).

Несоединенные между собой вершины тетраэдров соединены с октаэдрами алюминия. Пластинчатые структуры слюды объясняют легкость, с которой она разделяется на слои.

Пироксен $MgO \cdot SiO_2$ имеет отношение O/Si равное 3/1 и образует волокнистую, нитевидную, карандашную структуру

(рисунок 35). К этому типу относится и асбест.

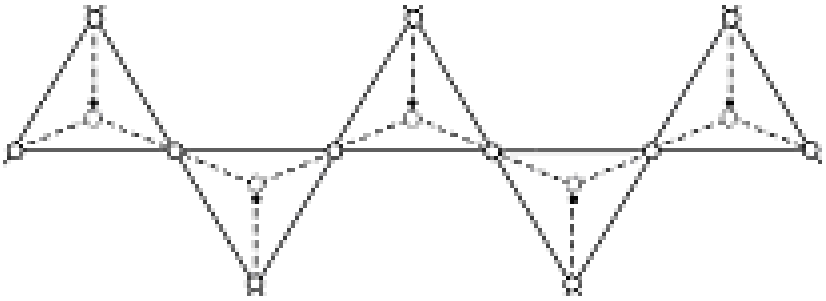
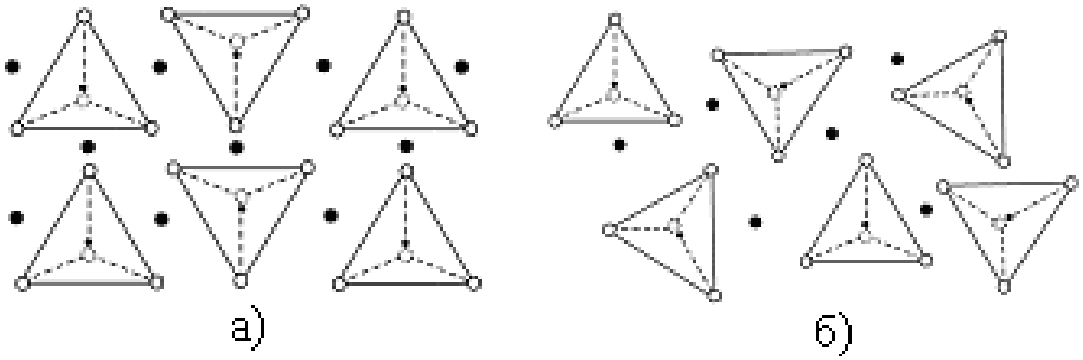


Рисунок 35. Карандашная структура пироксена
(отношение O/SiO_2)



а- твердый, б- расплавленный

Рисунок 36. Структура фаялита - Fe_2SiO_4
(отношение O/SiO_2)

Фаялит Fe_2SiO_4 (отношение O/Si равно 4/1), является силикатом, в котором разрушены все полимерные связи тетраэдральной или гексагональной структуры. Это соединение кристаллизуется в форме, представленной на рисунке 7. Все тетраэдры разделены ионами Fe^{2+}. При плавлении силикатов хорошо определима точка плавления.

Электровалентные связи между катионами и комплексными анионами, SiO_4^{4-} являются более слабыми и разрушаются первыми. При повышении температуры силикатная структура полностью разрушается (рисунок 36).

Контрольные вопросы:

1. Почему для устойчивых соединений характерна более острая

форма максимума па линии ликвидуса?

2. Начертить кривые охлаждения для сплавов системы $FeO-SiO_2$, содержащих: 1)30 % FeO, 2)38 % SiO_2.
3. Почему в системе $FeO-SiO_2$ для сплавов, богатых SiO_2 наблюдается область расслаивания в жидком состоянии?
4. Какое количество каждого из компонентов системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (в процентах) содержится в анортите?
5. Сколько и каких компонентов надо добавить к соединению $3CaO-A1_2O_3$ чтобы получить геленит (система $CaO-SiO_2-A1_2O_3$)?

Список литературы:

8. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1990. 504 с.
9. Соколов И.П. Введение в металлотермию (учебное пособие). М.: Металлургия. 1990. 132 с.
10. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
11. Шварцман Л.А. Начала физической химии для металлургов. М.: Металлургия. 1991. 208 с.
12. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 344 с.
13. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии (перевод с англ). М.: Металлургия. 1974. Т.1. 232 с.
14. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 288 с.

Лекция №6. Свойства шлаков. Потери металла со шлаком

1 Температура плавления шлаков
2 Вязкость шлаков.
3 Электропроводность шлаков.
4 Закон распределения элементов между жидкими фазами

''Температура образования'' шлака - температура, при которой наблюдается расплавление пирамидки, изготовленной из тонко измельченных оксидов. Оксиды, образующие силикат, плавятся при более высокой температуре, чем сам силикат, причем разница может колебаться в пределах 100 -300 °С. Т.е., температура образования шлака из оксидов больше температуры его плавления. Смесь оксидов плавится при более высокой температуре, чем

готовый шлак того же состава.

Температура плавления шлаков. Силикаты не имеют определенной точки плавления, и переход из жидкого в твердое совершается на протяжении некоторого температурного интервала (рисунок 37). Для шлаков, различают температуру начала плавления и температуру жидкотекучести, определяемые как начало и конец интервала плавления по кривой охлаждения или нагревания шлака. В интервале плавления происходит переход от закономерностей твердого аморфного тела к закономерностям жидкого тела. В общем, у кислых шлаков, для силикатных сплавов с большим содержанием SiO_2 интервал между точкой и температурой полного расплавления больше, чем для основных шлаков.

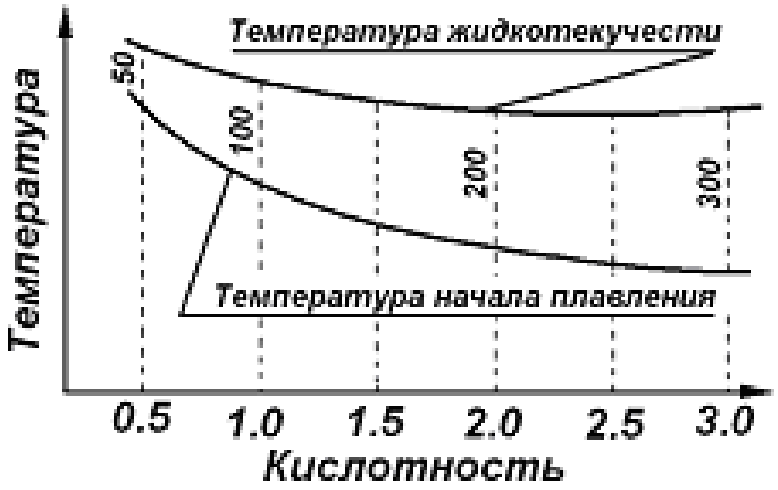


Рисунок 37. Температура плавления шлака

Вязкость шлаков. Кроме плавкости очень большое значение имеют данные о вязкости расплавленных шлаков. Для экспериментального определения вязкости применяют следующие приемы.

1. Метод Стокса – по скорости падения шарика в расплавленном шлаке.
2. Метод вращающегося цилиндра.
3. Метод закручивающейся нити.

Зависимость вязкости от температуры и состава. Вязкость шлаков зависит от температуры, и зависимость носит разнообразный характер в зависимости от состава. У одних шлаков эти изменения происходят постепенно, у других, наоборот, резко. У так называемых "коротких" шлаков по преимуществу основных, изменение вязкости на одну и ту же величину совершается на протяжении температур значительно меньше, чем у шлаков

(кислых). Ле–Шателье предложил эмпирическую формулу зависимости коэффициентов вязкости η от температуры в следующем виде $\lg\eta = A + BT$, где величины A и B являются постоянными, зависящими от свойств вещества, и определяются экспериментально.

Вязкость шлака повышается с повышением его кислотности и достигает наибольших значений у SiO_2. Причина такого заключается в том, что молекулы SiO_2 образуют сложные, по нескольку тысяч молекул, прочные пространственные цепочки, которые лишают жидкость подвижности. Повышение температуры шлака вызывает распад этих сложных ассоциаций на более простые. С чем и связано уменьшение вязкости. С повышением температуры увеличивается число разорванных связей Si–O, вследствие чего энергия активации вязкого течения уменьшается. На диаграммах вязкость изображается в виде изоком, кривых постоянной вязкости при T=const. В металлургической практике приходится иметь дело со шлаками, обладающими вязкостью от долей пуаза до 50. Шлаки вязкостью 2 – 3 пуаза считаются жидкими, с вязкостью 10–20 пуаз - шлаками средней вязкости, шлаки с вязкостью 50 и более пуаз - очень вязкими шлаками. Густые, вязкие шлаки плохо выпускаются из печи, они уносят с собой много неотстоявшегося металла или штейна. Очень жидкие, подвижные шлаки вызывают повышенное вымывание футеровки.*Электропроводность шлаков*. **Расплавленные силикаты обладают небольшой электропроводностью. Исследования электропроводности (χ) жидких шлаков позволяют утверждать, что они диссоциированы на ионы. Электропроводность шлаков вблизи точки плавления находится в пределах 0,1–16 ом/см. Высокие значения электропроводность имеют шлаки с высоким содержанием железа или марганца, обладающих наряду с ионной также очень значительной электронной проводимостью. Силикаты и кремнезем обладают очень небольшой электропроводимостью.**

Ток переносится главным образом подвижными катионами металлов, а сложные кремнекислородные сплавы практически не участвуют в переносе электричества. Для ионных расплавов величина электропроводности определяется наиболее подвижными ионами, а величина вязкости – наименее подвижными ионами. Увеличение содержания кремнекислоты ведет к понижению электропроводности и к увеличению вязкости. Связь между величинами вязкости и электропроводности шлака описывается уравнением: $\eta^n \cdot \chi = C$, где: η - вязкость шлака, χ –

электропроводность, С – не зависит от температуры, $n \leq 1$.

Электропроводность шлаков возрастает с температурой. В большинстве случаев χ резко падает (в 100 раз) при затвердевании. Электропроводность шлаков возрастает с увеличением концентрации основных оксидов, однако, χ увеличивается быстрее числа ионов Me^{++} - числа переносчиков электричества. Т.к. электропроводность определяется не только числом переносчиков, но и их подвижностью, то описанное явление означает, что подвижность ионов сильно возрастает при уменьшении содержания SiO_2.

Влияние на электропроводность шлаков оказывает размер катионов, вводимых в шлак. Катионы с меньшим ионным радиусом (Fe^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}) увеличивают электропроводность шлаков больше, чем катионы с большим радиусом иона (Ca^{+2}). О влиянии размеров ионов на электропроводность говорит и то, что если компоненты образуют химическое соединение, то электропроводность этого соединения будет ниже, чем у более электропроводного оксида, вступающего в соединение.

Плотность шлаков - имеет очень большое значение в металлургической практике. Чем больше разница между плотностью шлака и основного продукта плавки, тем лучше и быстрее происходит разделение жидких фаз. Плотность шлаков можно определить исходя из правила аддитивности и она колеблется в пределах 2,8–4 г/м^3. Плотность основных шлаковых компонентов (ρ, г/см^3): FeO - 3.7, CaO - 3.6, SiO_2 - 2.6, Al_2O_3 - 4.8.

Химические свойства шлаков. Окислительно-восстановительный потенциал шлака определяет возможность выделения металлов из оксидов шлака. Чем выше окислительный потенциал шлака, тем труднее из него выделить металлы. Потенциал реального шлака равен ≈ 0,345 в.

Поверхностное натяжение. Имеет очень большое значение при разделении продуктов плавки. Может регулироваться различными добавками. Влияет на показатели разделения жидких фаз (шлака и металла). Повышение кислотности шлака приводит к уменьшению поверхностного натяжения.

Закон распределения элементов между жидкими фазами. Если на ванну металла (Me) поместить шлак, содержащий свободный оксид MeO, то через некоторое время в металлической ванне обнаруживается MeO. Переход MeO из шлака в металл будет происходить до установления равновесия с константой распределения: $L_{MeO} = \frac{(MeO)_{шл}}{[MeO]_{Me}}$ или $[MeO]_{Me} = L_{MeO}(MeO)_{шл}$.

Это выражение закона распределения Нернста для разбавленных растворов.

То же самое произойдет и с металлом: $L_{Me'} = \frac{(Me')шт}{(Me')шл}$. ($L_{Me}$: Au = 1000-2000; Ag = 400-500; Cu = 50; Si = 0.01-0.04).

Потери металлов в шлаке. Величина потерь металла в шлаке зависит от состава и температуры шлака, характера процессов плавления шихты и разделения жидких фаз. Существуют три вида потерь металла в шлаках:

1. Химические потери. Шлаковая фаза содержит в растворе оксиды извлекаемого металла.
2. Физические потери. Шлак содержит в себе растворенные металлы или сульфиды (при плавках на штейн).
3. Механические потери. Шлаковая фаза может механически увлекать с собой не отделившиеся капельки другой, ценной фазы (металла или штейна) и выносит их с собой из плавильного агрегата в отвал.

Химические потери возникают в результате не завершённости основных реакций. При восстановительной плавке это: MeO + C = Me + CO (CO_2) и MeO + Me_1 = Me_1O + Me; при плавке на штейн: MeO + FeS' (CaS) = MeS + FeO (CaO).

Значительное содержание оксида извлекаемого металла в шлаке свидетельствует о серьезных нарушениях технологии и условий плавки: недостатке восстановителя или сульфидизатора; очень быстром проведении процесса, когда время протекания основных реакций сокращено.

К химическим потерям приводит окисление металла шлаком: $(Me_1O)_{шл}+[Me]=(MeO)_{шл}+[Me_1]$

Физические потери возникают в результате растворимости сульфидов и металлов в шлаке, и их величина зависит от состава шлака и всегда повышается с повышением температуры шлака. При охлаждении и затвердевании шлака эти сульфиды выпадают в форме самостоятельной сульфидной фазы, диспергированной в массе шлака. Снижение потерь от растворения в шлаке сульфидов достигается работой на кислые и маложелезистые шлаки, при возможно более низкой температуре.

Механические потери, т.е. потери вследствие незавершенности процесса отстаивания более тяжелой ценной фазы от шлака, зависит от соотношения плотностей разделяемых фаз, вязкости шлаковой фазы и продолжительности процесса отстаивания. Механические потери редко наблюдаются при плавках на металл, т.к. большое различие в плотностях, что не препятствует ликвации.

При плавках на штейн механические потери – основной вид потерь.

Контрольные вопросы:

1. Чем обусловлено высокое (до 20%) содержание магнетита в конвертерном шлаке?
2. Почему введение в шлаковый расплав катионов - сеткообразователей уменьшает поверхностное натяжение?
3. О чем говорит отрицательное или положительное отклонение молярного объема расплава от правила аддитивности?
4. Как и почему меняется плотность жидкого шлака с ростом температуры?
5. Какой расплав и почему имеет большую вязкость: SIO_2; SiO_2-CaO или SiO_2-Na_2O?
6. Как меняется вязкость шлака при выпадении из него твердой фазы? Какая зависимость отражает это изменение?
7. Чем объясняется более резкое снижение вязкости шлака при добавлении окислов щелочных металлов в CaF_2 по сравнению с добавкой того же молярного количества оксидов щелочноземельных металлов?
8. Почему при увеличении содержания в шлаках комплексообразующих окислов вязкость расплавов возрастает?
9. Как снизить химические потери металла со шлаком?
10. Какие факторы влияют на механические потери металла со шлаком?
11. Как влияет на величину потерь металла со шлаком интенсивность ведения процесса плавки?

Список литературы:

1. Рыжонков Д.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. - 392 с.
2. Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с.
3. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
4. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1990. 504 с.
5. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 344 с.
6. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии (перевод с англ). М.: Металлургия. 1974. Т.1. 232 с.

Лекция №7. Диссоциация оксидов в системах с растворами. Окислительное рафинирование. Раскисление. Металлотермия.

1 Диссоциация оксидов

2 Теория окислительного рафинирования металлов

3 Роль шлака в процессах окислительного рафинирования металлов

4 Раскислениея металлов

Определим закономерность $P_{O_2}^{MtO}$ оксида, диссоциирующего в системе из двух несмешивающихся жидких растворов: металлического и оксидного: 2 [Me] + O_2 = 2 (MeO). Квадратными скобками [Me] обозначаем металл, растворенный в металлической фазе, а круглыми скобками (MeO) – оксид, растворенный в оксидной фазе. В уравнениях константы равновесия, квадратными скобками [Me] обозначим концентрацию раствора металла в металлическом растворителе, круглыми скобками (MeO) концентрацию раствора оксида металла в оксидной фазе (концентрации в молярных долях).

Установим зависимость $P_{O_2}^{MtO}$ от концентраций металла [Me] и оксида (MeO) (рис. 38, 39) . Для решения поставленной задачи используем выражение константы диссоциации: $K = \frac{\left(P^2_{Me}\right) \cdot P_{O_2}}{\left(P^2_{Me}\right)}$. В системе присутствуют две конденсированные фазы: раствор металла и раствор оксида, развивающие давление паров металла $P^{'}_{Me}$ и паров оксида P^{1}_{MeO}. $P^{'}_{Me}$ и P^{1}_{MeO} зависящие только от состава соответствующих растворов. Подставляя эти значения парциальных давлений металла и оксида в уравнение, получим выражение константы диссоциации оксида: $K\left([p'_{Me}]^{-2}[p'_{MeO}]^{2}\right) = p_{O_2}$ с единственной переменной - парциальным давлением кислорода. Для определения парциальных давлений паров металла $P^{'}_{Me_2}$ и паров оксида $P^{'}_{MeO_2}$, используем закон Генри, согласно которому молярная доля вещества в растворе пропорциональна равновесному давлению его паров над раствором. Применяя закон Генри к растворам металла и оксида, получим соотношение: $\frac{P'_{Me}}{P^0_{Me}} = \frac{[Me]}{[Me]_{H.P.}}$, $\frac{P'_{MeO}}{P^0_{MeO}} = \frac{(MeO)}{(MeO)_{H.P.}}$, $P'_{Me} = P^0_{Me} \cdot \frac{[Me]}{[Me]_{H.P.}}$ и $P'_{MeO} = P^0_{MeO} \cdot \frac{(MeO)}{(MeO)_{H.P.}}$.

Подставим $P^{'}_{Me}$ и $P^{'}_{MeO}$), получим:

$P'_{O_2} = K\left[P^0{}_{Me} \cdot \frac{[Me]}{[Me]_{H.P.}}\right]^{-2} \cdot \left[P^0{}_{MeO} \cdot \frac{[MeO]}{[MeO]_{H.P.}}\right]^2$, в котором $K\left[P^0{}_{Me}\right]^{-2} \cdot \left[P^0{}_{MeO}\right]^2 = K^0$ - константа диссоциации, соответствующая равновесию реакции: $2Me_{(конд)} + O_2 = 2\ MeO_{(конд)}$ с участием двух чистых конденсированных веществ: металла и оксида.

Вводя K^0 получим: $P_{O_2} = K^0\left[\frac{[Me]_{H.P.}}{[Me]}\right]^2 \cdot \left[\frac{(MeO)}{(MeO)_{H.P.}}\right]^2$. Уравнение дает точные результаты, если растворы металла и раствор оксида подчиняются законам идеальных растворов.

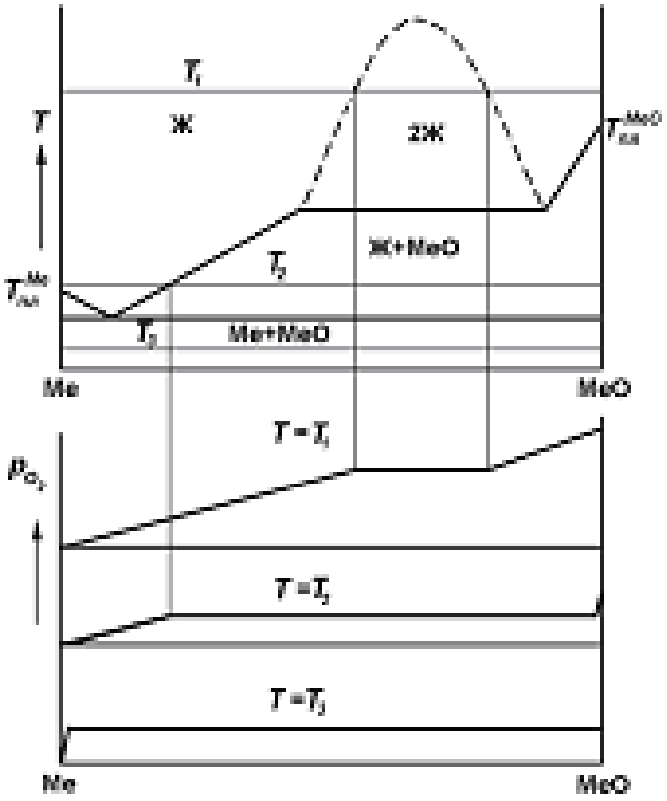


Рисунок 38. Зависимость P_{O2} в системе Me- MeO от температуры

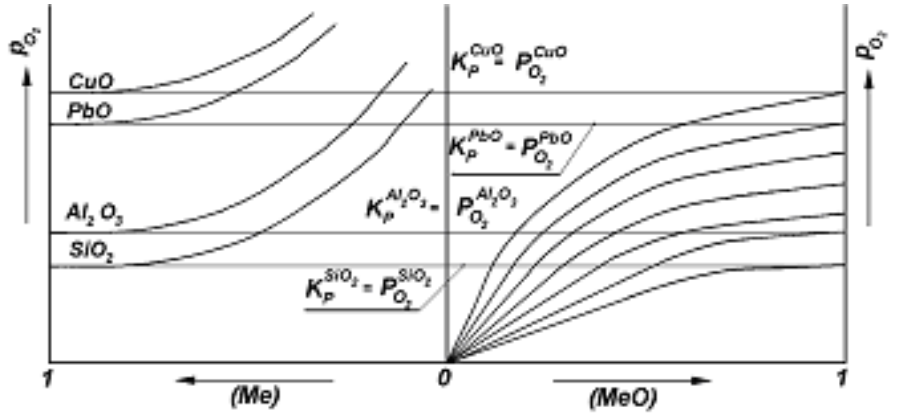


Рисунок 39. Зависимость P_{O2} от концентрации Me и MeO в расплавах

Изучение закономерности диссоциации оксида в растворе приводит к следующему:

1) Растворенный оксид имеет меньшую упругость диссоциации, чем свободной оксид.
2) Давление кислорода при диссоциации оксида уменьшается с уменьшением его концентрации в растворе неограниченно.
3) Повышение концентрации оксида в растворе до насыщения увеличивает давление кислорода до максимального значения, равного давлению кислорода при диссоциации свободного нерастворимого оксида.
4) Переход металла в раствор увеличивает упругость диссоциации оксида.
5) С уменьшением концентрации металла в растворе упругость диссоциации оксида возрастает неограниченно.
6) Увеличение концентрации металла в растворе снижает упругость диссоциации оксида до нижнего предела ее значения (K^0_{MtO}).
7) С увеличением концентрации MeO в шлаке от 0 до 1 $p^{MeO}_{O_2}$ увеличивается от 0 до K^0. При уменьшении концентрации Me от 1 до 0 $p^{MeO}_{O_2}$ возрастает от K^0 до бесконечно большого.

Теория окислительного рафинирования металлов. Окислительному рафинированию подвергают загрязненный черновой металл, полученный выплавкой из рудного сырья. Степень загрязненности чернового металла колеблется в широких пределах от долей % до 10%. Черновая медь содержит 1-2 % примесей: (Fe, Pb, Mn, Zn, S, Ni, As, Si, Bi, Ag, Au и пр.), чугун – 5-8% примесей (C, Si, Mn, P, S и пр.), веркблей до 10% (Sb, As, Sn, Bi, Cu, Ag, Au). Окислительное рафинирование заключается в частичном окислении компонентов расплава, имеющих большее сродство к кислороду, чем у основного металла, чем достигается перевод примесей в оксиды. Оксиды затем выводятся в шлак или улетучиваются.

Однако, для успеха окислительного рафинирования одной разницы в упругостях диссоциации недостаточно. Окислившаяся примесь в ряде случаев все же остается в расплаве рафинируемого металла или из-за растворимости оксидов в металлической ванне, или из-за образования между оксидами примесей и оксидами рафинируемого металла соединений, растворимых в ванне; и малой разницей в плотностях оксида примеси и рафинируемого металла.

Введенный в расплав кислород усваивается, т.е. переходит в оксиды, и затем между оксидами рафинируемого металла (*Me)* и

оксидами примесей (*Me’, Me’’, Me’’’)* устанавливаются сопряженные равновесия: *MeO + Me’ = Me’O + Me; MeO + Me’’ = Me’’O + Me; MeO + Me’’’ = Me’’’O + Me.* Такая равновесная система состоит из одной жидкой металлической фазы – сплава металлов Ме’, Ме’’, Ме’’’ с небольшим количеством растворенных оксидов; фазы, составленной оксидами и газовой фазы, если в процессе образуются газообразные оксиды. Описываемое равновесие можно рассматривать как равновесие распределения малого (недостаточного для полного окисления металлов) количества кислорода между металлами Ме, Ме’, Ме’’, Ме’’’. Условием такого равновесия будет равенство давлений кислорода, развивающихся при диссоциации каждого из сосуществующих оксидов.

При воздействии кислорода на расплавленный загрязненный металл большая часть кислорода свяжется с основным металлом, т.к. он составляет подавляющую часть металлического расплава. Затем оксид основного металла передаст кислород растворенным примесям: MeO + Me’ = Me + Me’O. Если рафинируемый металл значительно растворяет свой оксид, то реакции рафинирования смогут осуществляться во всей массе металлической ванны. Такими свойствами обладают жидкие медь, железо и никель. Растворимость оксидов примесей в металлической ванне представляет собой конечную величину, очень малую в сравнении с количеством содержащейся примеси, так что окисление самой небольшой доли примеси будет насыщать ванну ее оксидом. Окисление примеси должно описываться уравнением: 2 [Me’] + O_2 = 2 Me’O. Упругость диссоциации оксида примеси при рафинировании описывается уравнением: $p_{O_2} = K^0{}_{Me'O}\left(\frac{[Me']_{H.P.}}{[Me']}\right)^2$, где $K^0_{Me'O}$ – константа диссоциации оксида примеси Me’O; $[Me']_{H..P.}$ – растворимость Ме’ в расплавленном основном металле при температуре процесса; [*Me’*] – концентрации Ме’ в основном расплавленном металле.

Давление диссоциации MeO, выражается уравнением: $p_{O_2} = K^0{}_{MeO}\left(\frac{[MeO]}{[MeO]_{H.P.}}\right)^2$, где: K^0_{MeO} – константа диссоциации оксида; $[MeO]_{H..P.}$ – растворимость оксида основного металла в основном металле при температуре рафинирования; [*MeO*] – концентрация *MeO* в металлической ванне.

В начале процесса рафинирования концентрация оксида основного металла высокая, а упругость его диссоциации и

способность отдавать свой кислород примесям высокая. Наибольшей упругости диссоциации, т.е. наибольшей способности окислять примеси *MeO* приобретает в момент насыщения им ванны, когда его концентрация достигает значения $[MeO]_{H.P.}$

Примем концентрацию примесей в ванне до начала - $[Me']_{нач}$, $[Me'']_{нач}$, $[Me''']_{нач}$, а упругость диссоциации их оксидов: $p'_{O_2} = K^0_{Me'O}\left(\frac{[Me']_{H.P.}}{[Me']_{нач}}\right)^2$, $p''_{O_2} = K^0_{Me''O}\left(\frac{[Me'']_{H.P.}}{[Me'']_{нач}}\right)^2$, $p'''_{O_2} = K^0_{Me'O}\left(\frac{[Me''']_{H.P.}}{[Me''']_{нач}}\right)^2$. При протекании процесса концентрация основного металла $[Me]$ практически не меняется, так как его обычно более 95-99 %, концентрация *(MeO)* и примесей уменьшается, а концентрация оксидов примесей возрастает. Это приводит к повышению упругости диссоциации оксидов примесей и снижению упругости диссоциации оксида основного металла. В конце рафинирования упругости диссоциации оксидов всех удалявшихся примесей станут равными максимальному значению упругости диссоциации окислителя *MeO* – величине $K^o_{MeO.}$, чему соответствуют конечные концентрации примесей в металлической ванне $[Me]_{кон}$., определяемые по уравнению:

$$[Me']_{кон} = [Me']_{H.P.} \cdot \left(\frac{K^o_{Me'O}}{K^o_{MeO}}\right)^2 = [Me']_{кон}$$

Дальнейшее снижение $[Me']_{кон}$ в заданных условиях рафинирования невозможно.

Т. о., при рафинировании будут удаляться только примеси, имеющие бóльшее сродство к кислороду, чем основной металл. Конечное содержание примеси определяется величинами K^o_{MeO} и $K^o_{Me'O}$, не зависит от $[Me']_{нач}$ и тем меньше, чем у примеси больше сродство к кислороду.

Роль шлака в процессах окислительного рафинирования металлов. Металл и покрывающий его шлак обменивается растворенными оксидами металлов. В условиях равновесия концентрации оксида в металлической и шлаковой фазе пропорциональны растворимостям в соответствующих фазах (Закон распределения). В равновесии активности оксида в обеих фазах одинаковы. Для идеальных растворов активности пропорциональны концентрациям: $\frac{(MeO)}{(MeO)_{H.P.}} = \frac{[MeO]}{[MeO]_{H.P.}}$ или $\frac{(MeO)}{[MeO]} = \frac{(MeO)_{H.P.}}{[MeO]_{H.P.}}$.

Упругость диссоциации оксида примеси Me’O будет выражаться

формулой:

$$P_{O_2(Me'O)} = K^0{}_{Me'O}\left(\frac{[Me'O]}{[Me'O]_{H.P.}}\right)^2 \cdot \left(\frac{[Me']_{H.P.}}{[Me']}\right)^2 = K^0_{MeO}\left(\frac{(Me'O)}{(Me'O)_{H.P.}}\right)^2 \cdot \left(\frac{[Me]_{H.P.}}{\{Me\}}\right)^2,$$ из

которой вытекает, что чем меньше концентрация оксида примеси в шлаке, тем меньше упругость диссоциации оксида. Таким образом, шлак, растворяя оксиды примеси, понижает упругость их диссоциации, что облегчает окисление примеси, но, одновременно, шлак, растворяя оксид основного металла, понижает упругость его диссоциации, и этим снижается способность данного оксида отдавать кислород примесям.

$$K^0{}_{Me'O} \cdot \left(\frac{(Me'O)}{(Me'O)_{H.P.}}\right)^2 \cdot \left(\frac{[Me']_{H.P.}}{[Me']}\right)^2 = K^o{}_{MeO} \cdot \left(\frac{(MeO)}{(MeO)_{H.P.}}\right)^2.$$

Решая это уравнение относительно конечной концентрации примеси, получим:

$$[Me']_{кон} = [Me']_{H.P.} \cdot \left(\frac{K^o{}_{Me'O}}{K^o{}_{MeO}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{(Me'O)}{(Me'O)_{H.P.}}\right) \cdot \left(\frac{(MeO)_{H.P.}}{(MeO)_.}\right).$$

Сравнивая это выражение с выражением для работы без шлака: $[Me']_{кон} = [Me']_{H.P.} \cdot \left(\frac{K^o{}_{Me'O}}{K^o{}_{MeO}}\right)^{\frac{1}{2}}$, приходим к выводу, что роль шлака определяется «шлаковым множителем» в правой части формулы: $\left(\frac{(Me'O)}{(Me'O)_{H.P.}}\right) \cdot \left(\frac{(MeO)_{H.P.}}{(MeO)_.}\right)$. Повышение концентрации оксида рафинируемого металла и уменьшение концентрации оксида примеси в шлаке благоприятствует более полному удалению примеси. Большое влияние на результат рафинирования может оказать введение в шлак флюса, химически активного по отношению к одному из оксидов: оксиду примеси или к оксиду рафинируемого металла. Этим приемом пользуются в практике рафинирования железа от фосфора, свинца от олова, мышьяка и сурьмы, применяя основные флюсы, связывающие кислотные оксиды этих примесей в прочные соединения. Такой прием применим в случаях, когда основной металл и примесь сильно различаются по химическим свойствам. Если оба оксида основания или кислоты, то найти подходящую добавку нельзя и такой прием делается малоэффективным, так как может быть использована только разница в кислых и основных свойствах, в большинстве случаев небольшое.

Окислительное огневое рафинирование черновой меди, железа.

Раскисления металлов. По завершении процесса удаление примесей при окислительном рафинировании расплавленный

металл насыщен своим оксидом. Такой металл непригоден для использования и должен быть освобожден от кислорода – раскислен. Процесс раскисления заключается в восстановлении растворенного оксида раскислителем с образованием нерастворимого оксида раскислителя, всплывающего на поверхность жидкого металла: [MeO] + [R] = [Me] + (RO).

Раскислителем служит вещество с бóльшим сродством к кислороду. Реакция раскисления закончится как только будут равными упругости диссоциации обоих оксидов, т.е. когда: $p_{O_2} = K^o_{RO} \cdot \left[\frac{[R]_{H.P.}}{R}\right]^2 = K^o_{MeO} \cdot \left[\frac{[MeO]}{[MeO]_{H.P.}}\right]^2$. Откуда получаем, что остаточная концентрация оксида металла будет равна: $[MeO]_{кон} = [MeO]_{H.P.} \cdot \left(\frac{[R]_{H.P.}}{[R]_{кон}}\right) \cdot \left[\frac{K^o_{RO}}{K^o_{MeO}}\right]^{\frac{1}{2}}$. Анализ уравнения позволяет сделать вывод, что для обеспечения низкой концентрации растворенного оксида основного металла в ванне должен оставаться определенный избыток раскислителя; и этот избыток тем меньше, чем меньше величина K^o_{RO}. Раскислители, кроме доступности и дешевизны, должны иметь много больше сродства к кислороду, чем раскисляемый металл; быстро растворяться в раскисляемом металле; не давать газообразных продуктов раскисления; остаток раскислителя в готовом металле не должен ухудшать качества этого металла; оксид раскислителя должен быть мало растворим раскисляемом металле и легко отделяться от него.

Металлотермия. Металлотермическими называются процессы восстановления металлов из оксидов при помощи других металлов по реакции: MeO + Me’ = Me + Me’O + Q.

Теория металлотермических процессов основана на тех же самых представления, что и процессы окислительного рафинирования и раскисления. В процессе реагирования MeO и Me’ образуются Me и Me’O. При расплавлении шихты металлы образуют сплав, оксиды – шлак, причем дальнейшее реагирование протекает между двумя реагирующими фазами: (MeO) + [Me’] = (Me’O) + [Me]

На практике широко применяется алюмотермия:

$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + 526{,}18$ кДж

$3MnO + 2\ Al = Al_2O_3 + 2Mn + 517{,}39$ кДж

$3V_2O_5 + 10\ Al = 5Al_2O_3 + 6\ V$

и силикотермия:

$2V_2O_5 + 5\ Si + 5CaO = 4V + 5CaSiO_3$

$2MoO_2 + Mo_2Si_8 + 3CaO = 5Mo + 3CaSiO_3$

$3MoO_2 + 2CaO = 3Mo + 2CaSiO_3 + 2CO$

$MoO_2 + Fe_xSi + CaO = Mo + xFe + CaO*SiO_2$

Контрольные вопросы:

1.Почему при получении меди, свинца и ряда других металлов проводят специальный процесс окислительного рафинирования? В чем заключается этот процесс?

2. В каком случае удаление примеси будет протекать полнее: если оксид рафинируемого металла нерастворим, если он ограниченно растворим в металлическом расплаве и почему?

3. Как меняются упругости диссоциации оксидов основного металла и примесей по мере протекания процесса окислительного рафинирования?

4.Чем определяется конечное содержание примеси в рафинированном металле, зависит ли оно от начального ее содержания?

5.Почему рекомендуется рафинировочный шлак удалять с поверхности металлического расплава периодически по ходу процесса?

6.Какое влияние на рафинирование может оказать введение в шлак флюса инертного по отношению к окислу рафинируемого металла, но образующего с окислом прочное химическое соединение?

7.Что такое барботаж и для чего он применяется в процессе окислительного рафинирования?

8.Каким образом и какие параметры системы следует регулировать при окислительном рафинировании металла, чтобы обеспечить максимально полное удаление примесей?

Список литературы:

1. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
2. http://www.metall.kz
3. http:// www.metallurgy.at.ua
4. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
5. Набойченко С. С., Ни Л. П., Шнеерсон Я. М., Чугаев Л. В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. – Екатеринбург, 2002.
6. Айзатулов Р. С., Харлашин П. С., Протопов Е. В., Назюта Л. Ю. Теоретические основы сталеплавильных процессов. – М.: МИССИС, 2002.

Лекция №8. Сродство углерода к O_2. Восстановление оксидов металлов

1 Закономерность изменения сродства углерода к кислороду

2 Влияние температуры и давления.

3 Восстановление оксидов металлов при помощи CO.

4 Углетермическое восстановление.

5 Восстановление водородом.

6 Плазменное восстановление.

Закономерность изменения сродства углерода к кислороду. Окисление углерода используют как для энергетических, так и для химических целей. Рассмотрим основные реакции горения углерода

1. $C + O_2 = CO_2 + 393965 Дж$ - реакция полного горения углерода.
2. $2C + O_2 = 2CO + 218614 Дж$ - реакция неполного горения углерода.
3. $2CO + O_2 \Leftrightarrow 2CO_2 + 566808 Дж$ - реакция догорания CO; $K_p^3 = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2}$.
4. $C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO - 171380 Дж$ - реакция восстановления углекислого газа при помощи С; $K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot a_C}$.

Реакции 1 и 2 термодинамически необратимы.

Рассмотрим термодинамически обратимые реакции 3 и 4.

4. $C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO - 171380 Дж$ - Реакция Белла-Будуара.

Реакция протекает слева направо с поглощением тепла и с увеличением объема системы. Равновесная газовая фаза обогащается оксидом углерода при повышении температуры и обедняется ею с ростом давления. Константа равновесия этой реакции $K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = P\frac{x^2}{1-x}$, где x - концентрация CO в смеси $CO + CO_2$, считая их сумму за 1; P - общее давление $p_{CO} + p_{CO_2}$. Зная K_p и $P_{общ}$ можно вычислить состав равновесной газовой смеси. Константа равновесия реакции газификации углерода может быть рассчитана по формуле Фальке:

$$\lg K_p = -\frac{40800}{4{,}575T} + 4{,}864 \lg T - 0{,}301 \cdot 10^{-2} T + 0{,}627 \cdot 10^{-6} T^2 - 0{,}479 \cdot 10^{-10} T^3 - 2{,}926.$$

Численные значения констант равновесия равны:

T	800	900	1000	1100	1200	1300
$\lg K_p$	-2,05	-0,78	+0,22	+1,04	+1,73	+2,30

3. $2CO + O_2 \Leftrightarrow 2CO_2 + 566808 Дж$

По правилу фаз в состоянии равновесия данная однофазная двухкомпонентная $(k = 2)$ система при $(P = 1)$ имеет 3 степени свободы: $f = k + 2 - p = 2 + 2 - 1 = 3$

Уравнение константы равновесия - $K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = f(T)$.

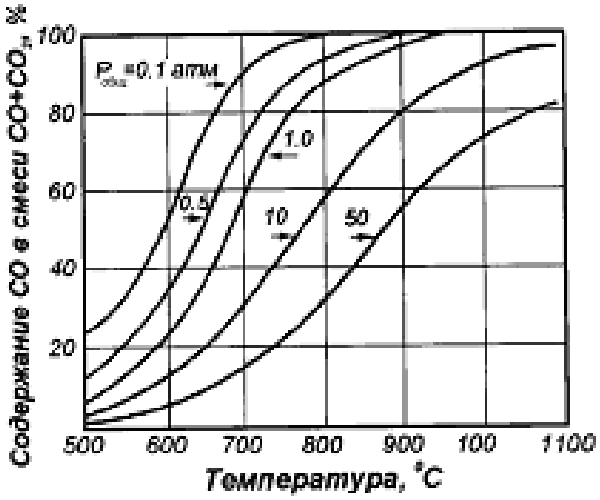


Рисунок 40. Зависимость состава газовой фазы реакции $C+CO_2=2CO$ от T и P

Влияние температуры и давления. На основании принципа Ле-Шателье при повышении температуры (при постоянном давлении) равновесие сместится в сторону с эндотермическим эффектом, т. е. пойдёт диссоциация CO_2 на CO и O_2. Повышение давления при постоянной температуре вызовет процесс, сопровождающийся уменьшением объема системы. В данном случае это будет реакция образования CO_2 из CO и O_2. Константа равновесия реакции диссоциации может быть вычислена по формуле Чипмена и Самарина: $\lg K_p = \lg \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = -\frac{29072}{T} + 8{,}81$.

K_p может быть рассчитана по уравнению Нернста: $\lg K_p = -\frac{29850}{T} + 1{,}75 \lg T + 4{,}02$.

Определив константу равновесия реакции можно определить степень диссоциации CO_2, состав газовой фазы. Зная константу равновесия можно определить и p_{O_2} в зависимости от соотношения

CO и CO_2: $p_{O_2} = K_p \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2}$; $\lg p_{O_2} = \lg K_p + \lg p_{CO_2} - \lg p_{CO}$

Величины *Кр* диссоциации $2CO_2 \Leftrightarrow 2CO + O_2$, свидетельствуют о большой прочности CO_2.

T, K	500	800	1000	1500	2000
K_p	-49,93	-27,81	-20,43	-10,60	-5,73

На основании закона Гесса можно определить термодинамические характеристики двух необратимых реакций (1 и 2) суммируя две термодинамически обратимые реакции (3 и 4).

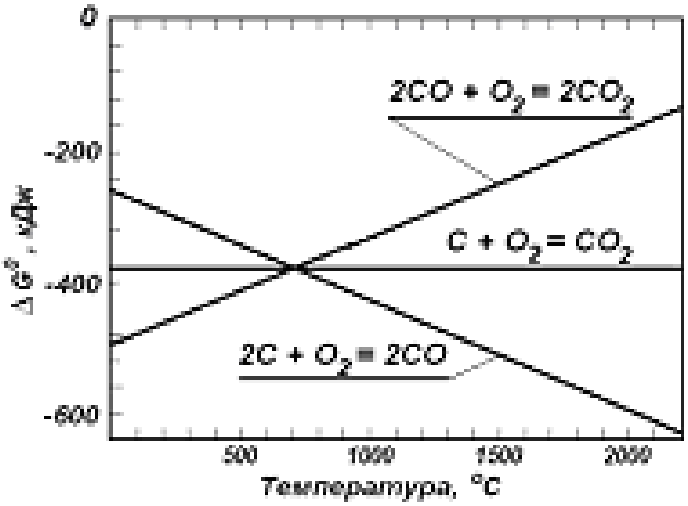


Рисунок 41. Энергия Гиббса окисления углерода

Если сложить реакцию 3 и реакцию 4, получим реакцию полного горения. Если сложить реакцию 3 и две реакции 4, получим в сумме реакцию 2. Тогда $\Delta G_1^0 = \Delta G_3^0 + \Delta G_4^0$, а $\Delta G_2^0 = \Delta G_3^0 + 2\Delta G_4^0$ (рисунок 3). Сродство углерода к кислороду по реакции полного горения практически не зависит от температуры, по реакции неполного горения сродство углерода к кислороду возрастает с повышением температуры. По реакции догорания сродство CO к кислороду при повышении температуры уменьшается..

Восстановление оксидов металлов при помощи CO. Восстановление оксидов металлов при помощи *CO* описывается уравнением: $MeO+CO=Me+CO_2-\Delta H$.

Константа равновесия при (MeO)=1 и [Me]=1 равна: $K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$.

Отсюда, равновесный состав газовой фазы равен: $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{1}{K_P}$.

Реакция может быть экзотермическая или эндотермическая:
$PbO+CO=Pb+CO_2 - 69.4$ *кДж,*

0.5SiO_2+CO=Si+CO_2+155.5 кДж.

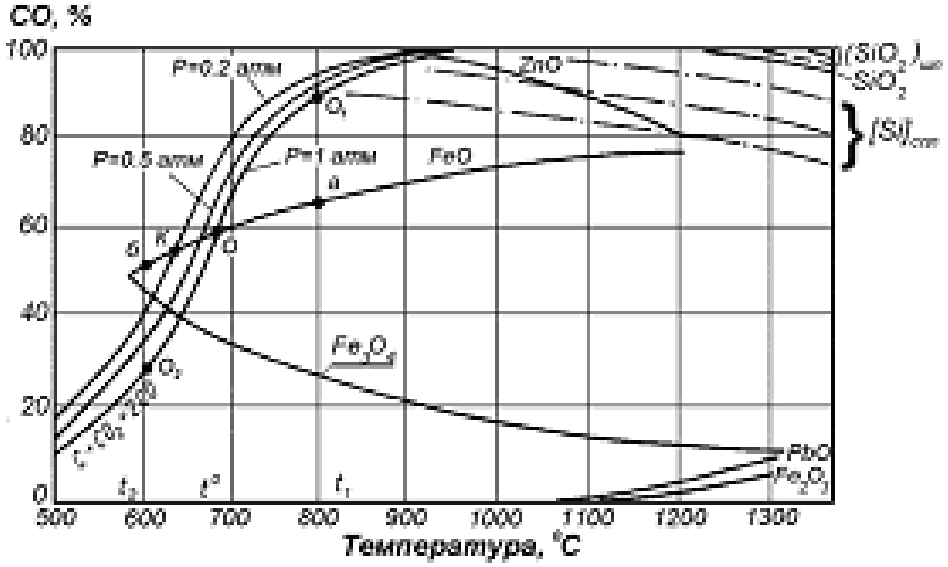


Рисунок 42. Графическое совмещение кривых равновесия реакций восстановления оксидов при помощи CO и реакции $C+CO_2=2CO$

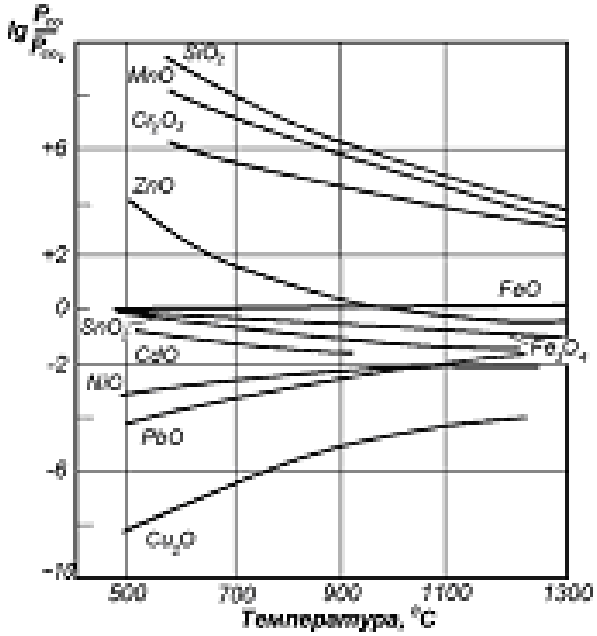


Рисунок 43. Равновесный состав газовой фазы реакций $MeO+CO=Me+CO_2$ и реакции $C+CO_2=2CO$

Для экзотермических реакций при повышении температуры равновесный состав газовой фазы обогащается по *CO,* для эндотермических – по *CO_2.*

На рисунках 42 и 43 приведены равновесные составы газовой фазы реакций восстановления в зависимости от температуры, совмещённые с кривыми равновесия реакции Будуара. Равновесный

состав газовой фазы, обеспечивающийся реакцией Будуара будет являться составом газовой фазы в системе *C-O* с избытком углерода.

В нижней части диаграмм расположены металлы с малым сродством к кислороду (*Cu, Pb, Ni*) для восстановления которых достаточно небольших давлений *CO* в газовой фазе. В верхней части диаграмм – металлы с большим сродством к кислороду. Восстановление возможно, когда давление *CO* в газовой фазе превышает равновесное давление *CO* для восстановления конкретного оксида. Например, при давлении газовой фазы в одну атмосферу восстановление Fe_3O_4 до *FeO* будет происходить при температуре выше 640 ºС, а восстановление *FeO* до *Fe* –при температуре выше 690 ºС (рисунок 42).

Реакция восстановления с участием расплавов: $(MeO)+CO=[Me]+CO_2-\Delta H$. Константа равновесия $K_p=\frac{[Me]\cdot P_{CO_2}}{(MeO)\cdot P_{CO}}$, а равновесный состав газовой фазы $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}=\frac{1}{K_P}\cdot\frac{[Me]}{(MeO)}$. Из уравнения следует, что $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ зависит от концентрации металла - [*Me*] и концентрации оксида (*MeO*) в расплавах.При уменьшении содержания (FeO) в расплаве равновесное содержание CO возрастает (рисунок 44), стремясь в пределе к 100%.

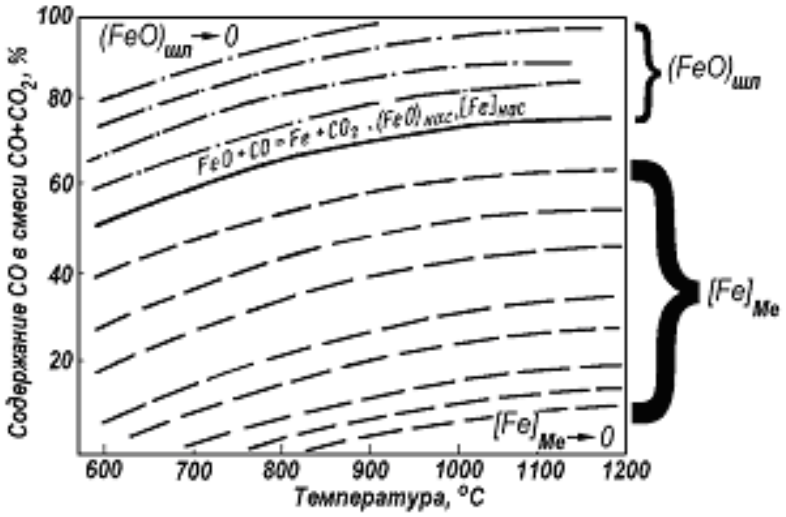


Рисунок 44. Зависимость равновесного состава газовой фазы реакций FeO+CO=Fe+CO_2 от температуры и концентрации (FeO) и (Fe)

При уменьшении содержания [Fe] равновесное содержание CO снижается, стремясь в пределе к 0%. Так как в газовой фазе при любых температурах присутствует и CO и CO_2, невозможно

восстановить нацело оксид, находящийся в расплаве, и из смеси оксидов восстановить селективно только один металл – все присутствующие в расплаве оксиды будут восстанавливаться в равновесных количествах.

Углетермическое восстановление. Восстановление оксидов металлов твердым углеродом можно представить уравнением: MeO + C = Me + CO. $\Delta G^0 = \Delta G^0_{CO} - \Delta G^0_{MeO}$

В реальных условиях в большинстве случаев процесс усложняется. Углерод растворяется во многих металлах (Fe, Mn, Cr, W и др.), что приводит к образованию карбидов и изменяет величину ΔG° и температуры равновесия реакции.

Углеродотермическое восстановление оксидов (в доменной или электрической печах) обычно протекает при сравнительно высоких температурах и продуктом восстановления будет либо карбид, либо металл, насыщенный углеродом при данной температуре. Карбиды обладают важными свойствами, используемыми в промышленности, например, карбиды хрома имеют высокую твердость и прочность на истирание и используются для наплавки поверхностей, подвергающихся истиранию (конуса доменных печей, сельскохозяйственная техника и др.). Карбид кремния (карборунд) имеет высокую твердость, стойкость к воздействию высоких температур, высокую электрическую проводимость. Эти качества используют при изготовлении нагревательных элементов, специальных огнеупоров и абразивных материалов. Карбиды кальция и алюминия - сильные восстановители. Реакции образования карбидов кальция, кремния и алюминия имеют вид:

$CaO + 3C = CaC_2 + CO$; $\Delta G^0 = 433\,836 — 192.2T$ Дж

$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$; $\Delta G^0 = 526\,573 — 344,2Г$ Дж;

$^2/_8 A1_2O_3 + 3C = 1/3Al_2C_3 + 2CO$; $\Delta G^0 = 804\,703 — 321,5Г$ Дж.

Для этих реакций температуры, при которых $\Delta G^0 = 0$, соответственно равны 2257, 1530, 2503 К.

Если температура восстановления оксидов выше, чем температура кипения металла, то процесс опишется уравнением: $MeO_Т + C = Me_П + CO$. Для этой реакции $K_P = P_{CO} \cdot P_{Me}$.

При восстановлении оксида цинка твердым углеродом в зависимости от условий процесса образуется CO или CO_2: $ZnO_Т + C \leftrightarrow Zn_П + CO_2$ (K_1); $2ZnO_Т + C \leftrightarrow 2Zn_П + CO_2$ (K_2).

Равновесный состав газовой фазы можно определить в предположении, что в системе протекают независимые реакции: $ZnO_Т + CO = 2Zn_П + CO_2$ (K_3); $\Delta G° = 334\,609 — 439,3T + 67,36T$

lg T Дж;

$C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$; $\Delta G°=170821-174{,}58T$ Дж (K_4); $Zn_T \leftrightarrow Zn_П$; $\Delta G° = 131214-181{,}28T+24.03T\lg T$ Дж.

Используя уравнение баланса массы $p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$, уравнения константы равновесия $K_3 = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{Zn}^2}{p_{CO}}$ и $K_4 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$, получим уравнение для определения p_{CO}: $2p_{CO}^3 + K_4 p_{CO}^2 - K_4^2 K_3 = 0$.

При повышенных температурах может происходить восстановление оксидов углеродом, растворенным в металле (оксиды, как правило, в этом случае находятся в растворе). Такой вид восстановления имеет место, например, в горне доменной печи, где восстановление FeO из оксидного расплава осуществляется углеродом, растворенным в чугуне. В этом случае процесс восстановления описывается уравнением: [C] + (*MeO*) = [*Me*] + CO.

Точность расчетов подобных процессов в значительной степени зависит от точности определения активности оксида в расплаве и активности углерода, растворенного в металле. Иногда в качестве восстановителя выступает углерод, находящийся в соединении, например, карбид. Реакция восстановления может быть представлена в общем виде: *MeO* + *Me'C* = *Me'* + *Me* + CO, и выражение для константы равновесия может быть различным в зависимости от состояния веществ, участвующих в процессе.

Восстановление водородом. В качестве газов-восстановителей используют водород, оксид углерода, их смеси, углеводороды. Углеводороды предварительно подвергают конверсии для предотвращения при восстановлении выделения углерода и науглероживания металла. Если для восстановления используется водород, то анализ термодинамической возможности восстановления оксидов может быть проведен с помощью диаграммы $\Delta G° = f(T)$ для реакций образования оксидов металлов и водяного пара. Процесс восстановления можно представить уравнением: $MeO_K + H_2 = = Me_K + H_2O$, где $MeO_к$ и *Me* — конденсированные фазы оксида и металла. Состав газовой фазы состоящей из H_2 и H_2O, равновесной с твердыми фазами, определяется путем решения двух уравнений: $K_P = p_{H_2O} \Big/ p_{H_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$; $p_{H_2} + p_{H_2O} = P_{общ}$.

Некоторые металлы, такие как железо, марганец, вольфрам, молибден и другие образуют несколько оксидов. Восстановление в этом случае протекает в две или более стадий.

Для оксидов железа при температурах выше 810 К

восстановление протекает по трехстадийной схеме:

$3Fe_2O_{3\,(т)} + H_2\,(CO) = 2Fe_3O_{4\,(т)} + H_2O\,(CO_2)$;

$2Fe_3O_{4\,(т)} + 2H_2\,(CO) = 6FeO_т + 2H_2O\,(CO_2)$;

$6FeO_т + 6H_2 = 6Fe_т + 6H_2O\,(CO_2)$.

При температурах ниже 840 К Pe_3O_4 восстанавливается сразу до железа, поэтому процесс восстановления Fe_2O_3 становится двухстадийным:

$3Fe_2O_{3\,(т)} + H_2\,(CO) = 2Fe_3O_{4\,(т)} + H_2O\,(CO_2)$;

$2Fe_3O_{4\,(т)} + 8H_2\,(CO) = 6Pe + 8H_2O\,(CO_2)$.

Используя рисунок 40, можно при заданной температуре, общем давлении и парциальном давлении одного из газов определить область существования конденсированной фазы (железа, вюстита, магнетита или гематита).

Равновесные характеристики восстановления других оксидов могут быть определены подобным образом. Восстановление оксидов никеля и кобальта возможно при 1000 К уже при содержании диоксида углерода в газовой фазе ниже 99,7 % . Восстановление же WO_3 водородом возможно только при содержании влаги не более 0,01 %, т. е. осушенным водородом.

Сопоставление линий равновесного состава газовой фазы при восстановлении оксидов железа газами CO и H_2 (рисунок 45) показывает, что при температурах T < 1083 К для восстановления оксидов железа требуется более высокое по сравнению с CO парциальное давление H_2 в газовой фазе. При T > 1083 К соотношение обратное: для соответствующих оксидов равновесное парциальное давление H_2 ниже, чем равновесное парциальное давление CO.

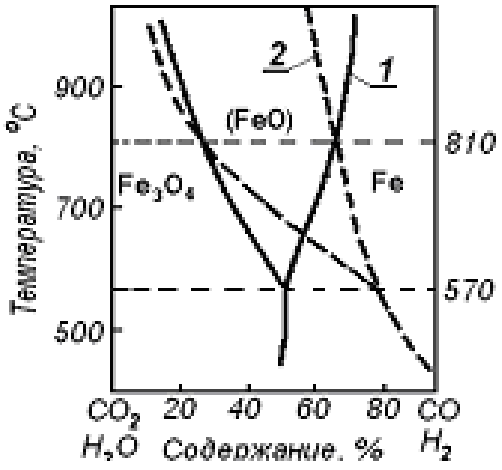


Рисунок 45. Диаграмма равновесий оксидов железа с газовой фазой $CO\text{-}CO_2$ и $H_2\text{-}H_2O$

Таким образом, при Т < 1083 К более сильным восстановителем является оксид углерода, а при Т > 1083 К - водород. Это изменение восстановительной способности СО и H_2 иллюстрируется рисунке 7 (пересечение линий равновесного состава смесей СО—CO_2 и H_2—Н,О).

Плазменное восстановление. При помощи плазмы удается восстановить очень прочные оксиды, такие как WO_3, TiO_2, $SiO_{2)}$ FeO, разложить природные соединения $ZrSiO_4$, $FeTiO_3$, $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, восстановить галогены $BeC1_3$, $NbCl_3$ при помощи водорода, провести рафинирование металлов и т.д. Характерные особенности плазменного состояния вещества следующие. Первая - в этом состоянии атомы вещества полностью или в значительной степени ионизированы. Вторая - температура самой плазмы достигает величин от тысяч градусов до нескольких десятков тысяч градусов Кельвина. В металлургии и вообще в технике используется так называемая низкотемпературная плазма 3000—15000 К (высокотемпературная плазма - Т >15000 К).

Плазма создается в специальных устройствах, называемых плазмотронами. Принцип действия плазмотрона основан на том, что газ, называемый плазмообразующим, пропускают через область горения дугового разряда, при этом он нагревается до нескольких тысяч градусов, частично ионизируется и превращается в плазму. Газ при нормальных условиях является типичным диэлектриком, однако, если в таком диэлектрике появится достаточно мощное электрическое поле, часть молекул газа может ионизироваться: $Г = Г^+ + \bar{e}$, а заряженные частицы (ионы $Г^+$ и электроны $\bar{e}$) под действием разности потенциалов на электродах образуют направленное движение и в газе возникнет электрический ток. Под действием электрического поля заряженные частицы движутся с ускорением, значит, они будут наращивать свою энергию и при столкновении с нейтральными атомами эту энергию отдавать. Если энергия поля окажется достаточно большой, то носители заряда начнут размножаться, выбивая электроны из атомов. Начнется то, что называют лавинообразной ионизацией. Поэтому газ, прошедший сквозь дугу, сильно ионизирован и нагрет до высоких температур.

Главным отличием плазменного восстановления от обычных восстановительных процессов является более высокая температура системы. Струя плазмы с температурой 3000—6000 К нагревает материалы до 2000—5000 К. Высокая температура в традиционных металлургических процессах обусловливает хорошую

жидкотекучесть (малую вязкость) расплавов. Для достижения этой цели достаточно иметь в печах температуру 1200—1800 К. В плазмотермических печах роль температуры иная.

Существуют очень прочные оксиды (например, WO_3, Al_2O_3, TiO_2 и т.п.), которые при обычных температурах металлургических процессов не могут ни диссоциировать, ни восстанавливаться углеродом (рисунок 41). Однако с ростом температуры сродство этих металлов к кислороду, а значит, и прочность оксидов уменьшаются, а сродство углерода к кислороду растет. При высоких температурах эти прочные оксиды можно восстановить по реакции: $Me + C = Me + CO_2$.

Зависимость свободной энергии для ряда подобных реакций от температуры следующая:

$2WO_3 + 3C = 2W + CO_2$; $\Delta G° = 114{,}93 - 117{,}71\ T$;

$TiO + C = Ti + CO_2$; $\Delta G° = 49{,}51 - 0{,}17\ T$;

$SiO_2 + C = Si + CO_2$; $\Delta G° = 122{,}31 - 42{,}13\ T$;

$2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2$; $\Delta G° = 523{,}05 - 156{,}61\ T$.

Контрольные вопросы:

1. Почему при восстановительных плавках руд или концентратов получают металл, загрязненный примесями всех металлов, находившихся в руде?
2. Как влияет на ход процесса восстановления переход в раствор восстанавливаемого оксида или восстановленного металла?
3. Почему при восстановлении оксидов цветных металлов из шлака добавка окиси кальция способствует протеканию процессов восстановления?
4. Как влияют на протекание реакции Будуара температура и внешнее давление?
5. Какие условия (с точки зрения термодинамики) необходимы для протекания реакции восстановления оксида металла через газовую фазу и реакции Будуара? Чем определяется возможность их совместного протекания?
6. В каких случаях целесообразно применение металлотермии, и в чем сущность этого процесса?
7. Из каких стадий складывается топохимическая реакция восстановления твердых окислов газообразными восстановителями?
8. Почему, если восстановление идет в диффузионном режиме, коэффициент диффузии газа-восстановителя не зависит от общего давления в системе, но определяется скоростью

газового потока?

9. В каком случае и почему процесс восстановления закиси никеля может быть практически прекращен из-за экранирования оксида металлом: когда восстановление ведется окисью углерода или водородом?
10. В чем различие механизмов восстановления гематита и магнетита твердым углеродом?
11. Каково влияние повышения в системе давления инертного газа на процесс углетермического восстановления шлакового расплава с точки зрения термодинамики и кинетики?
12. Какие восстановители целесообразно использовать в плазменном процессе получения металлического вольфрама?

Список литературы:

1. Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с/
2. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
3. Основы метлаллургии (в 4-х томах). М.: Металлургия. 1961.
4. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1990. 504 с.
5. Соколов И.П. Введение в металлотермию (учебное пособие). М.: Металлургия. 1990. 132 с.
6. Оспанов Х.К. Среднеатомная энергия Гиббса образования минералов (твердых веществ) и перспективы ее использования в различных отраслях науки. Алматы. 2004. 75 с.
7. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. Алматы. 2004. 133 с.
8. Ванюков А.В., Асабин А.Н., Сыромятникова А.С. Лабораторный практикум по теории пирометаллургических процессов. М.: Мисис. 1981. 128 с.
9. Арсентьев П.П., Падарин С.Н. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1989. 288 с.
10. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов (перевод с англ). М.: Металлургия. 1985. 344 с.
11. Петелин А.Л., Махалина Е.С. Термодинамика и кинетика металлургических процессов (курс лекций). М.: МиСиС. 2002. 100 с.

Лекция №9. Механизм и кинетика гетерогенных реакций

1 Общие положения.

2 Механизм и кинетика диссоциации веществ в твёрдых фазах.

3 Механизм и кинетика окисления металлов.

Общие положения. Большинство металлургических реакций гетерогенны, т. е. взаимодействуют вещества, находящиеся в различных фазах. Гетерогенные процессы отличают многостадийность и сложность. Процесс состоит как минимум из трех стадий: 1) переноса реагирующих веществ к межфазной границе — реакционной зоне, 2) собственно химического акта взаимодействия и 3) отвода продуктов реакции из реакционной зоны. Каждый этап, в свою очередь, может состоять из ряда стадий. Перенос реакционного газа из общего турбулентного газового потока к границе ламинарного слоя осуществляется за счёт конвективной диффузии (рисунок 46), и можно принять, что концентрация газа на внешней границе ламинарного слоя в установившемся режиме сравняется с концентрацией реакционного газа в потоке $C_{РГ}^{ч}$.

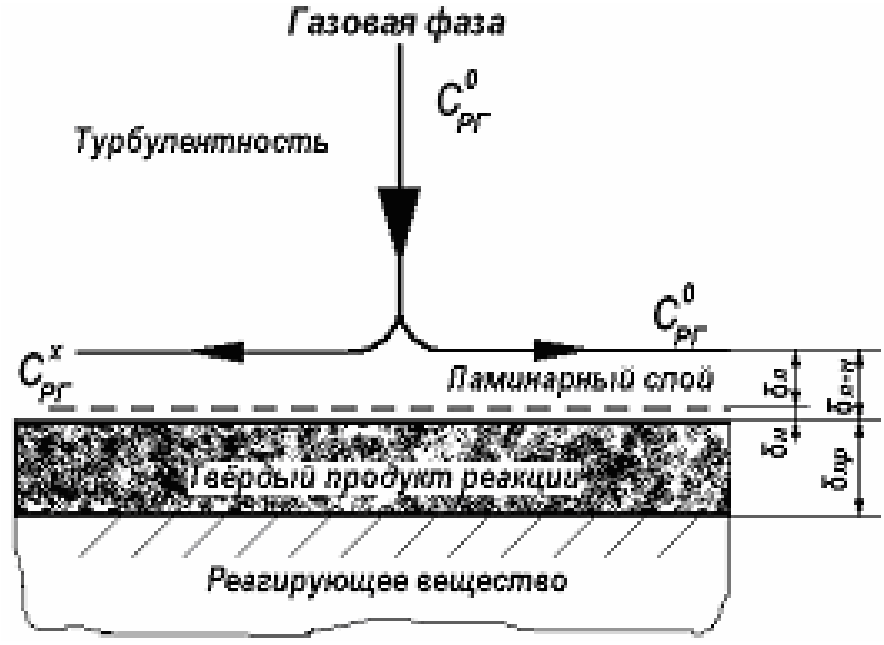


Рисунок 46. Схема диффузии газа ($C^0_{РГ}$ – концентрация газа в потоке; $C^x_{РГ}$ – концентрация газа на поверхности твердой фазы)

На границе раздела неподвижного слоя и твёрдой фазы концентрация газа $C_{РГ}^{ч}$. В стационарном режиме различие в

концентрациях реагирующих веществ не зависит от времени, т. е. в каждой точке различных фаз концентрация в ходе процесса сохранит постоянную величину. Согласно первому закону Фика поток вещества через воображаемое сечение, перпендикулярное направлению диффузии, пропорционален значению градиента концентраций в этом направлении. $П = -D\,dc/dx$, где: П - поток вещества, кг/ (м^2·сек); D - коэффициент диффузии, м^2/сек, dc/dx градиент концентрации в направлении диффузии, кг/м^3·м. Поток частиц газа через неподвижный и ламинарный слои будет представлен выражением: $П_1 = D_1 \frac{C^0_{РГ} - C^x_{РГ}}{\delta_{л+н}} = \beta_1 (C^0_{РГ} - C^x_{РГ})$, где D_1 - коэффициент диффузии в продукте реакции; $C^0_{РГ}$ — концентрация на границе раздела твёрдых фаз; $C^ч_{РГ}$ - концентрация свинца на межфазной границе твёрдое - газ; $\beta_1 = D_1/\delta_{л+н}$ - коэффициент массопередачи через ламинарный и неподвижный слои - коэффициент внешней диффузии.

В процессе реагирования поверхность реагирующего вещества покрывается слоем продукта реакции. Поверхность реагирующей фазы может быть покрыта минералами пустой породы (рисунок 1).

Поток частиц реакционного газа, диффундирующего через твёрдый слой, определится выражением: $П_2 = \frac{D_2}{\delta_{пр}}(C^x_{РГ} - C_0) = \beta_2 C^x_{РГ}$, где: C_0 - концентрация реакционного газа на поверхности твёрдой фазы (при протекании процесса C_0=0); $\beta_2 = \frac{D_2}{\delta_{пр}}$ - коэффициент массопередачи через слой продукта реакции – коэффициент внутренней диффузии.

Величина общего потока определяется уравнением: $П = \beta C^0_{РГ}$.

В условиях стационарности величины потоков через фазы равны: П = $П_1$=$П_2$, что связано с определением условия стационарности (в противном случае происходило бы накопление вещества в каком-либо участке системы). Тогда справедливо равенство: $\beta_1 (C^0_{РГ} - C^x_{РГ}) = \beta_2 C^x_{РГ}$, из которого можно определить концентрацию реакционного газа на границе газ - твёрдое: $C^x_{РГ} = \frac{\beta_1 C^0_{РГ}}{\beta_1 + \beta_2}$.

Подставив полученное значение $C^ч_{РГ}$ получим: $П_2 = \beta_2 C^x_{РГ} = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} C^0_{РГ}$. Но учитывая, что $П = \beta C^0_{РГ}$, а $П = П_2$,

получим уравнение: $\beta = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2}$ или $\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}$.

С учётом скорости кристаллохимических превращений общее сопротивление определится из уравнения: $\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{\alpha}$, где $\frac{1}{\alpha}$ - кристаллохимическое сопротивление.

Величина, обратная коэффициенту массопередачи, называется коэффициентом сопротивления. В последовательных процессах общее сопротивление $1/\beta$ равно сумме частных сопротивлений. Если один из коэффициентов сопротивления системы значительно больше других, то именно им и определяется общая скорость процесса. Следовательно, если гетерогенный процесс состоит из ряда последовательных стадий, то общая скорость процесса лимитируется скоростью самой медленной стадии.

В процессах с параллельным течением отдельных стадий общий коэффициент массопередачи равен сумме коэффициентов массопередачи отдельных звеньев и общая скорость процесса: $\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \alpha$.

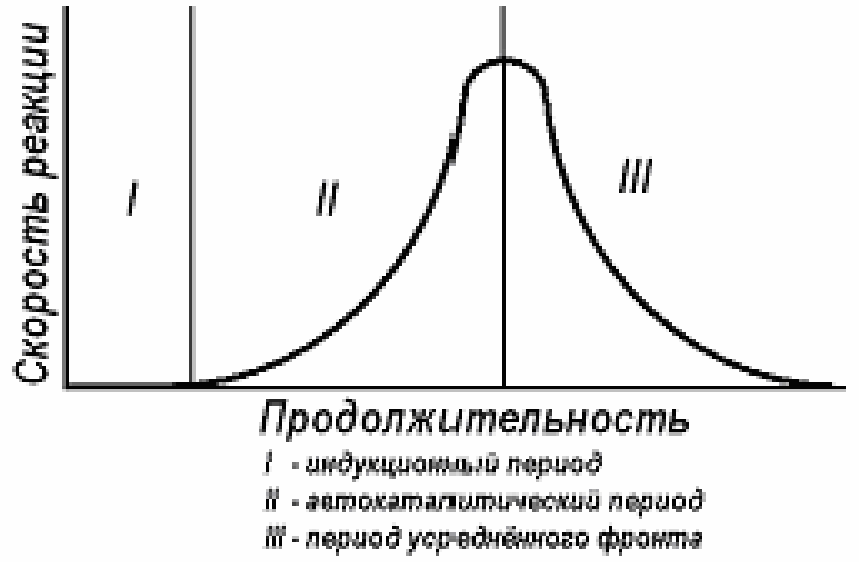


Рисунок 47. Зависимость скорости автокаталитического процесса от продолжительности

Кристаллохимические превращения складываются из ряда последовательно и параллельно протекающих реакций: физическая адсорбция газа на поверхности твёрдого; химическая адсорбция; обмен электронами; растворение первых порций образующегося соединения в исходном веществе; образование

новой фазы – образование границы раздела фаз; рост новой фазы. В начальный период, пока идёт накопление продуктов реакции до образования новой фазы, скорость процесса минимальна (индукционный период). После образования границы раздела фаз скорость процесса увеличивается пропорционально росту поверхности раздела фаз (автокаталитический период). После создания единого фронта реакции, или после прохождения реакции через середину реагирующего образца, скорость реакции падает, в пределе, до 0 (период усреднённого фронта реакции).

Благодаря наличию процесса адсорбции и явления автокатализа гетерогенные процессы называют адсорбционно-автокаталитическими.

Скорость кристаллохимических превращений в значительной степени зависит от температуры, так как именно с повышением температуры возрастает кинетическая энергия частиц, скорость их движения в узлах кристаллической решётки, что приводит к увеличению скорости. Важнейшая задача гетерогенной кинетики — установление режима и лимитирующих стадий процесса. Скорость массопередачи в ламинарном и неподвижном слоях зависит от их толщины. С повышением скорости потока толщина δ пограничного слоя уменьшается по закону: $\delta \approx S/\sqrt{\mathrm{Re}}$. Уменьшение толщины слоя снижает величину концентрационной диффузии.

Отличительными признаками гетерогенных процессов, лимитируемых внешней диффузией будут:

1. Величина коэффициента массопередачи β зависит от скорости потока.
2. Диффузионное сопротивление 1/β не зависит от времени процесса.
3. После прерывания процесса и последующего его возобновления его кинетика характеризуется теми же параметрами.
4. Скорость процесса слабо зависит от температуры.

Отличительные признаки гетерогенных процессов, лимитируемых внутренней диффузией, следующие.

1. Скорость процесса не зависит от скорости движения газа.
2. Скорость зависит от пористости тела.
3. Диффузионное сопротивление растет со временем.

При низких температурах процесса, протекающего в кинетическом режиме, лишь небольшая часть молекул находится в активированном состоянии. Следовательно, лишь ограниченное число молекул может вступить в химическое взаимодействие. Общая скорость процесса будет определяться самой медленной

стадией - химическим актом. Говорят, что процесс протекает в кинетическом режиме. С ростом температуры количество активированных молекул возрастает по экспоненте, значит, такая же зависимость будет характерна и для общей скорости процесса: $v \approx v_{кин} = Ae^{-\frac{E}{RT}}$, где A —функция, зависящая от структуры твердого, характера поверхности и ряда других факторов; E—энергия активации химической реакции.

Отличительными особенностями процессов, протекающих в кинетическом режиме, будут:

1) независимость скорости реакции от скорости газового потока или интенсивности перемешивания флюидной фазы,

2) резкое увеличение скорости процесса с подъемом температуры,

3) довольно часто наблюдаемый автокаталитический ход процесса.

В пирометаллургии при осуществлении процессов в области высоких температур с реакциями, протекающими в кинетической области, приходится встречаться довольно редко. Гораздо чаще общую скорость процесса лимитирует внешняя или внутренняя диффузия.

В тех случаях, когда скорости химического акта и диффузионного переноса сопоставимы, говорят о протекании процесса в переходном (промежуточном) режиме. Строго говоря, нельзя говорить о чисто кинетическом или диффузионном режиме. Все гетерогенные процессы являются переходными с большим или меньшим отклонением от кинетического режима в диффузионную область. Однако для удобства математического описания кинетики целесообразно выделять факторы, определяющие в целом скорость гетерогенного процесса.

Если процесс осуществляется в кинетическом режиме, когда массоперенос вещества не влияет на общую скорость процесса, такая характеристика как порядок реакции, полностью применима к описанию гетерогенного процесса. Однако, порядок реакции не определяет механизм реакции. При гетерогенных процессах возрастает вероятность многостадийности химической реакции. Если же процесс идет в диффузионном режиме, то при определении порядка реакции следует помнить, что эта кинетическая характеристика относится уже не к химическому акту, а к процессу в целом. То же следует сказать и об энергии активации. Энергия активации гетерогенных химических реакций, находящихся в диффузионной области является интегральной активационной

характеристикой процесса, а не реакции. Поэтому в литературе при использовании этой характеристики, как правило, употребляют термин «кажущаяся энергия активации». Количественное значение кажущейся энергии активации процесса может служить качественной характеристикой режима, в котором осуществляется гетерогенный процесс. При больших значениях $E_{акт}$ (E >60 кДж/моль) можно с известной долей осторожности говорить о протекании процесса в кинетической или переходной области. Малые значения энергии активации (E< 60 кДж/моль) свидетельствуют о существенном влиянии диффузионных затруднений. При оценке механизма и режима гетерогенных процессов более надежен аналитический метод, связанный с использованием полуэмпирических кинетических уравнений.

Механизм и кинетика диссоциации веществ в твёрдых фазах. Термическое разложение карбонатов, оксидов и сульфидов - это реакции превращения твердого вещества *A* в твердый продукт *B* с выделением газовой фазы C: $A_{ТВ} = B_{ТВ} + C_{Г}$. Такие превращения обычно подчиняются закономерностям топохимических (автокаталитических) реакций. Препятствием в начальной стадии процесса является зарождение новой фазы и появление межфазной границы. В ионной кристаллической решетке карбоната или окисла закономерно чередуются в пространстве катионы металла $Me^{z}+$ и анионы (CO_3^{2-} или O^{2-}). Это определяет равновесие сил межчастичного взаимодействияи и устойчивость кристаллической решетки. Искажения и дефекты кристаллической решетки вызывают возрастание термодинамического потенциала исходной фазы ΔG и оказываются активными местами для начальных стадий процесса, чему способствует появление чужеродные частицы в результате распада исходных соединений: $CO_3^{2-} \rightarrow O^{2-}+(CO_2)_{адс}$; $O^{2-} — 2e- \rightarrow O$; $Me^{2+} + 2e \rightarrow Me$; $2O \rightarrow O_2$.

Появление новых частиц в недрах старой фазы нарушает симметрию и вызывает местную деформацию решетки, что предопределяет возможность возникновения новой фазы. Отклонения по составу и распределению энергии от средних статистических значений в отдельных микроучастках системы (флуктуации) могут быть гетерофазными, т. е. сопровождаться появлением новых атомов или молекул и их обособлением в новую фазу. Образование частицы продукта диссоциации *B*, состоящего из *m* молекул, сопровождается изменением изобарного потенциала: $\Delta G = m\,\Delta G_V \; {}^{+}S\cdot\sigma$. Оно слагается из изменения в объеме, приходящегося на одну молекулу ΔG_V, и энергии напряжения $S\cdot\sigma$, возникающей в результате внедрения

новых частиц *B* в решетку исходного вещества *A*. Падение величины объемного термодинамического потенциала, происходящее при образовании новых частиц, усиливается с увеличением их размера. С увеличением *m* возрастает энергия напряжения. В результате суммарная величина ΔG процесса возникновения флуктуации и образования новых частиц при определенном критическом их размере $m_к$ проходит через максимум (рисунок 48). Ему соответствуют: $\frac{\partial G}{\partial m} = 0$. Частицы продукта реакции, образованные числом частиц ниже критических $m < m_к$, неустойчивы.

Процесс укрупнения затрудняется, так как требует возрастания изобарного потенциала. Частицы, для которых $m > m_к$ устойчивы и способны к дальнейшему самопроизвольному росту.

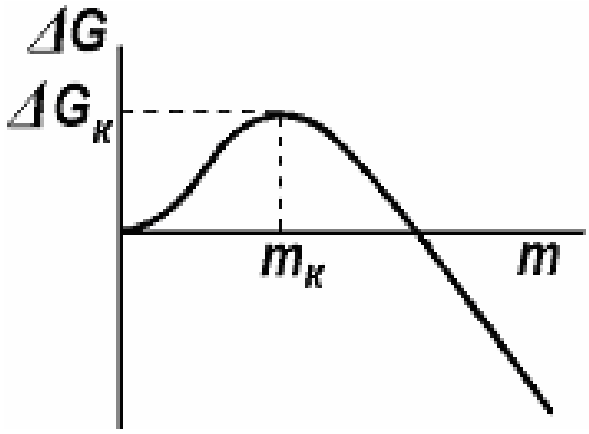


Рисунок 48. Зависимость ΔG системы при образовании зародыша новой фазы от числа частиц в зародыше

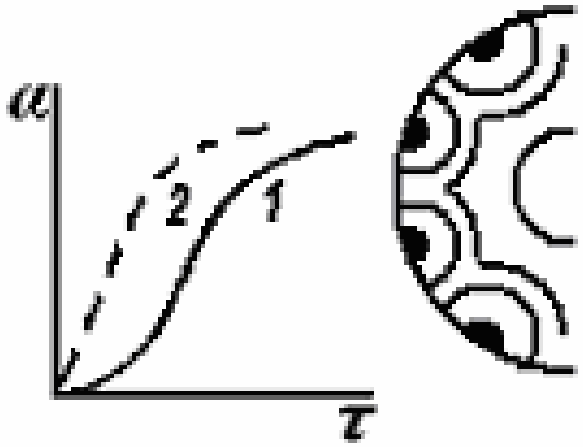


Рисунок 49 – Кривые топохимических реакций с развитым (1) и неразвитым (2) автокатализом

Таким образом, возникают зародыши новой фазы, которые своим развитием и укрупнением обеспечивают рост продукта реакции диссоциации. Развитие возникающих зародышей и их рост требует преодоления энергетического барьера.

Необходимая величина энергии (энергия активации – *E*) обеспечивает разрыхление кристаллической решетки и диффузию частиц к месту формирования новой фазы. Учитывая сказанное, кинетику роста зародышей и выделения продукта диссоциации твердых веществ можно представить уравнением: $w = C \cdot e^{-\frac{\Delta G_K}{RT}} \cdot e^{-\frac{T}{RT}}$. Первый экспоненциальный множитель $e^{-\frac{\Delta G_K}{RT}}$ отражает скорость образования зародышей - $w_Ц$, второй - скорость их роста - w_P.Если $w_P > w_Ц$, то кинетическая кривая отражает все фазы процесса (рисунок 49, кривая *1)*. Нижняя ее ветвь (медленного нарастания *a*) относится к индукционному периоду процесса, когда формируются зародыши и появляется граница между старой и новыми фазами. Вторая фаза (быстрого нарастания *a* и скорости разложения исходного вещества) отражает возрастание межфазной поверхности и автокаталитическое ускорение процесса. Верхняя ветвь кривой свидетельствует о замедлении процесса в связи с уменьшением ее границы раздела фаз. Однако дополнительные явления искажают эту зависимость.

Осложнения возникают при наличии толстого слоя продуктов реакции, когда процесс начинает тормозиться диффузионными явлениями. Картина процесса становится еще сложнее, если дополнительно учитывать влияние теплообмена.

Скорость процесса изменяется с температурой по экспоненциальному закону: $w = A \cdot e^{-E/RT}$.

Механизм и кинетика окисления металлов. Окисление металла сопровождается образованием оксида в виде оксидного слоя. Скорость окисления и роста оксидного слоя быть связана с механизмом переноса реагирующих веществ внутри этого слоя и реакциями на межфазных границах. Согласно представлениям о структуре ионных кристаллов, к которым можно отнести оксидные фазы, процессы диффузии обусловлены дефектами кристаллической решетки. Это - внедрение ионов в междоузлие и наличие вакантных узлов: $2e_{MeO} = Me + Me_B^{2+} + 2e_B$; внедрение частичек металла в междоузлие решетки оксида в виде ионов и электронов: $Me = Me_O^{2+} + 2e$. В результате образования анионных вакансий O_B^{2-} и электронов появляются новые слои оксида: $Me = MeO + O_B^{2-} + 2e_B$.

На первой стадии реагирования происходит хемосорбция

кислорода на поверхности с последующим реагированием и образованием ионов. Возможно взаимодействие кислорода с ионами металла междоузлий и электронами: $0.5O_2 + Me_0^{2+} + 2e = MeO$. Возможны и другие реакции.

Т. о., многостадийный окислительный процесс развивается в зависимости от толщины и природы образующегося покрытия и возможных в нем диффузионных перемещений. Покровный окисный слой в определенной мере предохраняет металл от воздействия газа. Его защитные свойства связаны с механической прочностью, компактностью образующегося окисла и сцепляемостью частиц последнего с металлом. Для многих металлов (алюминий, свинец, цинк, никель, хром, железо) молекулярный объем образующегося оксида больше атомного объема израсходованного металла. В этих условиях формируются сплошные, плотно прилегающие к металлу покрытия, обладающие повышенными защитными свойствами. Кадмий, натрий, кальций, барий образуют оксиды с уменьшением объема продукта реакции. При этом образуется пористый слой оксида, слабо сцепленный с металлом и не способный изолировать металл от прямого воздействия газообразного реагента.

Контрольные вопросы:

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Как практически осуществляется определение порядка и скорости химической реакции?
3. Какие уравнения описывают температурную зависимость константы скорости реакции? Каковы пределы их применения?
4. В чем физический смысл понятия «энергия активации процесса»?
5. Почему не всякая реакция, возможная термодинамически, действительно реализуется?
6. В чем отличие цепной реакции от простой? Привести примеры цепной реакции.
7. Из каких основных этапов складывается гетерогенный процесс; какая из стадий лимитирует скорость процесса при его прохождении в кинетическом режиме?

Список литературы:

1. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
2. Шварцман Л.А. Начала физической химии для металлургов. М.: Металлургия. 1991. 208 с.

Лекция 10. Анализ механизма и кинетики различных процессов

1 Механизм и кинетика окисления металлов и углерода
2 Механизм и кинетика восстановления оксидов
3 Адсорбционно-автокаталитическая теория
4 Диффузионно-кинетическая теория

Механизм и кинетика окисления металлов и углерода. Процесс протекает по следующим последовательным стадиям: 1. доставка окислителя из ядра газового потока к поверхности раздела фаз; 2. адсорбция кислорода на поверхности углерода; 3. образование адсорбированных продуктов реакции на поверхности; 4. десорбция продуктов в газовую фазу; 5. отвод газообразных продуктов от поверхности. Стадии 2, 3, 4 – кристаллохимические, а стадии 1, 5 стадиями переноса реагентов -диффузионными. Поскольку конвективная диффузия протекает гораздо быстрее молекулярной, то для ускорения переноса нужно уменьшить толщину пограничного диффузионного слоя, что видно из уравнения $w_{диф} = -D\frac{c_0 - c_{пов}}{\delta} = \beta(c_0 - c_{пов})$. Уменьшению толщины пограничного диффузионного слоя и ускорению молекулярной диффузии способствует повышение скорости потока, а также увеличение размеров куска твердого тела. Ускорение молекулярной диффузии в результате повышения температуры сравнительно невелико.

Скорость кристаллохимических стадий процесса можно описать уравнением: $w_{кин} = Ak \cdot c_{пов}$, где: A - функция характера поверхности ориентации частиц; k - константа скорости реакции.

Скорость химических стадий экспоненциально возрастает с температурой: $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$.

Кинетические стадии процесса включают процессы адсорбции, собственно химической реакции и десорбции. При химической адсорбции кислорода и диоксида углерода и происходит растяжение и разрыв внутримолекулярных связей и образование поверхностных адсорбированных комплексов.

Тип образующихся комплексов и механизм первичного взаимодействия углерода с кислородом определяется его концентрацией последнего, температурой, физическим состоянием поверхности и структурой графита. Графит имеет гексагональную слоистую решетку с параллельными базисными плоскостями. В каждой базисной плоскости атомы углерода

размещены в вершинах правильных шестиугольников со стороной 0,141 нм и связаны с тремя ближайшими соседями прочными ковалентными (гомеополярными) связями с энергией ~500 кДж/моль. Структурные и энергетические особенности графита придают ему высокую адсорбирующую способность.

Углерод образует с кислородом следующие типы адсорбционных комплексов:

1.Пероксидная форма - $C_{(реш)}O_{2(адс)}$; 2. Кето-комплекс - $C_{(реш)}O_{(адс)}$; 3. Кетенный комплекс - $C_{(реш)}CO_{(адс)}$.

Пероксидная форма образуется при адсорбции молекулы O_2 на двух атомах углерода с одной и двумя ненасыщенными связями. Кето-комплекс - на двух атомах углерода с одной ненасыщенной связью при адсорбции двух атомов кислорода. Кетенный комплекс - образуется из диссоциирующей молекулы CO_2 на двух атомах углерода с одной ненасыщенной связью с одновременным образованием кето-группы.

Разрушение адсорбционных комплексов может происходить по следующим схемам. Пероксидная форма уже при температурах 300 — 400 °С отдает в газовую фазу CO_2 с захватом при этом слабо удерживаемого атома углерода по реакции: $C_{(реш)}O_{2(адс)} = CO_{2(газ)}$-

Большую прочность имеет кетенная группа, отдающая в газовую фазу CO: $C_{(реш)}CO_{(адс)} = C_{(реш)} + CO_{(газ)}$.

Наиболее прочен кето-комплекс, разрушаемый либо в результате удара молекул кислорода ($C_{(реш)}O_{(адс)} =CO$), либо термического распада при температурах выше 1600 °С ($C_{(реш)}O_{(адс)} + C_{(реш)} + O_2 = CO + CO_2$).

Суммарная скорость гетерогенного процесса зависит, как известно, от скоростей отдельных его стадий. Если скорость одной из последовательных стадий значительно (на порядок) меньше других, то суммарная скорость определяется скоростью этой наиболее медленной — лимитирующей стадии. При низких температурах константа скорости химического звена *k* мала, что соответствует реализации кинетического (химического) режима процесса. При повышении температуры величина второго слагаемого сначала становится заметной, а затем приобретает все большее и большее значение. Процесс переходит в диффузионный режим, проявляются новые закономерности его скорости (влияние потока газа, ослабленное влияние температуры).

Взаимодействие кислорода с углеродом еще до перехода процесса во внешнедиффузионный режим, наблюдающийся обычно

при температурах >900 °С, в температурном интервале 500 - 900 °С может тормозиться внутренней диффузией в объем частицы углерода. Для случая взаимодействия углерода с CO_2 это наблюдается при более высоких температурах.

Механизм и кинетика восстановления оксидов. Реакции восстановления являются, как правило, гетерогенными, где реагенты представляют две или более фаз и реакция протекает на границах раздела фаз.

В практике металлургического производства в настоящее время возросли возможности получения исходных оксидов с минимальным количеством примесей. При переработке таких материалов существенное значение имеют кинетические закономерности восстановления чистых оксидов, с комплексным учетом явлений тепло- и массообмена, сопровождающих процесс восстановления. С другой стороны, в большей степени приходится использовать руды, содержащие несколько оксидов - комплексные руды и концентраты. В ряде случаев необходимо вводить добавки оксидов, в шихту. В большинстве реальных металлургических агрегатов в процессах восстановления участвуют не чистые оксиды, а более сложные системы и реакции, как правило, протекают в условиях изменяющихся температур.

Процесс восстановления твердого оксида газом включает несколько последовательных стадий: 1) диффузию реагентов к межфазной реакционной поверхности; 2) химическую реакцию на межфазной поверхности; 3) диффузию продуктов от межфазной поверхности.

К числу факторов, определяющих скорость процесса восстановления можно отнести: 1) температуру, влияющую на скорость химической реакции и диффузию; 2) химический и минералогический состав, микроструктуру, пористость, форму и размер оксидных частиц; 3) вид газа-восстановителя, состав, парциальное давление газа-восстановителя, скорость его движения.

Если в общем виде реакцию восстановления оксида представить в виде уравнения $MeO_{TB} + B \leftrightarrow Me_T + BO$, то суммарная скорость восстановления w представляет собой разность скоростей протекания реакции в прямом и обратном направлениях.

Температурная зависимость скорости восстановления определяется температурными зависимостями k_a. Газообразный восстановитель и газообразный продукт реакции диффундируют в противоположных направлениях через поры в твердом слое продукта восстановления и в газовой фазе (пограничном газовом

слое, окружающем частицу оксида).

Адсорбционно-автокаталитическая теория. Восстановительный процесс является топохимическим и сосредоточивается на границе раздела старой и новой фаз. Для него справедливы общие закономерности топохимических реакций. В первом, индукционном, периоде только в отдельных активных местах поверхности оксида реагирование приводит к появлению зародышей новой фазы. Во втором периоде вокруг зародышей развивается и увеличивается реакционная поверхность, на которой совершаются превращения. В результате наблюдается автокатализ - самоускорение процесса. В третьем периоде отдельные реакционные зоны сливаются в общую поверхность, которая сокращается по мере ее перемещения в глубь кусочка оксида. В результате наблюдается самозамедление процесса.

В условиях избытка восстановителя наблюдается зональность — одновременное осуществление различных ступеней восстановления оксидов и послойное распределение их в куске исходного материала согласно диаграмме металл - кислород. Для оксидов железа можно обнаружить многозональность при высоких температурах, когда соизмеримы скорости восстановления отдельных оксидов.

Кристаллохимические превращения состоят из отдельных звеньев: адсорбция молекул восстановителя на поверхности оксида ($MeO + CO = MeO \cdot CO_{адс}$); химическая реакция $MeO \cdot C0_{адс} = Me \cdot CO_{2адс}$; кристаллохимические превращения конденсированной фазы; десорбция газообразного продукта реакции в газовую фазу ($Me \cdot C0_{2адс} = Me + CO_{2газ}$).

В многостадийных превращениях скорость всего процесса лимитируется наиболее медленным звеном. В согласии с опытом медленным звеном восстановительного процесса являются кристаллохимические превращения или десорбция CO_2.

Диффузионно-кинетическая теория. Стадия самой химической реакции тесно связана с особенностями кристаллохимических превращений, и ее кинетические возможности в определенных сопоставимых условиях можно характеризовать величиной константы скорости *К*. Диффузионный поток восстановителя преодолевает внешнее сопротивление около поверхности оксида, вызываемое встречным потоком отходящих продуктов реакции - CO_2. Более существенным препятствием является внутреннее сопротивление, которое проявляется при диффузии восстановителя через поры и трещины слоя твердых продуктов реакции. К этому следует добавить и диффузионное перемещение ионов металла и кислорода в кристаллической решетке твердых продуктов и

совершающиеся в них химические превращения. В очень плотных материалах, в которых диаметр пор меньше длины свободного пробега молекул, диффузионный механизм переноса газа осложняется кнудсеновским молекулярным течением. В противоположность обычной диффузии оно увеличивается с давлением и падает с температурой. Появление тонкой пористости влечет за собой своеобразие кинетических закономерностей восстановительного процесса. При относительно высоких температурах в тончайших каналах может развиваться активированная диффузия под влиянием силового поля частиц на поверхности каналов. Интенсивность такого переноса, связанного с преодолением энергетического барьера, значительно возрастает с повышением температуры.

Перенос восстановителя к реакционной зоне описывают простой газовой диффузией и оценивают эквивалентной величиной эффективного коэффициента диффузии D и толщины покровного слоя x. Кинетическая область реагирования характеризуется явным превышением скорости диффузии над скоростью химических превращений.

При различном сочетании K и D/x проявляется тормозящее действие различных стадий и процесс развивается со своими характерными признаками. Рисунок 50 показывает рост во времени толщины покровного слоя продукта восстановления x и реакционной зоны, углубляющейся в пределе до середины куска, на расстояние a. Диффузионное распределение парциального давления восстановителя в куске материала совершается между величинами давления в исходной газовой фазе P_{CO} и при равновесии реакции p_{CO}. При относительно низких температурах и для материалов с сильно развитой пористостью или при хорошем их измельчении стадией, тормозящей восстановительный процесс, оказываются кристаллохимические превращения.

В диффузионной области $K > D/x$ и скорость восстановительного процесса определяется относительно медленной стадией диффузии. Диффузионный режим восстановительного процесса характерен для высоких температур, малой пористости и значительных размеров кусочков окисла. При высоких температурах возникающие осложнения с диффузией искажают обычные признаки процесса.

В переходной области процесс развивается, когда соизмеримы K и D/x, и на него оказывают влияние как кинетические, так и диффузионные факторы.

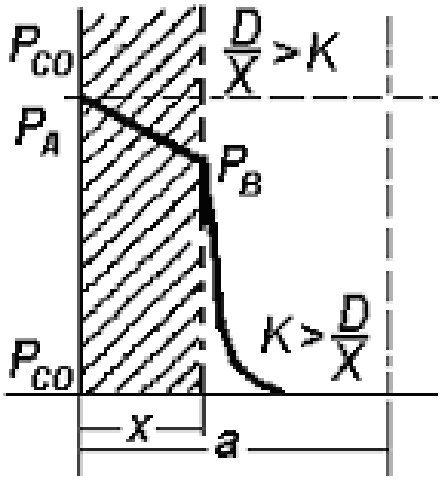


Рисунок 50. Диффузионно-кинетическая схема восстановления слоя оксида

Контрольные вопросы:

1. Для какого режима протекания гетерогенного процесса характерно более резкое увеличение скорости с ростом температуры, а для какого — более слабое и почему?
2. Перечислить отличительные признаки гетерогенных процессов, скорость которых лимитируется: 1) внешней массопередачей, 2) внутренней диффузией, 3) скоростью химической реакции.
3. В каком случае гетерогенный процесс можно ускорить повышением упругости дутья и почему?
4. Можно ли путем катализа изменить состояние равновесия в системе? Почему?
5. Из каких стадий складывается процесс диссоциации?
6. Почему процесс диссоциации легче протекает на поверхности, чем в объеме кристалла?
7. Что такое флуктуации свойств и чем они вызваны?
8. В каком случае: при протекании процесса диссоциации в вакууме, в инертной атмосфере или в атмосфере кислорода - продолжительность индукционного периода больше и почему?

Список литературы:

1. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
2. Шварцман Л.А. Начала физической химии для металлургов. М.: Металлургия. 1991. 208 с.
3. Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с

Лекция №11. Механизм и кинетика окисления сульфидов

1 Окисление сульфидов кислородом воздуха
2 Автогенные процессы

Окисление сульфидов кислородом воздуха – необратимая экзотермическая реакция:

$$MeS + 1{,}5O_2 = MeO + SO_2$$

Термодинамически процесс сдвинут в сторону окисления для большинства сульфидов. Однако, при низких температурах реакция окисления не протекает. При нагревании сульфида скорость окисления увеличивается и с достижением определенной температуры скорость реакции становится настолько большой, что выделяющегося тепла достаточно не только для восполнения потерь тепла в окружающую среду, но и для повышения температуры окисляющегося сульфида, что еще больше ускоряет реакцию окисления. Та температура, при достижении которой процесс окисления может протекать самопроизвольно без подвода тепла извне, называется температурой воспламенения сульфида. Эта температура зависит от рода сульфида и размеров его зерен, причем у высших сульфидов с большей упругостью диссоциации она ниже, чем у низших сульфидов с малой упругостью диссоциации.

Скорость окисления сульфида в зависимости от температуры может лимитироваться или кинетическими или диффузионными факторами. При низких температурах скорость окисления лимитируется кинетическими факторами, т.е. скоростью самого химического акта, при высоких температурах скорость окисления лимитируется диффузией кислорода воздуха через корку твердых продуктов реакции, покрывающую еще неизменившийся сульфид в центральном участке зерна. Реакция течет на границе раздела двух фаз – сульфида металла и твердого продукта реакции – окисла металла, через слой которого внутрь диффундирует кислород, а навстречу ему сернистый газ. По мере окисления сульфида скорость продвижения фронта реакции замедляется, так как условия подвода кислорода и отвода сернистого газа через постепенно утолщающуюся корку окислов ухудшаются. Время, необходимое для полного окисления зерна сульфида, возрастает с увеличением размера зерна.

Повышение температуры сверх определенного предела во многих случаях понижает скорость окисления, если при повышении температуры происходит уплотнение спекания корки окислов,

затрудняющее диффузию. При окислении сульфида железа повышение температуры выше 900 ºС замедляет окисление, так как выше 900 ºС происходит значительно уплотнение корки окислов железа.

Диффузионные стадии включают внешнюю и внутреннюю диффузию окислителя из газового потока к поверхности реакции и газообразных продуктов реакции в обратном направлении.

Кристаллохимические стадии процесса окисления включают все стадии, характерные для реакций автокаталитического типа:– стадию зарождения новой фазы – наиболее медленную стадию; автокаталитическую стадию, когда скорость процесса возрастает по мере развития фронта реакции; и стадию усреднённого фронта, когда скорость реакции уменьшается в связи с сокращением фронта реакции. Каталитическое воздействие поверхности раздела фаз на скорость реакции окисления может быть объяснено ускорением процесса хемосорбции кислорода поверхностью сульфида. Это подтверждается тем, что при применении в качестве окислителя атомарного кислорода (озона, пиролюзита – MnO_2) окисление сульфида протекает с большей скоростью, чем окисление кислородом. Под действием селитры – $NaNO_3$ окисление происходит со взрывом. Известно, что при разложении MnO_2 и $NaNO_3$ образуется атомарный кислород, так что стадия атомизации кислорода при окислении твёрдыми окислителями и озоном отсутствует. Это позволяет предположить, что атомизация кислорода является одной из тормозящих процесс стадий.

Автогенные процессы. Автогенными называют процессы, которые осуществляются полностью за счет внутренних энергетических ресурсов без затрат посторонних источников тепловой энергии — углеродистого топлива или электрического тока. При переработке сульфидного сырья, обладающего достаточно высокой теплотворной способностью, автогенность плавки осуществляется за счет теплоты экзотермических реакций $2FeS + 3O_2 + SiO_2 = 2FeO\text{-}SiO_2 + 2SO_2$ - 1030290 кДж.

Окисления сульфидов цветных металлов (ZnS, PbS) протекает с выделением тепла. Возможно также получение теплоты от переокисления оксида Fe(II) до магнетита:

$2FeO + 0_2 = 2Fe_3O_4$ - 635560 кДж.

Сульфидные концентраты цветных металлов можно рассматривать как низкокалорийное топливо. При сжигании 1 кг свинцового концентрата выделяется 25 кДж теплоты, а при сжигании 1 кг условного топлива 33 кДж.

Преимущества автогенного процесса по сравнению с

отражательной плавкой медных концентратов значительные. При отражательной плавке на плавление затрачивается 20 % углеродистого топлива от массы шихты, а десульфуризация составляет всего 5 -30 %. Отходящие газы, получающиеся в отражательной печи при сжигании углеродсодержащего топлива, разбавляет отходящие газы настолько, что концентрация SO_2 в них снижается до 0,5—1,5%. Переработка таких газов экономически невыгодна. Поэтому пока еще во всем мире такие газы выбрасываются в атмосферу. Это наносит ущерб и экономике, и экологии.

Сущность всех процессов автогенной плавки сульфидных материалов - сжигание сульфидов железа и цветных металлов и окисление FeO до Fe_3O_4.

Существуют три основных способа осуществления автогенных плавок.

Плавка во взвешенном состоянии. Высушенный до содержания влаги 0,5—1,0 % флотационный концентрат вдувается в печь. Процессы горения сульфидов в факеле завершаются за десятые доли секунды. Образовавшиеся в факеле капли сульфидно-оксидного расплава падают на поверхность расплава шлака, где продолжаются дальнейшие физико-химические взаимодействия.

В настоящее время в мире работают около 40 печей финской фирмы "Оутокумпу", осуществляющих такой процесс (рисунок 51). Печь имеет плавильную камеру, отстойную зону и аптейк с котлом-утилизатором.

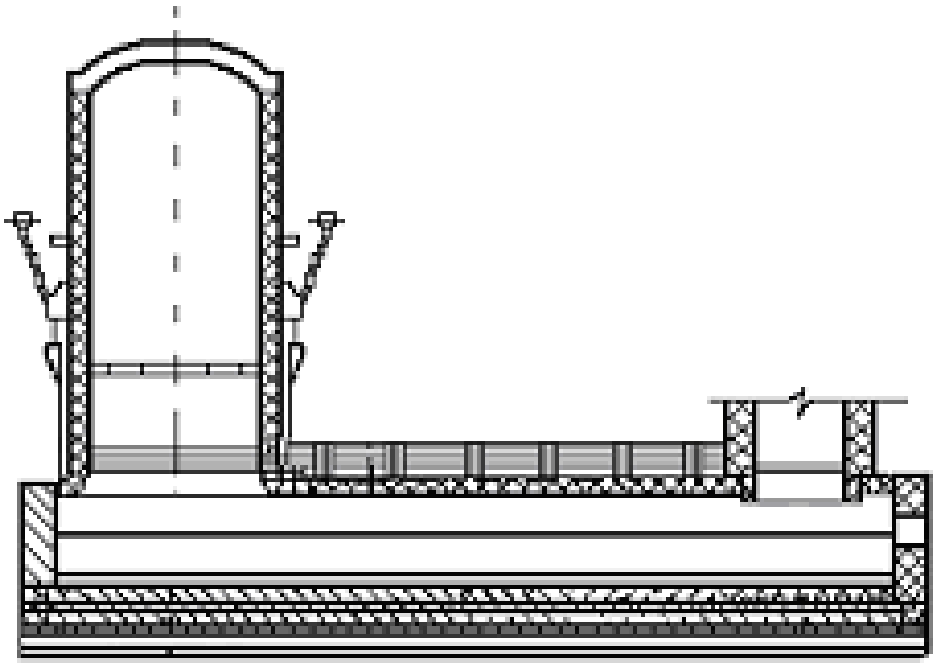
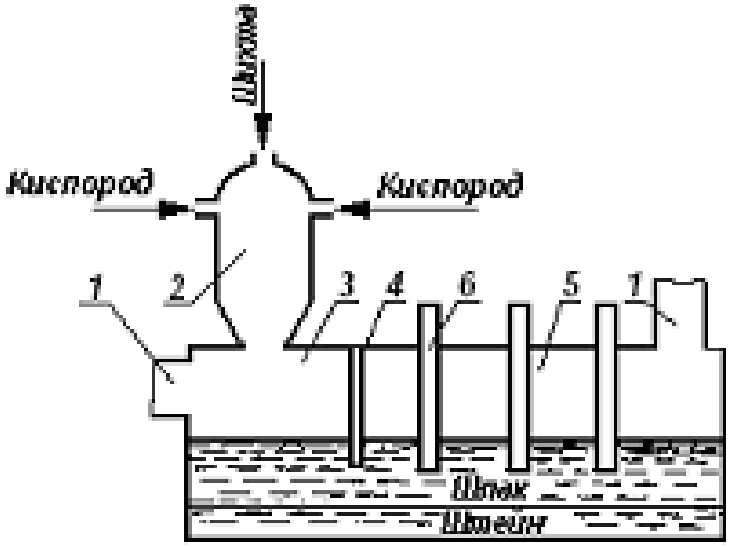


Рисунок 51. Схема печи для плавки во взвешенном состоянии

В процессе сжигания сульфидов во взвешенном состоянии каждая частица сульфидного концентрата размером несколько микрон подвергается интенсивному окислению кислородом дутья. При этом происходит переокисление оксидов Fe(II) до магнетита. Это приводит к обогащению шлака медью. Выходящие из печей шлаки содержат от 0,8 до 1,5 % Си и нуждаются в дальнейшем обеднении.

В Казахстане был создан новый оригинальный агрегат, названный КиВЦЭТом (рисунок 52). Плавят материал в факеле печи на кислородном дутье. Доработку шлаков проводят в электроотстойнике. Содержание меди в выпускаемых шлаках находится на уровне отвальных шлаков (0,5—0,6 %). Печь Ванюкова (рисунок 53) представляет собой шахту, кессонированную от фурм до свода и выполненную ниже фурм из огнеупорного кирпича. Боковые фурмы для подачи дутья с любым содержанием кислорода расположены в нижней части кессонированного пояса шахты, заполняемой расплавом до уровня, находящегося на 400—500 мм выше плоскости фурм. Компоненты шихты подаются из бункеров ленточными питателями через свод.

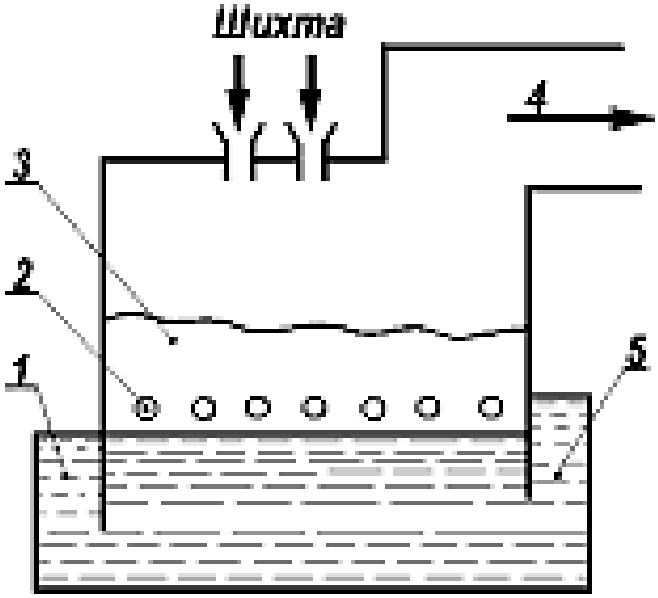


1-газоход, 2- циклонная камера, 3- зона плавления, 4-перегородка, 5-электрообогреваемый отстойник, 6-электроды

Рисунок 52. Схема печи КиВЦЭТ

Особое место среди автогенных процессов занимает плавка в жидкой ванне - процесс Ванюкова (ПВ). Этот процесс внедрен на Норильском и Балхашском горно-металлургических комбинатах.

Принцип плавки в том, что перерабатываемое сырье непрерывно загружается на поверхность барботируемого окислительным газом расплава, где осуществляются химические превращения и генерируется тепло. Полученные расплавы (шлак, штейн или черновой металл) расслаиваются в подфурменной зоне и раздельно непрерывно выпускаются из печи через сифоны.



1,5-штейновый и шлаковый сифоны, 2- фурмы,
3- расплав надфурменной зоны, 4- газоход перегородка

Рисунок 53. Схема печи КиВЦЭТ

Шлак, отделенный от штейна, может подергаться перед выпуском обеднению в восстановительной зоне, для чего печь разделена поперечной водоохлаждаемой перегородкой.

Удельная производительность печей может достигать 80 т/м^2·сут. за счет интенсивного перемешивания расплавов, позволяющего снимать диффузионные затруднения при растворении тугоплавких компонентов шихты.

Содержание магнетита в шлаке 4—6 %.

В печах ПВ плавка осуществляется в шлаково-штейновой эмульсии. В печи можно выделить характерные области, отличающиеся физико-химическими условиями. Первая - зона факела, создаваемая за счет кислородсодержащего дутья, подаваемого через боковые фурмы. В этой зоне в газовой фазе присутствует свободный кислород. Объем окислительной зоны <3,5 % от общего объема шлака в печи (включая подфурменную зону), т.е. основная масса шлака в

печи находится в областях, не содержащих свободного газообразного кислорода. Это очень важно для завершения реакций между шлаком и штейном и приведения их к состоянию, близкому равновесному. Количества подаваемого в фурменную зону кислорода достаточно только для того, чтобы окислить не более одной десятой части всего сульфида железа, поступающего в зону. Это и является причиной того, что при плавке в жидкой ванне не происходит переокисление шлака даже в области фурм.

Окисление сульфидов в шлако-штейновой эмульсии представляет собой сложное сочетание процессов первичного окисления газообразным кислородом и вторичных реакций. Можно принять, что окисление сульфидов протекает параллельно по трем суммарным процессам,

1. Окисление газообразным кислородом сульфидов, растворенных в шлаке с образованием вюстита, магнетита и SO_2.
2. Окисление газообразным кислородом капелек штейна взвешенных в шлаке.
3. Окисление сульфидов магнетитом, образующимся в качестве промежуточного продукта или накопившимся в расплаве.

Оценить количественно долю серы, окисляющейся но каждому из трех вариантов, невозможно. Однако из целого ряда косвенных наблюдений следует, что наибольшее значение имеет окисление растворенных в шлаке сульфидов. Одновременно с окислением сульфидов, растворенных в шлаке, происходит и насыщение шлака сульфидами (в первую очередь сульфидом железа) за счет их растворения из капель штейна, эмульсии. Развитая поверхность штейновых капель энергичное перемешивание расплава обеспечивают высокие скорости этого процесса пополнение содержания в шлаке растворенных сульфидов по мере их окисления. Протекает процесс окисления вюстита с образованием магнетита весьма, и при этом параллельно происходит восстановление магнетита сульфидами по реакции: $3Fe_3O_4 + FeS + 5SiO_2 = 5(2FeO\cdot SiO_2) + SO_2 - 19930$ кДж. В барботажной зоне печи ПВ условия для протекания реакции весьма благоприятны, поэтому в окислительной зоне преобладают и наиболее высокие температуры. Именно в этой зоне выделяется вся теплота при быстром протекании процессов окисления, а ее отвод за счет перемешивания расплава не происходит мгновенно. Хорошо известно, что на

полноту и скорость протекания реакции восстановления магнетита сульфидами решающее влияние оказывает температура. С этих позиций процесс плавки в жидкой ванне желательно вести при более высоких температурах (1573-1623 К).

На полноту и скорость протекания реакции влияет активность FeS. В практике наблюдается взаимосвязь между содержанием меди в штейне и содержанием магнетита в шлаке. С ростом содержания меди в штейне растет и содержание магнетита в шлаке.

Контрольные вопросы:

1. Чем можно объяснить тот факт, что пирит воспламеняется при более низких температурах, чем пирротин?
2. Если величина кажущейся энергии активации реакции окисления одного сульфида составляет порядка 120 кДж/моль, а другого — порядка 12 кДж/моль, то окисление какого из них протекает в кинетическом режиме, а какого — в диффузионном?
3. Какие процессы и в какой последовательности происходят при длительном воздействии обогащенной кислородом газовой фазы на PbS?
4. Почему в условиях обычного окислительного обжига сульфидов образуется, как правило, пористая окалина?
5. Каков вероятный механизм окисления расплавленных бедных медных штейнов, и чем он отличается от механизма окисления богатых штейнов?
6. Что означает термин «автогенная плавка»?
7. Какие разновидности автогенных плавок вы знаете?

Список литературы:

1. Воскобойников В.Г. Еднерал Ф.П. и др. Общая металлургия М.: Металлургия 1973.-463с.
2. Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с/
3. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
4. Основы метлаллургии (в 4-х томах). М.: Металлургия. 1961.
5. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1990. 504 с.
6. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.

Лекция №12. Термодинамика процессов обменного выщелачивания

1 Основные процессы и операции в гидрометаллургии
2 Технологические схемы процессов выщелачивания
3 Методы определения и расчета константы равновесия

Гидрометаллургическими называются процессы извлечения металлов из руд, концентратов, промежуточных продуктов и отходов металлургического производства, а также из вторичного сырья в водную фазу при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из растворов металлов или их соединений.

Руды представляют собой многокомпонентное комплексное сырье, содержащее кроме основных металлов ряд сопутствующих элементов, извлечение которых отвечает требованиям комплексности использования сырья. С развитием современной техники и технологии все большее потребление находят редкие, редкоземельные и рассеянные металлы, содержание в рудах которых зачастую находится на уровне сотых и тысячных долей процента. Применительно к большой группе металлов, не имеющих собственных руд (галлий, гафний, германий, рений, осмий и т.д.), попутное извлечение их при переработке руд других металлов – единственно возможный путь.

Проблемой современной металлургии является превращение производства цветных металлов в безотходное или малоотходное. Современные технологии должны отвечать требованиям охраны окружающей среды, не являться источником вредных выделений и не оказывать негативного воздействия на экосистему.

Выше описанные проблемы в определенной мере решаются при использовании гидрометаллургических приемов переработки сырья. Расширение сферы использования гидрометаллургических процессов определяется следующими преимуществами:

1) Возможностью эффективной переработки бедного и сложного по составу сырья.
2) Более низкими энергозатратами.
3) Возможностью механизации и автоматизации процессов.
4) Относительная экологическая безопасность.

Основные процессы и операции в гидрометаллургии

1) Подготовительные операции:

− механическая обработка рудного сырья (дробление, измельчение, классификация) с целью вскрытия ценных минералов

и создания большой удельной поверхности выщелачиваемой твердой фазы. Механическая обработка не сопровождается изменением химического состава материалов;

− обработка исходного материала с изменением химического состава сырья с целью получения более пригодных для гидрометаллургической переработки соединений (обжиг, спекание, плавка).

2) Выщелачивание – извлечение компонента из твердой фазы в водный раствор.

3) Разделение твердой и жидкой фаз (операции отстаивания, сгущения и фильтрации).

4) Подготовка растворов к выделению из них металлов или чистых соединений:

− очистка растворов от примесей (рафинирование);

− концентрирование раствора по извлекаемому компоненту.

5) Выделение из растворов металлов или их соединений.

Реагенты

Растворители, применяемые в гидрометаллургической практике.

Вода. Вода используется для выщелачивания хорошо растворимых природных и техногенных соединений – сульфатов, хлоридов.

*Кислоты***.** Наиболее часто используется серная кислота, как разбавленная, так и концентрированная. Иногда используется смесь серной кислоты с другими кислотами (например, плавиковой, соляной). Соляную и азотную кислоты используют ограниченно. Смесь соляной и азотной кислот («царскую водку») используют для выщелачивания платиновых руд, а также при рафинировании золота и серебра.

Щелочи. Используются растворы гидроксида натрия, аммония.

Водные растворы солей. Растворы солей применяют для процессов обменного и окислительного выщелачивания, а также при выщелачивании с образованием комплексных соединений.

Виды растворения

Простое растворение. Когда процесс выщелачивания сводится к простому переходу вещества из твердой фазы в раствор.

Растворение с обменной реакцией. Эта разновидность процесса встречается в трех вариантах:

1) Оксид металла взаимодействует с кислотой, образуя соль и воду: $MeO+H_2SO_4=MeSO_4+H_2O$.

2) Выщелачивание кислотой с удалением аниона в газовую фазу: $MeS + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2S$; $MeCO_3 + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2CO_3$; $H_2CO_3 = H_2O + CO_2$.

3) Солевое обменное выщелачивание: $MeS_{тв} + Me^1SO_4 = Me^1S_{тв} + MeSO_4$.

Растворение с окислением металла

1. Окисление металла за счет восстановления иона водорода кислоты: $Me + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2$.

2. Окисление металла кислородом и другими окислителями: $Me + H_2SO_4 + 0{,}5\ O_2 = MeSO_4 + H_2O$;

$Me + Fe_2(SO_4)_3 = MeSO_4 + 2FeSO_4$, $Me + H_2SO_4 + H_2O_2 = MeSO_4 + 2H_2O$.

Растворение с окислением аниона.

$MeS + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 = MeSO_4 + H_2O + S^o$; $MeS + 2O_2 = MeSO_4$; $MeS + 2Me^{'}Cl_2 = MeCl_2 + 2Me^1Cl + S^0$; $MeS - 8\bar{e} + 4\ H_2O = MeSO_4 + 8H^+$ (анодное окисление).

Растворение с восстановлением металла. Процесс возможен, если извлекаемый металл образует ионы нескольких степеней окисления: $3CuO + 2FeCl_2 + 3H_2O = CuCl_2 + 2CuCl + 2Fe(OH)_3$.

Растворение с образованием комплексов: $2Au + 4KCN + H_2O + 0{,}5O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$;

$Ni_3S_2 + 10NH_4OH + (NH_4)_2SO_4 + 4{,}5O_2 = 3Ni(NH_3)_4SO_4 + 11H_2O$.

Технологические схемы процессов выщелачивания

Выщелачивание на месте. Руды дробят и здесь же на месте добычи выщелачивают.

Подземное выщелачивание. Выщелачивают «потерянные» руды в старых забоях или месторождениях, разработка которых нерентабельна или невозможна.

Кучное выщелачивание. Производят в специально подготовленных кучах.

Выщелачивание просачиванием (перколяция). Подготовленный материал выщелачивают в чанах с ложным днищем просачиванием через слой материала растворителя.

Агитационное выщелачивание.

1) Механическая агитация - мешалки.

2) Пневматическая агитация сжатым воздухом в пачуках (рисунок 54).

3) Совместное действие воздуха и мешалок.

Выщелачивание в автоклавах под давлением в отсутствии кислорода и в присутствии кислорода.

Произведение растворимости L_P (Пр)

Выщелачивание и осаждение труднорастворимых соединений обменными процессами

В гидрометаллургии имеют дело с различными труднорастворимыми соединениями:

а) гидроксидами - $Me(OH)_n$, или основными солями [x $MeSO_4$*y $Me(OH)_2$];

б) сульфидами - MeS [CuS, CoS, In_2S_3, MoS_3 и др.];

в) солями неорганических кислот – хлоридами, фторидами РЗЭ, фосфатами, арсенатами, карбонатами, молибдатами, вольфраматами ($CaWO_4$, $CaMoO_4$)и др.];

г) солями органических кислот (оксалатами, ксантогенатами, купферонатами и др.).

L_P *(Пр)* – основная количественная термодинамическая характеристика равновесия между малорастворимым соединением и раствором. В условиях равновесия химический потенциал твердой соли (при её активности равной единице) равен сумме химических потенциалов ионов в растворе: $\mu^0_{Me_mA_n} = m(\mu^0_{Me} + RT\ln a_{Me)} + n(\mu^0_A + RT\ln a_A)$, где: $\mu^0_{Me_mA_n}$, μ^0_{Me}, μ^o_A – химические потенциалы твердой соли и ионов в растворе; a_{Me} и a_A – активности ионов.

(Для упрощения записи в уравнении заряды ионов Me^{n+} и A^{m-} опущены).

Из уравнения следует: $a^m_{Me} \cdot a^n_A = \exp[(\mu_{Me_mA_n} - m\mu^0_{Me} - n\mu^0_A)/RT\}$.

При T=const правая часть уравнения – величина постоянная, отсюда: $a^m_{Me} \cdot a^n_A = Const = L_P$ или $[Me]^m\,[A]^n\,\gamma^m_{Me}\,\gamma^n_A = L_P$, где: *[Me]* и *[A]* – концентрации ионов; γ_{Me} и γ_A – коэффициенты активности.

В разбавленном растворе (соль малорастворима) $\gamma_{Me} = \gamma_A \approx 1$, тогда: $[Me]^m\,[A]^n \approx L_P$.

Если $[Me]^m\,[A]^n < L_P$, то будет происходить растворение соли, а при $[Me]^m\,[A]^n > L_P$ будет происходить осаждение соли до установления равновесия.

Если растворимость соли Me_mA_n обозначить *S*, то концентрации ионов *[Me]* и *[A]* равны *mS* и *nS*. Отсюда: $L_P = [Me]^m\,[A]^n = (mS)^m\,(nS)^n = П_p$.

Образование химического соединения описывается уравнением: $mMe^{n+} + nA^{m-} = Me_mA_n$ с константой равновесия: $K_p = \dfrac{(Me_mA_n)_{тв}}{(Me^{n+})^m (A^{m-})^n}$

$(Me_mA_n)_{тв}$ может быть принята постоянной (=1), тогда $K_P = 1/(Me^{n+})^m \cdot (A^{m-})^n = 1/Lp$

Как известно, $\Delta G^0 = -RT\ln K_P$, тогда, подставляя L_P, получим $\Delta G^0 = RT\ln L_P$. Значит, произведение растворимости является такой же термодинамической характеристикой, что и величина стандартной свободной энергии образования вещества.

Влияние избытка одного из ионов на растворимость соли определяется из выражения для произведения растворимости.

Методы определения и расчета константы равновесия. Используются экспериментальные и расчётные методы определения константы равновесия.

Выщелачивание и осаждение гидроксидов (Рис. 1)**.** В кислой среде гидроксиды играют роль оснований и равновесие, существующее в насыщенном водном растворе в системе $Me(OH)_{n(тв)} – H_2O$ определяется уравнением: $Me(OH)_{n(тв)} \Leftrightarrow Me^{n+} + nOH$, с $L = C_{Me}^{n+} \cdot C_{OH}^{-}$, откуда $C_{Me}^{n+} = L / C^{n}_{OH}^{-}$.

Ионное произведение (константа) воды: $K_w = C_H^{+} \cdot C_{OH}^{-} = 10^{-14}$, откуда: $C_{OH}^{-} = K_w / C_H^{+}$.

Подставляя C_{OH}^{-} и логарифмируя, получим: $lg\ C_{Me}^{n+} = lg\ L – n\ pH – n\ lg\ K_w$

Пользуясь полученным уравнением, можно вычислить остаточную (равновесную) концентрацию металла в растворе при различных значениях *pH* среды, а также рассчитать величину *pH*, при которой начинается и заканчивается осаждение гидроксида при известной начальной и заданной конечной концентрациях металла. Равновесная концентрация металла определяется его индивидуальными свойствами (L_P) и значением *pH* раствора. Для выщелачивания гидроксидов *pH* среды следует понижать, для выделения металла из раствора в форме гидроксида – увеличивать.

Наклон линий в логарифмической диаграмме определяется степенью окисления металла, а расположение линии зависит от величины L_P соответствующего гидроксида.

Ряд металлов образуют гидроксиды, которые растворяются в щелочной среде (например, P, V, W, Mo). В этих условиях гидроксиды выполняют роль кислот и могут быть представлены как кислота: $Me\ (OH)_n \Leftrightarrow H_nMeO_n$

И в этом случае равновесная концентрация металла является функцией L_P и *pH* среды (рисунок 54):

$H_nMeO_n \Leftrightarrow nH^{+} + MeO_n^{n-}$,

$L_P = C_{H+}^{\ n} \cdot C_{MeOn}^{n-}$,

$lgC_{MeOn}^{n-} = lgL_P + n\ pH$.

Характер логарифмических диаграмм показывает возможность разделения металлов осаждением гидроксидов. При определенном значении pH раствора одни металлы могут находиться в растворе, а другие – выделяться в твердую фазу в форме гидроксидов с достаточно малыми остаточными концентрациями в растворе. При этом, например, в кислой среде, прежде всего начнет осаждаться

гидроксид того металла, pH гидратообразование которого меньше (раствор кислее) и следовательно, растворимость его меньше. Чистые гидроксиды металлов осаждаются лишь из разбавленных растворов или из растворов с малой величиной активности ионов металла, образующего гидроксид.

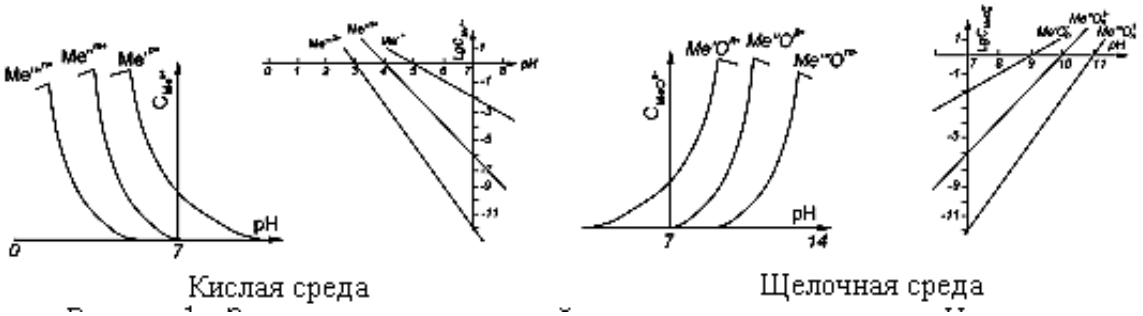


Рисунок 54. Зависимость равновесий концентрации металла от pH среды

При соблюдении определенных условий (тонком регулировании pH раствора) подобным осаждением гидроксидов удается осуществить разделение весьма близких по свойствам элементов (например, редкоземельные элементы).

При разделении РЗЭ на фракции тонкое регулирование pH достигается пропусканием через раствор воздуха в смеси с аммиаком (воздух первоначально проходит через раствор аммиака). Медленному изменению pH способствует присутствие азотнокислого аммония, что приводит к образованию буферной смеси $NH_4NO_3 + NH_4OH$.

Иногда в производственной практике в результате гидролиза при определенном pH осаждаются основные соли. Так, при нейтрализации содой азотнокислых или солянокислых растворов, содержащие редкоземельные элементы, осаждаются основные карбонаты $Me(OH)CO_3$ n H_2O (где Me – La, Ce, Pr, Nd) в смеси с нормальными карбонатами.

Выщелачивание и осаждение карбонатов. В системе $MeCO_3$ - H_2O имеют место равновесия:

1. Карбонат – раствор: $MeCO_{3\,тв.} \Leftrightarrow Me^{2+} + CO_3^{2-}$, $L_{MeCO3} = C_{Me}^{2+} \cdot C_{CO3}^{2-}$.

2. Образование и диссоциация H_2CO_3: $2H^+ + CO_3^{2-} \Leftrightarrow H_2CO_3$, $K_1 = C_{H2CO3} / (C^2_{H}{}^{+} \cdot C_{CO3}^{2-})$ или в ионной форме: $H_2CO_3 \Leftrightarrow H_2O + CO_2$, $K_2 = C_{H2O} \cdot C_{CO2} / C_{H2CO3}$.

Равновесная концентрация металла в растворе определится: $C_{Me}^{2+} = L_{MeCO3} / C_{CO3}^{2-}$. Отсюда $C_{CO3}^{2-} = C_{H2CO3} / K_1 \cdot C^2_{H}{}^{+}$. Подставив $C_{H2CO3} = C_{H2O} \cdot C_{CO2} / K_2$, получим: $C_{CO3}^{2-} = C_{H2O} \cdot C_{CO2} / K\ K_2 \cdot C^2_{H}{}^{+}$.

Предполагая, что CO_2 идеальный газ, а также учитывая $C_{H2O} = 1$, $K_1 \cdot K_2 = K$, получаем: $C_{Me}^{2+} = L_{MeCO3} \cdot K \cdot C^2_{H}{}^{+} / P_{CO2}$ или $lg\ C_{Me}^{2+} = lg\ L_{MeCO3} + lg\ K - 2\ pH - lg\ P_{CO2}$.

Из последнего уравнения видно, что равновесная концентрация металла в растворе зависит от ряда констант ($lg\ L_{MeCO3}$, $K = K_1 \cdot K_2$), значения pH и величины давления углекислого газа. Если *pH* меньше равновесного значения, произойдет растворение $MeCO_3$ с образованием соли металла и выделением углекислого газа, причем pH возрастает. Если *pH* больше равновесного значения, произойдет осаждение $MeCO_3$ с освобождением аниона кислоты и *pH* уменьшается.

Графическое отображение уравнения имеет вид, подобный диаграмме $lg\ C_{Me}^{n+}$ - *pH* для гидроксидов металлов (рисунок 4).

Выщелачивание и осаждение сульфидов. Сульфиды большинства металлов являются труднорастворимыми соединениями. Выщелачивание и образование сульфидов происходит при определенном значении pH, и очередность их растворения или осаждения зависит от растворимости данного сульфида.

Рассмотрим упрощенную схему равновесия твердого сульфида с раствором на примере двухвалентного металла.

В системе MeS – водный раствор необходимо учитывать следующие равновесия диссоциации (образования) сульфида: $MeS_{тв.} \Leftrightarrow Me^{2+} + S^{2-}$, $L_{MeS} = C_{Me}^{2+} \cdot C_S^{2-}$ и образования (диссоциации) и газификации H_2S: $2H^+ + S^{2-} \Leftrightarrow H_2S_{раств}$, $K_1 = C_{H2S\ раств} / C^2_{H+} \cdot C_S^{2-}$, $H_2S_{раств.} \Leftrightarrow H_2S_{газ}$, $K_2 = C_{H2Sгаз} / C_{H2Sраств}$.

Равновесная концентрация металла в растворе выражается уравнением: $C_{Me}^{2+} = L_{MeS} / C_S^{2-}$.

Концентрация серы в растворе определяется из реакций диссоциации и газификации H_2S: $C_S^{2-} = C_{H2Sраств.} / K_1 \cdot C^2_{H+}$, $C_{H2Sраств.} = C_{H2Sгаз} / K_2$, тогда $C_S^{2-} = C_{H2Sгаз} / K_1 \cdot K_2 \cdot C^2_{H+}$.

Полагая, что H_2S - идеальный газ и, учитывая $K_1 \cdot K_2 = 1$, получим: $C_{Me}^{2+} = L_{MeS} \cdot K \cdot C^2_{H+} / P_{H2S}$, или $lg\ C_{Me}^{2+} = lg\ L_{MeS} + lg\ K - 2pH - lg\ P_{H2S}$.

Направление реакции $MeS_{тв.} + 2H^+ \Leftrightarrow\ \Leftrightarrow Me^{2+} + H_2S$ и равновесная концентрация металла в растворе зависят от значения pH, давления сероводорода и ряда констант (L_{MeS}, K). При снижении pH и уменьшении давления H_2S будет происходить выщелачивание сульфида, с повышением pH и

увеличением P_{H2S} получает развитие процесс осаждения металла в форме сульфида с выделением кислоты.

Для рассмотрения качественных закономерностей выщелачивания сульфидов или выделения металлов в виде сульфидов могут быть построены диаграммы, аналогичные приведенным на рис.54. В таблице 6 приведена растворимость некоторых сульфидов металлов в зависимости от pH раствора. Регулируя pH и количество сульфидизатора (Na_2S, H_2S) можно селективно выделять сульфиды.

Таблица 6. Растворимость сульфидов (S, моль/л) некоторых металлов при 25 ^oC

Сульфид	Растворимость (lg S) при pH				
	1	3	7	9	11
MnS	3,1	1,6	-2,6	-3,8	-5,8
FeS	0,85	-1,0	-4,8	-6,0	-9,0
CoS	-0,4	-2,4	-6,2	-7,4	-6,2
NiS	-1,6	-3,6	-7,4	-8,7	-9,2
SnS	-3,3	-5,3	-9,7	-11,6	-13,9
ZnS	-2,4	-4,5	-8,2	-9,4	-8,6
CdS	-3,5	-5,5	-9,3	-10,4	-11,4
PbS	-4,0	-6,0	-9,8	-11,0	-11,8
CuS	-8,1	-10,2	-13,8	-15,1	-14,0
HgS	-16,8	-18,7	-18,7	-17,9	-16,9
Ag_2S	-10,0	-9,9	-6,4	-5,2	-3,2

Интервал pH выделения сульфидов расширяется, а полнота и скорость их осаждения возрастают при проведении процесса в автоклавах при повышенном давлении сероводорода.

В некоторых случаях при благоприятных термодинамических показателях осаждения сульфида не происходит из-за малой скорости осаждения. Примером может служить осаждение сульфида никеля из сернокислых растворов. Расчеты показывают, что при pH = 3 и концентрации никеля 0,1 – 0,2 моль/л Ni должен достаточно полно осаждаться при насыщении раствора сероводородом. Между тем, осаждение NiS не происходит даже при давлении H_2S 7 ат и температуре 70 ^oC вследствие кинетических затруднений. Лишь при добавках катализаторов (порошков железа или никеля) осаждение идет с приемлемой скоростью. Однако при повышении температуры до 120 ^oC при парциальном давлении H_2S 3,5ат осаждение происходит самопроизвольно, без каталитических добавок.

Контрольные вопросы:

1. В чем преимущества гидрометаллургических процессов по сравнению с пирометаллургическими?
2. Назовите основные процессы и операции в гидрометаллургии.
3. Цели и задачи процессов выщелачивания. Какие растворители наиболее часто используют для выщелачивания?
4. Назовите основные технологические приёмы процессов выщелачивания.
5. В чем состоит сущность взаимодействия растворенного вещества с водой?
6. Назовите термодинамические функции систем с растворами.
7. Обобщите понятие активности и коэффициента активности.
8. Что называют произведением растворимости?
9. Какие факторы влияют на полноту процессов выщелачивания и осаждения гидроксидов?
10. Обобщите термодинамические закономерности выщелачивания и осаждения карбонатов и сульфидов.

Список литературы:

1. Лукашенко Э.Е. Погодаев А.М. Сборник примеров и задая по теории процессов цветной металлургии. М.: Металлургия. 1971. 174 с.
2. Ванюков А.В., Асабин А.Н., Сыромятникова А.С. Лабораторный практикум по теории пирометаллургических процессов. М.: Мисис. 1981. 128 с.
3. Арсентьев П.П., Падарин С.Н. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1989. 288 с.
4. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов (перевод с англ). М.: Металлургия. 1985. 344 с.
5. Петелин А.Л., Махалина Е.С. Термодинамика и кинетика металлургических процессов (курс лекций). М.: МиСиС. 2002. 100 с.
6. Оспанов Х.К. Среднеатомная энергия Гиббса образования минералов (твердых веществ) и перспективы ее использования в различных отраслях науки. Алматы. 2004. 75 с.
7. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. Алматы. 2004. 133 с.

Лекция №13. Термодинамика гидрометаллургических процессов с изменением электрохимического потенциала раствора

1 Выщелачивание сульфидов
2 Выщелачивание солями высшей валентности.
3 Выделение металлов из раствора цементацией.
4 Окислители, используемые в автоклавной гидрометаллургии.

Выщелачивание сульфидов. Окислительные процессы выщелачивания сульфидных материалов нашли применение в гидрометаллургической практике благодаря возможности извлечения металлов из труднорастворимых соединений, высокой степени перехода полезных компонентов в раствор при сравнительно малой продолжительности процесса.

Роль окислительного реагента в процессе выщелачивания сводится к обеспечению окисления сульфидной среды. При этом в зависимости от конкретных условий процесса окисление сульфидной серы может протекать до элементного состояния или до сульфатной серы:

$S^{2-} - 2e \rightarrow S^{o}$, или $S^{2-} - 8e \rightarrow S^{6+}$.

При температуре до 120 ^{o}C (точка плавления серы) и в кислой среде, окисление ионов S^{2-} идет до элементной серы, так как реакция $S^{o} + 1{,}5O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ ниже 120 ^{o}C протекает медленно. Выше 120 ^{o}C преимущественно образуются сульфат-ионы.

В качестве окисляющих агентов при выщелачивании сульфидных материалов с успехом могут быть использованы соли высшей валентности, кислород и электрический ток.

Выщелачивание сульфидных медных руд и концентратов солями трехвалентного железа нашло широкое применение благодаря высокой выщелачивающей способности растворов Fe^{3+}, низкой их стоимости и легкости регенерации.

Выщелачивание сульфидов с использованием кислорода в качестве окислителя используется для извлечения меди, цинка, никеля и кобальта в кислые или щелочные растворы из сульфидных концентратов и штейнов.

Рассмотрим некоторые термодинамические особенности этих процессов.

Выщелачивание солями высшей валентности. Выщелачивание сульфида металла в растворах Fe^{3+} описывается реакцией: $MeS_{тв.} + 2Fe^{3+} \rightarrow Me^{2+} + 2Fe^{2+} + S^{o}$.

Как и для любого окислительно-восстановительного процесса, движущей силой этой реакции является разность потенциалов окислителя и восстановителя. Потенциалы элементов определяются по уравнению Нернста:

$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\ lg\ C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}$,

$\varphi_{S^{o}/S^{2-}} = \varphi^{o}_{S^{o}/S^{2-}} + 0{,}059/2 \cdot lg\ C_{S^{o}}/C_{S^{2-}}$,

где: $\varphi^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ В$, $\varphi^{o}_{S^{o}/S^{2-}} = -0{,}48\ В$.

В процессе протекания реакции концентрации реагирующих веществ и продуктов меняются. Легко убедится, что при этом потенциал железа сдвигается в электроотрицательную сторону, а потенциал серы – в электроположительную сторону. Процесс будет протекать до установления равновесия, когда $\varphi_{Fe} = \varphi_{S}$. Вместе с тем, поскольку образующаяся элементная сера практически не растворима в водных растворах и нацело удаляется из зоны реакции, процесс может идти до конца, т. е. до исчезновения MeS и Fe^{3+}.

Выщелачивание сульфидов с участием кислорода описывается реакцией: $MeS+2O_2 \rightarrow MeSO_4$.

В этом случае условием установления равновесия в системе будет равенство потенциалов $\varphi_{S} = \varphi_{O2}$, что достигается за счет изменения концентраций этих элементов и соответственного изменения величин электродных потенциалов полуреакций:

$S^{2-} - 8e \rightarrow S^{6+}$, $\varphi_{S^{6+}/S^{2-}} = \varphi^{0}_{S^{6+}/S^{2-}} + 0{,}059/8 \cdot \lg C_{S^{6+}}/C_{S^{2-}}$,

$O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^-$, $\varphi_{O2/OH^-} = \varphi^{0}_{O2/OH^-} + 0{,}059/4 \cdot lg C_{O2}/C_{OH^-}$.

Предположим, что кислород является идеальным газом и $C_{O2} = P_{O2}$. Поскольку $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w = 10^{-14}$, а $C_{OH^-} = K_w / C_{H^+}$, то: $\varphi_{O2/OH^-} = \varphi^{o}_{O2/OH^-} + 0{,}059/4 \cdot (lg\ P_{O2} - 4pH - 4\ lg\ K_w)$.

Видно, что окислительный потенциал кислорода можно повысить за счет увеличения давления кислорода в системе и уменьшения pH среды. Поэтому окислительное выщелачивание сульфидов проводят в автоклавах при определенном парциальном давлении кислорода (большей частью в автоклав вводят воздух, реже кислород) и температурах выше 100 ^{o}C. Перемешивание устройства должны обеспечить хорошее диспергирование газа в жидкой фазе.

Выделение металлов из раствора цементацией. Цементацией называется процесс вытеснения металла из водного раствора другим металлом, основанный на электрохимической реакции между ионом вытесняемого металла и металлом – цементатором:
$Z_2Me_1^{Z1} + Z_1Me_2^{o} \rightarrow Z_2Me_1^{o} + Z_1Me_2^{Z2}$,
где Z_1 и Z_2 – заряды ионов.

Цементация используется в гидрометаллургии цветных и редких металлов для:

1) Очистки раствора, содержащего основной металл, от примесей (например, очистка цинкового электролита от примесей меди, кадмия, таллия цементацией на цинке).

2) Извлечения основного металла из раствора (например, извлечение меди из растворов кучного и подземного выщелачивания цементацией на железе, осаждение золота из цианистых растворов на цинке).

Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов металлов, участвующих в процессе. Металл – цементатор должен иметь более отрицательный электродный потенциал, чем вытесняемый металл: $\varphi_{Me2} < \varphi_{Me1}$.

По мере прохождения процесса цементации концентрации металлов меняются: вытесняемого металла – уменьшается, металла-цементатора – увеличивается. Следовательно, изменяются и значения потенциалов. Процесс будет протекать до установления равновесия, когда $\varphi_{Me1} = \varphi_{Me2}$, или:

$\varphi^o_{Me1} + (RT/Z_1F) \ln a_{Me1}^{Z1} = \varphi^o_{Me2} + (RT/Z_2F) \ln a_{Me2}^{Z2}$,

$(RT/F) \ln a^{1/Z1}_{Me1} - (RT/F) \ln a^{1/Z2}_{Me2} = \varphi^o_{Me2} - \varphi^o_{Me1}$,

$\lg (a^{1/Z1}_{Me1} / a^{1/Z2}_{Me2}) = (\varphi^o_{Me2} - \varphi^o_{Me1})F/2{,}3RT$;

где: φ^o_{Me1} и φ^o_{Me2} – стандартные потенциалы Me_1 и Me_2; a_{Me1}^{Z1} и a_{Me2}^{Z2} – активности ионов металлов в растворе (таблица 7)

Таблица 7 - Равновесные отношения a_{Me1}/a_{Me2} для пар двухвалентных металлов

Металл		φ^o		a_{Me1}/a_{Me2}
Me_2	Me_1	Me_2	Me_1	
Zn	Cu	-0,763	+0,340	$1{,}0 \cdot 10^{-33}$
Fe	Cu	-0,440	+0,340	$1{,}3 \cdot 10^{-27}$
Ni	Cu	-0,230	+0,340	$2{,}0 \cdot 10^{-20}$
Zn	Ni	-0,763	-0,230	$5{,}0 \cdot 10^{-19}$
Cu	Hg	+0,340	+0,798	$1{,}6 \cdot 10^{-16}$
Zn	Cd	-0,763	-0,402	$3{,}2 \cdot 10^{-13}$
Zn	Fe	-0,763	-0,440	$8{,}0 \cdot 10^{-12}$
Co	Ni	-0,270	-0,230	$4 \cdot 10^{-2}$

Термодинамический анализ с использованием диаграмм «потенциал-pH» (диаграмм Пурбэ)

Диаграммы ***φ-pH*** *для воды*. Вода может разлагаться с

выделением водорода и кислорода.

Равновесие восстановления воды можно выразить полуреакцией: $H_{2(газ)} \Leftrightarrow 2H^+_{(раств)} + 2e$. Для этой реакции при Т = 298 К: $\varphi = \varphi^o_{H2/H^+} + (0{,}059/2) \lg (a^2_{H^+}/P_{H2})$ или $\varphi = \varphi^o_{H2/H^+} + 0{,}059 \lg a_{H^+} - 0{,}0295 \lg P_{H2}$.

Поскольку $\varphi^o_{H2/H^+} = 0$, то при $P_{H2} = 1$ атм. $\varphi = -0{,}059$ pH .

Зависимость φ – pH можно графически представить на диаграмме прямой линий cd с тангенсом угла наклона 0,059 (рисунок 55).

Для реакции окисления воды: $2H_2O \Leftrightarrow O_{2(газ)} + 4H^+_{(раств)} + 4e$, $\varphi = \varphi^o_{H2O/O2} + (0{,}059/4) \lg (a^4_{H^+}/P_{O2})$ или $\varphi = \varphi^o_{H2O/O2} + (0{,}059/4) \lg a^4_{H^+} + (0{,}059/4) \lg P_{O2}$.

Поскольку $\varphi^o_{H2O/O2} = 1{,}23$ В, то при $P_{O2} = 1$ атм., $\varphi = 1{,}23 - 0{,}059$ pH. В пределах pH от 0 до 14 потенциал изменяется от 1,23 до 0,401 В (рисунок 55 линия ab).

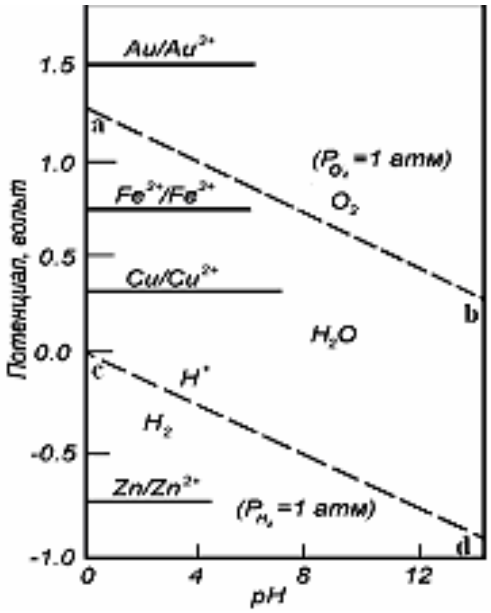


Рисунок 55. Диаграмма φ – pH

Таким образом, область устойчивого существования воды ограничена линиями ab. При давлениях водорода и кислорода, отличных от 1 атм., линии на диаграмме сместятся вверх или вниз. Из уравнений для потенциалов видно, что если $P_{H2} > 1$ атм., то водородный потенциал будет более отрицательным. При $P_{O2} > 1$ атм. кислородный потенциал станет более положительным. Область устойчивости воды, таким образом, расширяется.

При P_{H2} и P_{O2} меньше 1 атм., область стабильного существования воды наоборот сужается.

На диаграммах φ-pH для любых систем всегда пунктиром наносятся линии, ограничивающие область устойчивости воды.

Примеры диаграмм φ - pH для термодинамического анализа. Система цинк – вода (рисунок 3). В этой системе в жидкой фазе цинк может присутствовать в виде ионов Zn^{2+}, $Zn(OH)^{+}$, $HZnO^{-}_{2}$ и ZnO_2^{2-}. Ниже pH 9 преобладает Zn^{2+}, при pH > 13 – преобладают анионы ZnO_2^{2-}. Цинк разлагает воду с выделением водорода, так как линия, определяющая равновесие Zn – Zn^{2+}, расположена ниже границы устойчивости воды. Гидроксид цинка растворяется в кислых средах с образованием катионов Zn^{2+}, а так же $Zn(OH)^{+}$, а в щелочных средах – с образование анионов $HZnO^{-}_{2}$ и ZnO_2^{2-}. Минимум растворимости наблюдается при pH 10,4.

Общие принципы автоклавной гидрометаллургии. Автоклавная гидрометаллургия базируется на принципах классической гидрометаллургии**,** которая включает три основных передела: выщелачивание извлекаемого металла; очистку получаемого раствора от примеси; осаждение извлекаемого металла в элементной форме или соединения как конечного товарного продукта**.**

Автоклавные процессы выщелачивания классифицируются:

1. По типу растворителя: кислотное выщелачивание (pH<1,0; H_2SO_4; HCL, HNO_3); нейтральное (pH> 1,0); щелочное (NH_3, NaOH, Na_2CO_3).

2. По типу газовой фазы: окислительное (воздух, технологический кислород, хлор); восстановительное (H_2S, SO_2).

Автоклавные процессы очистки растворов и осаждения металлов классифицируются:

1.По типу исходного раствора: аммиачные (щелочные); кислотные (чаще всего сернокислотные); органические.

2.По типу используемого реагента осадителя: газообразные (H_2, H_2S, CO, SO_2); органические (гидразин, фурфурол).

Растворители, используемые в автоклавной гидрометаллургии. При выборе растворителя в автоклавной гидрометаллургии, учитывая использование повышенных температур и компримированных газов, наряду с общеизвестными требованиями (селективность при выщелачивании, доступность, невысокая стоимость) необходимо учитывать повышенную агрессивность его по отношению к материалу аппаратуры, возможность образования взрывоопасных газовых смесей, термическую устойчивость. Тип растворителя во многом определяет показатели и операции выщелачивания, и операций очистки растворов и извлечения металлов.

Наиболее распространенным реагентом является серная кислота. Эффективность этого растворителя заметно снижается при

переработке сырья с повышенным содержанием пород основного характера, что приводит к существенному увеличению удельного расхода растворителя и осложняет (исключает) возможность его регенерации.

Окислители, используемые в автоклавной гидрометаллургии. При обработке сульфидов в водных средах их окисление можно представить в форме следующих двух процессов:

- окисление сульфид-иона $S^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow S0_4^{2-}$, (в процессе валентность серы изменяется от 2- до 6+);
- окисление иона металла $Me_nX_m \rightarrow Me^{P+}$.

В роли окислителей могут выступать:

- ионы и их ассоциации (Fe^{3+}, NO^{3-}, Cu^{2+} и др.);
- растворенные в водной фазе газы (O_2, $C1_2$, O_3);
- твердые соединения (CuO, MnO_2, PbO_2).
- Перечисленные окислители поступают в систему или в форме исходных регентов, или образуются в результате протекающих побочных реакций.

Эффективность окисления определяется термодинамическими характеристиками, типом раствора, параметрами среды, изменением состава пульпы. Наибольшее значение в качестве окислителя в автоклавных процессах играет кислород.

Контрольные вопросы:

1. На чем основан процесс окислительного выщелачивания сульфидов?
2. Назовите термодинамические условия осуществления процесса цементации.
3. Сформулируйте основные принципы построения и анализа диаграмм «потенциал - pH».
4. Особенности автоклавной гидрометаллургии?
5. Какие растворители и окислители используются в автоклавной гидрометаллургии?

Список литературы:

1. Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с/
2. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
3. Оспанов Х.К. Среднеатомная энергия Гиббса образования минералов (твердых веществ) и перспективы ее использования в различных отраслях науки. Алматы. 2004. 75 с.

Лекция № 14 Общие понятия и терминология процессов экстракции

1 Общие понятия и терминология процессов жидкостной экстракции.

2 Равновесие катионообменной экстракции

3 Экстракция смесями экстрагентов.

4 Физическое распределение.

Общие понятия и терминология процессов жидкостной экстракции. Экстракция - процесс избирательного извлечения вещества из одной фазы в другую. Экстракцию газа жидкостью называют абсорбцией. Экстракция твердых веществ жидкими – выщелачивание. Экстракция растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую носит название жидкостной экстракции или просто экстракцией.

Жидкостная экстракция – это процесс извлечения вещества из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой.

Перевод экстрагированного металла из органической фазы в водный раствор называется *реэкстракцией*.

Органическая фаза содержит органическое вещество (собственно *экстрагент*), образующее с извлекаемым металлом комплексные или солевые соединения, способные растворятся в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и др.

Разбавитель – жидкое органическое вещество, не смешивающееся с водой, служащее растворителем экстрагента (керосин, ксилол, хлороформ, толуол и др.).

В качестве реэкстрагирующих растворов (*реэкстрагентов*) используют растворы кислот, солей и их оснований. В результате *реэкстракции* достигается и регенерация экстрагента. Органическая и водная фазы после экстракции называются соответственно *экстрактом* и *рафинатом*, а водный раствор после реэкстракции – *реэкстрактом*.

Количественной характеристикой экстракции является коэффициент распределения – К (отношение концентраций элемента в органической и водной фазах в состоянии равновесия):

$$К = \frac{\sum C_{(орг)}}{\sum C_{(вод)}} = \frac{C_{1(орг)} + C_{2(орг)} + C_{3(орг)} + \dots C_{i(орг)}}{C_{1(вод)} + C_{2(вод)} + C_{3(вод)} + \dots C_{i(вод)}},$$ где $C_1, C_2, \dots C_i$ – концентрация элемента в различных его химических формах в

органической и водной фазах.

Когда в органической и водной фазах соединение экстрагируемого элемента имеет одинаковый состав, выражение упрощается: К = $К_d$ = $С_{(орг)}$ / $С_{(вод)}$. $К_d$ выражает закон распределения Нернста.

Селективность экстракции (*избирательность*) экстрагента по отношению к основному металлу ($Ме_1$), которая для данной пары металлов ($Ме_1$ и $Ме_2$) определяется коэффициентом разделения: $\beta_{ме1/ме2} = К_1/К_2$

Практически применяют экстракционные системы с $\beta \geq 2$. Степень извлечения (ε) - процент извлечения металла в органическую фазу. При одинаковых объемах водной и органической фаз: $\xi = \frac{C_{орг} \cdot 100}{C_{орг} + C_{вод}} = \frac{\left(C_{орг} / C_{вод} \right) \cdot 100}{\left(C_{орг} / C_{вод} \right) + 1} = \frac{K \cdot 100}{K + 1}$. При разных объемах водной $V_{вод}$ и органической $V_{орг}$ фаз: $\xi = \frac{C_{орг} V_{орг} \cdot 100}{C_{орг} V_{орг} + C_{вод} V_{вод}} = \frac{C_{орг} \cdot 100}{C_{орг} + C_{вод} V_{вод} / V_{орг}} = \frac{K \cdot 100}{K + V_{вод} / V_{орг}}$

Классификация экстракционных процессов. Нейтральные экстрагенты – органические вещества, молекулы которых образуют координационные связи с извлекаемым ионом.

Жидкие ионообменники - органические кислоты (основания) и их соли, способные при контакте с водным раствором к обмену неорганического катиона или аниона, входящего в состав экстрагента, на одноименный ион, находящийся в растворе.

Различают следующие типы механизмов экстракции: сольватный и гидратно-сольватный; анионообменный; катионообменный; простое физическое распределение; смешанный механизм экстракции.

Экстракция нейтральными экстрагентами. К *нейтральным экстрагентам* относят органические соединения, в составе которых имеются активные атомы, обладающие электроно – донорной способностью. Их можно подразделить на *кислородсодержащие* (активный атом >O::); *азотсодержащие* (активный атом >N:) и *серосодержащие* (активный атом = S ::).

Равновесие экстракции. Экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) с образованием сольвата описывается уравнением: $Me^{n+} + nNO_3^- + qТБФ \leftrightarrow Me(NO_3)n\ qТБФ$.

Константа равновесия реакции: $К_с = \frac{[Me(NO_3)_n \cdot qТБФ]_{орг}}{[Me^{n+}]_{вод} [ТБФ]^q_{орг} [NO_3^-]^n_{вод}}$.

Так как $[Me\ (NO_3)n\ q\ ТБФ]_{орг}$ / $[Me^{n+}]_{вод}$ = $К_d$, где $К_d$ – коэффициент распределения, то

$К_с = К_d$ / $[ТБФ]^q_{орг}$ $[NO_3^-]^n_{водн}$.При $[NO_3^-]$ = const, $K_d = K'$ $[ТБФ]^q_{орг}$, где $K' = К_с [NO_3^-]$.

Коэффициент распределения и полнота экстракции зависят от концентрации экстрагента.

Анионообменная экстракция – это экстракция соединений, находящихся в водном растворе в форме аниона. Анионообменные экстрагенты относятся к классу аминов, которые являются производными аммиака:

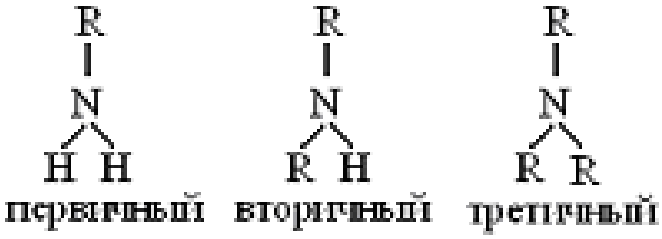


Рисунок 56. Структура аминов

Здесь R – углеводородный радикал, содержащий от 7 до 9 (иногда до 16) углеводородных атомов.

Простейшим случаем экстракции является извлечение кислот, описываемое уравнением реакции нейтрализации: $R_3N+HXR \leftrightarrow [R_3NH]X$, где X - Cl^-, SO_4^{2-}, NO^{3-} и др.

Образующиеся при обработке кислотой соли аминов могут обменивать анион кислоты на металлсодержащие анионы, например: $2[R_3NH]Cl + PtCl_6^{2-} \leftrightarrow [R_3NH]_2PtCl_6 + 2Cl^-$.

Кроме анионного обмена, экстракция аминами иногда приводит к внедрению амина во внутреннюю координационную сферу экстрагируемого комплексного аниона с образованием прочных связей металл – азот.

В гидрометаллургии наиболее широко применяют третичные амины, в частности триалкиламин (ТАА) $(C_7H_{15} \div C_9H_{17})_3N$. Амины экстрагируют металлсодержащие анионы только в кислых средах.

Равновесие анионообменной экстракции. При анионообменной экстракции коэффициент распределения элемента зависит от устойчивости комплексов, образующихся в водной фазе:

$К_d = К_{обм}\ \beta\ A^Z[S]^{n-z}/F$, где A – анион; n – заряд металлсодержащего аниона; $К_{обм}$ – константа анионного обмена; β – константа устойчивости экстрагируемого комплекса; Z – степень окисления металла; F – функция закомплексованности ($F = 1+ \beta_1A+ \beta_1A^2+ \beta_3A^3+\ldots$); β_1, β_2, $\beta_3\ldots$– константы устойчивости комплексов MeA_1, MeA_2, MeA_3 и т.д.

Полученный для хлоридных сред ряд экстрагируемости: Bi^{3+} > Sb^{3+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Mn^{2+}>Ni^{2+} совпадает с устойчивостью соответствующих хлорокомплексов.

Пример. В сернокислых растворах U (VI) может присутствовать в форме UO_2SO_4 и комплексных анионов $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ и $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, соотношение между которыми определяется составом раствора. В зависимости от кислотности и концентрации ионов SO_4^{2-} экстракция может протекать по типу присоединения или анионного обмена:

$(R_3NH)_2SO_4 + UO_2SO_4 \leftrightarrow (R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2$,

$(R_3NH)_2SO_4 + UO_2(SO_4)_2^{2-} \leftrightarrow (R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2 + SO_4^{2-}$.

Катионообменная экстракция

К этому типу экстракции относится извлечение катионов металлов органическими кислотам, их солями и хелатообразующими реагентами.

Распространенными катионообменными экстрагентами являются кислоты жирного ряда типа RCOOH и их соли с числом углеродных атомов в цепочке радикала от семи до девяти, нафтеновые кислоты и их соли, разветвленные карбоновые кислоты.

Механизм экстракции состоит в обмене экстрагируемого металла на катион эктрагента, происходящем на границе раздела фаз.

Катионообменная экстракция описывается уравнением: $Me_{(вод)}^{Z+} + zHR_{(орг)} \leftrightarrow MeR_{z(орг)} + zH^+_{(вод)}$, где: Z – валентность; HR – органическая кислота; R – кислотный остаток органической кислоты.

Экстракция катиона кобальта органической солью («натриевым мылом») кислоты жирного ряда опишется: $2RCOONa_{орг} + Co^{2+}_{вод} \leftrightarrow (RCOO)_2Co_{орг} + 2Na^+_{вод}$.

К катионообменным экстрагентам относятся также хелатообразующие реагенты – органические вещества, образующие с катионами металлов циклические комплексные соединения (внутрикомплексные соединения, или хелаты – от английского chelate compounds, т.е. клешневидные соединения). Молекулы хелатообразующих реагентов имеют в своем составе функциональные группы двух типов. Во-первых, это группы, из которых катион экстрагируемого металла вытесняет водород. Такими могут быть – COOH, – SO_3H, = POOH, однако значительно чаще хелатообразующие реагенты содержат гидроксильную (спиртовую) группу ≡ C–OH или оксимную =NOH. Во-вторых, группы, образующие с металлом донорно-акцепторную связь. Эти группы содержат атомы кислорода (кетонная группа =C=O,

гидроксильная –OH) или азота (аминогруппы – NH_2, = NH, ≡ N, оксимная группа =NOH или др.), обладающие повышенной донорной способностью.

Основные хелатообразующие реагенты – оксимы, оксиоксимы.

При взаимодействии хелатов с металлами, с одной стороны, как и в случае обычных катионообменных реагентов, происходит замещение протона функциональной группы реагента на экстрагируемый металл, с другой стороны – дополнительная координация металла донорными атомами молекулы экстрагента.

Важное достоинство хелатообразующих реагентов, особенно гидроксооксимов, – их высокая избирательность.

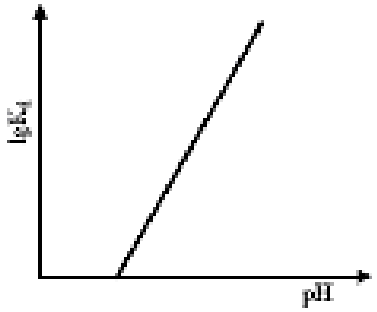


Рисунок 57. Зависимость K_d при катионообменной экстракции от pH среды

Равновесие катионообменной экстракции. Экстракция катионов органической кислотой описывается уравнением: $Me^{n+}_{вод} + n(HR)_{орг} \leftrightarrow Me\ R_{n\ орг} + nH^{+}_{вод}$. Константа равновесия реакции: $K_c = \frac{[Me\ R_n]_{орг} \cdot [H^+]^n_{вод}}{[Me^{n+}]_{вод} \cdot [HR]^n_{орг}}$. В этом выражении $\frac{[MeR_n]_{орг}}{[Me^{n+}]_{вод}} = Kd$ (коэффициент распределения).

Поэтому $K_c = K_d \cdot [H^+]^n_{вод} / [HR]^n_{орг}$ и $K_d = K_c \cdot [HR]^n_{орг} / [H^+]^n_{вод}$. Логарифмируя, получаем: $\lg K_d = \lg K_c + n\lg[HR]_{орг} + npH$, поскольку $pH = -\lg[H^+]$. В процессах экстракции, как правило, $[HR]_{орг} >> [Me^{n+}]_{вод,}$ тогда $[HR]_{орг} \approx const$, тогда $\lg K_d = \lg K' + npH$,

где $K' = K_c [HR]^n_{орг}$. Таким образом, $\lg K_d$ является линейной функцией pH и не зависит от концентрации катионов $[Me^{n+}]$. Наклон прямой определяется зарядом катиона (рисунок 2). Для увеличения полноты экстракции необходимо связать выделяющиеся катионы H^+ в воду.

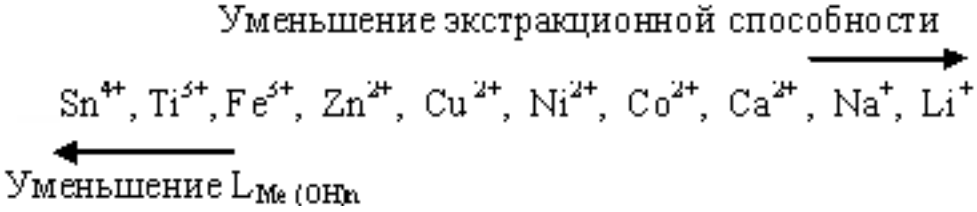
Умножив и разделив выражения для K_c на $[OH^-]^n$, получим:

$$K_c = \frac{[Me\ R_n]_{орг} \cdot [H^+]^n_{вод}}{[Me^{n+}]_{вод} \cdot [HR]^n_{орг}} \cdot \frac{[OH^-]^n}{[OH^-]^n},\ \text{или}\ K_c = \frac{[Me\ R_n]_{орг} \cdot K_W}{[HR]^n_{орг} \cdot L_{Me(OH)n}},\ \text{где:}\ K_W = a_{H+} \cdot$$

a_{OH^-} – константа воды; $L_{Me(OH)n}$ – произведение растворимости гидроксида извлекаемого металла.

Учитывая, что $[HR]_{орг} \approx const$, $[MeR_n]_{орг} \approx const$, получим $K' = \frac{K_c}{L_{Me(OH)_n}}$.

Подставив это выражение в уравнение для K_d, получим: $lgK_d = lgK_c - lgL_{Me(OH)n} + n \cdot pH$. То есть, при прочих равных условиях, чем меньше L гидроксида, тем больше коэффициент распределения. По величине $L_{Me(OH)n}$ ряд экстрагируемости металлов можно представить в виде:



Каждый стоящий в ряду металл, находящийся в водном растворе в виде соли минеральной кислоты, вытесняет из органической фазы все стоящие правее его металлы, находящиеся в виде соли органической кислоты. Например, $ZnSO_{4вод} + CuR_{2орг} \leftrightarrow ZnR_{2орг} + CuSO_{4вод}$.

Наиболее полная экстракция наблюдается в области pH гидратообразования. Экстракционный ряд (последовательность экстракции) совпадает с рядом металлов в порядке возрастания их pH гидролиза.

Экстрагируемость снижается при переходе от Me^{3+} к Me^{2+} и Me^{+}. В ряду катионов с одинаковым зарядом существенное значение имеют различия в энергиях гидратации ионов.

На полноту катионообменной экстракции также влияют:

– тип аниона минеральной кислоты (при прочих равных условиях $K_{\alpha (NO3-)} > K_{\alpha (Cl-)} > K_{\alpha (SO42-)}$);

– солевой фон раствора (чем выше солевой фон раствора, т.е. чем больше плотность раствора, тем меньше K_d).

При экстракции мылами происходит обмен катионами металлов между органической и водной фазами: $Me_1^{n+} + Me_2R_n = Me_1R_n + Me_2^{n+}$. Константа равновесия реакции:

$$K_C = \frac{[Me_1R_n]_{орг} \cdot [Me_2^{n+}]_{вод}}{[Me_1^{n+}]_{вод} \cdot [Me_2R_n]_{орг}} = \frac{[Me_1R_n]_{орг} / [Me_1^{n+}]}{[Me_2R_n]_{орг} / [Me_2^{n+}]} = \frac{K_{d(Me_1)}}{K_{d(Me_2}}.$$

Если $K_{d(ме1)} > K_{d(ме2)}$, реакция идет в прямом направлении, если $K_{d(ме2)} > K_{d(ме1)}$ – в обратном.

Физическое распределение. Данный тип экстракции наблюдается,

когда извлекаемое соединение координационно насыщенно, а поэтому не гидратированно и не диссоциирует в водной фазе, оно извлекается в органическую фазу без образования комплексов.

Это относительно редкий для экстракции неорганических соединений случай, когда экстракция не сопровождается химическим взаимодействием. Экстракция происходит за счет действия ван-дер-ваальсовых сил или слабого донорно-акцепторного взаимодействия. При этом диссоциация извлекаемого вещества в водной фазе не велика или подавлена введением специальных реагентов.

Экстракция смесями экстрагентов. Органическая фаза экстракционных систем, как правило, является раствором экстрагента в разбавителе. В качестве разбавителя используют углеводороды (предельные, ароматические, циклические). В качестве добавок – модификаторов используют органические спирты, кетоны или ТБФ. Из перечисленных веществ только углеводороды сравнительно слабо взаимодействуют с компонентами органической фазы. Остальные разбавители обладают сольватирующей способностью, а некоторые из них имеют существенную экстракционную способность. Поэтому при использовании смесей органических веществ наблюдаются отклонения от аддитивности экстракции. Это явление получило название *синергизма* или *синергетного* эффекта. Синергизм наблюдается во многих экстракционных системах и обусловлен химическими взаимодействиями в органической фазе.

Эффект смешения экстрагентов (ЭС) равен: $ЭС = D_{эксп}/D_{расч}$,

где: $D_{эксп}$ и $D_{расч}$ – найденные экспериментально и вычисленные (из предположения аддитивности) коэффициенты распределения.

Если ЭС = 1, синергентный (или антисинергентный) эффект отсутствует; при ЭС> 1 имеет место синергентный эффект, при ЭС< 1 – антисинергентный эффект.

Синергентные эффекты наблюдаются в ряде систем с солеобразующим (органические кислоты, амины) и нейтральным (ТБФ, кетоны) экстрагентами, с двумя нейтральными экстрагентами, со смесью катионообменного и анионообменного экстрагентов, в системах хелатный – нейтральный экстрагенты.

Пример. В системах катионообменный экстрагент (кислота HR) – нейтральный экстрагент (S) синергизм может быть обусловлен замещением сольватно связанных молекул HR молекулами S: $MeR_n \cdot mHR + mS \leftrightarrow MeR_n \cdot mS + mHR$.

Выделение свободного экстрагента HR, который обычно

экстрагирует лучше, чем нейтральный, приводит к резкому увеличению коэффициента распределения (иногда в 1000 – 10000 раз).

Кроме того, синергизм в системе органическая кислота – нейтральный экстрагент объясняется возможностью дополнительного присоединения нейтрального экстрагента по реакции: $Me^{n+}_{вод} + n(HR)_{орг} + mS \leftrightarrow Me(R \cdot HR)_n S_{m\ орг} + nH^+_{вод}$. В этом случае вследствие повышения координационного числа и образования более крупной молекулы возрастает коэффициент распределения металла.

При переходе воды в органическую фазу синергизм может быть вызван вытеснением сольватно связанной воды молекулами нейтрального экстрагента:

$MeR_n \cdot mH_2O + mS \leftrightarrow MeR_n \cdot mS + mH_2O$.

Аналогичная реакция может иметь место при экстракции смесью анионообменного и нейтрального экстрагентов. Кроме того, синергетный эффект может быть обусловлен присоединением молекул нейтрального экстрагента к анионному комплексу металла. Так, при экстракции молибдена из солянокислых растворов смесью ТОА и ТБФ протекает реакция:

$MoO_2Cl_2 + [R_3NH]Cl + ТБФ \leftrightarrow [R_3NH]^+[MoO_2Cl_3 \cdot ТБФ]^-$.

При экстракции смесями анионообменного и катионообменного экстрагентов синергетный эффект наблюдается в результате замещения в комплексе неорганического аниона на органический, что приводит к образованию лучше экстрагируемого соединения:

$[AmH^+][MeY_X]^- + yHR \leftrightarrow [AmH]^+[MeY_{x-y}R_y]^- + yHY$, где: HR – органическая кислота; HY – минеральная кислота; $[AmH^+]^-$ – органический катион (алкиламмоний).

Кинетика процессов экстракции. Скорость экстракции зависит от скорости массопередачи и от скорости химических реакций внутри обеих фаз на межфазной границе.

В условиях интенсивного перемешивания в экстракционных аппаратах скорость массопередачи достаточно высока. В некоторых случаях низкая скорость экстракции объясняется не медленным образованием экстрагируемого соединения, а другими химическими реакциями, например, гидролизом или комплексообразованием в водной фазе, предшествующими экстракции.

Общее уравнение скорости экстракции, учитывающее диффузионные и химические сопротивления, описывается выражением: $j = (C_R - C_R^*) / (1/\beta_R + 1/k\ \beta_E + 1/k_1)$, где: C_R – средняя концентрация распределяемого компонента в рафинате; C_R^* –

концентрация в объеме рафината, равновесная со средней концентрацией компонента в экстракте; β_R и β_E – коэффициенты массопередачи в фазах; k – коэффициент распределения элемента; k_1 – константа скорости прямой реакции (экстракции).

Примеры экстракция в гидрометаллургии. Получение меди, получение редких металлов, получение урана.

Контрольные вопросы:

1. Сформулируйте общие понятия процесса экстракции.
2. На какие основные типы подразделяются экстракционные процессы?
3. Приведите примеры нейтральных экстрагентов. Какие основные механизмы экстракции нейтральными экстрагентами Вы знаете?
4. В чем состоит суть анионообменной экстракции?
5. Какие реагенты используют для катионообменной экстракции?
6. Дайте понятие синергетного эффекта.
7. От каких факторов зависит скорость экстракционных процессов?
8. Какие методы используются при исследовании состава экстрагируемых соединений?

Список литературы:

1. Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с/
2. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
3. Оспанов Х.К. Среднеатомная энергия Гиббса образования минералов (твердых веществ) и перспективы ее использования в различных отраслях науки. Алматы. 2004. 75 с.
4. Рыжонков Д.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. - 392 с.
5. Воскобойников В.Г. Еднерал Ф.П. и др. Общая металлургия М.: Металлургия 1973.-463с.
6. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988. 288 с.
7. Лукашенко Э.Е. Погодаев А.М. Сборник примеров и задая по теории процессов цветной металлургии. М.: Металлургия. 1971. 174 с.

Лекция №15. Теория ионообменных процессов

1 Типы ионообменных соединений.
2 Основные характеристики ионообменных смол
3 Кинетика ионного обмена.
4 Построение изотерм сорбции
5 Электродиализ.

Ионный обмен – реакция обмена ионами ионита и раствора, обмен ионов между двумя электролитами: $\overline{RH} + NaCl \leftrightarrow \overline{RNa} + HCl$, или $\overline{R_1OH} + NaCl \leftrightarrow \overline{R_1Cl} + NaOH$, где: R и R_1 – матрицы катионита и анионита; H^+ и OH^- - противоины. (Чертой отмечена твердая фаза).

Иониты часто используют не в виде кислот или оснований, а «заряжают» в солевую форму, например, катиониты - $\overline{NaR}$ или $\overline{MgR_2}$, аниониты - $\overline{RCl}$, $\overline{R_2SO_4}$ и т.п. В этом случае противоионами, обменивающимися с коионами электролита являются Na^+, Mg^{2+}, Cl^- и SO_4^{2-}.

Ионообменные процессы применяют для решения ряда задач: 1) селективного извлечение металлов из бедного раствора; 2) концентрирования раствора извлекаемого металла; 3) разделение близких по свойствам элементов: *Zr* и *Hf*, *Ni* и *Co* и др.; 4) получение высокочистой и умягчённой воды; 5) очистка от примесей различных производственных растворов, обезвреживание сточных вод.

Типы ионообменных соединений. Ионообменники могут быть разделены на группы по составу – на неорганические и органические; по методу приготовления – на природные и синтетические.

Неорганические иониты. Природные минеральные сорбенты, обладают, как правило, катионообменными свойствами. Это полевые шпаты, глинистые минералы, производные различных смол, цеолиты (алюмосиликаты) и др. Катионообменные свойства этих веществ обусловлены, как правило, алюмосиликатами типа $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ (где *n* и m – переменные).

Цеолиты, например, построены из чередующихся кремнекислородных (SiO_4^{4-}) и алюмокислородных (AlO_4^{5-}) тетраэдров. Они соединяются в вершинах общими кислородными атомами. В силикатной решётке часть ионов Si^{4+} замещена Al^{3+}. Вследствие этого решётка цеолита несёт отрицательный электрический заряд. Он компенсируется положительным зарядом щелочного или щелочноземельного металлов. Их ионы не

занимают фиксированных положений и свободно передвигаются в структуре решётки. Благодаря присутствию в решётке подвижных положительных ионов цеолиты обладают способностью обменивать катионы.

Природные минеральные сорбенты обычно применяют в процессах водоподготовки. Их достоинства – высокая термическая и радиационная стойкость и дешевизна. Недостатки – малая поглотительная способность и невысокая механическая прочность.

К синтетическим неорганическим сорбентам относятся искусственно полученные соединения: силикагели, пермутиты, труднорастворимые оксиды и гидроксиды ряда металлов (алюминия, хрома, олова, циркония, титана и др.).

Силикагель – диоксид кремния с различным количеством молекул воды: $SiO_2 \cdot nH_2O$. Катионообменная способность силикагелей проявляется в щелочной среде путем обмена водорода гидроксильных групп на катионы металлов.

Пермутиты – катионообменные сорбенты – искусственные алюмосиликаты. Получают их сплавлением соединений, содержащих алюминий и кремний.

В отличие от природных минеральных сорбентов обладают большей ёмкостью.

Органические иониты. Природные - почвы, торф, некоторые угли, продукты сульфирования и фосфорирования угля, торфа, лигнина и целлюлозы различного происхождения (дерево, бумага, хлопок, ткань, фруктовая косточка). Природные вещества обычно применяют после предварительной химической обработки.

В металлургии широко распространены синтетические ионообменные смолы – высокомолекулярные пористые полимеры. Они состоят из эластичной трёхмерной сетки углеводородных цепей, в которых закреплены фиксированные ионы: у катионитов – SO_3^-, – COO^-, – PO_3^{2-}, – AsO_3^{2-} и др., у анионитов – NH_3^+, = NH_2^+, ≡ NH^+, ≡ N^+.

Фиксированный ион связан с противоионом и образует с ним ионогенную группу, которую часто называют активной или функциональной группой. Активными группами являются: – SO_3H, – SO_3Na, – $COOH$, – PO_3H_2, – AsO_3Na_2, – NH_3Cl, ≡ NOH и др.

От степени диссоциации активных групп зависит способность смолы к ионному обмену.

В связи со способностью смол образовывать ионы в растворах электролитов (процесс диссоциации) их в зависимости от степени диссоциации делят на слабые и сильные. Сильнокислотными считают катиониты, содержащие группы – PO_3H_2, – SO_3H,

(сульфокатионы), а слабокислотными – фенольные группы OH^- и группы COOH (карбоксильные катиониты).

Сильноосновные аниониты содержат группы, например NR_3OH, хорошо диссоциирующих четвертичных аммониевых или пиридиновых оснований. Подобные смолы способны к обмену анионов не только в кислых, но и щелочных средах. Слабоосновные аниониты содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы, которые являются слабыми основаниями и диссоциируют лишь при pH ниже 7. Смолы могут быть полифункциональными, т.е. содержать однлвременно различные активные группы. При этом катиониты содержат функциональные группы различной кислотности, аниониты – группы различной основности, а амфолиты содержат как кислотные, так и основные функциональные группы.

Ионообменные смолы проявляют селективность к ионам. Большей избирательности ионообменных смол можно добиться путём введения в их структуру дополнительных групп, образующих с ионами координационную связь. Так, например, в результате введения в структуру смолы глиоксима получен катионит, селективно сорбирующий никель; введение в смолу остатка 8 – оксихинолина сообщает смоле избирательность в отношении сорбции ионов кобальта.

Ионогенные группы гидрофильны. При контакте с водой эти группы стремятся раствориться. Нерастворимость смол в водном растворе достигается введением поперечных связей для связывания углеводородных цепей.

Содержание поперечных связей, или так называемая степень сшивки, определяет физические свойства смолы. При контакте с водой ионит в большей или меньшей мере набухает, но остаётся нерастворимым в воде и в других растворителях.

Для синтеза ионообменных смол используют процессы полимеризации и/или поликонденсации мономерных молекул органических соединений. Это взаимодействие приводит к образованию пространственной решётки углеводородных цепей молекул.

Полимеризационные катиониты представляют собой сетчатые полимеры стирола с поперечными связями, в которые кислотной обработкой вводятся кислотные группы. Мономеры стирола сополимеризуются с различным количеством дивинилбензола, служащим мостикообразователем.

Широко распространены смолы на основе стирола и дивинилбензола. Гранулы сополимера обрабатывают

концентрированной серной кислотой (сульфируют), при этом образуются сульфокислоты – катиониты с ионогенной сульфогруппой – SO_3H:

Электроноионообменники или редокссмолы (ЭИ) – это высокомолекулярные поперечносвязанные не растворимые в воде вещества, в которых имеются группы, способные к обратимому окислению или восстановлению, т.е. способные к отдаче или получению электронов.

Мембраны – это синтетические органические иониты, приготовленные в форме листов. Когда ионообменная мембрана соприкасается с раствором электролита, то противоионы без труда проходят через мембрану от одного раствора к другому. Соионы на другую сторону не проникают.

Основные характеристики ионообменных смол

Набухаемость материалов. Так как ионы присутствуют в растворе в форме гидратированных, то при поглощении сорбентом иона вместе с ним в структуру ионита проникает гидратная вода, что приводит к набуханию. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением её объёма. Набухаемость зависит от числа ионогенных групп и поперечных связок. С увеличением числа поперечных связок набухаемость уменьшается (возрастает жёсткость каркаса).

Набухание характеризуется коэффициентом набухания: $K = V_H / V_C$, где V_H – удельный объем набухшей смолы; *Vc* – удельный объем смолы в воздушно-сухом состоянии.

Емкость ионитов. Обменная емкость ионита определяется числом активных групп, в миллиграмм – эквивалентах (мг·экв), приходящихся на один грамм или миллиграмм сорбента.. Ёмкость ионита зависит от валентности сорбируемого иона – чем больше валентность, тем больше активных центров будет занята одним ионом, и тем меньше обменная ёмкость

Различают *полную обменную ёмкость* (ПОЕ), *статическую* (*равновесную*) обменную ёмкость (СОЕ) и *динамическую обменную емкость* (ДОЕ). Для практических целей используют понятие о рабочей обменной ёмкости, соответствующей конкретным рабочим условиям. СОЕ в конкретных условиях зависит от суммы факторов, влияющих на состояние равновесия.

Полная обменная ёмкость (ПОЕ) - $С_{пол}$ - количество сорбированных ионов при заполнения всех активных центров ионита.

Динамическая ёмкость (ДОЕ) - $С_{дин}$ - количество ионов,

сорбированных единицей массы сорбента в динамическом режиме (фильтрацией) до проскока сорбируемого иона через слой смолы.

Статическая ёмкость (СОЕ) - $C_{стат}$ - количество ионов, сорбированных единицей массы смолы, находящейся в статическом контакте с раствором данного электролита в принятых условиях.

Рабочая ёмкость ($C_{раб}$) выражает количество ионов, сорбированных единицей массы (или объёма) смолы в конкретных технологических условиях.

Избирательность смол. Избирательность ионитов зависит от степени сродства иона к иониту, а также от степени сшивки синтетических органических ионитов (размер пор ионитов) – чем больше степень сшивки, тем сложнее крупным ионам проникать в смолу. Многовалентные ионы сорбируются, как правило, более избирательно, чем ионы с меньшей валентностью.

Действие комплексообразователей. Если ионы образуют комплексы с компонентами раствора, ёмкость сорбента изменится.

Прочность ионитов. Механические нагрузки связаны с трением зёрен ионита между собой и о стенки аппарата, ударами о частицы руды. На прочность ионитов влияет степень сшивки: при малой степени сшивки ионит при набухании может превратиться в гелеобразную массу, при жёсткой сшивке в процессе сорбции за счёт возрастающих внутренних напряжений ионит может разрушиться.

На ионит могут оказывать воздействие химические вещества, содержащиеся в растворах.

На прочность ионитов влияет температура. Их не рекомендуют применять при температуре выше 60 ºС.

Жёсткое облучение в ряде случаев существенно влияет на свойства ионитов.

Равновесие ионного обмен. Реакцию извлечения при ионном обмене можно записать так: $\overline{\upsilon_A R_{ZA}} \cdot A + \upsilon_B \cdot B \leftrightarrow \overline{\upsilon_B R_{ZB}} \cdot B + \upsilon_A \cdot A$, где A и B – обменивающиеся ионы; Z_A и Z_B – их заряды; υ – стехиометрические коэффициенты ; R – одновалентный противоион извлекающегося вещества.

По условию электронейтральности электролита $\upsilon_A Z_A = \upsilon_B Z_B \upsilon_A$; откуда: $\upsilon_A / \upsilon_B = Z_B / Z_A$. Тогда можем записать: $\overline{Z_B R_{ZA}} \cdot A + Z_A \cdot B \leftrightarrow \overline{Z_A R_{ZB}} \cdot B + Z_B \cdot A$, или в ионной форме: $\overline{Z_B} \cdot A + Z_A \cdot B \leftrightarrow \overline{Z_A} \cdot B + Z_B \cdot A$. Константы равновесия реакций будут иметь вид: $K_{Z_R} = \frac{(R_{Z_A} \cdot B)^{Z_A} (A)^{Z_B}}{(R_{Z_A} \cdot A)^{Z_B} (B)^{Z_A}}$, и $K_{B/A} = \frac{\overline{a_B^{Z_A}} \cdot a_A^{Z_B}}{\overline{a_A^{Z_B}} \cdot a_B^{Z_A}}$, где $\overline{a_A}$, $\overline{a_B}$, a_A и a_B

– активности ионов в смоле и в растворе.

При отсутствии данных об активностях ионов, используют соответствующие концентрации и применяют концентрационную константу равновесия: $K_{B/A} = \frac{\overline{m_B^{Z_A}} \cdot m_A^{Z_B}}{\overline{m_A^{Z_B}} \cdot m_B^{Z_A}}$, где где $\overline{m_A}$, $\overline{m_B}$, a_A и a_B – моляльные концентрации ионов в смоле и в растворе. Разделив на ($Z_A \cdot Z_B$), получим: $K_{B/A}^{1} = \frac{\overline{a_B^{1/Z_B}} \cdot a_A^{1/Z_A}}{\overline{a_A^{1/Z_A}} \cdot a_B^{1/Z_B}}$, откуда $K_Z^{1} = K_Z^{1/Z_A \cdot Z_B}$.

Для оценки процесса сорбции используют коэффициент распределения D и коэффициент разделения $T_{B/A}$- коэффициент селективности:

$$D_A = \frac{\overline{m_A}}{m_A} = \frac{\overline{C_A}}{C_A} = \frac{\overline{N_A}}{N_A};\ T_{B/A} = \frac{D_B}{D_A} = \left(\frac{\overline{m_B}}{\overline{m_A}}\right)\left(\frac{m_A}{m_B}\right) = \left(\frac{\overline{C_B}}{\overline{C_A}}\right)\left(\frac{C_A}{C_B}\right)\left(\frac{\overline{N_B}}{\overline{N_A}}\right)\left(\frac{N_A}{N_B}\right)$$

Изотермы ионного обмена. Изотерма выражает зависимость между эквивалентной долей противоиона A в ионите ($\overline{n_A}$) и эквивалентной долей его в растворе (n_A) в состоянии равновесия реакции: $A + \overline{B} \leftrightarrow B + \overline{A}$ - $n_A = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B}$; и $\overline{n_A} = \frac{Z_A \overline{m_A}}{Z_A \overline{m_A} + Z_B \overline{m_B}}$; где: m – концентрация в моляльностях, Z_1 и Z_2 – заряды обменивающихся ионов.

Следовательно, произведения $Z_A m_A$, $Z_B m_B$, $\overline{Z_A m_A}$ и $\overline{Z_B m_B}$ равны числу эквивалентов в единице массы растворителя или ионита.

При отсутствии избирательности соотношение концентраций ионов A и B в ионите и растворе одинаково. В этом случае изотерма изображается прямой *с* наклоном 45° (пунктирная линия на рисунке 1). При избирательном поглощении ионов A изотерма проходит выше диагонали квадрата -1, при избирательном поглощении ионов B - ниже диагонали -2. Селективность ионита обусловливает нелинейность изотермы ионного обмена.

Коэффициент разделения $T_{A/B}$ равен отношению площадей прямоугольников под и над изотермой, соприкасающихся с ней в точке, отвечающей заданному составу (рис. 57), $S_I = n_B \overline{n_A}$; $S_{II} = \overline{n_B} n_A$. $T_{A/B} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{\left(\overline{n_A} / \overline{n_B}\right)}{\left(n_A / n_B\right)}$

Кинетика ионного обмена.

Общие положения. Ионообменный процесс включает пять стадий: 1) диффузию ионов через раствор электролита к

поверхности зерна ионита; 2) диффузию ионов внутри зерна; 3) протекание самой реакции ионообмена; 4) диффузию вытесненного противоиона изнутри к поверхности ионита; 5) диффузию вытесненного противоиона от поверхности ионита в объём раствора.

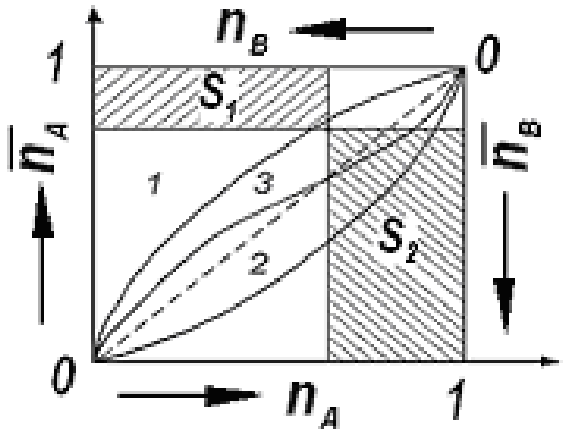


Рисунок 57. Изотермы ионного процесса

Стадии 1 и 5, 2 и 4 по сути одинаковы, только противоположны по направлению. Общая скорость полного обмена определяется скоростью процесса, протекающего медленнее (химической реакцией или диффузией). Скорость ионообменных реакций на смолах регулируется диффузией, являющейся самой медленно протекающей стадией.

Различают диффузию в зоне ионита (гелевая диффузия) и диффузию через плёнку жидкости, примыкающую к поверхности (плёночная диффузия). В некоторых случаях обе стадии могут контролировать процесс. Большей частью в концентрированных растворах (выше 0,1 М) скорость обмена контролируется диффузией в зерне, при низких концентрациях – внешней диффузией.

Строение ионита также влияет на величину коэффициента диффузии. Малонабухающие иониты с высоким содержанием мостикообразующего материала хуже пропускают противоионы внутрь зерна. На коэффициент диффузии влияет также и заряд ионита. Коэффициент диффузии для крупных ионов будет меньше, чем для ионов небольших размеров.

На коэффициент внутренней диффузии влияет концентрация раствора электролита. В разбавленных растворах благодаря высокой ёмкости ионита скорость ионного обмена определяется диффузией в растворе даже в случае интенсивного перемешивания.

При увеличении температуры коэффициент диффузии растёт и соответственно повышается скорость ионообменной реакции.

Однако, при температуре более 50 – 60°С большинство смол разрушается.

Закономерности плёночной кинетики. При плёночной кинетике скорость процесса определяется в соответствии с первым законом Фика. Для зерна сферической формы можно записать: $\frac{dq}{d\tau} = SD\frac{C - C_{пов}}{\Delta r_0} = 4\pi r_0^{\,2} D\frac{C - C_{пов}}{\Delta r_0}$, где: q – количество сорбированного противоиона; r_0 – радиус частицы смолы; Δr_0 – толщина плёнки; D – коэффициент диффузии; C – концентрация противоиона в растворе; $C_{пов}$ – концентрация противоиона на поверхности.

Общее количество сорбированного зерном противоиона равно: $q = \frac{4}{3}\pi_0 \overline{C}$, где $\overline{C}$ – концентрация противоиона в смоле.

В состоянии равновесия $C_{пов} = \frac{\overline{C}}{\alpha} = \frac{q}{4.3\pi r_o^{\,3} \cdot \alpha}$, где α – коэффициент распределения.

Подставим $C_{пов}$ в уравнение Фика: $\frac{dq}{d\tau} = \frac{4\pi r_0^{\,2} D}{\Delta r_0}(C - \frac{q}{4/3\pi r_0^{\,3}\alpha}) = \frac{3D}{r_0 \Delta r_0 \cdot \alpha}[4/3\pi r_0 \cdot C\alpha - q]$.

Количество сорбированного противоиона при равновесии определяется уравнением: $q_\infty = 4/3\pi r_0^{\,3} C\alpha$.

$C_{пов} = \frac{\overline{C}}{\alpha}\alpha$ и, т.к. при насыщении $C_{пов} = C$, то $\overline{C} = C\alpha$.

Преобразуя уравнение Фика, получим $\frac{dq}{d\tau} = K(q_\infty - q)$, где $K = \frac{3D}{r_0 \Delta r_{0\alpha}}$.

Интегрируя полученное уравнение при граничных условиях q = 0 при τ = 0, получим: $F_{(\tau)} = \frac{q}{q_\infty} = 1 - e^{-K\tau}$, где $F_{(\tau)}$ –доля сорбированного иона от максимально возможного (равновесного) значения.

После логарифмирования уравнение приводится к удобной форме: $\lg(1 - F) = -\frac{K\tau}{2.3}$.

Закономерности гелевой кинетики. Для определения коэффициента диффузии используют 2-е уравнение Фика. $F(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(1 - \frac{D\pi^2 n^2 \tau}{r^2}$, где: $F_{(\tau)} = q/q_\infty$ – отношение продиффундировавшего количества вещества за время τ (q) к равновесному количеству сорбированного вещества (q_∞); D – коэффициент диффузии, см^2/сек; n – количество слоёв шарообразной частицы; τ – время, сек; r – радиус, см.

Скорости диффузии ионов внутри смолы много меньше скорости диффузии их в растворе.

Построение изотерм сорбции. Изотермы сорбции необходимы для определения ёмкости сорбента и числа ступеней сорбции для извлечения элемента из раствора. Изотермы сорбции строят в виде зависимости между равновесным содержанием элемента в сорбенте *E* (мг/г, мг/экв/г) и равновесной концентрацией его в растворе (мг/мл, г/дм^3, мг/экв/дм^3) (рисунок 58).

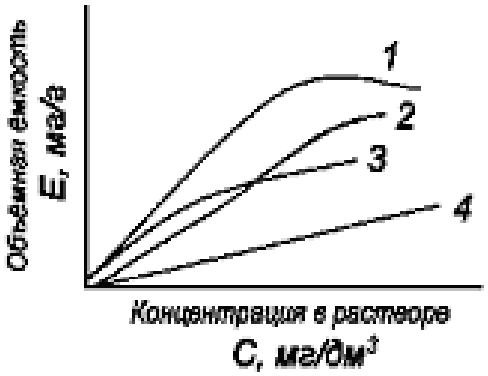


Рисунок 58. Изотермы сорбции различными сорбентами

Наибольшей селективностью к поглощаемому иону при достаточно высокой ёмкости обладает ионит 1. Резкий подъём изотермы сорбции иона в означает возможность достаточно полного его извлечения из растворов с низким содержанием. Ионит 2 менее селективен и достигает высокой ёмкости лишь при значительных концентрациях иона в растворе. Ионит 3 обладает несколько меньшей ёмкостью в растворах с высокой равновесной концентрацией, чем предыдущие иониты. Изотерма 4 скорее характеризует процесс физической сорбции.

Изотермы позволяют графическим методом рассчитать число ступеней сорбции (рисунок 59).

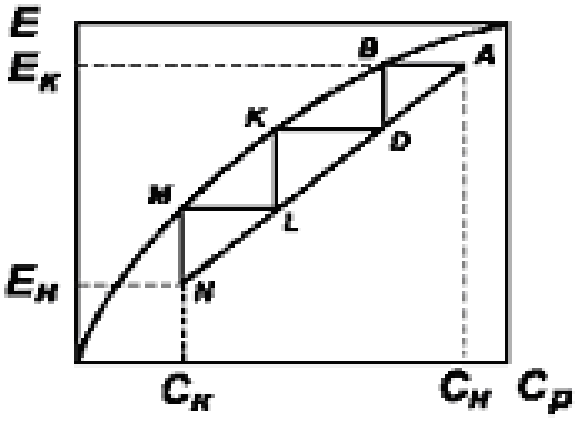


Рисунок 59. Изотерма сорбции

Для расчёта задаются степенью извлечения иона, т.е. конечной концентрацией его в растворе - $C_к$. Исходная концентрация иона в растворе - $C_н$. Степень насыщения ионита E обычно составляет 90 – 98 % от максимальной его ёмкости E. При элюировании не достигают полного извлечения поглощённого элемента. Поэтому после элюирования ионит сохраняет остаточную ёмкость – $E_н$. Она является начальной ёмкостью перед новой загрузкой. Пересечение перпендикуляра из точек $E_к$ и $C_н$ даёт точку A, а из точек $E_н$ и $C_к$ – точку N. Прямая, соединяющая точки A и N является рабочей линией.

Точки A и N должны находиться внутри выпуклой изотермы. Далее строят ломаную линию ABDKLMN. Она состоит из отрезков прямых, параллельных абсциссе (до пересечения с изотермой) и ординате (до пересечения с рабочей линией).

Число вертикальных (горизонтальных) отрезков соответствует необходимому числу ступеней сорбции при работе в статических условиях. В данном случае три ступени сорбции.

Ионообменная хроматография. Для разделения близких по свойствам металлов в ряде случаев используют ионообменную хроматографию. Метод основан на различном сродстве к ионообменной смоле ионов, содержащихся в протекающем через слой ионита растворе.

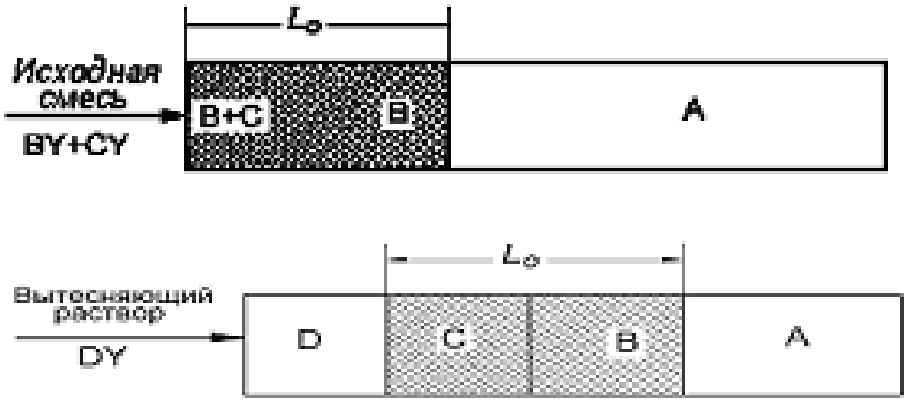
При фронтальном способе ионообменной хроматографии исходный раствор непрерывно поступает в верхнюю часть ионообменной колонки. Так как скорости перемещения ионов каждого вида различны, то в вытекающем снизу колонки растворе будет больше тех ионов, которые имеют меньшее сродство к смоле.

При вытеснительной или элюентной хроматографии разделяемые ионы сначала совместно сорбируются смолой в верхней части колонки. Затем вымываются (элюируются) раствором, содержащим элюирующий реагент (десорбент). При вымывании по длине колонки образуются зоны, которые содержат ионы определённого вида и перемещаются вдоль колонки с различной скоростью.

При вытеснительной хромаграфии элюирующие ионы имеют сродство к смоле больше, чем разделяемые ионы и ион, которым первоначально заряжена смола.

При вытеснительной хроматографии (см. схемы) в верхней части смолы, заряженной ионом A, происходит сорбция ионов B и C. Затем при воздействии элюирующего раствора D произойдет вытеснение ионов B и C. Это вызовет движение полосы сорбции B

и С. Если $D_c > D_B$, то внутри полосы будет происходить перераспределение.



В передней части полосы концентрируются ионы В, а в хвостовой - С. В средней части находится зона, содержащая смесь В+С. Вытекающий раствор содержит поочередно АУ, затем ВУ, СУ и ДУ (У – противоион соединения в растворе). Полоса сорбции не меняет свою ширину. В пограничных слоях будут содержаться смеси ионов А+В, В+С, С+Д, т.к. слои вплотную прижаты друг к другу.

При элюентной хроматографии вымывание ионов проводят раствором, содержащим ион, имеющий меньшее сродство к смоле, чем разделяемые ионы.

Электродиализ. В последнее время значительное развитие получила сорбция с использованием ионитовых мембран – электродиализ. Мембраны – это тонкие гибкие листы. Изготавливают их из ионообменных смол. Они подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные состоят только из ионообменных смол. Гетерогенные – мембраны, в состав которых входят смолы и связующие вещества, армирующая ткань для создания прочности и эластичности мембран. Мембраны электропроводны. Очень важным электрохимическим свойством мембран является их селективность - они проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов смолы.

Селективности мембран зависит от величины мембранного потенциала. Потенциал возникает между растворами, которые разделены мембраной. По Нернсту $E = \frac{U_K - U_A}{U_K + U_A} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$, где U_K и U_A – подвижности катиона и аниона, $см^2/с$; z – заряд иона; F – число Фарадея; a_1 и a_2 – активности по обе стороны мембраны.

Для катионитовой мембраны идеальной селективности $U_A \approx 0$; для идеальной анионитовой $U_K \approx 0$. Поэтому для идеальной мембраны первый множитель уравнения равен единице.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы называют ионитами?
2. Охарактеризуйте строение ионообменных смол.
3. Виды обменной емкости и их характеристики.
4. В чем суть процесса набухания ионитов?
5. Назовите характеристики равновесия ионного обмена.
6. Какие стадии включает процесс ионного обмена?
7. Основные закономерности кинетики ионообменных процессов.
8. Приведите примеры использования ионного обмена в технологии металлов.
9. Основная аппаратура, используемая в процессе ионного обмена.
10. В чем суть ионообменной хроматографии?
11. Дайте характеристику процесса электродиализа с использованием ионообменных мембран.

Список литературы:

1. Газалиев А.М. Общая металлургия: учебник. / А.М. Газалиев, В.В. Егоров, Д.К. Исин. Под ред. Академика НАН РК А.М. Газалиева. – Алматы: Білім, 2010. – 777с/
2. Тлеугабулов С.М. Теория металлургических процессов (учебное пособие). Алматы. РИК. 2007. 351 с.
3. Соколов И.П. Введение в металлотермию (учебное пособие). М.: Металлургия. 1990. 132 с.
4. Петелин А.Л., Махалина Е.С. Термодинамика и кинетика металлургических процессов (курс лекций). М.: МиСиС. 2002. 100 с.
5. Володман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М. Руда-металлы. 2003. 480 с.
6. Оспанов Х.К. Среднеатомная энергия Гиббса образования минералов (твердых веществ) и перспективы ее использования в различных отраслях науки. Алматы. 2004. 75 с.
7. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. Алматы. 2004. 133 с.

8 http:// www.metallurgy.at.ua

9 http://www.rusmet.ru

10 http://www.arcelormittal.kz

11 http://www.metall.kz

КОЛЕСНИКОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине
«Теория металлургических процессов»

Редактор: Колесников А.С.

Издателство ЮКГУ им М. Ауезова
Подписано в печать «__»____2013г.
Формат 60х84 1/16. Офсетная печать. Усл. п.л. 6,5
Тираж 100 экз. Заказ №____

© Издание Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауезова

Издательский центр ЮКГУ им М. Ауезова, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5