



Универзитет Св. „Кирил и Методиј“
во Скопје

Перица Пауновиќ

**Теорија на
металуршки
процеси 2**

Скопје, 2023



УНИВЕРЗИТЕТ „Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ, СКОПЈЕ



Перица Пауновиќ

ТЕОРИЈА НА МЕТАЛУРШКИ ПРОЦЕСИ 2

Скопје, 2023

Издавач:

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје Бул. „Гоце Делчев“ бр. 9, 1000
Скопје
www.ukim@ukim.edu.mk

Уредник за издавачка дејност на УКИМ:

проф. д-р Никола Јанкуловски, ректор

Уредник на публикацијата:

проф. д-р Перица Пауновиќ
Технолошко-металуршки факултет – Скопје

Рецензенти

1. проф. д-р Александар Димитров
2. проф. д-р Горан Начевски

Техничка обработка

проф. д-р Перица Пауновиќ

Лектура на македонски јазик:

Ивана Коцевска

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

669.01/.09(075.8)

ПАУНОВИЌ, Перица

Теорија на металуршки процеси 2 [Електронски извор] / Перица Пауновиќ. - Скопје : Универзитет "Св. Кирил и Методиј", Технолошко-металуршки факултет, 2023

Начин на пристапување (URL):

http://www.ukim.edu.mk/mk_content.php?meni=53&glavno=41. - Текст во PDF формат, содржи 333 стр., илустр. - Наслов преземен од екранот. - Опис на изворот на ден 30.01.2023. - Библиографија: стр. 331-333

ISBN 978-9989-43-482-2

а) Металуршки процеси -- Високошколски учебници

COBISS.MK-ID 59252997

Предговор

Учебникот претставува основна литература за студентите од втора година на студиската програма Металургија, дизајн и менаџмент. Во фокусот на изложениот материјал се наоѓаат поглавја, чија содржина има цел имплементирање на теоретските познавања од металуршка термодинамика и кинетика стекнати во претходниот курс Металургија на металуршки процеси 1, за термодинамичка и кинетичка пресметка и анализа на следните металуршки процеси: 1. Сушење, 2. Стабилност на соединенија важни во металургијата, 3. Пржење, 4. Согорување, 5. Редукција на метални оксиди, 6. Металуршки троски, 7. Ликвациска и кристализациска рафинација, 8. Испарување, сублимација и кондензација, 9. Хидрометалуршки процеси, 10. Електрометалуршки процеси. Изборот на приложениот материјал во ракописот и неговата структура овозможуваат стекнувања знаења за натамошно совладување на технолошките постапки во црната и обоената металургија, вклучувајќи пирометалуршки, хидрометалуршки и електрометалуршки процеси .

Учебникот е наменет и како дополнителна литература за студентите на втор и трет циклус студии на металуршките студиски програми на Факултетот. Исто така, може да го користат дипломирани инженери – металурзи, од било која сфера – екстрактивна или преработувачка металургија.

Авторот

СОДРЖИНА

Поглавје 1

Сушење	1
Влажност на воздухот	3
Топлина на испарување на водата	10
Топлотен биланс на процесот на сушење	12
<i>Топлина од воздухот</i>	12
<i>Топлина потребна за сушење на рудата</i>	15

Поглавје 2

Стабилност на соединенија важни во металургијата	29
Стабилност на карбонати	30
Стабилност на оксиди	39
Стабилност на сулфиди	46
Стабилност на хлориди	51

Поглавје 3

Пржење	58
Општи поими и поделба	58
Конструкција на фазни дијаграми во системот Zn-O-S	63
<i>Приказ и обработка на термохемиските податоци</i>	64
<i>Пресметковна процедура за конструкција на фазниот дијаграм за системот Zn-O-S</i>	70
Топлотен биланс процесот на пржење на сулфидни цинкови руди (систем Zn-O-S)	91
<i>Материјален биланс</i>	91
<i>Топлотен биланс</i>	93

Поглавје 4

Согорување	103
Горива	103
Согорување CO	105
Согорување H ₂	111
Реакција на воден гас	114
Согорување на цврст јаглерод во системот C–O	121
Согорување на цврст јаглерод во системот C–O–H	131

Поглавје 5

Редукција на метални оксиди	135
Основни поими	135
Металотермиска редукција	138
Редукција на железни оксиди	141
<i>Термодинамичка анализа на процесот на редукција на железните оксиди со водород</i>	141
<i>Термодинамичка анализа на процесот на редукција на железните оксиди со јаглерод монооксид</i>	157
Кинетика на процесот на редукција на металните оксиди	170
<i>Формално-кинетицки законитости и равенства</i>	173
<i>Хемиски контролиран процес</i>	177
<i>Дифузицки контролиран процес</i>	179

Поглавје 6

Металуршки троски	181
Општи поими	181
Структура	183
Физички својства	184
<i>Вискозитет</i>	184

<i>Густина и моларен волумен</i>	186
<i>Електрична спроводливост</i>	187
Хемиски својства	188
Молекуларна теорија за троските	191
Јонска теорија за троските	196
Реакции помеѓу троска и течен метал	206
<i>Оксидација на јаглерод</i>	206
<i>Оксидација на метални примеси</i>	209
<i>Отстранување на сулфур (десулфурација)</i>	211
<i>Отстранување на кислородот (дезоксидација)</i>	215
Поглавје 7	
Ликвациска и кристализациска рафинација	220
Ликвациска рафинација	220
<i>Рафинација на цинк од олово</i>	222
<i>Рафинација на олово од бакар</i>	223
Кристализациска рафинација	224
<i>Рамнотежен и ефективен коефициент на распределба на примесите</i>	226
<i>Распределба на примесите кај зоналната рафинација</i>	229
Поглавје 8	
Испарување, сублимација и кондензација	232
Фазна рамнотежа во еднокомпонентни системи	233
Фазна рамнотежа во двокомпонентни системи	234
Ректификација	238
Поглавје 9	
Хидрометалуршки процеси	242
Општи поими	242

Лужење	244
<i>Теорија на растворање</i>	245
<i>Зависност на растворањето од својствата на растворувачот ...</i>	249
<i>Солватација/ хидратација</i>	253
<i>Електроден потенцијал</i>	258
<i>Видови растворање на цврста материја</i>	267
<i>Видови лужење</i>	271
Раздвојување на течната и цврстата фаза	277
<i>Згуснување</i>	277
<i>Филтрирање</i>	278
Отстранување на примесите	282
<i>Кристализација на соли</i>	282
<i>Таложење на тешко растворливи соединенија</i>	285
<i>Таложење на метални хидроксиди – хидролиза</i>	288
<i>Таложење на метални сулфиди</i>	292
<i>Таложење метални примеси со цементација</i>	296

Поглавје 10

Електрометалуршки процеси	300
Дефиниција	300
Електрохемиски аспекти	301
<i>Електрохемиски систем – електрода</i>	301
<i>Електрохемиски систем – ќелија за електролиза</i>	305
<i>Поларизација на ќелијата за електролиза (електрохемиска кинетика)</i>	308
Енергетски аспекти	311
<i>Фарадееви закони</i>	311
<i>Економичност на електролизата</i>	314
Електролиза во повеќекомпонентни системи	317

<i>Таложeње на метали со различен електроден потенцијал</i>	319
<i>Таложeње на електронегативни метали во водни раствори</i>	320
Катодни процеси	322
<i>Таложeње метали</i>	322
<i>Таложeње легури</i>	324
<i>Издвојување водород</i>	325
Анодни процеси	326
Електродобивање и електрорафинација	327
ЛИТЕРАТУРА	331

Поглавје 1

Сушење

Содржина:

- ✓ Влажност на воздухот
- ✓ Топлина на испарување на водата
- ✓ Топлотен биланс на процесот на сушење

Во металуршката пракса, во различни фази од екстракција на металите, суровините (руди, концентрати, редуценс, топители и сл.) и меѓуфабрикатите (прженец, агломерат, нуспродукти од рафинациони процеси) може да содржат одредено количество вода – **влага**, која најчесто е штетна во понатамошните металуршки операции. Процесот на отстранување на влагата се нарекува **сушење**. Тоа се изведува од повеќе причини:

- отстранувањето на влагата ја намалува масата на материјалот што треба да се обработи;
- ако материјалот е наменет за третман во електропечка, каде што работните температури може да достигнат и до 1700 °C, наглото испарување на влагата во внатрешноста на печката може да предизвика локални експлозии и да настане хаварија со тешки последици;
- при третман на влажен материјал, истовремено со металуршкиот процес се одвива и отстранување на водата, што го прави третираниот материјал пореактивен. Ова за одредени металуршки процеси може да биде позитивно, а за некои негативно;

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

- присуството на влага кај некои металуршки процеси може да предизвика несакани странични реакции кои може да го намалат квалитетот и искористувањето на корисниот метал.

Влагата во рудите и рудните концентрати може да биде присутна во облик на:

- течна вода, т.е. механичка смеса со сува супстанција (руда, тврди честички од концентрат итн.) – **влага**,
- вградена во кристалната структура на минералите – **кристална вода**,
- вода содржана во хидроксидите на металите – **хидроксилна вода**.

Во зависност од содржината на вода во материјалот, сушењето може да биде:

- **испарување**, т.е. отстранување на механички врзаната вода (влагата),
- **дехидратација**, отстранување на кристалната вода и
- **дехидроксидација**, отстранување на хидроксилна вода. Оваа постапка повеќе припаѓа на процесите на калцинација (разлагање на соединенија), отколку на сушење.

Процесот на сушење обично се одвива на воздух со или без загревање на суровината. При изготвување на материјалниот и топлотниот биланс на процесот на сушење се претпоставува дека за време на загревањето на влажната суровина единствен процес кој се одвива е испарување на водата (влагата), без притоа да се одвива некој друг хемиски процес, како, на пример, оксидација на некои од супстанциите присутни во суровината. Од оваа претпоставка следува дека масата на сувата супстанција во текот на процесот е константна, а се менува само масата на механички врзаната вода:

$$m_{\text{сува супст. (влез)}} = m_{\text{сува супст. (излез)}}$$

Процесот на сушење обично се спроведува до потполно отстранување на водата (влажата) од суровината, односно до потполно сушење. Во пирометалуршките процеси со шаржирање на сува суровина се избегнува присуство на вода во гасовите, а со тоа и зголемување на притисокот во печката. Заради заштеда на енергија, потполно сушење на суровината се практикува и во случај кога таа треба да се транспортира на поголема оддалеченост до местото на нејзино третирање. Меѓутоа, во некои случаи, праксата покажала дека процесот на сушење се реализира до некој одреден процент, односно до содржина на влага која е потребно да остане во суровината. Така, на пример, транспортот на сув ситнозрнест концентрат е многу непогоден, меѓутоа транспортот е многу погоден ако во концентратот е содржано извесно количество влага.

Влажност на воздухот

Сушењето се изведува под температурата на вриење на водата. Во вакуум случај мора да има гас(ови), најчесто воздух, кои прават разлика на парцијалниот притисок на течноста до вкупниот притисок, ја однесуваат испарената течност, а може да послужат и како носители на топлината потребна за процесот на сушење (сушење со топол воздух). За да почне материјалот да се суши, мора да се загрее до температура при која парцијалниот притисок на водената пареа на површината на сушената материја е поголем од парцијалниот притисок на водената пареа во гасната фаза (воздухот). Ако тој притисок е помал, влагата од гасната фаза (воздухот) се апсорбира во материјата. Со премин на влагата во воздухот расте неговата влажност. Во пракса, влажноста на воздухот може да се изрази како апсолутна и релативна влажност.

Апсолутната влажност на воздухот α претставува волуменски удел на водената пареа во воздухот (гасната смеса) или однос на парцијалниот притисок на водената пареа во воздухот $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и вкупниот притисок на воздухот $P_{\text{воздух}}$:

$$\alpha = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{воздух}}} \cdot 100 \quad (1.1)$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Бидејќи парцијалниот притисок претставува производ од волуменскиот удел на водената пара и вкупниот притисок на гасната смеса (воздухот), $p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{воздух}}$, равенството (1.1) добива облик:

$$\alpha = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 = \%_{\text{vol.}} \text{H}_2\text{O} \quad (1.2)$$

Според равенството (1.2), апсолутната влажност на воздухот претставува содржина на водената пара во воздухот, изразена во волуменски проценти.

Во пракса, погогоден параметар преку кој се изразува влажноста на воздухот е **релативната влажност**, φ . Таа е дефинирана како однос на парцијалниот притисок на водената пара (волуменски удел на водената пара) во воздухот, $p_{\text{H}_2\text{O}}$, наспроти парцијалниот притисок на водената пара (волуменски удел на водената пара) во заситен воздух, $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max.})}$, при дадена температура:

$$\varphi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max.})}} \cdot 100 \quad (1.3)$$

Парцијалниот притисок на водената пара во заситен воздух, всушност, претставува рамнотежен притисок на водената пара над течна вода. Температурната зависност на овој притисок е дадена со следното равенство:

$$\ln p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max.})} = -\frac{6677,5}{T} - 4,65 \cdot \ln T + 45,4484 \text{ [bar]} \quad (1.4)$$

Ако вредноста на парцијалниот притисок на водената пара во заситен воздух од равенството (1.4) ја замениме во равенството (1.3), ќе добиеме:

$$\varphi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\exp\left(-\frac{6677,5}{T} - 4,65 \cdot T + 45,4484\right)} \quad (1.5)$$

Бидејќи максималната влажност на воздухот може да биде 100 %, тоа значи дека парцијалниот притисок на водената пара во воздухот, $p_{\text{H}_2\text{O}}$, може да има максимална вредност еднаква на рамнотежниот

притисок на водената пара над течна вода, односно при максимална релативна влажност, $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})}$.

Во согласност со тоа, може да се каже дека максималната вредност на апсолутната влажност на одредена температура може да биде:

$$\alpha = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})}}{p_{\text{воздух}}} \cdot 100 \quad (1.6)$$

или:

$$\alpha = \frac{\exp\left(-\frac{6677,5}{T} - 4,65 \cdot \ln T + 45,4484\right)}{p_{\text{воздух}}} \cdot 100 \quad (1.7)$$

Со равенствата (1.6) и (1.7) е прикажана максималната вредност на апсолутната влажност, односно максималното количество водена пара што може да биде присутно во воздухот. Ваквиот воздух уште се нарекува и **заситен воздух**.

Меѓутоа, понекогаш може да слушнеме термин **презаситен воздух**. Иако овој термин почесто е користен во метеорологијата, а не кај металуршките системи, сепак, потребно е накратко да го објасниме овој поим. Во услови кога имаме силен довод на водена пара во одреден систем, а многу слаб нејзин одвод на со помош на кондензација, се случува да дојде до презаситување на воздухот со водена пара. Оваа појава е карактеристична за облаците. Тие се, всушност, системи презаситени со водена пара од 0,1 до 0,2 % над максималната вредност на φ (100 %), а понекогаш 5, па и до 10 %. Кога не би имало презаситување, облаците не би ни постојале. Исто така, кога во атмосферата не би имало центри на кондензација, на пример, аеросоли, ситни цврсти честички и сл., потребното презаситување за да настане облак би било од 400 до 500 %.

Да го пресметаме количеството водена пара при масимална апсолутна влажност, односно при заситен воздух, на 25 °C (298 K) и нормален притисок на воздухот. Во согласност со равенството (1.7), имаме:

$$\alpha = \frac{\exp\left(-\frac{6677,5}{25 + 273,15} - 4,65 \cdot \ln(25 + 273,15) + 45,4484\right)}{1,01325} \cdot 100 = 3,16\%$$

Со зголемување на температурата до 70 °C (343 K), при која обично се врши сушењето на металните руди и концентрати, апсолутната влажност се зголемува дури за 10 пати:

$$\alpha = \frac{\exp\left(-\frac{6677,5}{70 + 273,15} - 4,65 \cdot \ln(70 + 273,15) + 45,4484\right)}{1,01325} \cdot 100 = 30,1\%$$

За подобро разбирање на влажноста на воздухот ќе се послужиме со неколку примери.

ПРИМЕРИ

1.1 Воздух загреан на 67 °C (340 K) и со притисок $P_{\text{воздух}} = 0,984 \text{ bar}$, содржи 6 % H₂O. Да се пресмета апсолутната и релативната влажност на воздухот.

Решение:

Во согласност со дефиницијата за апсолутната влажност, процентот на влагата во воздухот, всушност, претставува апсолутна влажност. Значи, $\alpha = 6\%$. Од равенството (1.1) го пресметуваме парцијалниот притисок на водената пара во воздухот:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha \cdot P_{\text{воздух}}}{100}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6 \cdot 0,984}{100} = 0,059 \text{ bar.}$$

Со замена на горната вредност во равенствата (1.3) и (1.5) се добива:

$$\varphi = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\exp\left(-\frac{6677,5}{T} - 4,65 \cdot \ln T + 45,4484\right)}$$

$$\varphi = \frac{0,059}{\exp\left(-\frac{6677,5}{67 + 273,15} - 4,65 \cdot \ln(67 + 273,15) + 45,4484\right)}$$

$$\varphi = 21,4\%$$

1.2 10 m³ водена пара со притисок 0,985 bar и температура од 340 K се меша со 70 m³ сув воздух со истиот притисок и температура. Да се пресмета апсолутната (α) и релативната влажност (φ) на добиениот влажен воздух.

Решение:

Апсолутната влажност на воздухот беше дефинирана со равенството (1.2):

$$\alpha = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 = \%_{\text{vol. H}_2\text{O}}$$

Волуменскиот удел на водената пара претставува однос на волуменот на водената пара наспроти вкупниот волумен на гасната смеса (влажниот воздух):

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{воздух}}}$$

$$\alpha = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{воздух}}} \cdot 100$$

Волуменот на добиениот влажен воздух претставува збир од волумените на сувиот воздух и водената пара:

$$V_{\text{воздух}} = V_{\text{сув воздух}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$V_{\text{воздух}} = 70 + 10 = 80 \text{ m}^3$$

$$\alpha = \frac{10}{80} \cdot 100 = 12,5\%$$

Релативната влажност се пресметува по равенството (1.3):

$$\varphi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})}} \cdot 100$$

Парцијалниот притисок на водената пара се пресметува во согласност со равенството (1.1):

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha \cdot P_{\text{воздух}}}{100}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{12,5 \cdot 0,985}{100} = 0,123125 \text{ bar.}$$

Парцијалниот притисок на водената пара во заситен воздух, односно рамнотежниот притисок на водената пара над течната вода, се пресметува по равенството (1.4):

$$\ln p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = -\frac{6677,5}{T} - 4,65 \cdot \ln T + 45,4484$$

$$\ln p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = -\frac{6677,5}{340} - 4,65 \cdot \ln 340 + 45,4484 = 0,273651 \text{ bar.}$$

$$\varphi = \frac{0,123125}{0,273651} \cdot 100 = 45\%$$

1.3 Воздух со релативна влажност 30 % е загреан на 350 К. Да се пресмета:

а) количеството вода (kg) содржано во 100 m³ од овој воздух и

б) максималното количество вода (kg) кое во процесот на сушење може да се отстрани со 100 m³ од овој воздух.

Решение:

а) Од равенството (1.3) за релативната влажност на воздухот имаме:

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = \frac{\varphi}{100} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = \frac{\varphi}{100} \cdot \exp\left(-\frac{6677,5}{T} - 4,65 \cdot T + 45,4484\right)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{30}{100} \cdot \exp\left(-\frac{6677,5}{350} - 4,65 \cdot \ln 350 + 45,4484\right)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3 \cdot 0,419136 = 0,125741 \text{ bar.}$$

Бидејќи вкупниот притисок на воздухот не е познат, не можеме да го определиме количеството водена пара преку равенството (1.1) за апсолутната влажност. Меѓутоа, во согласност со законот за идеален гас, може да го определиме бројот на молекули на водената пара во дадената смеса, знаејќи го парцијалниот притисок на водената пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{воздух}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot R \cdot T$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{воздух}}}{R \cdot T} = \frac{0,125741 \cdot 100}{8,3144 \cdot 10^{-5} \cdot 350} = 432,093 \text{ mol}$$

Вредноста на универзалната гасна константа кога притисокот е изразен во бари е $R = 8,3144 \cdot 10^{-5} \text{ bar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Врската помеѓу бројот на молекули и масата на водената пара се пресметува со равенството:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 432,093 \cdot 18 = 7777,674 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 7,78 \text{ kg}$$

б) Максималното количество водена пара што може да се отстрани со дадениот воздух при сушење $m_{\text{H}_2\text{O}}^i$, претставува разлика помеѓу максималното количество водена пара што може да биде содржано (заситен воздух) $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})}$ и водената пара содржана во незаситениот воздух $m_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^i = m_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} - m_{\text{H}_2\text{O}}$$

Максималното количество водена пара што може да биде содржано во воздухот (заситен воздух) $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})}$ се пресметува тргнувајќи од равенството (1.3) и (1.5):

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = \frac{\varphi}{100} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = \frac{\varphi}{100} \cdot \exp\left(-\frac{6677,5}{T} - 4,65 \cdot T + 45,4484\right)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = \frac{100}{100} \cdot \exp\left(-\frac{6677,5}{350} - 4,65 \cdot \ln 350 + 45,4484\right)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = 1 \cdot 0,419136 = 0,419136 \text{ bar.}$$

Аналогно на претходната точка, за максималниот број молови што е содржан во заситениот воздух имаме:

$$n_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{воздух}}}{R \cdot T} = \frac{0,419136 \cdot 100}{8,3144 \cdot 10^{-5} \cdot 350} = 1440,31 \text{ mol}$$

Врската помеѓу бројот на молови и масата на водената пареа се пресметува со равенството:

$$m_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = n_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 1440,31 \cdot 18 = 25925,58 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}(\text{max})} = 25,92 \text{ kg}$$

$$m'_{\text{H}_2\text{O}} = 25,92 - 7,78 = 18,14 \text{ kg.}$$

Топлина на испарување на водата

Топлина на испарување претставува потребна енергија за да се преведе единица маса на течна вода во водена пареа, без да се промени температурата. Топлината, односно енталпијата на испарување на водата $\Delta H_{\text{исп.}}$, при даден притисок и температура, може да се определи од Клаузиус-Клапејроновата равенка за фазни трансформации, која во општ облик е прикажана како:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2} \quad (1.8)$$

Со интегрирање на равенството (1.8), имаме:

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T} + B \quad (1.9)$$

Ако замениме $A = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R}$, следува:

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \quad (1.10)$$

каде што константите A и B во равенството (1.10) се својства на системот. За температурни интервали во кои промената на енталпијата на процесот на испарување покажува значителна температурна зависност, равенката (1.10) се проширува со други членови, како, на пример:

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \cdot \ln T \quad (1.10 \text{ а})$$

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \cdot \ln T + C \cdot T \quad (1.10 \text{ б})$$

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \cdot \ln T + C \cdot T + D \quad (1.10 \text{ в})$$

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \cdot \ln T + D \quad (1.10 \text{ г})$$

Ако го разгледаме равенството (1.4), со кое е дадена температурната зависност на рамнотежниот притисок на водената пара над течната вода, ќе забележиме дека тоа е изведено од Клаузиус-Клапејроновата равенка, при што со нејзино интегрирање се добива равенство од типот (1.10 г). Со помош на равенството (1.4), ако примениме обратна математичка постапка, може да ја добиеме Клаузиус-Клапејроновата равенка, од која може да се изведе зависноста на енталпијата на испарување од температурата.

Ако го диференцираме равенството (1.1.4) по dT , ќе добиеме:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{6677,5}{T^2} - \frac{4,65}{T}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{T^2} (6677,5 - 4,65 \cdot T) \quad (1.11)$$

Ако ги споредиме равенствата (1.11) и (1.8), во равенството (1.11) може да ја препознаеме Клаузиус-Клапејроновата равенка, каде што:

$$\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} = 6677,5 - 4,65 \cdot T$$

$$\Delta H_{\text{исп.}} = R \cdot (6677,5 - 4,65 \cdot T)$$

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 8,3144 \cdot (6677,5 - 4,65 \cdot T)$$

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 55519,4 - 38,662 \cdot T \quad (1.12)$$

Равенството (1.12) претставува температурна зависност на енталпијата на испарување на водата од температурата. Со помош на неа, може да ја пресметаме енталпијата на испарување на вода за која било температура.

Топлотен биланс на процесот на сушење

За изработка на топлотниот биланс на процесот на сушење, пред сè, потребно е да се направи материјален биланс. Потоа, со помош на резултатите од материјалниот биланс и термодинамичките податоци потребни за процесот се изработува топлотниот биланс. Изработката на топлотниот биланс на процесот на сушење ќе ја разгледаме низ конкретни примери, во кои ќе го пресметаме количеството топлина што ја оддава воздухот со кој се суши некоја руда, како и топлината потребна за сушење одредено количество руда.

Топлина од воздухот

Топлината што ја оддава воздухот во процесот на сушење ќе ја разгледаме низ примерот на 1 m^3 воздух со притисок од $0,987 \text{ bar}$, кој во сушарата влегува при температура од 353 K , а излегува при 313 K .

Количеството воздух (број на молови во 1 m^3) што минува низ сушарата може да го пресметаме со помош на равенката за состојба на идеален гас:

$$P_{\text{воздух}} \cdot V_{\text{воздух}} = n_{\text{воздух}} \cdot R \cdot T$$

$$n_{\text{воздух}} = \frac{P_{\text{воздух}} \cdot V_{\text{воздух}}}{R \cdot T}$$

$$n_{\text{воздух}} = \frac{0,987 \cdot 1}{8,3144 \cdot 10^{-5} \cdot 353} = 33,63 \text{ mol}$$

Количеството топлина што ја оддава 1 m³ воздух на рудата при процесот на сушење, кога неговата температура од 353 K (T_1) се намалува до 313 K (T_2), е дадено со следното равенство:

$$q_p = \Delta h = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.13)$$

кое за нашиот систем добива облик:

$$\Delta h = n_{\text{воздух}} \int_{T_1}^{T_2} C_{p(\text{воздух})} dT \quad (1.13')$$

За решавање на интегралот треба да го определиме топлотниот капацитет на воздухот. Бидејќи во конкретниот случај воздухот е сув, тој претставува смеса само на кислород и азот (идеални гасови). Топлотниот капацитет на воздухот може да го пресметаме како збир од топлотните капацитети на неговите компоненти помножени со молскиот удел на компонентите:

$$C_{p(\text{воздух})} = x_{\text{O}_2} \cdot C_{p(\text{O}_2)} + x_{\text{N}_2} \cdot C_{p(\text{N}_2)} \quad (1.14)$$

Молските удели на кислородот и азотот во воздухот се 0,21 и 0,79, соодветно.

Општото равенство со кое се прикажуваат топлотните капацитети на супстанциите е:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2 \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (1.15)$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Топлотните капацитети на кислородот и азотот ги наоѓаме од литературните податоци:

$$C_{p(O_2)} = 31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$C_{p(N_2)} = 30,418 + 2,544 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,38 \cdot 10^5 \cdot T^{-2},$$

во единица $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$.

За попрегледно определување на топлотниот капацитет на воздухот, секој од коефициентите во равенството (1.15) го определуваме поединечно, во согласност со равенствата:

$$a = x_{O_2} \cdot a_{O_2} + x_{N_2} \cdot a_{N_2}$$

$$a = 0,21 \cdot 31,323 + 0,79 \cdot 30,418 = 30,608$$

$$b = x_{O_2} \cdot b_{O_2} + x_{N_2} \cdot b_{N_2}$$

$$b = 0,21 \cdot 3,894 \cdot 10^{-3} + 0,79 \cdot 2,544 \cdot 10^{-3} = 2,828 \cdot 10^{-3}$$

$$c = x_{O_2} \cdot c_{O_2} + x_{N_2} \cdot c_{N_2}$$

$$b = 0,21 \cdot (-3,105) \cdot 10^5 + 0,79 \cdot (-2,38) \cdot 10^5 = -2,532 \cdot 10^5$$

$$d = x_{O_2} \cdot d_{O_2} + x_{N_2} \cdot d_{N_2}$$

$$d = 0,21 \cdot (-0,355) \cdot 10^{-6} + 0,79 \cdot 0 = -0,075 \cdot 10^{-6}$$

Значи, топлотниот капацитет на воздухот ќе биде:

$$C_{p(O_2)} = 30,608 + 2,828 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,532 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,075 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

во единица $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$.

Ако замениме во равенството (1.13'), за оддадената топлина од воздух, имаме:

$$\Delta h = 33,63 \cdot \int_{353}^{313} (30,608 + 2,828 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,532 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} - 0,075 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta h = 33,63 \cdot \left[30,608 \cdot (313 - 353) + \frac{2,828 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (313^2 - 353^2) + \right. \\ \left. + 2,532 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{353} \right) - \frac{0,075 \cdot 10^{-6}}{3} (313^3 - 353^3) \right]$$

$$\Delta h = 33,63 \cdot (-1224,32 - 37,669 + 91,665 + 0,333)$$

$$\Delta h = -39364,8 \text{ J} = -39,36 \text{ kJ}$$

Топлината што ја оддава 1 m³ од дадениот воздух е -39,36 kJ.

Топлина потребна за сушење на рудата

Топлината што ја оддава воздухот во процесот на сушење ќе ја разгледаме низ примерот на сушење руда со 20 % влага, која во процесот на сушење влегува при 303 K, а излегува при 360 K со 3 % влага.

Во топлотниот биланс ќе ја определиме потребната топлина за сушење 1 kg влажна руда, при што се дадени топлотните капацитети на течната вода и водената пареа, како и топлините на испарување при различни температури.

$$C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} = 75,438 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}(g)} = 30 + 10,711 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,355 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]};$$

$$\Delta H_{\text{исп.}(298)} = 44,016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_{\text{исп.}(352)} = 41,910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_{\text{исп.}(373)} = 44,016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Претходно, да направиме материјален биланс на процесот на сушење на 1 kg од дадената руда.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Масата на целосно сува руда е:

$$m_{\text{сува руда}} = 1000 \cdot \frac{80}{100} = 800 \text{ g.}$$

Меѓутоа, сушената руда содржи 3 % влага, така што сувата руда е 97 % од сушената руда. Оттука, масата на сушената руда ќе биде:

$$800 \text{ g сува руда} \rightarrow 97 \%$$

$$x \text{ g сушена руда} \rightarrow 100 \%$$

$$x = m_{\text{сушена руда}} = \frac{800 \cdot 100}{97} = \frac{800}{\frac{97}{100}} = \frac{800}{0,97} = 824,74 \text{ g.}$$

Количеството влага што останува во рудата по процесот на сушење m_1 е 3 % од исушената руда и изнесува:

$$m_1 = m_{\text{сушена руда}} - m_{\text{сува руда}} = 824,74 - 800 = 24,74 \text{ g,}$$

или:

$$m_1 = m_{\text{сушенаруда}} \cdot \frac{3}{100} = 824,74 \cdot 0,03 = 24,74 \text{ g.}$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{24,74}{18} = 1,374 \text{ mol.}$$

Оваа влага по сушењето останува во течна состојба. Вкупната влага содржана во влажната руда m_2 , изнесува:

$$m_2 = 1000 \cdot \frac{20}{100} = 200 \text{ g}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{200}{18} = 11,111 \text{ mol.}$$

Количеството влага што се отстранува во процесот на сушење во вид на водена пара е:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_2 - n_1 = 11,111 - 1,374 = 9,737 \text{ mol.}$$

Вкупната топлина што е потребна при процесот на сушење на рудата претставува збир од топлината потребна за загревање на сувата руда $\Delta h_{\text{сува руда}}$, топлината за загревање на заостанатата (течна) вода во рудата $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)}$ и топлината за испарување на отстранетата вода (водена пареа) $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$.

$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{\text{сува руда}} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} \quad (1.16)$$

Топлината потребна за загревање на сувата руда $\Delta h_{\text{сува руда}}$ се пресметува во согласност со равенството (1.13), кое за конкретниот случај има облик:

$$\Delta h_{\text{сува руда}} = n_{\text{сува руда}} \int_{303}^{360} C_{p(\text{сува руда})} dT \quad (1.13'')$$

Равенството (1.13) за топлината за загревање на заостанатата (течна) вода во рудата $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)}$, има облик:

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)} = n_{\text{H}_2\text{O}(l)} \int_{303}^{360} C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} dT \quad (1.13''')$$

Пресметано е дека $\Delta h_{\text{сува руда}} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 37831 \text{ J}$, односно 37,831 кЈ. Останува да се пресмета топлината за испарување на отстранетата вода $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$. Пресметката на оваа топлина може да се направи на неколку начини, односно по неколку реакциски патишта.

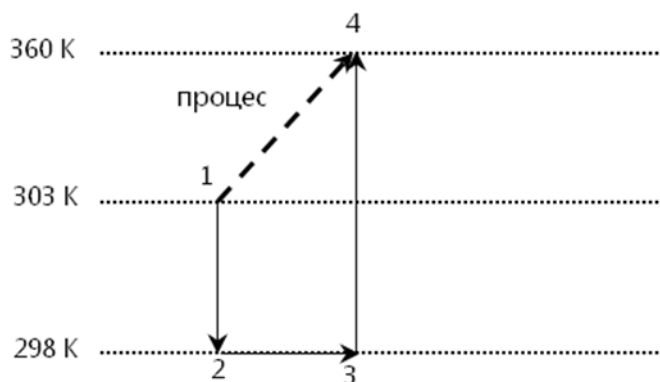
I Дадена е топлината на испарување на водата на температура под почетната температура на процесот.

Реакциската шема на пресметка на $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ е прикажана на дијаграмот $T \div$ процес (слика 1-1) и дијаграмот $H \div T$ (слика 1-2).

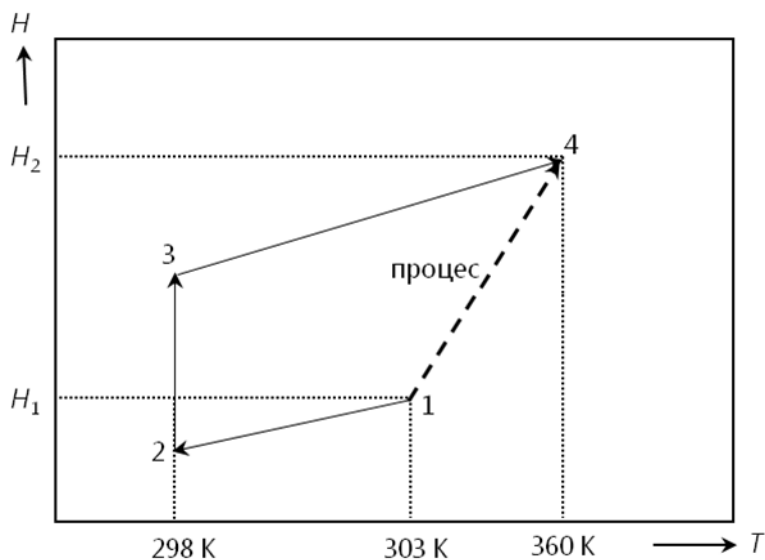
Бидејќи промената на енталпијата зависи само од почетната и крајната состојба (функција на состојбата), а не од патот на промената, тогаш се-

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

едно е дали пресметката се прави од точката 1 до точката 4 (1–4), или од точката 1, 2, 3, па до точката 4 (1–2–3–4).



Слика 1-1 Реакциска шема на процесот на испарување на водата при сушење, во рамнината T–процес



Слика 1-2 Реакциска шема на процесот на испарување на водата при сушење, во рамнината T–H

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \Delta h_{1-4} = \Delta h_{1-2} + \Delta h_{2-3} + \Delta h_{3-4} \quad (1.17)$$

И по двата пата промената на енталпијата на процесот на испарување на водата е еднаква. Термодинамичките податоци со кои располагаме ни овозможуваат да ја пресметаме промената на енталпијата на процесот по реакцискиот пат 1–2–3–4.

Бидејќи не ни е позната латентната топлина на испарување на водата ниту на почетната (303 K) ниту на крајната температура (360 K) на сушење, во овој случај ќе го употребиме податокот за испарување на водата при 298 K. Затоа, тргнувајќи од точката 1, течната влага во рудата треба прво да се олади од 303 до 298 K, при што се ослободува количество топлина Δh_{1-2} :

$$\Delta h_{1-2} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{303}^{298} C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{1-2} = 9,737 \cdot \int_{303}^{298} 75,438 \cdot dT = 9,737 \cdot 75,438 \cdot (298 - 303)$$

$$\Delta h_{1-2} = -3672,7 \text{ J.}$$

На 298 K влагата испарува при константна температура, а топлината на овој процес Δh_{2-3} е изразена со латентната топлина на испарување на водата при 298 K:

$$\Delta h_{2-3} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_{\text{исп.}(298)} = 9,737 \cdot 44,016$$

$$\Delta h_{2-3} = 428583,79 \text{ J}$$

Испарената вода на 298 K се загрева од 298 до 360 K, за што е потребна топлина Δh_{3-4} :

$$\Delta h_{3-4} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{298}^{360} C_{p\text{H}_2\text{O}(g)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot \int_{298}^{360} (30 + 10,711 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,355 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot \left[30 \cdot (360 - 298) + \frac{10,711 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (360^2 - 298^2) - 0,355 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{360} - \frac{1}{298} \right) \right]$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot (1860 + 218,483 + 20,156)$$

$$\Delta h_{3-4} = 20437,95 \text{ J}$$

Топлината потребна за испарување на влагата од рудата ја пресметуваме по равенството (1.17):

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \Delta h_{1-2} + \Delta h_{2-3} + \Delta h_{3-4}$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = -3672,7 + 428583,79 + 20437,95$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 445349 \text{ J}.$$

Вкупната топлина потребна за сушење на 1 kg руда ја пресметуваме по равенката (1.16):

$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{\text{сува руда}} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 37831 + 445349$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 483180 \text{ J} = 483,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

II Дадена е топлината на испарување на водата на температура помеѓу почетната и крајната температура на процесот.

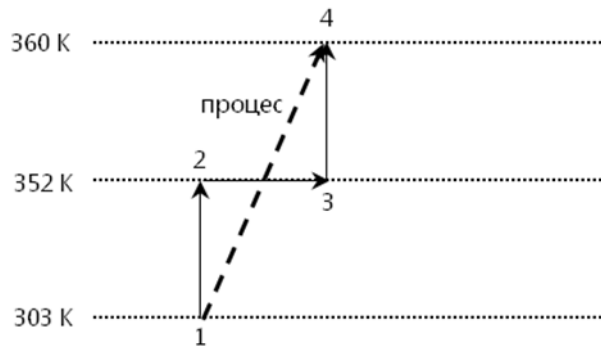
Вториот реакциски пат по кој се пресметува топлината на испарување на водената пара е прикажан на дијаграмите $T \div$ процес и $H \div T$, прикажани на сликите 1-3 и 1-4.

Во овој случај ќе го употребиме податокот за топлината на испарување на водата при 352 K. Затоа, тргнуваме од точката 1, при што течната влага во рудата се загрева од 303 до 352 K. Притоа, потребно е количество топлина Δh_{1-2} :

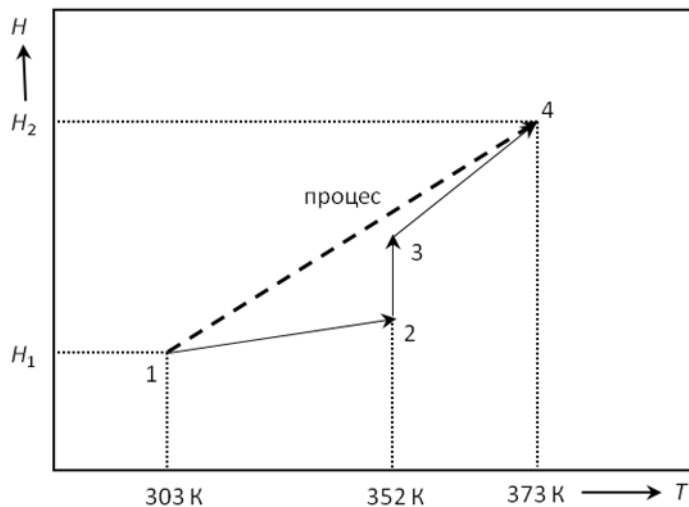
$$\Delta h_{1-2} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{303}^{352} C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{1-2} = 9,737 \cdot \int_{303}^{352} 75,438 \cdot dT = 9,737 \cdot 75,438 \cdot (352 - 303)$$

$$\Delta h_{1-2} = 35992,45 \text{ J.}$$



Слика 1-3 Реакциска шема на процесот на испарување на водата при сушење, во рамнината T–процес



Слика 1-4 Реакциска шема на процесот на испарување на водата при сушење, во рамнината T–H

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

На 352 К влагата испарува при константна температура, а топлината на овој процес Δh_{2-3} е изразена со латентната топлина на испарување на водата при 352 К:

$$\Delta h_{2-3} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_{\text{исп.}(298)} = 9,737 \cdot 41910$$

$$\Delta h_{2-3} = 408077,67 \text{ J}$$

Испарената вода на 352 К се загрева од 352 до 360 К, за што е потребна топлина Δh_{3-4} :

$$\Delta h_{3-4} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{352}^{360} C_{p\text{H}_2\text{O}(g)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot \int_{352}^{360} (30 + 10,711 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,355 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot \left[30 \cdot (360 - 352) + \frac{10,711 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (360^2 - 352^2) - 0,355 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{360} - \frac{1}{352} \right) \right]$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot (240 + 30,5 + 2,24) \quad \Delta h_{3-4} = 2655,67 \text{ J}$$

Топлината потребна за испарување на влагата од рудата е:

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \Delta h_{1-2} + \Delta h_{2-3} + \Delta h_{3-4}$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 35992,45 + 408077,67 + 2655,67$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 446725,79 \text{ J.}$$

Вкупната топлина потребна за сушење на 1 kg руда е:

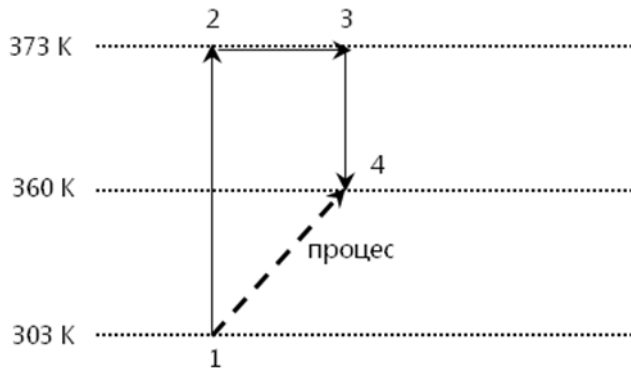
$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{\text{сува руда}} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 37831 + 446725,79$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 484556,79 \text{ J} = 484,56 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

III Дадена е топлината на испарување на водата на температура над крајната температура на процесот

Третиот реакциски пат по кој се пресметува топлината на испарување на водената пара е прикажан на дијаграмите $T \div$ процес и $H \div T$, прикажани на сликите 1-5 и 1-6.



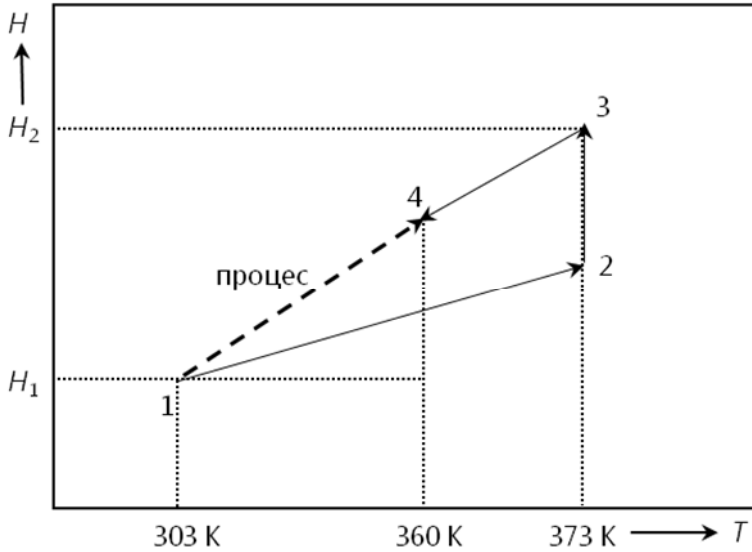
Слика 1-5 Реакциска шема на процесот на испарување на водата при сушење, во рамнината T -процес

Во овој случај позната е топлината на испарување на водата при точка на вриење (373 K). Затоа, тргнуваме од точката 1, при што течната влага во рудата се загрева од 303 до 373 K. Притоа е потребно количество топлина Δh_{1-2} :

$$\Delta h_{1-2} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{303}^{373} C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{1-2} = 9,737 \cdot \int_{303}^{373} 75,438 \cdot dT = 9,737 \cdot 75,438 \cdot (373 - 303)$$

$$\Delta h_{1-2} = 51417,79 \text{ J}.$$



Слика 1-6 Реакциска шема на процесот на испарување на водата при сушење, во рамнината $T-H$

Топлината на испарување на влагата на 373 K Δh_{2-3} е:

$$\Delta h_{2-3} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_{\text{исп.}(298)} = 9,737 \cdot 41098$$

$$\Delta h_{2-3} = 400171,23 \text{ J}$$

Испарената вода на 373 K се лади од 373 до 360 K, при што се ослободува топлина Δh_{3-4} :

$$\Delta h_{3-4} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{373}^{360} C_{p\text{H}_2\text{O}(g)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot \int_{373}^{360} (30 + 10,711 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,355 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot \left[30 \cdot (360 - 373) + \frac{10,711 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (360^2 - 373^2) - \right. \\ \left. - 0,355 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{360} - \frac{1}{373} \right) \right]$$

$$\Delta h_{3-4} = 9,737 \cdot (-390 - 51,03 - 3,44)$$

$$\Delta h_{3-4} = -4327,8 \text{ J}$$

Топлината потребна за испарување на влагата од рудата е:

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \Delta h_{1-2} + \Delta h_{2-3} + \Delta h_{3-4}$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 51417,79 + 400171,23 - 4327,8$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 447261,22 \text{ J.}$$

Вкупната топлина потребна за сушење на 1 kg руда е:

$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{\text{сува руда}} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 37831 + 447261,22$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 485092,22 \text{ J} = 485,092 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Од добиените вредности за потребната топлина за процесот на сушење на дадената руда по трите патишта, може да определиме средна вредност:

$$\Delta h_{\text{процес}} = \frac{\Delta h_{\text{процес}(I)} + \Delta h_{\text{процес}(II)} + \Delta h_{\text{процес}(III)}}{3}$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = \frac{483,18 + 484,56 + 485,092}{3}$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 484,28 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

ПРИМЕР

1.4 Руда со 18 % влага влегува во процес на сушење при 305 K, а излегува потполно сува при 395 K. Да се пресмета количеството топлина помеѓу системот и околината во однос на 1 kg влажна руда. Дадени се следните термодинамички податоци:

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

$$\Delta H_{\text{исп.}(298)} = 41,4078 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p(\text{сува руда})} = 0,7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} = 75,438 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}(g)} = 30 + 10,711 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,355 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \left[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right].$$

Решение:

Количеството вода што испарува во тек на процесот на сушење, изразено во број на молови, изнесува:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \cdot \frac{18}{100} \cdot \frac{1}{18} = 10 \text{ mol}.$$

Количеството сува руда што излегува од процесот на сушење е:

$$m_{\text{суваруда}} = 1000 \cdot \frac{82}{100} = 820 \text{ g}.$$

Количеството сува руда не треба да го преведуваме во број на молови, затоа што топлотниот капацитет на сувата руда е изразен во $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Топлината променета во процесот на сушење се состои од топлината за загревање на сувиот дел од рудата $\Delta h_{\text{суваруда}}$ и за испарување на целосното количество влага $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$:

$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{\text{суваруда}} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

Топлината за загревање на сувиот дел од рудата се пресметува по равенството:

$$\Delta h_{\text{сува руда}} = m_{\text{сува руда}} \cdot \int_{305}^{395} C_{p(\text{сува руда})} dT$$

$$\Delta h_{\text{сува руда}} = 820 \cdot \int_{305}^{395} 0,7 \cdot dT$$

$$\Delta h_{\text{сува руда}} = 820 \cdot 0,7 \cdot (395 - 305)$$

$$\Delta h_{\text{сува руда}} = 51660 \text{ J.}$$

Во согласност со податокот за латентната топлина на испарување на водата, која е дадена за 365 K, топлината потребна за испарување на водата во процесот на сушење ја пресметуваме по реакциските шеми II, прикажани на сликите 1-3 и 1-4.

Тргуваме од точката 1, при што течната влага во рудата се загрева од 305 до 365 K. Притоа е потребно количество топлина Δh_{1-2} :

$$\Delta h_{1-2} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{305}^{365} C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{1-2} = 10 \cdot \int_{305}^{365} 75,438 \cdot dT = 10 \cdot 75,438 \cdot (365 - 305)$$

$$\Delta h_{1-2} = 45262,8 \text{ J.}$$

На 365 K влагата испарува при константна температура, а топлината на овој процес Δh_{3-4} е изразена со латентната топлина на испарување на водата при 365 K:

$$\Delta h_{2-3} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_{\text{исп.}(298)} = 10 \cdot 41407,8$$

$$\Delta h_{2-3} = 414078 \text{ J.}$$

Испарената вода на 365 K се загрева од 365 до 395 K, за што е потребна топлина Δh_{2-3} :

$$\Delta h_{3-4} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{365}^{395} C_{p\text{H}_2\text{O}(g)} \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 10 \cdot \int_{352}^{360} \left(30 + 10,711 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,355 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right) \cdot dT$$

$$\Delta h_{3-4} = 10 \cdot \left[30 \cdot (395 - 365) + \frac{10,711 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (395^2 - 365^2) - \right. \\ \left. - 0,355 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{395} - \frac{1}{365} \right) \right]$$

$$\Delta h_{3-4} = 10 \cdot (900 + 122,1 + 7,4)$$

$$\Delta h_{3-4} = 10295 \text{ J.}$$

Топлината потребна за испарување на влагата од рудата е:

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \Delta h_{1-2} + \Delta h_{2-3} + \Delta h_{3-4}$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 45262,8 + 414078 + 10295$$

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 469635,8 \text{ J.}$$

Вкупната топлина потребна за сушење на 1 kg руда е:

$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{\text{сува руда}} + \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 51660 + 469635,8$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = 521295,8 \text{ J} = 521,3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Поглавје 2

Стабилност на соединенија важни во металургијата

Содржина:

- ✓ Стабилност на карбонати
- ✓ Стабилност на оксиди
- ✓ Стабилност на сулфиди
- ✓ Стабилност на хлориди

Стабилноста или можноста за разлагање на металните соединенија, како нивните оксиди, карбонати, сулфиди, хлориди и др., има голема важност во металургијата. Така, на пример, при редукционо топење (добивање) на металите се користат метални **оксиди**. Исто така, за терморегулација на процесите на пржење и физичко-хемиска регулација на процесите на редукционо топење важна улога играат т.н. топители (оксиди на калциумот, магнезиумот, железото итн.), кои во процесите се внесуваат како **карбонати**. Металните **сулфиди** особено се важни во обоената металургија каде што рудните суровини содржат претежно сулфиди, кои мора понатаму да се преведат во облик погоден за натамошна пиро или хидрометалуршка обработка, т.е. во оксиди. Некои метали кои градат многу стабилни оксиди многу полесно се обработуваат ако се преведат во **хлориди**.

Во ова поглавје ќе се запознаеме со стабилноста на овие соединенија, односно со процесите на нивно термичко разлагање (**дисоцијација**). Во индустриската практика процесите на разлагање на хемиските соединенија се нарекуваат уште и **калцинација**. Процесите на термичка

дисоцијација (калцинација) на металните соединенија во општ облик може да ги запишеме со следната општа хемиска реакција:



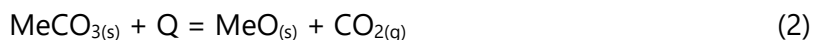
Хемиската реакција (1) може да се одвива во двете насоки, зависно од температурата и од притисокот на гасниот продукт. Така, при одредени услови, соединението (во тврда состојба) може да се разлага до некое друго соединение или метал (во тврда или течна состојба), или, пак, да се создава од нив. Зависно од термодинамичките карактеристики, некои соединенија се постабилни во форма на почетното соединение (1), а некои во форма на попросто соединение (2) или метал.

Во натамошниот текст ќе се запознаеме со стабилноста, односно разлагањето на металните карбонати, сулфиди, оксиди и хлориди.

Стабилност на карбонати

Разлагањето на карбонатите на различни метали, како, на пример, калциумот, магнезиумот, железото, манганот и др., има големо значење во пирометалуршките процеси на преработка на рудните концентрати и добивање чисти метали. При загревање на карбонатите до температури при кои се одвива пржење или редукционо топење се одвива термичко разлагање (дисоцијација) на карбонатите, при што се добива друга цврста фаза – оксид на соодветниот метал и гасна фаза – CO_2 . Металните оксиди (CaO , MgO и др.) најчесто имаат улога на топители во процесите на добивање на металите, т.е. тие претставуваат терморегулатори на металуршките процеси. Исто така, овие оксиди добиени со разлагање на карбонатите се основна компонента на огноотпорните материјали со кои се обложени металуршките агрегати (печки, конвертори и сл.).

Карбонатите се разлагаат според следната општа ендотермна хемиска реакција:



Ако двете цврсти фази не се растворливи една во друга, т.е. $a_{\text{MeCO}_3} = a_{\text{MeO}} = 1$, тогаш константата на рамнотежа на дадената хе-

Поглавје 2 Стабилност на соединенија важни во металургијата

миска реакција K_p , е дефинирана со рамнотежниот притисок на јаглеродниот диоксид во гасната фаза:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (2.1)$$

кој уште се нарекува и **напон на дисоцијација** на карбонатите.

При услови кога двете цврсти фази не се растворливи една во друга, т.е. $a_{\text{MeCO}_3} = a_{\text{MeO}} = 1$, рамнотежниот притисок на CO_2 претставува функција само од една променлива, т.е. температурата:

$$P_{\text{CO}_2} = f(T), \quad (2.2)$$

додека при образување раствори на цврстите фази рамнотежниот притисок на CO_2 претставува функција и од температурата и од концентрацијата на дадените раствори:

$$P_{\text{CO}_2} = f(T, C) \quad (2.3)$$

Во металуршката пракса за разлагање на карбонатите важи првата претпоставка, така што зависноста на рамнотежниот притисок на CO_2 од температурата е прикажана преку зависноста на слободната Гибсова енергија и константата на рамнотежа, на следниот начин:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p,$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T},$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right)$$

Ако ја замениме последната равенка во равенството (2.1), се добива:

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \quad (2.4)$$

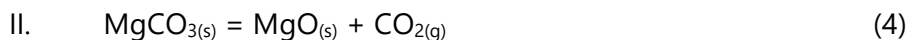
$$P_{\text{CO}_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.5)$$

Така, знаејќи ја температурната зависност на слободната Гибсова енергија, може да ја добиеме зависноста на рамнотежниот притисок на CO_2 од температурата за процесот на разлагање на различни карбонати. Во согласност со тоа, може да се конструираат и дијаграми за ваквата зависност од кои може да ја споредуваме стабилноста на различните карбонати.

Да ја определиме зависноста $P_{\text{CO}_2} = f(T)$ за CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 и SrCO_3 . Од термохемиските податоци достапни во литературата, ги наоѓаме аналитичките изрази за зависноста на слободната Гибсова енергија од температурата, за соодветните реакции на разлагање на наведените карбонати:



$$\Delta G_I^0 = 161333 - 137,234 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.6)$$



$$\Delta G_{II}^0 = 17937 - 62,289 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.7)$$



$$\Delta G_{III}^0 = -83568 - 28,409 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.8)$$



$$\Delta G_{IV}^0 = 214639 - 141,587 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.9)$$

Во согласност со равенството (2.4), за разлагањето на CaCO_3 имаме:

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}$$

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{161333 - 137,234 \cdot T}{R \cdot T} = -\frac{161333}{8,3144 \cdot T} + \frac{137,234}{8,3144}$$

Поглавје 2 Стабилност на соединенија важни во металургијата

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{19404,046}{T} + 16,506 \quad (2.10)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \exp\left(-\frac{19404,046}{T} + 16,506\right) \quad (2.11)$$

За разлагање на MgCO_3 имаме:

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{17937 - 62,289 \cdot T}{R \cdot T} = -\frac{17937}{8,3144 \cdot T} + \frac{62,289}{8,3144}$$

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{2157,341}{T} + 7,492 \quad (2.12)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \exp\left(-\frac{2157,341}{T} + 7,492\right) \quad (2.13)$$

За разлагање на FeCO_3 :

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{83568 - 28,409 \cdot T}{R \cdot T} = -\frac{83568}{8,3144 \cdot T} + \frac{28,409}{8,3144}$$

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{10051}{T} + 3,417 \quad (2.14)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \exp\left(-\frac{10051}{T} + 3,417\right) \quad (2.15)$$

За разлагање на SrCO_3 :

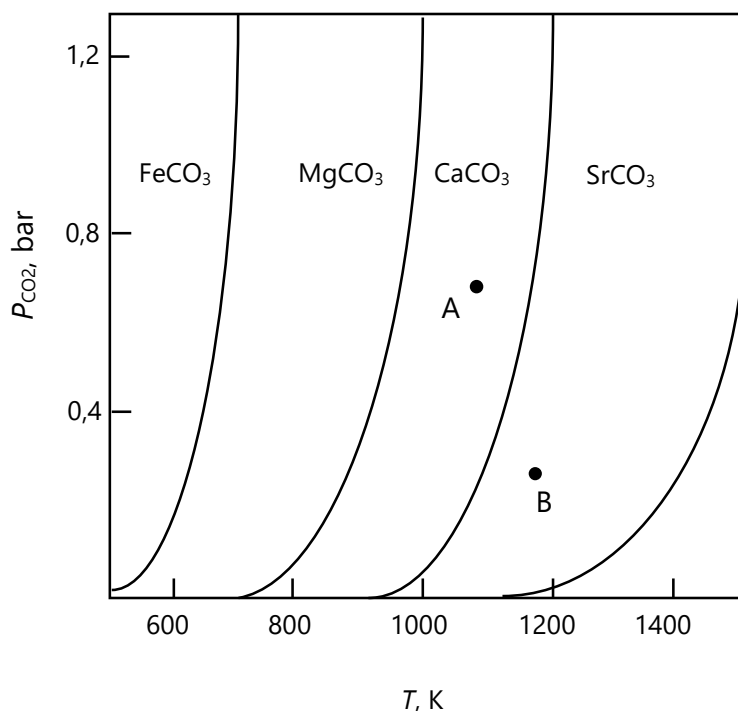
$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{214639 - 141,587 \cdot T}{R \cdot T} = -\frac{214639}{8,3144 \cdot T} + \frac{141,587}{8,3144}$$

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\frac{25815,332}{T} + 17,029 \quad (2.1.16)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \exp\left(-\frac{25815,332}{T} + 17,029\right) \quad (2.1.17)$$

На дијаграмот на слика 2-1 се конструирани кривите опишани со равенствата (2.11), (2.13), (2.15) и (2.17), во рамнината $P_{\text{CO}_2} \div T$. Како што

може да се види, како што расте температурата, напонот на дисоцијација (рамнотежниот притисок на јаглерод диоксидот) значително се зголемува. Температурата при која напонот на дисоцијација достигнува 1 atm претставува точка на разлагање на карбонатите. Од дијаграмот може да се види дека таа се разликува за различни метални карбонати. Така, за железниот карбонат точката на разлагање е само 200 °C (473 K), на MgCO_3 400 °C (673 K), на CaCO_3 900 °C (1173 K). Точката на разлагање на SrCO_3 и на некои други карбонати што не се внесени во дијаграмот се уште повисоки. Меѓутоа, треба да се истакне дека интензивно разлагање на карбонатите се одвива на температури при кои напонот на разлагање (рамнотежниот притисок на јаглерод диоксидот) е повисок од атмосферскиот (1 atm.). Во атмосфера на воздух разлагањето на карбонатите започнува на температура при која напонот на разлагање го надминува парцијалниот притисок на јаглерод диоксидот во воздухот (околу 0,03 %).



Слика 2-1 Зависност на притисокот на CO_2 (напонот на дисоцијација) од температурата за различни карбонати

Поглавје 2 Стабилност на соединенија важни во металургијата

Да разгледаме две произволни точки на дијаграмот на слика 2-1, во близина на рамнотежната крива на калциум карбонатот. Точката А се наоѓа над рамнотежната крива, а точката В под неа. Во точката А реалниот притисок на јаглерод диоксидот во печката во која се одвива термичкото разлагање е повисок од оној во услови на рамнотежа:

$$P_{\text{CO}_2(\text{A})} > P_{\text{CO}_2(\text{рам.})}$$

Во согласност со критериумот за насоката на одвивање на хемиските реакции, за реакцијата (3), т.е. разлагањето на калциум карбонатот имаме:

$$\Delta G_2^0 = R \cdot T \cdot [\ln \pi_{(2)} - \ln K_{P(2)}].$$

Рамнотежната константа $K_{P(2)}$ и односот на произволните притисоци на реакциските учесници $\pi_{(2)}$ се дефинирани само со притисокот на CO_2 , па според тоа добиваме:

$$\Delta G_2^0 = R \cdot T \cdot [\ln p_{\text{CO}_2(\text{A})} - \ln P_{\text{CO}_2(\text{рам.})}]. \quad (2.18)$$

Бидејќи $p_{\text{CO}_2(\text{A})} > P_{\text{CO}_2(\text{рам.})}$, слободната Гибсова енергија за реакцијата на разлагање на CaCO_3 има позитивна вредност, т.е. $\Delta G_2^0 > 0$. Ова значи дека реакцијата (3) се одвива во насока од десно кон лево, т.е. кон создавање карбонат. Значи, во точката А, т.е. во подрачјето над рамнотежната крива стабилен е CaCO_3 , т.е. нема процес на разлагање.

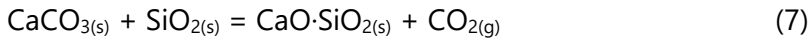
Во точката В реалниот притисок на јаглерод диоксидот во печката во која се одвива термичкото разлагање е повисок од оној во услови на рамнотежа:

$$P_{\text{CO}_2(\text{B})} < P_{\text{CO}_2(\text{рам.})}$$

Бидејќи $p_{\text{CO}_2(\text{A})} < P_{\text{CO}_2(\text{рам.})}$, слободната Гибсова енергија за реакцијата на разлагање на CaCO_3 има негативна вредност, т.е. $\Delta G_2^0 < 0$. Ова значи дека реакцијата (3) се одвива во насока од лево кон десно, т.е. кон разлагање на карбонатот. Значи, во точката В, т.е. во подрачјето под рамнотежната крива стабилен е CaO .

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Ако разлагањето на карбонатите не се изведува во посебни агрегати, туку се изведува како составен дел на други металуршки процеси (пржење, редукично топење) во присуство на други супстанции, точката на разлагање се поместува, како резултат на поместување на рамнотежните услови. Да го разгледаме влијанието на кварцитот врз точката на разлагање на CaCO_3 . Реакцијата на разлагање на CaCO_3 во присуство на SiO_2 се одвива според следната хемиска реакција:



Рамнотежната константа добива облик:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CaO}} \quad (2.1.19)$$

При дадена температура K_p има еднозначна вредност, додека a_{CaO} поради присуството на SiO_2 не е единица како во случај на чисти фази, туку $a_{\text{CaO}} < 1$. За достигнување на еднозначната вредност на K_p , парцијалниот притисок мора да има поголема вредност од онаа во претходниот случај на разлагање на чиста фаза ($a_{\text{CaO}} = 1$), бидејќи сега $a_{\text{CaO}} < 1$. Така, за дадена температура рамнотежниот притисок на јаглерод диоксидот (напонот на дисоцијација) во случај на разлагање на CaCO_3 во присуство на SiO_2 има повисока вредност од оној во случај на разлагање на чиста фаза. Поради тоа може да кажеме дека во присуство на SiO_2 разлагањето на CaCO_3 се одвива полесно.

Да го разгледаме разлагањето на доломит, кој претставува мешан карбонат на калциумот и магнезиумот ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Доломитот претставува суровина за добивање магнезиум, а, исто така, се користи и за добивање базни огноотпорни тули за сосидување на разни видови металуршки печки. На слика 2-1 веќе видовме дека индивидуалниот карбонат на магнезиумот (MgCO_3) има значително пониска точка на разлагање од онаа на CaCO_3 . Разлагањето на доломитот се одвива во два степенa според следните хемиски реакции:



Во првиот стадиум, на пониски температури се разлага магнезиумовиот карбонат, додека во вториот стадиум се разлага калциумовиот

карбонат исто како во реакцијата (3). Првиот стадиум, т.е. разлагањето на $MgCO_3$ се одвива при температура од 720 до 750 °C, која е доста повисока од онаа на разлагањето на чистиот магнезиум карбонат (640÷660 °C). Овој пораст на температурата на разлагање може да се објасни со поголемата стабилност на $MgCO_3$ во двојниот карбонат во споредба со чистиот карбонат. Активноста на $MgCO_3$ во доломитот е помала од единица ($a_{MgO} < 1$), бидејќи доломитот не е само физичка смеса на двата карбоната. Така, врската помеѓу константата на рамнотежа и парцијалниот притисок на јаглеродниот диоксид ќе биде дадена со равенството:

$$P_{CO_2} = K_P \cdot a_{MgCO_3} \quad (4.20)$$

Бидејќи константата на рамнотежа има константна вредност на дадена температура, вредноста на парцијалниот притисок на CO_2 (напонот на дисоцијација) се намалува во однос на онаа при разлагање на чист $MgCO_3$ поради тоа што $a_{MgCO_3} < 1$. Иста вредност на напонот на дисоцијација може да се постигне при повисока вредност на константата на рамнотежа, поточно при зголемена температура.

Да го разгледаме влијанието на степенот на дисперзија на карбонатните честички, т.е. нивната големина врз напонот на дисоцијација на карбонатите.

Кристалната структура на металните карбонати се состои од јонски конституенти Me^{2+} и CO_3^{2-} . Енергетската состојба на овие конституенти кои се наоѓаат на површината на фазата (карбонатните честички) се разликува од онаа во внатрешноста. На површината на фазата привлечните сили помеѓу конституентите се несиметрични, што се изразува преку нивна зголемена површинска енергија во однос на конституентите во внатрешноста на фазата. Поради тоа, средната вредност на изобарниот потенцијал на честичките што се наоѓаат на површината (\overline{G}_P^0) е поголема од оној на честичките што се наоѓаат во внатрешноста на фазата (\overline{G}_V^0). Вкупниот изобарен потенцијал, т.е. слободната Гибсова енергија (G^0) за одредено количество на карбонатната фаза која содржи n_P конституенти на површината и n_V конституенти во внатрешноста на фазата се изразува со следното равенство:

$$\Delta G = n_P \cdot \overline{G}_P + n_V \cdot \overline{G}_V \quad (2.21)$$

или:

$$\Delta G = G_P + G_V \quad (2.22)$$

Кај крупнозрните карбонати, $n_P \ll n_V$, па првиот член во равенствата (2.21) и (2.22) се занемарува, при што $\Delta G \approx G_V$. Во овој случај активноста на карбонатната фаза, како и соодветната активност на оксидот што се добива при нејзина дисоцијација се еднакви на единица ($a_{\text{MeCO}_3} = a_{\text{MeO}} = 1$). Претходните термодинамички пресметки на процесот на дисоцијација на карбонатите беа направени за ваков случај. Меѓутоа, кога имаме високо дисперзен систем, т.е. многу ситни честички на карбонатната фаза, до израз доаѓа зголемување на реалната површина, површинската енергија и уделот на површинските конституенти n_P . Во овој случај n_P има споредлива вредност со n_V , поради што вредноста на вкупната Гибсова енергија на системот сега ќе биде дадена со равенството (2.21) и ќе биде поголема од претходната. Затоа, експериментално определените вредности на ΔG^0 преку мерење на рамнотежниот напон на дисоцијација P_{CO_2} ($P_{\text{CO}_2} = K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right)$) честопати се разликуваат. Вредноста на слободната

Гибсова енергија во некоја произволно дадена состојба (ΔG) се пресметува според равенството:

$$G = G^0 + R \cdot T \cdot \ln a \quad (2.23)$$

каде што ΔG^0 е слободната Гибсова енергија на карбонатната фаза при стандардни услови, а a е активноста на цврстата фаза. Кај крупнозрната фаза рековме дека активноста $a = 1$, поради што $\ln a \rightarrow 0$, а $\Delta G \rightarrow \Delta G^0$. Во случај на ситнозрната фаза $a > 1$, поради што $\ln a > 0$, па за слободната Гибсова енергија важи равенството (2.23). Колку степенот на дисперзија е поголем, т.е. честичките на цврстата фаза се поситни, толку е поголема нивната активност a , а со тоа и G . Во ваков случај, константата на рамнотежа на разлагањето на карбонатите нема да биде дадена со равенството (2.1), туку на следниот начин:

$$K_P = \frac{a_{\text{MeO}}}{a_{\text{MeCO}_3}} P_{\text{CO}_2} \quad (2.24)$$

или:

$$P_{\text{CO}_2} = K_P \cdot \frac{a_{\text{MeCO}_3}}{a_{\text{MeO}}} \quad (2.25)$$

Бидејќи константата на рамнотежа има константна вредност при дадена температура, според последното равенство, зголемување на дисперзноста на карбонатната фаза води кон зголемување на a_{MeCO_3} , а со тоа се зголемува и рамнотежниот напон на дисоцијација на карбонатот. Намалување на честичките на оксидната фаза води кон зголемување на a_{MeO} , а со тоа кон намалување на напонот на дисоцијација.

Зголемената активност на некоја материја се изразува кон нејзина зголемена реактивност, зголемена растворливост, намалување на точката на топење и сл.

Ако споредиме карбонат со покрупни и поситни честички, оној со поситните честички ќе има поголема активност, поради што се зголемува напонот на дисоцијација и тој ќе се разложи многу полесно. Од друга страна, ако добиениот оксид при разлагањето има поситни честички активност на оксидот е поголема и како резултат на тоа се зголемува неговата реактивност со гасната фаза што води кон создавање карбонат. Поради тоа, поситни честички на оксидот значат намалување на напонот на дисоцијација на карбонатот и го отежнува неговото разлагање.

Стабилност на оксиди

Оксидите претставуваат најзначајни соединенија во металургијата од кои се извлекуваат чисти метали. Во пирометалургијата, при редукцијата оно топење се извлекуваат чисти метали со помош на редукција на металните оксиди со соодветен редуценс. Исто така, оксидите на поголемиот број технички метали што се предмет на екстракција имаат добра растворливост во водени средини, така што оксидните рудни концентрати може да се обработуваат и по хидрометалуршки пат. Исто така, видовме дека металните оксиди, како CaO, MgO, SiO₂ и др., нај-

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

често имаат улога на топители во процесите на добивање на металите, т.е. тие претставуваат терморегулатори на металуршките процеси. Истите оксиди создаваат нуспродукт при пирометалуршката редукција и рафинација на металите – троска, која претставува и регулатор на хемиските реакции кои се одвиваат при извлекувањето на чистите метали (види поглавје 6).

Оксидите се разлагаат според следната ендотермна хемиска реакција:



Општата равенка со која се изразува константата на рамнотежа на реакцијата (9) е:

$$K_P = \frac{P_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{MeO}}^2} \quad (2.26)$$

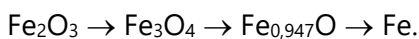
Ако двете цврсти фази не се раствораат една во друга, тогаш $a_{\text{MeO}} = a_{\text{Me}} = 1$, и константата на рамнотежа K_P е дефинирана со рамнотежниот притисок на кислородот во гасната фаза:

$$K_P = P_{\text{O}_2} \quad (2.27)$$

Ако равенството (2.2) го замениме во равенството за зависноста на константата на рамнотежа од слободната Гибсова енергија за процесот на дисоцијација на металниот оксид, ќе добиеме:

$$\ln P_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \quad (2.28)$$

Оваа зависност во рамнината $\log P_{\text{O}_2} \div T$ ќе ја конструираме за железните оксиди, користејќи соодветни термодинамички податоци. Железото во форма на оксид може да се појави како хематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4) и вистит (FeO или поточно $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$). Редоследот на редукција на железните оксиди во редуктивна атмосфера е следниот:

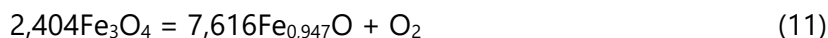


Поглавје 2 Стабилност на соединенија важни во металургијата

Во согласност со овој редослед, реакциите на дисоцијација на железните оксиди и температурната зависност на соодветните слободни Гибсови енергии се следните:



$$\Delta G_9^0 = 498942 - 281,374 \cdot T \text{ [J]} \quad (2.29)$$



$$\Delta G_{10}^0 = 629568 - 253,976 \cdot T \text{ [J]} \quad (2.30)$$



$$\Delta G_{11}^0 = 522244 - 126,342 \cdot T \text{ [J]} \quad (2.31)$$

При температури пониски од 570 °C, реакцијата (10) се одвива исто како и на повисоки температури, додека реакциите (11) и (12) се термодинамички неизводливи. Според тоа, на температури пониски од 570 °C, Fe₃O₄ се разлага според следната хемиска реакција:



$$\Delta G_{12}^0 = 544566 - 152,888 \cdot T \text{ [J]} \quad (2.32)$$

Слично како и за конструкција на дијаграмите на стабилност на карбонатите, пресметковната процедура ја започнуваме користејќи го равенството на зависност на слободната Гибсова енергија од температурата, кое во овој случај има облик како равенката (2.4). Но, за подобра прегледност, природниот логаритам на притисокот на O₂ го преведуваме во декаден и равенството (2.4) добива облик:

$$\log P_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot 2,303 \cdot T}, \quad (2.33)$$

и претставува температурна зависност на рамнотежниот притисок на кислородот. Ако во равенството ја замениме и вредноста на универзалната гасна константа ($R = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), се добива:

$$\log P_{O_2} = -\frac{\Delta G^0}{19,148 \cdot T} \quad (2.34)$$

Сега може да ја пресметаме зависноста на декадниот логаритам на рамнотежниот притисок на кислородот од температурата, за секоја реакција на разлагање на железните оксиди.

$$\begin{aligned} \log P_{O_2(9)} &= -\frac{\Delta G_{13}^0}{19,148 \cdot T} = -\frac{498942 - 281,374 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{498942}{19,148 \cdot T} + \frac{281,374}{19,148} \\ \log P_{O_2(9)} &= -\frac{26057,13}{T} + 14,695 \end{aligned} \quad (2.35)$$

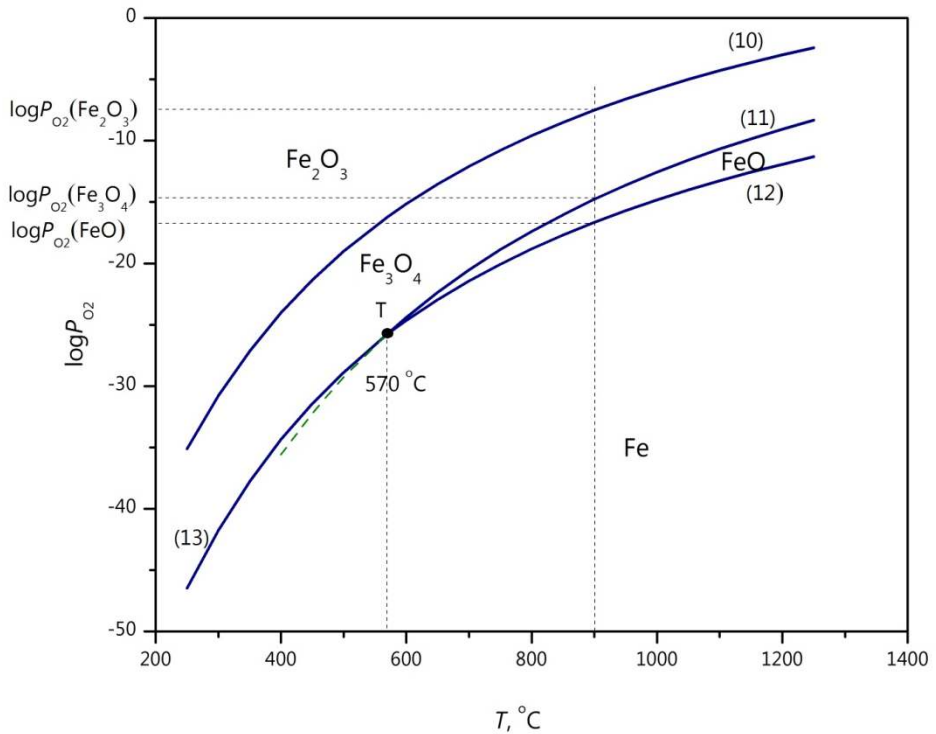
$$\begin{aligned} \log P_{O_2(10)} &= -\frac{\Delta G_{14}^0}{19,148 \cdot T} = -\frac{629568 - 253,976 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{629568}{19,148 \cdot T} + \frac{253,976}{19,148} \\ \log P_{O_2(10)} &= -\frac{32879,05}{T} + 13,264 \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \log P_{O_2(11)} &= -\frac{\Delta G_{15}^0}{19,148 \cdot T} = -\frac{522244 - 126,342 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{522244}{19,148 \cdot T} + \frac{126,342}{19,148} \\ \log P_{O_2(11)} &= -\frac{27274,08}{T} + 6,598 \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} \log P_{O_2(12)} &= -\frac{\Delta G_{16}^0}{19,148 \cdot T} = -\frac{544566 - 152,888 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{544566}{19,148 \cdot T} + \frac{152,888}{19,148} \\ \log P_{O_2(12)} &= -\frac{28439,84}{T} + 7,985 \end{aligned} \quad (2.38)$$

Од равенствата од (2.35) до (2.38) можеме графички да го конструираме дијаграмот на стабилност на оксидите на железото во рамнината $\log P_{O_2} \div T$. Ваквиот дијаграм е прикажан на слика 2-2.

Рамнотежниот притисок на кислородот кој се ослободува при разлагање на металните оксиди се нарекува и **напон на разлагање (дисоцијација) на оксидите**.



Слика 2-2 Зависност на притисокот на O_2 (напонот на дисоцијација на оксидите на железото) од температурата

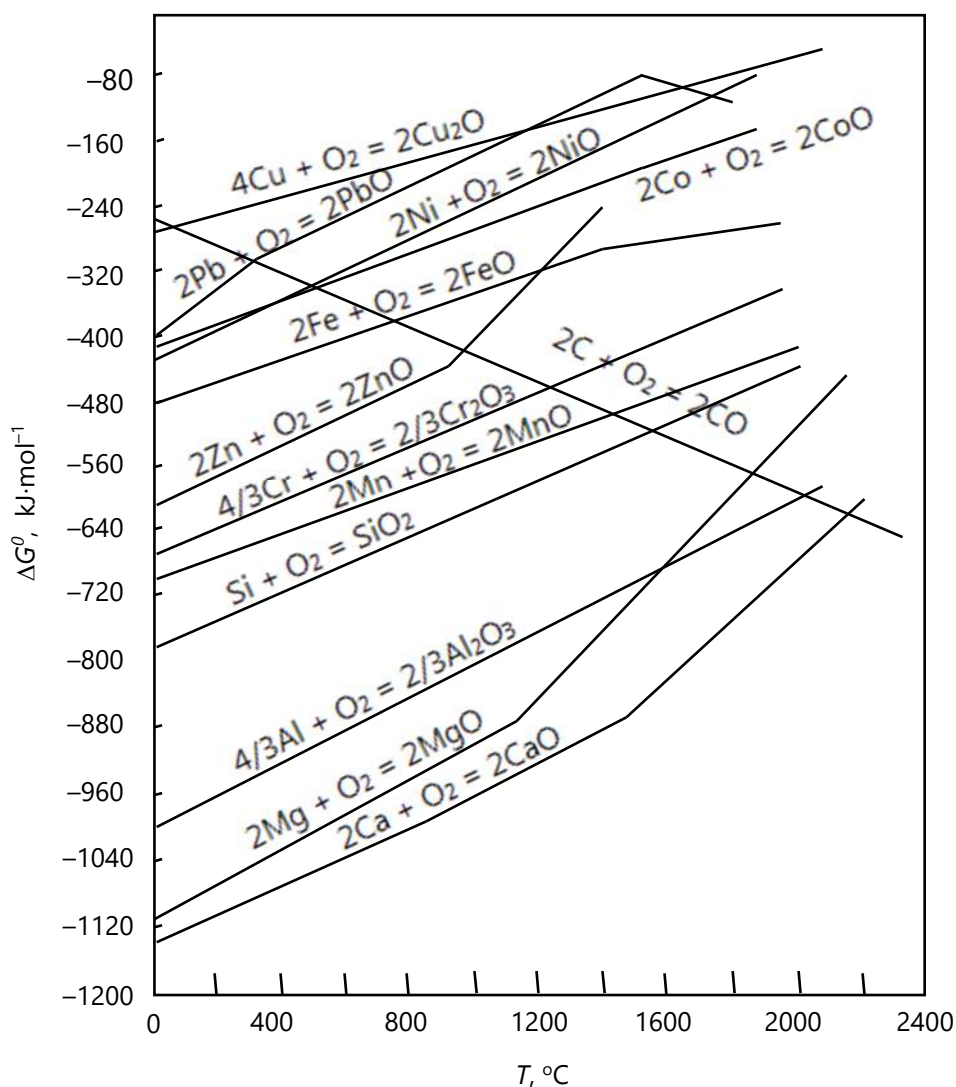
Според вредноста на напонот на разлагање може да го процениме афинитетот на даден метал (или нижите оксиди) кон кислородот, односно колку е стабилен металниот оксид. Колку напонот на разлагање е понизок, металот има поголем афинитетот кон кислородот, односно металниот оксид е постабилен, што значи потешко се разлага. Во согласност со дијаграмот на слика 2-2, може да се види дека при константна температура, на пример, $900^{\circ}C$, хематитот (Fe_2O_3) има највисок напон на разлагање, што значи дека најлесно се разлага, потоа следува магнетитот (Fe_3O_4), а најстабилен е виститот ($Fe_{0,947}O$) со најнизок напон на разлагање. Треба да се истакне дека реакцијата на разлагање на виститот (12) е реална над $570^{\circ}C$, додека под $570^{\circ}C$ до чисто железо се разлага магнетитот според реакцијата (13). Точката Т претставува пресечна точка на кривите за реакциите (11), (12) и (13), што значи дека во неа се во рамнотежа (истовремено егзистираат) три фази: магнетит, вистит и чисто железо. Бидејќи оваа точка е дефинирана при строго определена температура и притисок, произлегува дека напонот на

разлагање на магнетитот и виститот се еднакви. Со други зборови, во тројната точка T стабилностите на виститот и магнетитот се еднакви.

Стабилноста на оксидите може да се определи и според вредноста на температурата на разлагање при константен притисок на кислородот ослободен од оксидите. Така, ако ги споредиме температурите на разлагање на железните оксиди до чисто железо при стандарден притисок од 1.01325 bar, ќе видиме дека хематитот како најнестабилен има најниска температура на разлагање од 2972 °C, понатаму магнетитот 3330 °C, а виститот како најстабилен 3860 °C. Сепак, сите овие температури се многу високи за рационално и економично добивање на чистото железо. Тоа значи дека чистото железо не може да се добие со просто разлагање на неговите оксиди на високи температури. За добивање на железото и останатите технички метали и (феро)легури при доволно ниски температури за економично производство е потребна друга супстанција која има поголем афинитет кон кислородот. Ваквите супстанции ги нарекуваме редуценси. Процесот на редукција на металните оксиди до метали е предмет на изучување во поглавје 5.

На слика 2-3 е прикажан дијаграм на стабилност на оксидите во рамнината $\Delta G^0 \div T$, кој уште се нарекува Елингамов или Ричардсонов дијаграм, по научниците кои го конструирале. Оксидите на металите кои се наоѓаат на горниот дел од дијаграмот со пониски негативни вредности на слободната Гибсова енергија се најнестабилни, оние на средината со повисоки негативни вредности на ΔG^0 се умерено стабилни, додека оние на долниот дел од дијаграмот со највисоки негативни вредности на ΔG^0 се најстабилни. Најнестабилни оксиди се оние на благородните метали, како златото, среброто, платината и паладиумот, и овие метали може да се добијат со едноставно термичко разлагање на нивните оксиди. Сите други оксиди може да преминат во метал само со помош на редукциони процеси при користење на редуценс.

На дијаграмот е прикажана и правата на стабилност на јаглеродниот моноксид – оксид на најчесто користениот редуценс за добивање чисти метали – јаглеродот. Оваа права има поинаков тренд и ги сече сите останати. X-координатата на пресечните точки на правата на стабилност на CO и правите на стабилност на металните оксиди претставува температура при која започнува редукција на дадениот оксид до чист метал со помош на јаглероден редуценс.



Слика 2-3 Зависност на притисокот на слободната Гибсова енергија од температурата за оксидите на некои метали и јаглеродот

Како што може да се види, најстабилните метални оксиди од долниот дел на дијаграмот, како што се оксидите на алуминиумот, магнезиумот и калциумот, започнуваат да се редуцираат во присуство на јаглерод на температури над 1800°C . Работните температури при редуција на овие оксиди може да надминуваат 2000°C . Ова значи дека пирометалуршката редуција на овие оксиди со традиционален јаглероден редуценс е нерентабилна, поради огромната потрошувачка на енергија за

постигнување на работните температури и големите загуби на металот во троската поради непотполната изреагираност (изредуцираност). Ваквите метали може да бидат изредуцирани со примена на друг метал како редуценс (металотермија, види поглавје 5). Ваквата редукација претставува силно егзотермен процес при кој се ослободува големо количество енергија. Но, сепак, недостаток на оваа постапка е високата цена на чинење на редуценсот, кој претставува метал чиј оксид е многу стабилен и многу тешко се добива во метална состојба. Од дијаграмот може многу јасно да се види кој метал може да се користи како редуценс за редукација на оксидите на други метали. Како што рековме, стабилноста на металните оксиди расте од горниот кон долниот дел од дијаграмот. Тоа значи дека металите од долниот дел од дијаграмот имаат поголем афинитет кон кислородот и во присуство на метални оксиди со помала стабилност тие го одземаат кислородот и преминуваат во оксиди. Значи, еден метал може да биде редуценс на друг метален оксид ако неговата права на стабилност се наоѓа под правата на стабилност на другиот метален оксид. На пример, калциумот може да го редуцира магнезиумовиот оксид и сите останати оксиди на дијаграмот.

Стабилност на сулфиди

Минералите од кои се состојат рудите на металите во најголем дел се наоѓаат во форма на сулфиди. Ова особено важи за обоените метали. Од тие причини, термодинамичката анализа на процесот на разлагање на сулфидите има големо значење.

Металните сулфиди се разлагаат до метал и гасен двоатомарен сулфур, S_2 , според следната ендотермна хемиска реакција:



Треба да нагласиме дека гасниот сулфур може да се најде во повеќе молекуларни форми, како S_8 , S_6 , S_2 и S . Колку температурата е висока, толку молекулата на сулфурот е поедноставна (со помалку атоми). Така, на температури под $500\text{ }^\circ\text{C}$ сулфурниот гас содржи посложени молекули (S_8 и S_6), од 500 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ нивниот удел се намалува за сметка на присуство на двоатомарен сулфур S_2 . Над $700\text{ }^\circ\text{C}$ гасот се состои скоро целосно од S_2 , додека на температури над $1200\text{ }^\circ\text{C}$ во гасот имаме присуство на значително количество атомарен сулфур, S . Бидејќи

Поглавје 2 Стабилност на соединенија важни во металургијата

металуршките процеси во кои учествуваат сулфидите (оксидационо пржење, редукионо топење) се одвиваат на повисоки температури, издвоениот сулфур е во гасна состојба и тоа најчесто со двоатомни молекули, како што е прикажано во реакцијата (14).

Ако во реакцијата (14) металот и металниот сулфид се присутни како чисти кондензирани фази кои не се раствораат помеѓу себе, тогаш константата на рамнотежа ќе биде дадена со изразот:

$$K_P = P_{S_2} \quad (2.39)$$

P_{S_2} претставува рамнотежен притисок на гасниот сулфур или аналогно на дисоцијацијата на карбонатите или оксидите се нарекува и напон на дисоцијација (разлагање) на металниот сулфид за дадена температура. Исто така, при $P_{S_2} = 1 \text{ atm.}$, соодветната температура се нарекува **точка на дисоцијација на металниот сулфид.**

Повеќето метали во природата градат различни сулфиди со помал или поголем удел на сулфур во нив, како, на пример, FeS, Fe₂S₃, FeS₂ кај железните сулфиди, Ni₃S₂, NiS, NiS₂ кај никелните сулфиди или, пак, Cu₂S и CuS кај бакарните сулфиди. При разлагање на металните сулфиди важи принципот на последователност, односно вишите сулфиди (со поголем удел на сулфур) полесно го оддаваат сулфурот и преминуваат во пониски (со намален удел на сулфур).

Да земеме пример со железните оксиди. Како што видовме, нив ги имаше три: FeS, Fe₂S₃ и FeS₂. Fe₂S₃ не е стабилен на температури над 200 °C и се разлага според реакцијата:



Поради тоа, термодинамичката анализа на разлагање на железните сулфиди ќе ја направиме за FeS и FeS₂. Овие сулфиди се разлагаат според следните хемиски реакции:



$$\Delta G_{15}^0 = 362340 - 376,15 \cdot T \text{ [J]} \quad (2.40)$$



$$\Delta G_{16}^0 = 309600 - 147,05 \cdot T \text{ [J]} \quad (2.41)$$

Термодинамичката анализа ја започнуваме со зависноста на промената на слободната Гибсова енергија за двете реакции од температурата, прикажана со равенствата (2.40) и (2.41).

Равенството за разлагање на сулфудите, во согласност со равенството (2.39), добива облик:

$$\ln P_{S_2} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \quad (2.42)$$

$$\ln P_{S_2(15)} = -\frac{362340 - 376,15 \cdot T}{R \cdot T} = -\frac{362340}{8,3144 \cdot T} + \frac{376,15}{8,3144}$$

$$\log P_{S_2(15)} = -\frac{43579,81}{T} + 45,241 \quad (2.43)$$

$$\ln P_{S_2(16)} = -\frac{309600 - 147,05 \cdot T}{R \cdot T} = -\frac{309600}{8,3144 \cdot T} + \frac{147,05}{8,3144}$$

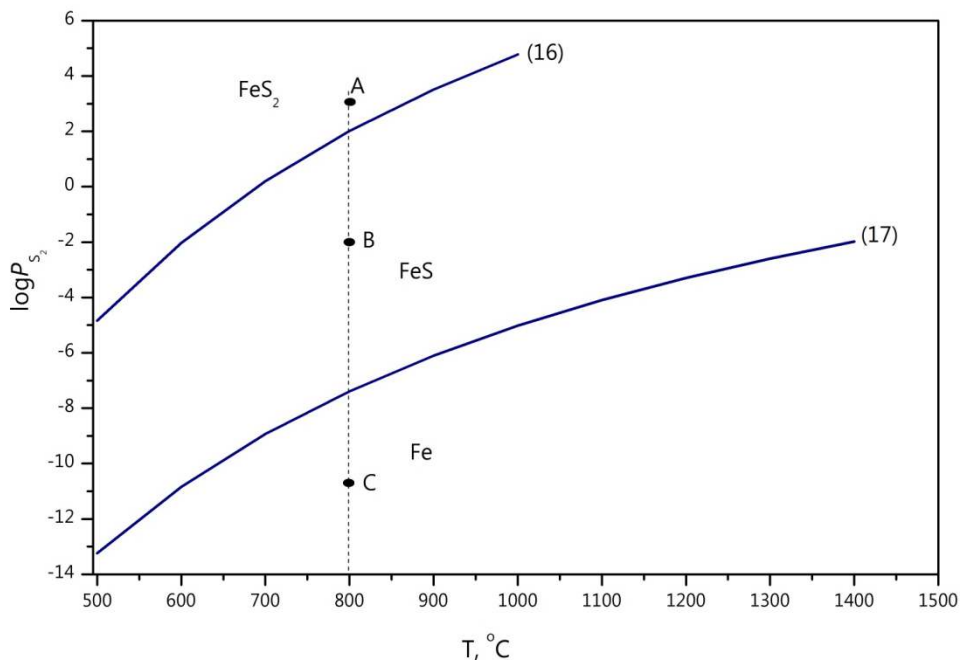
$$\log P_{S_2(16)} = -\frac{37236,6}{T} + 17,686 \quad (2.44)$$

За попрегледна интерпретација и толкување на дијаграмите кои треба да се конструираат од овие равенства, наместо природен логаритам ќе користиме декаден, користејќи ја релацијата $\ln x = \log x \cdot \ln 10$.

$$\log P_{S_2(15)} = -\frac{18923}{T} + 19,644 \quad (2.45)$$

$$\log P_{S_2(16)} = -\frac{16168,74}{T} + 7,68 \quad (2.46)$$

Според равенствата (2.45) и (2.46), конструираме дијаграм во рамнината $\log P_{S_2} \div T$ како што е прикажано на слика 2-4.



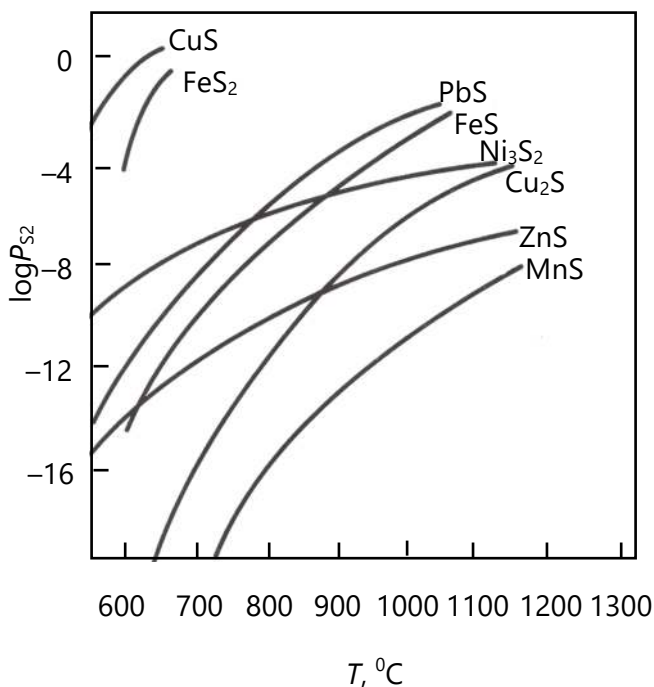
Слика 2-4 Зависност на притисокот на S_2 (напонот на дисоцијација) од температурата за разлагање на FeS_2 и FeS

Да ги разгледаме точките А, В и С на дијаграмот. Произволниот притисок на S_2 е поголем од оној на рамнотежната крива за реакцијата (16), т.е. $\log P_{S_2(A)} > \log P_{S_2(16)}$. Во согласност со критериумот за одвивање на хемиските реакции $\Delta G_{16}^0 = R \cdot T \cdot [\ln \pi_{(A)} - \ln K_{P(16)}]$, произлегува дека $\Delta G_{16}^0 > 0$, бидејќи $\pi = P_{S_2(A)}$, а $K_{P(16)} = P_{S_2(16)}$. Ова значи дека реакцијата (16) во точката А и во целото подрачје над кривата (16) ќе се одвива од десно кон лево, т.е. стабилна фаза ќе биде FeS_2 , т.е. нема негова дисоцијација. Во точката В ќе ги разгледаме реакциите (16) и (17). За реакцијата (16), $\log P_{S_2(B)} < \log P_{S_2(16)}$, односно $\Delta G_{16}^0 < 0$. Во овој случај реакцијата (16) се одвива од лево кон десно, т.е. кон дисоцијација на FeS_2 , а стабилна фаза е понискиот сулфид на железото FeS . Што се однесува до реакцијата (17), $\log P_{S_2(B)} > \log P_{S_2(17)}$, односно $\Delta G_{17}^0 > 0$. Реакцијата (17) во точката В се одвива од десно кон лево, т.е. кон создавање FeS . Значи, во точката В и целото подрачје помеѓу кривите (16) и (17) стабилна фаза е нижиот сулфид на железото FeS . Во

точката C, $\log P_{S_2(C)} < \log P_{S_2(17)}$, а $\Delta G_{17}^0 < 0$. Реакцијата (17) во оваа точка и во целата област под кривата (17) ќе се одвива од лево кон десно, т.е. стабилна кондензирана фаза ќе биде чистото железо.

Со оваа анализа се потврдува принципот на последователност на разлагањето на железните сулфиди од повисоки кон пониски, до чист метал. FeS_2 има повисок напон на дисоцијација (P_{S_2}) и полесно се разлага од FeS кој има понизок напон на дисоцијација.

Ако ваква анализа направиме и за сулфидите на други метали, и го прошириме дијаграмот на слика 2-4, ќе добиеме дијаграм како на слика 2-5.



Слика 2-5 Зависност на притисокот на S_2 (напонот на дисоцијација) од температурата за разлагање за различни метални сулфиди

Од овој дијаграм може да видиме дека сулфидите во горниот дел од дијаграмот полесно се разлагаат, како, на пример, CuS , FeS_2 , NiS , Bi_2S_3 итн., додека оние со понизок напон на дисоцијација се постабилни, како MnS , ZnS и Cu_2S . Големiot афинитет на бакарот кон сулфурот (формирање на Cu_2S) се користи при редукционото топење на оловни-

те и оловно-цинковите концентрати за градење нуспродукт – каменец, при што бакарот го одзема сулфурот од сулфидите на другите метали, пред сè, од основните Pb и/или Zn. Затоа, ако оловната или оловно-цинковата руда содржи поголемо количество бакар оксидационото пржење не мора да се води целосно (до „мртво“), со што се поевтинува процесот на пржење.

Стабилност на хлориди

Стабилноста и разлагањето на металните хлориди (или воопшто халогениди) доаѓа до израз поради фактот што промената на нивната слободна Гибсова енергија на создавање има помала негативна вредност од онаа на создавање на нивните оксиди. Со други зборови, стабилноста на металните хлориди е помала од онаа на оксидите. Така, редукцијата на некои изразито стабилни метални оксиди, како Ti, Zr, Al, Mg, Nb и др., со традиционален јаглороден редуценс е отежната и се одвива на многу високи температури и со големи загуби на основниот метал. Поради помалата стабилност на нивните хлориди нивната редукција е олеснета и се одвива при доста пониски температури.

Термодинамичката анализа на стабилноста на металните хлориди ќе ја направиме на идентичен начин како што ја направивме за металните карбонати, оксиди и сулфиди. Реакцијата на дисоцијација на металните хлориди во општ облик може да ја запишеме на следниот начин:



Тргувајќи од зависноста на слободната Гибсова енергија и константата на рамнотежа:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p,$$

добиваме дека константата на рамнотежа е:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T},$$

односно:

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right). \quad (2.47)$$

За реакцијата (18) константата на рамнотежа е дефинирана со соодносот на уделот на добиените продукти наспроти изреагираните реагенти:

$$K_{P(18)} = \frac{a_{\text{Me}}^n \cdot P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MeCl}_2}^n} \quad (2.48)$$

Ако двете цврсти фази во хемиската реакција (18) не се растворливи една во друга, т.е. $a_{\text{MeCl}_2} = a_{\text{Me}} = 1$, тогаш константата на рамнотежа на дадената хемиска реакција $K_{P(18)}$ е дефинирана со рамнотежниот притисок на гасниот хлор во гасната фаза:

$$K_{P(18)} = P_{\text{Cl}_2} \quad (2.49)$$

Ако ова равенство го замениме во равенството (2.47), ќе добиеме:

$$P_{\text{Cl}_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.50)$$

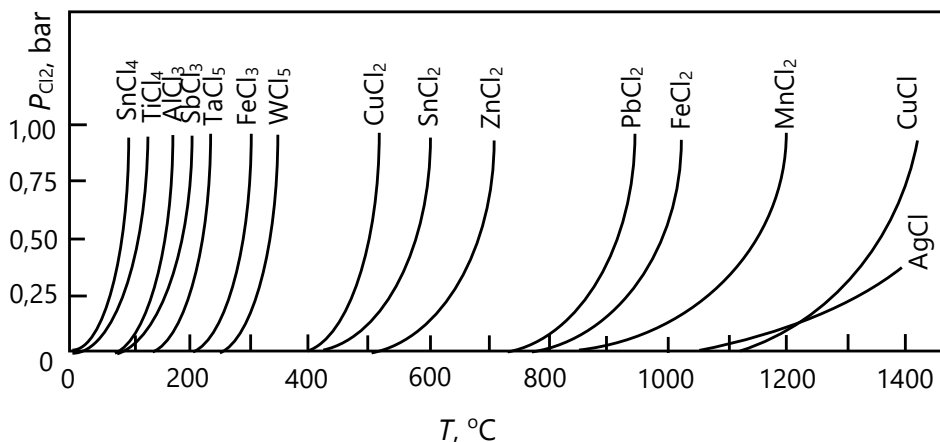
Рамнотежниот притисок на Cl_2 уште го нарекуваме **рамнотежен притисок на создавање на хлоридите** или **рамнотежен напон на хлорните пари** и во овој случај претставува функција само од една променлива, т.е. температурата:

$$P_{\text{Cl}_2} = f(T), \quad (2.51)$$

Зависноста на рамнотежниот напон на хлорните пари од температурата за различни метални хлориди е прикажана на слика 2-6. Дијаграмот е конструиран на идентичен начин како оној за температурната зависност на рамнотежниот напон на разлагање на карбонатите. Хлоридите кои се наоѓаат на левата страна на дијаграмот се карактеризираат со висок напон на хлорните пари и помала стабилност од оние на десната страна. Најстабилен хлорид на дијаграмот е AgCl , а најнестабил-

Поглавје 2 Стабилност на соединенија важни во металургијата

лен SnCl_4 . Кај металите што градат повеќе хлориди, како, на пример, Sn и Fe, понестабилни се вишите хлориди (SnCl_4 , FeCl_3), отколку нижите (SnCl_2 , FeCl_2).



Слика 2-6 Зависност на напонот на хлорните пари од температурата за различни метални хлориди

Меѓутоа, во металуршката пракса не секогаш реакциските учесници во хемиската реакција (18) – металниот хлорид (MeCl_2) и чистиот метал (Me) се во кондензирана состојба, туку може да бидат и во гасна. Така, покрај основниот облик на реакцијата (18), можни се и други случаи:

1. Металниот хлорид е во кондензирана состојба, а металот и хлорот се во гасна:



Во овој случај константата на рамнотежа е прикажана со следното равенство:

$$K_{P(18')} = \frac{2}{P_{\text{Me}}} \cdot P_{\text{Cl}_2}, \quad (2.52)$$

при што и металните пари имаат силно влијание врз рамнотежниот напон на хлорните пари. Имено, константата на рамнотежа при дадена температура секогаш има еднозначна температура, а парцијалниот притисок на металните пари во гасната смеса има вредност помеѓу 0 и 1. Значи, за да се одржи истата вредност на константата на рамнотежа вредноста на рамнотежниот напон на

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

хлорните пари треба да биде поголема отколку во равенството (2.49). Повисок рамнотежен притисок на хлорните пари значи помала стабилност на металниот хлорид. Значи, металните пари го олеснуваат разлагањето на металните хлориди.

2. Металот е во кондензирана состојба, а металниот хлорид и хлорот се во гасна:



Константата на рамнотежа е:

$$K_{P(18'')} = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{\frac{2}{P_{\text{MeCl}_2}^n}}, \quad (2.53)$$

Во овој случај, за одржување на еднозначната вредност на константата на рамнотежа при дадена температура е потребна пониска вредност на рамнотежниот напон на хлорните пари, односно отежнато е разлагањето на металните хлориди.

3. Сите реакциски учесници се во гасна состојба:



Рамнотежната константа е прикажана со равенството:

$$K_{P(18''')} = \frac{\frac{2}{P_{\text{Me}}^n} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{MeCl}_2}^n}, \quad (2.54)$$

Дали за одржување на еднозначната вредност на рамнотежната константата при дадена температура е потребна пониска или повисока вредност на рамнотежниот напон на хлорните пари зависи од парцијалните притисоци на металните, односно метал хлоридните пари. Ако

$\frac{\frac{2}{P_{\text{Me}}^n}}{P_{\text{MeCl}_2}^n} < 0$, напонот на хлорните пари ќе биде поголем и металниот

хлорид полесно ќе се разложи. При обратна ситуација, $\frac{P_{Me}^n}{P_{MeCl_2}^n} > 0$, на-

понот на хлорните пари ќе биде понизок и металниот хлорид ќе биде постабилен, т.е. потешко ќе се разложи.

Поради пониската температура на разлагање во однос на оксидите, металните хлориди може да се искористат за добивање и рафинација на некои метали кои имаат изразито стабилни оксиди и високи температури на разлагање, поради што редукцијата на нивните оксиди губи и техничка и економска смисла.

Добивањето на некои метали, како Ti, Zr, Mg, Nb, Al и др., се врши со претходно хлорирање на нивните оксиди во редуктивна атмосфера:



Јаглеродот во системот се додава за да ја олесни реакцијата на хлорирање, односно да ја намали (негативизира) слободната Гибсова енергија на процесот. Слободната Гибсова на реакцијата (18) на 500 °C во присуство на јаглерод изнесува -295 kJ. Истата за процесот на хлорирање без присуство на јаглерод:



изнесува +92 kJ. Ова значи дека хлорирањето без присуство на јаглерод е термодинамички невозможно.

Понатаму, хлоридите на титанот и циркониумот (TiCl₄, ZrCl₄) се редуцираат во присуство на метал чиј хлорид е постабилен, на пример, Mg:



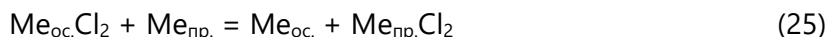
Овие реакции се познати и како „Кролов процес“.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Покрај за добивање (екстракција) на металите, хлоридната постапка може да се користи и при нивна рафинација. Растопениот метал се внесува во гасен хлор, при што на почетокот се врши хлорирање на основниот метал, бидејќи го има во многу поголемо количество:



Понатаму, во присуство на метал – примеса, кој има поголем афинитет кон хлорот, доаѓа до разлагање на хлоридот на основниот метал и формирање хлорид на металот – примеса, кој е постабилен:



На ваков начин се отстранува цинкот од суровото олово, а постапката е наречена „Крол-Бетертонова“. При пуштање гасен хлор во суровото олово најпрво се хлорира масата на основниот метал – оловото:



а понатаму, поради поголемиот афинитет на цинкот кон хлорот, оловниот хлорид се разлага за сметка на создавање на постабилен хлорид – ZnCl:



Создадениот ZnCl не се раствора во основниот метал – оловото и во облик на троска се издвојува на површината на металот, од каде се отстранува по механички пат.

Хлоридите на металите покажуваат и други предности над оксидите, поради што е зголемена нивната примена при екстракција и рафинација на металите. Имено, покрај помалата стабилност и полесното разлагање, растопените метални хлориди имаат многу пониска точка на топење од оксидите, како и значително поголема електроспроводливост. Ова ги прави применливи при екстракција на метали со помош на електролиза во растопени соли. Со електролиза во растопени соли се добиваат метали кои градат стабилни соединенија кои тешко се разлагаат (редуцираат) и при повисоки температури, а при електролиза во водни раствори врз катодата секогаш ќе се развива гасен водород. Вакви метали се алкалните, земноалкалните метали и алуминиумот.

Поглавје 2 Стабилност на соединенија важни во металургијата

На пример, најмасовната постапка за добивање алуминиум е електролизата во растопени соли т.н. Хол-Ерулова постапка. Како растопена сол (електролит) се користи растопена глиница (Al_2O_3) која се топи на околу $2050\text{ }^\circ\text{C}$ и има релативно мала електрична спроводливост. Со додавање NaF , AlF_3 , CaF и LiF или LiCl точката на топење на растопената смеса се намалува до околу $950\text{ }^\circ\text{C}$ и значително се зголемува електричната спроводливост. Но, сепак, поради хетерогениот електролитски растоп со присуството на различни видови соли, електродните реакции се доста сложени и значително е зголемен пренапонот на електродите, а со тоа и вкупната специфична потрошувачка на енергија. Во поново време се развиени нови постапки за електролитско добивање алуминиум во растопени соли, каде што основна сол во растопениот електролит е AlCl_3 . AlCl_3 се добива со хлорирање на чиста глиница во редуктивна атмосфера:



На добиениот AlCl_3 се додава само одредено количество NaCl и LiCl за подобрување на електричната спроводливост, но истовремено тие ја намалуваат и точката на топење на смесата. Сега електродните реакции се многу поедноставни, а работната температура изнесува само $700\text{ }^\circ\text{C}$. Специфичната потрошувачка на енергија во овој случај е помала за околу 30 % во однос на Хол-Еруловата постапка.

Поглавје 3

Пржење

Содржина:

- ✓ Општи поими и поделба
- ✓ Конструкција на фазни дијаграми во системот Zn-O-S
- ✓ Топлотен биланс на процесот на пржење сулфидни цинкови руди (систем Zn-O-S)
- ✓ Топлотен биланс на процесот на сушење

Општи поими и поделба

Пржењето претставува преведување најчесто на руди или рудни концентрати во некое друго соединение погодно за натамошна пиро или хидрометалуршка екстракција на корисниот метал. Тоа е една од поважните и покомплексните операции при пирометалуршката обработка на металните руди, особено кај обоените метали. Тоа е постапка која претставува дел од подготовката и обогатувањето на минералните суровини, при која суровината (рудата или рудниот концентрат) го менува својот хемиски состав.

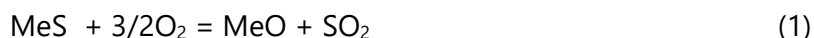
Основна цел на пржењето е преведување на суровината во облик најпогоден за натамошна пиро или хидрометалуршка преработка за добивање чист метал, подобрување на редуктивноста на рудата, отстранување на CO₂, хемиски врзаната вода, преведување до соединенија кои полесно електромагнетски се раздвојуваат итн.

Зависно од тоа каква хемиска претворба се врши, разликуваме неколку вида пржење:

- оксидационо (образување оксиди),

- сулфатизационо (образување сулфати),
- калцинационо (отстранување CO₂),
- редуционо и/или магнетизационо,
- пржење со испарување,
- хлоридно (образување хлориди) и др.

Оксидационо пржење е процес во кој корисниот метал се преведува во оксид, односно хемиско соединение кое е погодно за натамошно процесирање до добивање метал. Овој процес се користи при екстракција на металите од сулфидни руди, најчесто во металургијата на обоени метали. Сулфидите тешко се редуцираат до чисти метали по пирометалуршки пат. Исто така, многу тешко се раствораат и во водни раствори на киселини или бази, па се непогодни и за хидрометалуршка преработка. Оксидационото пржење на сулфидни минерали може да се претстави со следната општа хемиска реакција:



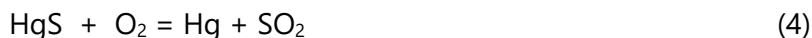
Овој вид реакција е силно егзотермен, што значи дека во процесот се ослободува значително количество топлина, доволна процесот да се одвива без внесување топлина однадвор. Ваквите процеси претставуваат автогени процеси. Меѓутоа, за одвивање на реакцијата на оксидација на сулфидите е потребно претходно загревање на рудата до определена температура т.н. **температура на палење**. Под температура на палење се подразбира највисоката температура при која процесот на оксидација на сулфидите почнува да се одвива трајно, без понатамошно доведување топлина однадвор.

Со пржењето може да се постигне делумно оксидирање на сулфидите или целосно оксидирање до образување оксиди („целосно пржење“ или „пржење до мртво“). Во случај на натамошна хидрометалуршка преработка на прженецот, освен оксидите кои се растворливи, може да се образуваат и сулфати кои уште повеќе би ја олесниле наредната постапка на лужење.

Целосно пржење најчесто се применува за преработка на оловно-цинкови концентрати, според следните хемиски реакции:



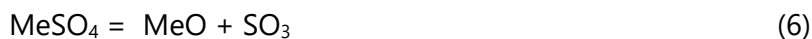
Кај металите со незначителен афинитет кон сулфурот оксидационото пржење се врши до метална состојба, како што е процесот на пржење на живиниот сулфид според реакцијата:



Сулфатизационо пржење претставува процес на пржење при кој корисните минерали се претвораат главно во сулфати. Ако рудата што се пржи е во сулфидна форма, тогаш сулфатизационото пржење претставува процес на делумно оксидационо пржење. Образовањето на сулфатите од сулфидите се врши според следната хемиска реакција:



Со зголемување на температурата образуваниот сулфат се разлага до оксид, според реакцијата:



Сулфатизационото пржење руди и концентрати на обоени метали претежно се применува како металуршка подготовка за понатамошен хидрометалуршки третман, и тоа за метали чии сулфати лесно се раствораат во вода или во разблажена сулфурна киселина.

Калцинационо пржење претставува термичко разлагање на карбонати и хидрооксиди, со цел добивање оксиди кои се подложуваат на понатамошна металуршка преработка. Термичкото разлагање на карбонатите беше детално објаснето во поглавје 2., и се одвива според следната општа хемиска реакција:



Во процесот на преработка на бокситна руда за добивање чиста глинца, Al_2O_3 (Баеров процес), се врши термичко разлагање на алуминиум хидроксидот, што уште се нарекува дехидратација:



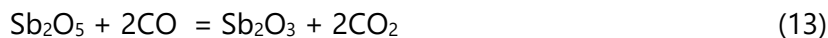
Реакциите кои се одвиваат при калцинационото пржење се ендотермни, што значи за одвивање на овој процес е потребно да се донесе топлина со согорување на некое гориво.

Редукционо пржење претставува процес на термичко третирање на повисоките оксиди на некои метали, со цел нивно претворање во пониски оксиди, и делумно до чист метал. Редукционото пржење се применува во металургијата на железото и производството на феролегури, како претходна технолошка операција на процесот на редукционото топење. Хематитната железна руда се подложува на редукционо пржење, при што се одвиваат следниве хемиски реакции:

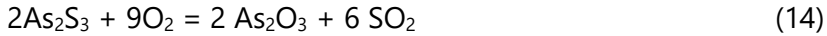


Специјален случај на редукционо пржење на железните руди кога хематитот (Fe_2O_3) се преведува само во магнетит (Fe_3O_4) според реакцијата (9), се нарекува **магнетизационо пржење**. Ова се изведува со цел полесно да се извлече железото во вид на магнетит, кој е силно магнетен, со помош на натамошна операција на обогатување на железните концентрати – магнетна сепарација.

Редукционото пржење може да се изведува во комбинација со **пржење со испарување**. При пржење на антимонови и на арсенови сулфидни руди во металургијата на обоени метали се добиваат виши оксиди на арсен и на антимон (As_2O_5 , Sb_2O_5). Овие оксиди редуктивно се пржат и преминуваат во испарливи пониски оксиди според хемиските реакции:



Пржење со испарување се применува за поединечни компоненти на минералната суровина која термички се третира да се преведат во гасна состојба. Карактеристичен пример на пржење со испарување претставува пржењето сулфидни арсенови руди во металургијата на обоени метали, кое се изведува според следнава хемиска реакција:



Формираниот As_2O_3 на температурата на реакцијата има толку висок напон на пареите што целосно преминува во гасна состојба и го напушта реакциониот простор заедно со сулфур диоксидот. Со ладење на гасовите се врши кондензација на As_2O_3 во облик на бел прав, кој се таложи и се издвојува со гасовите. На овој начин се отстрануваат штетните примеси, како арсениди и антимониди во сулфидните руди на обоените метали, како оловото, бакарот и цинкот.

Хлоридно пржење претставува процес на пржење при кој една или повеќе метални компоненти на минералната суровина се преведуваат во хлориди. Тоа се применува за добивање метали со стабилни оксиди кои потешко се редуцираат, а чии хлориди многу полесно се редуцираат, како, на пример, за добивање титан, германиум, циркониум и сл. Процесот на хлорирање чисти метали, метални оксиди и метални сулфиди со гасен хлор може да се претстави со следните хемиски реакции:



Процесот на хлорирање се изведува на зголемени температури, при што е возможно селективно хлорирање на поединечни компоненти присутни во појдовната руда или концентрат. За обезбедување селективност при процесот на хлорирање е потребно да се избере соодветен температурен интервал во кој се врши хлорирање на определени компоненти. Основен недостаток при процесот на хлорирање е токсичноста на хлорот, за што потребна е максимална заштита на работната средина.

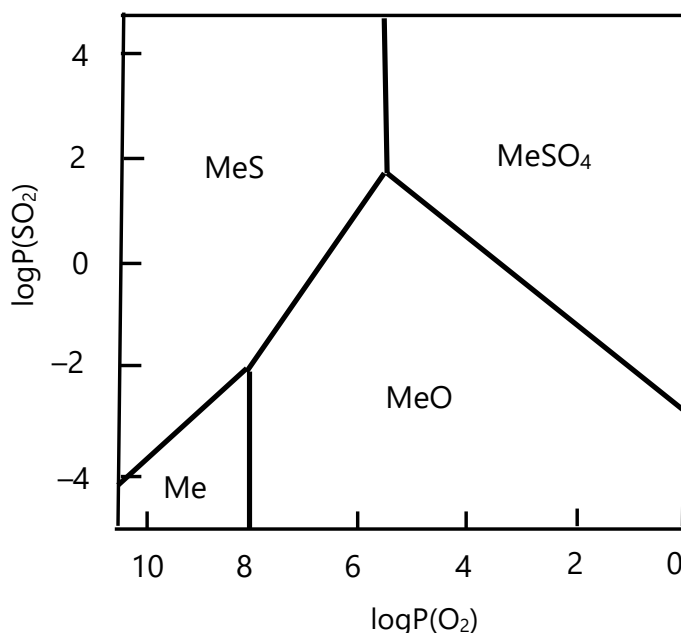
Најголемо значење во металургијата има оксидационото пржење на сулфидните руди (рудни концентрати) на обоените метали (цинк, бакар, олово и др.). За контролирано водење на процесот на пржење на сулфидите до саканиот продукт од особена важност е познавањето на дијаграмите на стабилност на кондензираните фази што може да се појават во системот Me-O-S , изразени во функција на парцијалните притисоци на гасните реакциони учесници (кислород и сулфур диоксид), како и познавањето на топлотниот и материјалниот биланс. Затоа,

во натамошниот текст од ова поглавје, детално ќе биде образложена постапката за конструирање на ваквите термодинамички дијаграми и пресметка на материјалниот и топлотниот биланс на процесот на оксидационо пржење на цинкова сулфидна руда – сфалерит (ZnS).

Конструкција на фазни дијаграми во системот Zn-O-S

Познавањето на дијаграмите на стабилност на кондензираните фази што може да се појават во системот Me-O-S, изразени во функција на парцијалните притисоци на гасните реакциони учесници (кислород и сулфур диоксид), е од големо значење за водење на процесите на пржење во металургијата.

Стабилноста на кондензираните фази се прикажува во рамнината $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$, при константна температура T и константен стандарден притисок од 1,01325 bar. Ваквиот тип дијаграми, во општ облик, е прикажан на слика 3-1.



Слика 3-1 Општ облик на фазен дијаграм на системот Me-O-S, при температура T и стандарден притисок од 1,01325 bar

Врз основа на дијаграмот може да предвидиме при кој сооднос на парцијалните притисоци на гасните реакциони учесници, односно нивниот удел во гасната фаза се стабилни одредени кондензирани фази од интерес за натамошна пиро или хидрометалуршка екстракција на корисниот метал. Значи, со контролирање на составот на гасната фаза на одредена температура пржењето може да се води до образување на саканата кондензирана фаза (до оксиди или до сулфати). Рамнотежните линии помеѓу две одделни кондензирани фази се нарекуваат коегзистентни линии. Точките А и В се нарекуваат тројни точки во кои егзистираат три кондензирани фази.

За подобро разбирање на овие дијаграми, во понатамошниот текст ќе ја прикажеме постапката како се конструираат, врз основа на термохемиски податоци и термодинамички пресметки. Конструкцијата ќе ја прикажеме преку примерот на системот Zn–O–S.

Приказ и обработка на термохемиските податоци

Термохемиските податоци за супстанциите во литературата обично се прикажуваат во табели во кои се наведени вредностите за стандардната енталпија на образување, стандардната ентропија, температурната зависност на моларниот тоplotен капацитет во дефиниран температурен интервал, како и промената на енталпијата на фазните трансформации. Во табелите 3-1 и 3-2 се наведени вакви податоци за системот Zn–O–S.

Од овие податоци, вредноста на стандардниот термодинамички потенцијал за супстанција (*i*) се пресметува од равенката:

$$\Delta G_i^0 = \Delta H_i^0 - T \cdot S_i^0 \quad (3.1)$$

Стандардна Гибсова слободна енергија за некоја хемиска реакција се пресметува од равенката:

$$\Delta G_R^0 = \sum_{\text{продукти}} m \cdot \Delta G^0 - \sum_{\text{реактанти}} n \cdot \Delta G^0 \quad (3.2)$$

Со *m* и *n* се означени соодветните стехиометриски коефициенти во хемиската реакција.

Табела 3-1 Термохемиски податоци (ΔH^0 , S^0 и $C_p = f(T)$) за системот Zn–O–S

Супстанција	$\Delta H^0(298)$ [kJ·mol ⁻¹]	$S^0(298)$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2$, [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]				Граници на важност T_1 – T_2 , K
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^6$	
Zn(s)	-	41,631	22,384	10,042	-	-	298-693
Zn(l)	-	-	31,38	-	-	-	693-1179
ZnO(s)	-350,619	43,639	48,995	5,104	-9,121	-	298-1600
ZnS(s)	-205,225	57,656	50,877	5,188	-5,69	-	298-1200
ZnSO ₄ (s)	-983,031	110,541	91,63	76,149	-	-	298-1015
S(α)	-	32,058	16,782	20,058	-	-	298-368,3
S(β)	-	-	25,008	- 118,545	-	-	368,3- 388,36
S(l)	-	-	266,307	- 508,013	-126,92	302,453	388,36- 882,12
SO ₂ (g)	-296,813	248,111	43,43	10,627	-5,941	-	298-1800
O ₂ (g)	-	205,016	31,323	3,894	-3,105	-0,335	298-5000

Табела 3-2 Термохемиски податоци за фазни трансформации

Фазна трансформација	Температура на трансформација, К	ΔH^0 , kJ · mol ⁻¹
Zn(s) = Zn(l)	693	7,28
S(α) = S(β)	368,3	0,402
S(β) = S(l)	388,36	1,720

Од познати вредности за ΔG_R^0 се пресметува рамнотежната константа K_p за хемиската реакција со помош на равенството:

$$\Delta G_R^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\log K_p = -\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T \cdot \ln(10)} \quad (3.3)$$

За да се скрати процедурата за пресметка на $\log K_p$ при температура T , се воведува функција **стандарден хемиски потенцијал на образување на соединенијата** и се означува со μ^0 . Оваа функција за супстанции во елементарна состојба, при температура T , се дефинира со вредност нула. Со оваа дефиниција вредноста на μ^0 при температура T е еднаква на промената на стандардната Гибсова слободна енергија на хемиската реакција, во која од елементи во стандардна состојба се образува 1 mol соединение во стандардна состојба.

Во согласност со равенката (3.1) се пресметуваат вредностите на ΔG^0 на реакциските учесници (кондензирани фази и гасни реактанти/продукти) во системот Zn–O–S за 1000 K со помош на податоците од табела 3-1.

На пример, вредноста на ΔG^0 при 1000 K на ZnSO_{4(s)} се пресметува на следниот начин:

$$\Delta G_{H_2SO_4}^0 = \Delta H_{H_2SO_4}^0 - T \cdot S_{H_2SO_4}^0$$

Во табела 3-1 вредностите на $\Delta H_{H_2SO_4}^0$ и $S_{H_2SO_4}^0$ се наведени за стандардна температура (298 K). Затоа $\Delta H_{H_2SO_4}^0$ и $S_{H_2SO_4}^0$ прво треба да ги пресметаме за 1000 K, па потоа тие вредности да ги замениме во горната равенка.

$$\Delta H_{H_2SO_4}^0 = \Delta H_{(298)}^0 + \int_{298}^{1000} C_p \cdot dT$$

$$\Delta H_{H_2SO_4}^0 = -983,031 + \int_{298}^{1000} (91,63 + 76,149 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT = -884,013 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{H_2SO_4}^0 = S_{(298)}^0 + \int_{298}^{1000} \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

$$S_{H_2SO_4}^0 = 110,541 + \int_{298}^{1000} \frac{(91,63 + 76,149 \cdot 10^{-3} \cdot T)}{T} \cdot dT = 274,931 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

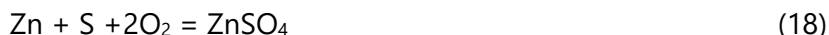
$$\Delta G_{H_2SO_4}^0 = -884,013 - 1000 \cdot 0,274931 = 1158,944 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

На ист начин ги пресметуваме вредностите на ΔG^0 за Zn, ZnO, ZnS, SO₂, O₂ и S. Добиените вредности се наведени во табела 3-3.

Со помош на равенката (3.2) може да ги пресметаме вредностите на слободната Гибсова енергија за која било хемиска реакција. Ако хемиската реакција претставува образување соединение од елементи, тогаш промената на Гибсовата енергија е еднаква на стандардниот хемиски потенцијал на образување на соединенијата, μ^0 , па може да запишеме:

$$\Delta G_R^0 = \mu^0 \tag{3.4}$$

Така, на пример, за хемиската реакција:



Табела 3-3 Термохемиски податоци за фазни трансформации

Супстанција	ΔG^0 , [kJ·mol ⁻¹]	μ^0 , [kJ·mol ⁻¹]	β -функција
Zn(l)	-58,77141	0	3,06987
ZnO(s)	-417,8925	-248,6248	21,8282
ZnS(s)	-290,02	-181,4040	15,14891
ZnSO ₄ (s)	-1158,944	-608,3025	60,53419
SO ₂ (g)	-567,9712	-297,1338	29,66742
O ₂ (g)	-220,9926	0	11,54333
S(l)	-49,8448	0	2,60360

Во согласност со равенките (3. 2) и (3.4) имаме:

$$\Delta G_R^0 = \mu^0 = \sum_{\text{продукти}} m \cdot \Delta G^0 - \sum_{\text{реактанти}} n \cdot \Delta G^0$$

$$\mu^0 = \Delta G_{H_2SO_4}^0 - (\Delta G_{Zn}^0 + \Delta G_S^0 + \Delta G_{O_2}^0)$$

Вредностите на ΔG_{Zn}^0 , ΔG_S^0 и $\Delta G_{O_2}^0$, добиени според претходната пресметковна процедура, се наведени во табела 3-3.

$$\mu^0 = -1158,944 - (-58,77141 - 49,84480 - 2 \cdot 220,99260) = -608,3025 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Аналогно на оваа пресметка, се пресметуваат и вредностите за μ^0 на останатите реакциски учесници во системот Zn–O–S. Пресметаните вредности се наведени, исто така, во табела 3-3.

Освен стандардниот хемиски потенцијал на образување на соедине- нија, во термохемиските податоци се табелираат и вредностите за т.н. „ β -функција“, која за супстанција (i) е дефинирана со равенката:

$$\beta_i = -\frac{\Delta G_i^0(T)}{R \cdot T \cdot \ln 10} \quad (3.5)$$

Во горната равенка ΔG_i^0 за дадената супстанција при некоја темпе- ратура T се пресметува со равенката (2.1), односно за пресметка на β - функцијата податоците за ΔG_i^0 ги земаме од табела 2-3. На пример, при 1000 K за кислородот имаме:

$$\beta_i = -\frac{-220992,6}{8,3144 \cdot 1000 \cdot \ln 10} = 11,54333$$

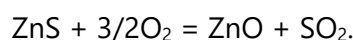
Од горната равенка јасно се гледа дека β – функцијата е бездимензи- онална големина и соодветствува на рамнотежната константа K_p . Во табела 3-3 се внесени и пресметаните вредности на β -функцијата во согласност со равенката (3.5).

Според горните равенки, ΔG_R^0 за некоја хемиска реакција во која учес- твуваат елементи во реакциските учесници, со користење податоци за μ^0 при температура T , пресметковната процедура е пократка (вред- носта на μ^0 за елементи е нула):

$$\Delta G_R^0 = \sum_{\text{продукти}} m \cdot \mu^0 - \sum_{\text{реактанти}} n \cdot \mu^0 \quad (3.6)$$

Во горната равенка со m и n се означени соодветните стехиометриски коефициенти во хемиската равенка.

Со помош на равенката (3.6) и податоците во табела 3-3 да ја пресметаме вредноста на ΔG_R^0 за хемиската реакција (3):



$$\Delta G_R^0 = \mu_{\text{ZnO}}^0 + \mu_{\text{SO}_2}^0 - (\mu_{\text{ZnS}}^0 + \frac{3}{2} \cdot \mu_{\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta G_R^0 = -248,6248 - 297,1338 - (-181,4040 + \frac{3}{2} \cdot 0) = 364,355 \text{ kJ}$$

За споредба, ќе ја пресметаме вредноста на ΔG_R^0 за истата хемиска реакција со помош на равенството (3.2):

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_{ZnO}^0 + \Delta G_{SO_2}^0 - (\Delta G_{ZnS}^0 + \frac{3}{2} \cdot \Delta G_{O_2}^0)$$

$$\Delta G_R^0 = -417,8925 - 567,9712 - (-290,02 - \frac{3}{2} \cdot 220,9926) = 364,355 \text{ kJ}$$

Гледаме дека и според двете равенства добиваме ист резултат.

Исто така, и рамнотежната константа K_p за истата хемиска реакција може да ја пресметаме со помош равенката (3.3):

$$\log K_p = -\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T \cdot \ln(10)} = -\frac{-364355}{8,3144 \cdot 1000 \cdot \ln(10)} = 19,0317$$

Меѓутоа, до истиот резултат може да се дојде и преку вредностите на β – функцијата, со помош на следното равенство:

$$\log K_p = \sum_{\text{продукти}} m \cdot \beta - \sum_{\text{реактанти}} n \cdot \beta \quad (3.7)$$

$$\log K_p = \beta_{ZnO} + \beta_{SO_2} - (\beta_{ZnS} + \frac{3}{2} \cdot \beta_{O_2})$$

$$\log K_p = 21,8282 + 29,66742 - (3,06987 + \frac{3}{2} \cdot 11,54333) = 19,0317$$

Пресметковна процедура за конструкција на фазниот дијаграм за системот Zn–O–S

За системот Zn–O–S се познати следните кондензирани фази:

1. Zn,
2. ZnO,

3. ZnS,
4. ZnSO₄ и
5. ZnO·2ZnSO₄.

За поедноставување на пресметковната процедура, базниот сулфат ZnO·2ZnSO₄ не го земаме предвид. Значи, анализата ќе ја правиме со првите четири кондензирани фази.

Бројот на хемиски реакции во кои коегзистираат две кондензирани фази, NR , се определува со равенката:

$$NR = \frac{n!}{(n-2)! \cdot 2!} \quad (3.8)$$

каде што n е бројот на кондензираните фази. Бидејќи во нашата анализа имаме 4 кондензирани фази, $n = 4$.

$$NR = \frac{4!}{(4-2)! \cdot 2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 2 \cdot 1} = \frac{24}{4} = 6$$

Значи, во системот Zn–O–S имаме 6 можни хемиски реакции во кои егзистираат 4 кондензирани фази во дадена гасна атмосфера.

Бројот на тројните точки во кои коегзистираат три кондензирани фази, NT , се определува со равенката:

$$NT = \frac{n!}{(n-3)! \cdot 3!} \quad (3.9)$$

$$NT = \frac{4!}{(4-3)! \cdot 3!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{1 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = \frac{24}{6} = 4$$

Во согласност со горната пресметка, во дијаграмот што ќе го добиеме треба да очекуваме 4 тројни точки, што не значи дека и сите се реални.

Бројот на четвртните точки во кои коегзистираат четири кондензирани фази, NQ , се пресметува со равенката:

$$NQ = \frac{n!}{(n-4)! \cdot 4!} \quad (3.10)$$

$$NQ = \frac{4!}{(4-4)! \cdot 4!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{0! \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = \frac{24}{1 \cdot 24} = 1$$

Да се потсетиме:

Факториел од бројот нула е единица: $0! = 1$.

Хемиски реакции во системот Zn–O–S

Во согласност со равенката (3.1), пресметавме дека имаме шест можни хемиски реакции во кои имаме две кондензирани фази од реакциските учесници. Тие се прикажани во табела 3-4.

Вредноста на рамнотежната константа за хемиските реакции во овој систем се пресметува со помош на равенката (3.7), од податоците за β -функцијата наведени во табела 3-3.

Табела 3-4 Хемиски реакции во системот Zn–O–S

I.	$2\text{ZnO} = 2\text{Zn} + \text{O}_2$
II.	$\text{ZnS} + \text{O}_2 = \text{Zn} + \text{SO}_2$
III.	$\text{ZnSO}_4 = \text{Zn} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$
IV.	$\text{ZnS} + 3/2\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$
V.	$\text{ZnSO}_4 = \text{ZnO} + 1/2\text{O}_2 + \text{SO}_2$
VI.	$1/2\text{ZnSO}_4 = 1/2\text{ZnS} + \text{O}_2$

За поединечните хемиски реакции имаме:

I. $2\text{ZnO} = 2\text{Zn} + \text{O}_2$

$$K_p(I) = P_{\text{O}_2} \tag{I.1}$$

$$\log K_p(I) = 2 \cdot \beta_{\text{Zn}} + \beta_{\text{O}_2} - 2 \cdot \beta_{\text{ZnO}} \tag{I.2}$$

$$\log K_p(I) = 2 \cdot 306987 + 11,54333 - 2 \cdot 21,8282 = -25,97333$$

$$\log K_p(I) = \log P_{O_2} = -25,97333 \quad (I.3)$$

II. ZnS + O₂ = Zn + SO₂

$$K_p(II) = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} \quad (II.1)$$

$$\log K_p(II) = \beta_{Zn} + \beta_{SO_2} - \beta_{ZnS} - \beta_{O_2} \quad (II.2)$$

$$\log K_p(II) = 3,06987 + 29,66742 - 15,14891 - 11,54333 = 6,04505$$

$$\log K_p(II) = \log P_{SO_2} - \log P_{O_2} \quad (II.3)$$

$$\log P_{SO_2} = \log K_p(II) + \log P_{O_2} = 6,04505 + \log P_{O_2} \quad (II.4)$$

III. ZnSO₄ = Zn + SO₂ + O₂

$$K_p(III) = P_{SO_2} \cdot P_{O_2} \quad (III.1)$$

$$\log K_p(III) = \beta_{Zn} + \beta_{SO_2} + \beta_{O_2} - \beta_{ZnSO_4} \quad (III.2)$$

$$\log K_p(III) = 3,06987 + 29,66742 + 11,54333 - 60,53419 = -16,25357$$

$$\log K_p(III) = \log P_{SO_2} + \log P_{O_2} \quad (III.3)$$

$$\log P_{SO_2} = \log K_p(III) - \log P_{O_2} = -16,25357 - \log P_{O_2} \quad (III.4)$$

IV. ZnS + 3/2O₂ = ZnO + SO₂

$$K_p(IV) = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (IV.1)$$

$$\log K_p(IV) = \beta_{ZnO} + \beta_{SO_2} - \beta_{ZnS} - \frac{3}{2} \cdot \beta_{O_2} \quad (IV.2)$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

$$\log K_p(IV) = 21,8282 + 29,66742 - 15,14891 - \frac{3}{2} \cdot 11,54333 = 19,03172$$

$$\log K_p(IV) = \log P_{SO_2} - \frac{3}{2} \cdot \log P_{O_2} \quad (IV.3)$$

$$\log P_{SO_2} = \log K_p(IV) + \frac{3}{2} \cdot \log P_{O_2} = 19,11407 + \frac{3}{2} \cdot \log P_{O_2} \quad (IV.4)$$

V. $ZnSO_4 = ZnO + 1/2O_2 + SO_2$

$$K_p(V) = P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (V.1)$$

$$\log K_p(V) = \beta_{ZnO} + \frac{1}{2} \cdot \beta_{O_2} + \beta_{SO_2} - \beta_{ZnSO_4} = -2,847206 \quad (V.2)$$

$$\log K_p(V) = 21,8282 + \frac{1}{2} \cdot 11,54333 + 29,66742 - 60,53419 = 3,26691$$

$$\log K_p(V) = \log P_{SO_2} + \frac{1}{2} \cdot \log P_{O_2} \quad (V.3)$$

$$\log P_{SO_2} = \log K_p(V) - \frac{1}{2} \cdot \log P_{O_2} = -3,26691 - \frac{1}{2} \log P_{O_2} \quad (V.4)$$

VI. $1/2ZnSO_4 = 1/2ZnS + O_2$

$$K_p(VI) = P_{O_2} \quad (VI.1)$$

$$\log K_p(VI) = \frac{1}{2} \cdot \beta_{ZnS} + \beta_{O_2} - \frac{1}{2} \cdot \beta_{ZnSO_4} \quad (VI.2)$$

$$\log K_p(VI) = \frac{1}{2} \cdot 15,14891 + 11,54333 - \frac{1}{2} \cdot 60,53419 = -11,14931$$

$$\log K_p(VI) = \log P_{O_2} = -11,14931 \quad (VI.3)$$

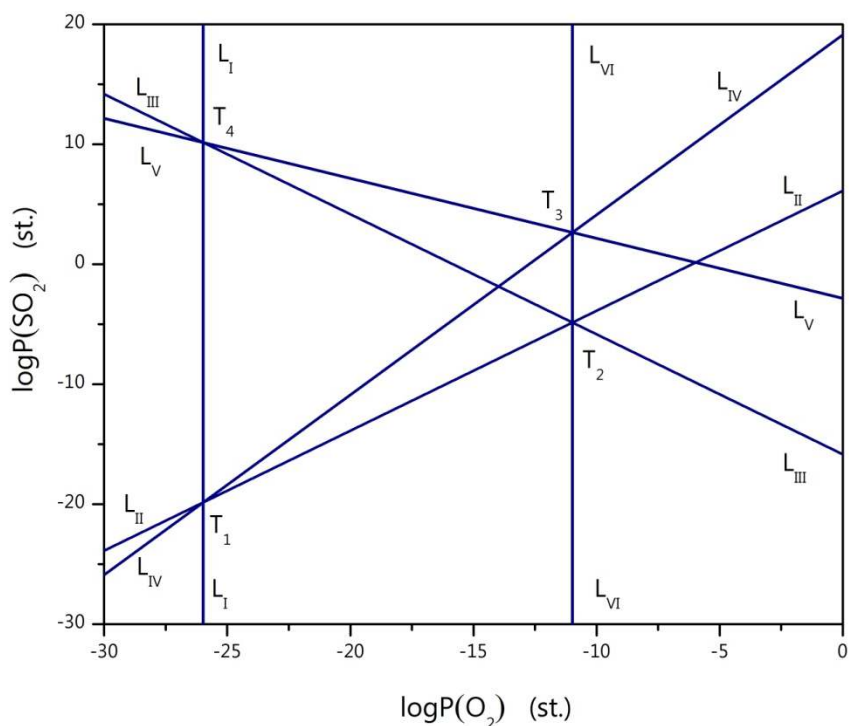
На слика 3-2 графички се прикажани правите изразени со равенките (I.3), (II.4), (III.4), (IV.4), (V.4) и (VI.3) во рамнината $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$. Тие

се наречени коегзистентни линии на соодветните кондензирани фази во хемиските реакции од I до VI и се означени соодветно со L_I до L_{VI} .

Да се потсетиме:

За даден притисок на гасот, на пример, $P = 86125$ Pa, неговата стандардизирана вредност P (st.) во однос на стандардниот притисок $P^0 = 101325$ Pa се пресметува со равенството:

$$P(\text{st.}) = \frac{P[\text{Pa}]}{P^0[\text{Pa}]} = \frac{86125}{101325} = 0,85$$



Слика 3-2 Графички приказ на коегзистентните линии и тројните точки во систем Zn-O-S при 1000 K

Парцијалните притисоци на гасните специи $\log P_{\text{O}_2}$ и $\log P_{\text{SO}_2}$ се прикажани со стандардизирани (бездимензиони) вредности – $\log P(\text{st.})$.

Како што може да се види од слика 3-2, во овој систем постојат четири можни тројни точки означени со T_1 , T_2 , T_3 и T_4 . Овие тројни точки ја делат рамнината $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$ на 17 области. Бидејќи во овој систем егзистираат само четири кондензирани фази, цел на натамошната анализа е да се одредат четирите области во кои егзистираат соодветните фази. Коегзистентните линии претставуваат граници на областите на стабилност на кондензираните фази. Затоа овие линии ги викаме **фазни граници**. Од гореизнесеното, следува заклучок дека некои тројни точки не се реални. Поради тоа, следува пресметковна процедура за оцена на реалноста на тројните точки.

Напомена:

Во горните хемиски реакции се усвоени следните приближности:

1. Гасните специ O_2 и SO_2 при дадената температура и парцијален притисок се покоруваат на законите за идеални гасови.
2. Кондензираните фази коегзистираат во чиста состојба, односно не образуваат мешани фази (цврсти раствори).

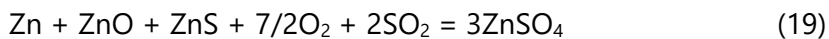
Анализа на тројната точка T_1

Оваа тројна точка претставува пресек на коегзистентните линии $L_I-L_{II}-L_{IV}$, што значи дека во оваа точка коегзистираат фазите Zn, ZnO и ZnS.

Координатите на оваа тројна точка се пресметуваат од равенките (I.4) и (II.4):

$$\log P_{O_2}(T_1) = -25,97333; \log P_{SO_2}(T_1) = -19,92828$$

Сега ќе формираме хемиска реакција во која од можните коегзистентни фази Zn, ZnO и ZnS се образува $ZnSO_4$:



Од вредностите на β -функцијата во табела 3-3, во согласност со равенката (3.1.7) се пресметува $\log K_p(19) = 41,81909$.

Од друга страна, $\log K_p(1)$ е дефинирана со помош на парцијалните притисоци на гасните специ:

$$K_p(19) = \frac{1}{P_{O_2}^{\frac{7}{2}} \cdot P_{SO_2}^2}$$

$$\log K_p(19) = -\frac{7}{2} \cdot \log P_{O_2} - 2 \cdot \log P_{SO_2} \quad (3.11)$$

За пресметка на односот на произволните притисоци $\pi(1)$ од равенката на Вант-Хоф (Jacobus Henricus van 't Hoff):

$$\Delta G(19) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(19) - \log K_p(19)]$$

координатите на пресечната точка T_1 се внесуваат како произволни точки:

$$\log P_{O_2} = \log P_{O_2}(T_1); \log P_{SO_2} = \log P_{SO_2}(T_1)$$

Аналогно на $\log K_p(19)$ во равенката (3.4) следува:

$$\log \pi(19) = -\frac{7}{2} \cdot \log P_{O_2}(T_1) - 2 \cdot \log P_{SO_2}(T_1) = 130,7632$$

Со замена на $\log \pi(19)$ и $\log K_p(19)$ во горната равенка се добива:

$$\Delta G(19) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(19) - \log K_p(19)]$$

$$\Delta G(19) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [130,7632 - 41,81909] = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot 88,944 > 0$$

Вредноста на $\Delta G(19) > 0$ значи дека хемиската реакција (19) се одвива од десно кон лево, односно во тројната точка T_1 стабилни фази се Zn, ZnO и ZnS. Со други зборови, точката T_1 е реална тројна точка.

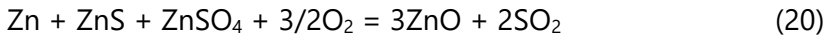
Анализа на тројната точка T_2

Оваа тројна точка претставува пресек на коегзистентните линии $L_{II}-L_{III}-L_V$, што значи дека во оваа точка коегзистираат фазите Zn, ZnS и ZnSO₄.

Координатите на оваа тројна точка се пресметуваат од равенките (II.4) и (III.4):

$$\log P_{O_2}(T_2) = -11,14931 ; \log P_{SO_2}(T_2) = -5,10426 .$$

Да формираме една хемиска реакција во која од можните коегзистентни фази Zn, ZnS и ZnSO₄ се образува фазата ZnO:



Со помош на вредностите на β -функцијата од табела 3-3, по равенката (3.7) се пресметува $\log K_p(20) = 28,75147$. Од друга страна, константата на рамнотежа е дефинирана како:

$$K_p(20) = \frac{P_{SO_2}^2}{P_{O_2}^{\frac{3}{2}}}$$

од каде што добиваме:

$$\log K_p(20) = 2 \cdot \log P_{SO_2} - \frac{3}{2} \cdot \log P_{O_2} \quad (3.12)$$

Аналогно на $K_p(20)$ во равенката (3.12), за $\pi(20)$ следува:

$$\log \pi(20) = 2 \cdot \log P_{SO_2}(T_2) - \frac{3}{2} \cdot \log P_{O_2}(T_2) = 6,51545$$

Со замена на $\log K_p(20)$ и $\log \pi(20)$ во равенката на Вант-Хоф се добива:

$$\Delta G(20) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(20) - \log K_p(20)]$$

$$\Delta G(20) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [6,51545 - 28,75147] = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot (-22,23602) < 0$$

Вредноста на $\Delta G(20) < 0$ значи дека хемиската реакција (20) се одвива од лево кон десно, односно во тројната точка T_2 единствена стабилна фаза е ZnO, а фазите Zn, ZnS и ZnSO₄ не се стабилни. Со други зборови, тројната точка T_2 не е реална.

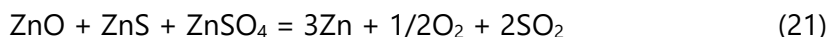
Анализа на тројната точка T_3

Оваа тројна точка претставува пресек на коегзистентните линии $L_{IV}-L_{V}-L_{VI}$, што значи дека во оваа точка коегзистираат фазите ZnO, ZnS и ZnSO₄.

Координатите на оваа тројна точка се пресметуваат од равенките (IV.4) и (V.4):

$$\log P_{O_2}(T_3) = -11,14931 ; \log P_{SO_2}(T_3) = 2,30776$$

Да формираме хемиска реакција во која од можните коегзистентни фази ZnO, ZnS и ZnSO₄ се образува Zn:



Константата на рамнотежа за хемиската реакција (21) е дефинирана со следното равенство:

$$K_p(21) = P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{SO_2}^2$$

од каде што добиваме:

$$\log K_p(21) = \frac{1}{2} \cdot \log P_{O_2} + 2 \cdot \log P_{SO_2} \quad (3.13)$$

Од вредностите на β -функцијата наведени во табела 3-3 по равенката (3.7) се пресметува $\log K_p(21) = -23,19519$.

Аналогно на $\log K_p(21)$ за $\log \pi(21)$ следува:

$$\log \pi(21) = \frac{1}{2} \cdot \log P_{O_2}(T_3) + 2 \cdot \log P_{SO_2}(T_3) = -0,95914$$

Со замена на $\log K_p(1)$ и $\log \pi(21)$ во равенката на Вант-Хоф се добива:

$$\Delta G(21) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(3) - \log K_p(3)]$$

$$\Delta G(21) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [-0,95914 + 23,19519] = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot 22,23605 > 0$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Вредноста на $\Delta G(21) > 0$ значи дека хемиската реакција (21) во тројната точка T_3 се одвива од десно кон лево, што значи дека во оваа тројна точка Zn не е стабилен, а стабилни се фазите ZnO, ZnS и ZnSO₄, односно тројната точка T_3 е реална.

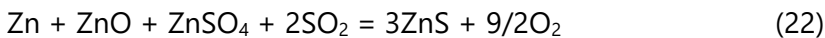
Анализа на тројна точка T_4

Оваа тројна точка претставува пресек на коегзистентните линии L–L_{III}–L_V, што значи дека во неа коегзистираат фазите Zn, ZnO и ZnSO₄.

Координатите на оваа тројна точка може да се пресметаат од равенките (I.4) и (III.4):

$$\log P_{O_2}(T_4) = -25,97333; \log P_{SO_2}(T_4) = 9,71976$$

Да формираме хемиска реакција во која од можните коегзистентни фази Zn, ZnO и ZnSO₄ се образува фазата ZnS:



Константата на рамнотежа за хемиската реакција (22) може да ја запишеме со следното равенство:

$$K_p(22) = \frac{P_{O_2}^{\frac{9}{2}}}{P_{SO_2}^2}$$

од каде што добиваме:

$$\log K_p(22) = \frac{9}{2} \cdot \log P_{O_2} - 2 \cdot \log P_{SO_2} \quad (3.14)$$

Аналогно на $\log K_p(22)$ за $\log \pi(22)$ следува:

$$\log \pi(22) = \frac{9}{2} \cdot \log P_{O_2}(T_4) - 2 \cdot \log P_{SO_2}(T_4) = -136,3195$$

Од вредностите на β -функцијата во табела 3-3, со помош на равенката (3.7), се пресметува $\log K_p(22) = -47,3754$.

$$\Delta G(22) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(22) - \log K_p(22)]$$

$$\Delta G(22) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [-136,3195 + 47,3745] = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot (-88,9441) < 0$$

Вредноста на $\Delta G(22) < 0$ значи дека хемиската реакција (22) во T_4 се одвива од лево кон десно, што значи дека во оваа точка фазите Zn, ZnO и ZnSO₄ не се стабилни, а единствена стабилна фаза е ZnS, односно T_4 не е реална тројна точка.

Сега ќе преминеме на анализа на положбата на реалните фазни граници, односно коегзистентни линии во рамнината $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$.

Анализа на коегзистентна линија L_I

Оваа коегзистентна линија на слика 3-2 поминува од вредност за $\log P_{SO_2} = -30$ низ реалната тројна точка T_1 и нереалната точка T_4 . Ова значи дека линијата L_I на потегот од T_1 до T_4 и понатаму не е стабилна, односно не егзистира, па во тој дел на дијаграмот на слика 3-2 се брише.

Анализа на коегзистентна линија L_{II}

Оваа коегзистентна линија на слика 3-2 од вредност за $\log P_{O_2} = -30$ поминува низ реалната тројна точка T_1 и нереалната точка T_2 . Ова значи дека линијата L_{II} на потегот од T_1 до T_2 и понатаму не е стабилна – не егзистира, па во тој дел на слика 3-2 се брише.

Анализа на коегзистентна линија L_{III}

Оваа коегзистентна линија на дијаграмот на слика 3-2, од вредност за $\log P_{O_2} = -30$ до $\log P_{O_2} = 0$ поминува низ нереалната тројна точка T_4 и T_2 , што значи дека оваа коегзистентна линија не е реална и во рамнината $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$ не постои фазна граница Zn–ZnSO₄, па затоа се брише.

Анализа на коегзистентна линија L_{IV}

Оваа коегзистентна линија на дијаграмот на слика 3-2, од вредност за $\log P_{O_2} = -30$ до $\log P_{O_2} = 0$, поминува низ две реални тројни точки: T_1 и T_3 , па засега ја оставаме на дијаграмот за понатамошна анализа.

Анализа на коегзистентна линија L_V

Оваа коегзистентна линија на слика 3-2, од вредност за $\log P_{O_2} = -30$ поминува низ нереалната тројна точка T_4 до реалната тројна точка T_3 . Според тоа, во овој потег нејзината егзистенција не е реална, па ја бришеме. На потегот од T_3 до $\log P_{O_2} = 0$ ќе ја оставаме за понатамошна анализа.

Анализа на коегзистентна линија L_{VI}

Оваа коегзистентна линија на слика 3-2 поминува од вредност за $\log P_{O_2} = -30$ низ нереалната тројна точка T_2 до реалната тројна точка T_3 . Така, на овој потег оваа коегзистентна линија не постои и на дијаграмот на слика 3-2 се брише, а на потегот од T_3 до $\log P_{O_2} = 20$ ја оставаме за понатамошна анализа.

Резултатите од анализата на горните коегзистентни линии графички се прикажани на дијаграмот на слика 3-3.

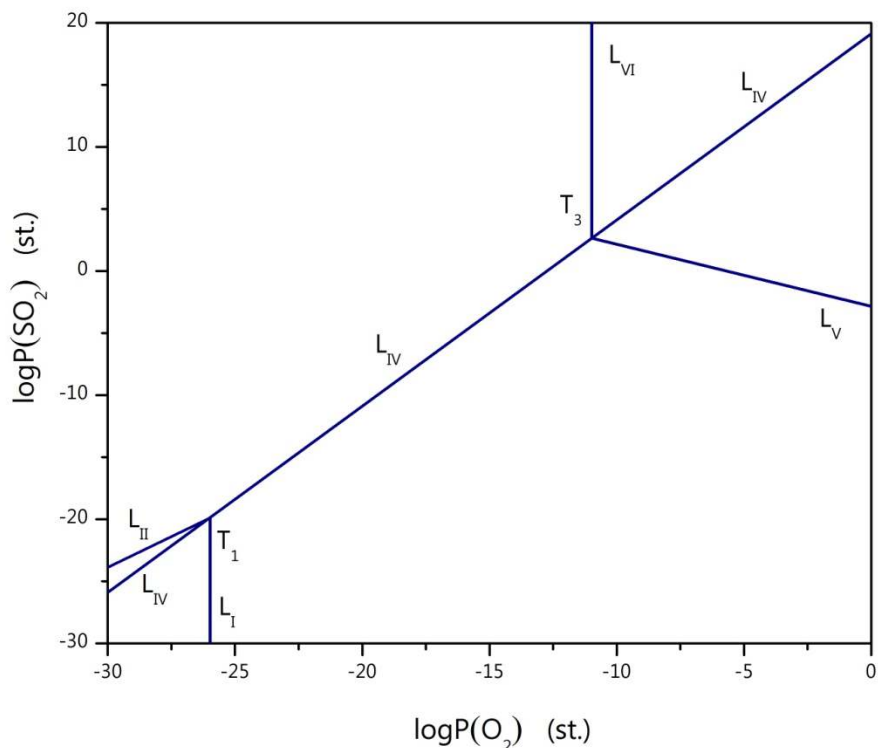
Анализа на стабилност на L_{II} во областа $\log P_{O_2} < \log P_{O_2}(T_1)$ и

$$\log P_{SO_2} < \log P_{SO_2}(T_1)$$

Од хемиската реакција (IV) на линијата L_{IV} , коегзистираат фазите ZnO и ZnS. Да ја анализираме стабилноста на фазата Zn во точка која лежи на L_{IV} во оваа област. На пример, во точката со координата $\log P_{O_2} = -28$.

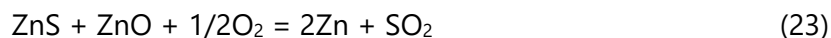
Од равенката (IV.4) се пресметува:

$$\log P_{SO_2} = \log K_p(IV) + \frac{3}{2} \cdot \log P_{O_2} = 19,03172 + \frac{3}{2} \cdot (-28) = -22,96828$$



Слика 3-3 Графички приказ на резултатите од анализата на коегзистентните линии и тројните точки

Да формираме хемиска реакција (23) за да ја испитаме стабилноста на Zn во оваа точка:



Од вредностите на β -функцијата за соодветните супстанции во табела 3-3, во согласност со равенката (3.7), се добива:

$$\begin{aligned} \log K_p(23) &= 2 \cdot \beta_{\text{Zn}} + \beta_{\text{SO}_2} - \beta_{\text{ZnS}} - \beta_{\text{ZnO}} - \frac{1}{2} \cdot \beta_{\text{O}_2} \\ \log K_p(23) &= 2 \cdot 3,06987 + 29,66742 - 15,14891 - 21,8282 - \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot 11,54333 = -6,94162 \end{aligned}$$

Константата на рамнотежа за реакцијата (23) е дефинирана како:

$$K_p(23) = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}^2}$$

Со логаритмирање добиваме:

$$\log K_p(23) = \log P_{SO_2} - \frac{1}{2} \cdot \log P_{O_2} \quad (3.15)$$

Аналогно на равенката (3.15), за $\log \pi(23)$ следува:

$$\log \pi(23) = \log P_{SO_2} - \frac{1}{2} \cdot \log P_{O_2}$$

$$\log \pi(23) = -22,88593 - \frac{1}{2} \cdot -28 = -8,96828$$

Со замена на $\log K_p(23)$ и $\log \pi(23)$ во равенката на Вант-Хоф се добива:

$$\Delta G(23) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(23) - \log K_p(23)]$$

$$\Delta G(23) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [-8,96828 - (-6,94162)] = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot (-2,02666) < 0$$

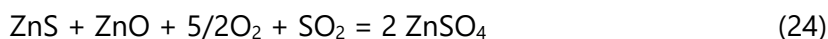
Од $\Delta G(23) < 0$, следува дека во оваа точка хемиската реакција (23) се одвива од лево кон десно, односно стабилна фаза е Zn. Со други зборови, коегзистентната линија L_{IV} во оваа област не постои, па се брише на дијаграмот од слика 3-3.

Анализа на стабилност на L_{IV} во област за $\log P_{O_2} > \log P_{O_2}(T_3)$ и $\log P_{SO_2} > \log P_{SO_2}(T_3)$

Од хемиската реакција (IV) на линијата L_{IV} , коегзистираат фазите ZnO и ZnS. Да ја анализираме стабилноста на фазата Zn во точка која лежи на L_{IV} во оваа област, на пример, $\log P_{O_2} = -4$. Од равенката (IV.4) се пресметува:

$$\log P_{SO_2} = \log K_p(IV) + \frac{3}{2} \cdot \log P_{O_2} = 19,03172 + \frac{3}{2} \cdot (-4) = -13,03172$$

Да формираме хемиска реакција (24) за да ја испитаме стабилноста на $ZnSO_4$ во оваа точка:



Од вредностите на β -функцијата за соодветните супстанции во табела 3-3 се пресметува $\log K_p(24)$ по равенката (3.7):

$$\log K_p(24) = 2 \cdot \beta_{ZnSO_4} - \beta_{ZnS} - \beta_{ZnO} - \frac{5}{2} \cdot \beta_{O_2} - \beta_{SO_2}$$

$$\log K_p(24) = 2 \cdot 60,53419 - 15,14891 - 21,8282 - \frac{5}{2} \cdot 11,54333 - 29,66742$$

$$K_p(24) = 25,56553$$

Константата на рамнотежа за реакцијата (24) е дефинирана како:

$$K_p(24) = \frac{1}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{2}}}$$

Со логаритмирање добиваме:

$$\log K_p(24) = -\log P_{SO_2} - \frac{5}{2} \cdot \log P_{O_2} \quad (3.16)$$

Аналогно на равенката (3.16), за $\log \pi(24)$ следува:

$$\log \pi(24) = -\log P_{SO_2} - \frac{5}{2} \cdot \log P_{O_2} = -13,03172 - \frac{5}{2} \cdot (-4) = 3,03172$$

Со замена на $\log K_p(24)$ и $\log \pi(24)$ во равенката на Вант-Хоф се добива:

$$\Delta G(24) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(24) - \log K_p(24)]$$

$$\Delta G(24) = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [-3,03172 - 25,56553] = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot (-28,59725) < 0$$

Вредноста на $\Delta G(24) < 0$ значи дека хемиската реакција (24) се одвива од лево кон десно, односно стабилна фаза е ZnSO_4 . Со други зборови, коегзистентната линија L_{IV} во оваа област не постои, па се брише на дијаграмот на слика 3-3.

Со горната анализа дефинитивно се одредени областите на стабилност во четирите области:

1. Во областа $\log P_{\text{O}_2} < \log P_{\text{O}_2}(T_1)$ и $\log P_{\text{SO}_2} < \log P_{\text{SO}_2}(T_1)$ стабилна фаза е Zn .
2. Во областа на местото на тројната точка T_2 на слика 3-4 стабилна фаза е ZnO .
3. Во областа $\log P_{\text{O}_2} > \log P_{\text{O}_2}(T_3)$ и $\log P_{\text{SO}_2} > \log P_{\text{SO}_2}(T_3)$ стабилна фаза е ZnSO_4 .
4. Во областа на местото на тројната точка T_4 на слика 3-4 стабилна фаза е ZnS .

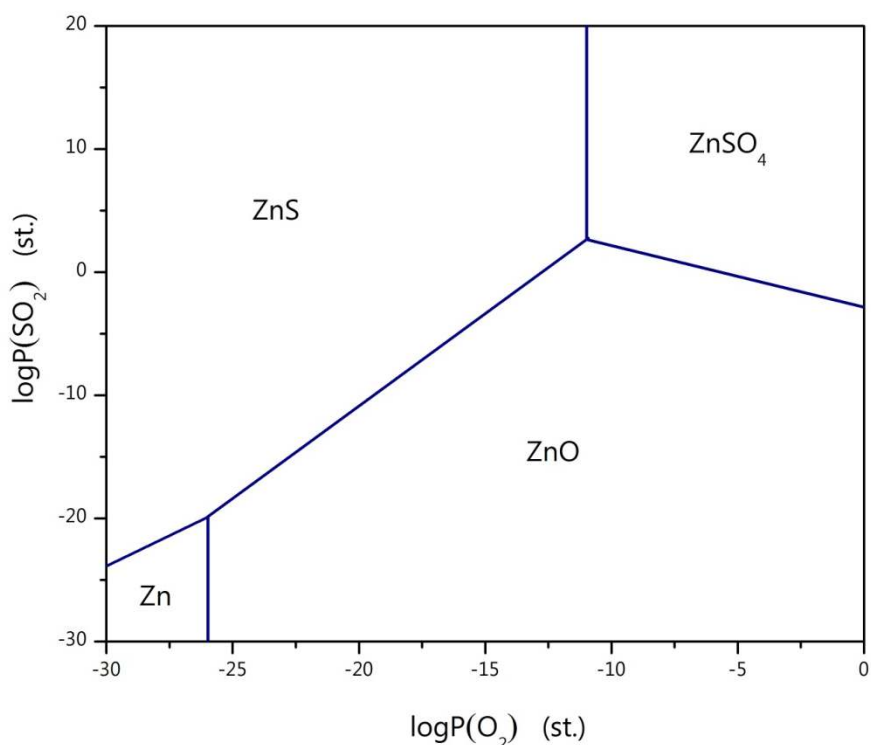
Конечниот облик на фазниот дијаграм за системот Zn-O-S при 1000 К е прикажан на слика 3-4, при што парцијалните притисоци на гасните специи се дадени во бездимензиони големини – $\log P$ (st.).

Прашање:

Дали состојбата на системот Zn-O-S при $T = 1000$ К може да се прикаже и во рамнината $\ln P_{\text{SO}_2} - \ln P_{\text{O}_2}$?

Одговор:

Сигурно дека може, меѓутоа во пракса парцијалните притисоци на гасните специи се прикажуваат во декадни логаритми (логаритми со основа 10). Така, редот на големина на вредноста на парцијалните притисоци директно се определува од дијаграмот, без дополнителни пресметки. На пример, ако $\log P = -6$ следува дека $P = 1 \cdot 10^{-6}$. Меѓутоа, ако на дијаграмот имаме $\ln P = 8$, тогаш оценката на редот на големината на P ќе треба да се определува од изразот $P = e^8 = 2981$.

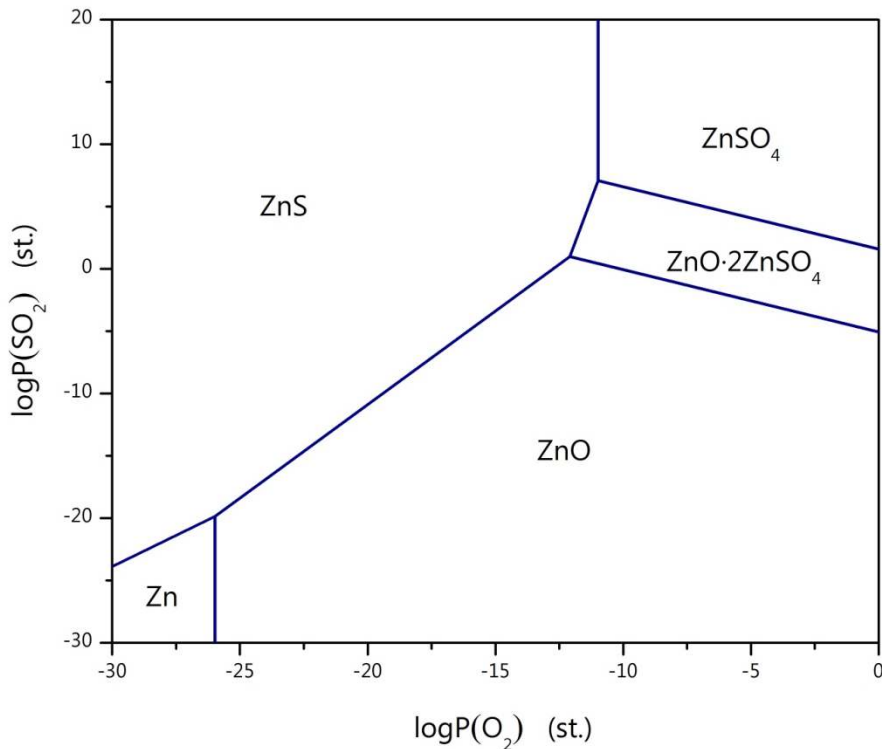


Слика 3-4 Фазен дијаграм на системот Zn–O–S при 1000 K (со присуство на 4 кондензирани фази)

Да се потсетиме:

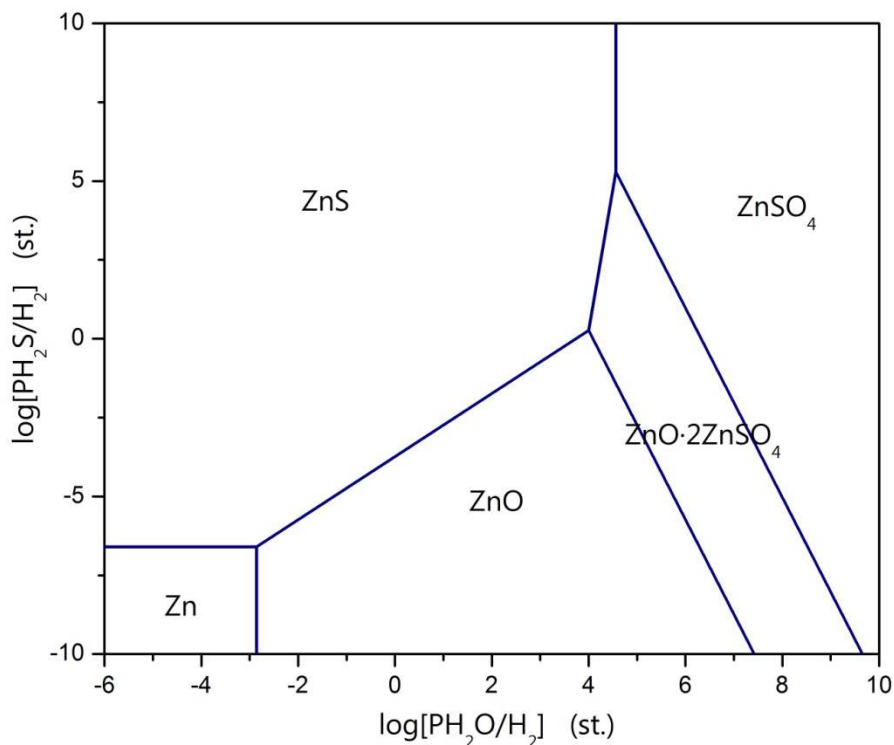
За $\ln P$ и $\log P$ важи релацијата $\ln P = \ln 10 \cdot \log P$.

Треба да нагласиме дека фазниот дијаграм кој го конструиравме содржеше 4 кондензирани фази: Zn, ZnO, ZnS и ZnSO₄. Како што видовме, системот Zn–O–S може да содржи уште една кондензирана фаза – ZnO·2ZnSO₄. На идентичен начин како во претходната пресметковна процедура се добива фазен дијаграм, како што е прикажано на слика 3-5.



Слика 3-5 Фазен дијаграм на системот Zn–O–S при 1000 K (со присуство на 5 кондензирани фази)

При процес на оксидационо пржење на влажни сулфидни концентрати, на пример, оловно-цинкови концентрати во Империјал-смелтинг технологијата, водената пара што го напушта слојот од концентратот формира каналчиња во прженецот (синтерот). На тој начин се добива порозен прженец со голема специфична површина. Покрај водената пара во овој процес во атмосферата се присутни и H_2S и H_2 . Во овој случај солидна претстава за состојбата во системот даваат фазните дијаграми во кои при дадена температура стабилноста на фазите е прикажана во рамнината $\log[P_{\text{H}_2\text{S}} / P_{\text{H}_2}] - \log[P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}]$ (слика 3-6).



Слика 3-6 Фазен дијаграм на системот Zn–O–S(H) при 1000 K во рамнината $\log[P_{H_2S}/P_{H_2}] - \log[P_{H_2O}/P_{H_2}]$ (со присуство на 5 кондензирани фази)

Прашање:

Зошто при оксидационо пржење на сулфидните концентрати инженерот се труди да добие прженец (синтер) со голема јакост и висока порозност, односно висока специфична површина?

Одговор:

Добиените јаки и порозни зрна (со високоразвиена површина) во тек на пржењето овозможуваат поинтензивна и побрза редукција на прженецот во натамошниот процес на редукционо топење, при што се смалува потрошувачката на гориво и се зголемува искористувањето на корисниот метал.

ПРИМЕР

2.1 Да се докаже дека во гасна атмосфера $\log P_{O_2} = -2$ и $\log P_{SO_2} = -6$, единствена стабилна фаза во системот Zn–O–S при 1000 K е ZnO (види слика 3-4).

Решение:

Ако ZnO е навистина единствена стабилна фаза во областа во која лежи точката со координати $\log P_{O_2} = -2$ и $\log P_{SO_2} = -6$, тогаш хемиската реакција во која од фазите Zn, ZnS и ZnSO₄ во гасна атмосфера O₂ и SO₂ се образува фазата ZnO, би се одвивала од лево кон десно:



Од табела 2-3 и равенката (2.6) следува:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{R1}}^0 &= 3 \cdot \mu_{\text{ZnO}}^0 + 2 \cdot \mu_{\text{SO}_2}^0 - \mu_{\text{Zn}}^0 - \mu_{\text{ZnS}}^0 - \mu_{\text{ZnSO}_4}^0 - \frac{3}{2} \cdot \mu_{\text{O}_2}^0 = \\ &= -550,4355 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Константата на рамнотежа за реакцијата R1 се дефинира како:

$$K_P(\text{R1}) = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}}}$$

Со логаритмирање се добива:

$$\log K_P(\text{R1}) = 2 \cdot \log P_{\text{SO}_2} - \frac{3}{2} \cdot \log P_{\text{O}_2}$$

Аналогно на горната равенка за $\log \pi(\text{R1})$ следува:

$$\log \pi(\text{R1}) = 2 \cdot \log P_{\text{SO}_2} - \frac{3}{2} \cdot \log P_{\text{O}_2} = 2 \cdot (-6) - \frac{3}{2} \cdot (-2) = -9$$

Од равенката (3.3) следува:

$$\log K_p(R1) = -\frac{\Delta G_{R1}^0}{R \cdot T \cdot \ln 10} = -\frac{-550435,5}{8,3144 \cdot 1000 \cdot \ln 10} = 28,75146$$

Ако ги замениме $\log \pi(R1) = -9$ и $\log K_p(R1) = 28,75146$ во равенката на Вант-Хоф, добиваме:

$$\begin{aligned} \Delta G(R1) &= \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [\log \pi(R1) - \log K_p(R1)] \\ \Delta G(R1) &= \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot [-9 - 28,75146] = \ln 10 \cdot R \cdot T \cdot (-37,75146) < 0 \end{aligned}$$

Од предзнакот за $\Delta G(R1) < 0$ следува заклучокот дека хемиската реакција (R1) се одвива од лево кон десно, односно единствена стабилна фаза е ZnO.

Топлотен биланс на процесот на пржење на сулфидни цинкови руди (систем Zn-O-S)

Во ова поглавје ќе ја прикажеме постапката на пресметување на материјалниот и топлотниот биланс на процесот на пржење на сулфиден цинков концентрат, кој се оксидира според следната хемиска реакција (3):



Најпрвин ги утврдуваме условите на одвивање на процесот. Во конкретниот пример, ќе ги усвоиме следните услови: за оксидација на цинковиот сулфид се користи воздух со состав 21 % O₂ и 79 % N₂, во количество од 35 % вишок во однос на стехиометриски потребното количество во хемиската реакција (3). На крајот на процесот на пржење масата на влезниот ZnS е оксидирана 96 % до ZnO, а останатиот дел од ZnS излегува од процесот неоксидиран. Воздухот влегува во процесот на температура од 305 K, додека рудата почнува да се загрева од 300 K. Реакциските продукти ZnO и SO₂, неоксидираниот ZnS, слободниот O₂ (од вишокот воздух) и N₂ излегуваат од процесот на 1200 K. Материјалниот и топлотниот биланс да се направат во однос на 1 mol влезен ZnS.

Материјален биланс

За да може да го пресметаме топлотниот биланс на процесот на пржење, најпрво треба да го пресметаме материјалниот биланс. Во согласност со хемиската реакција (3), теоретски потребното количество

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

кислород X_1 [mol] кое е потребно за оксидирање на 1 mol ZnS, изнесува:

$$X_1 = \frac{3}{2} = 1,5 \text{ mol.}$$

Вкупното количество кислород X_2 (теоретски потребното и вишокот) се пресметува на следниот начин:

$$X_2 = X_1 + 0,35 \cdot X_1 = 1,35 \cdot X_1 = 1,35 \cdot 1,5 = 2,025 \text{ mol.}$$

Количеството кислород X_3 кое изреагирало во процесот на пржење е:

$$X_3 = X_1 \cdot 0,96 = 1,5 \cdot 0,96 = 1,44 \text{ mol,}$$

а количеството неизреагиран кислород X_4 кој излегува од процесот изнесува:

$$X_4 = X_2 - X_3 = 2,025 - 1,44 = 0,585 \text{ mol.}$$

Количеството азот X_5 го пресметуваме врз основа на вкупното количество кислород кое влегува во процесот:

$$X_5 = \frac{X_2}{0,21} \cdot 0,79 = \frac{2,025}{0,21} \cdot 0,79 = 7,618 \text{ mol.}$$

Вкупното количество воздух кое влегува во процесот на пржење, X_6 , е:

$$X_6 = \frac{X_2}{0,21} = \frac{X_5}{0,79} = \frac{2,025}{0,21} = \frac{7,618}{0,79} = 9,643 \text{ mol.}$$

Изреагираното количество ZnS, X_7 , во согласност со хемиската реакција (3) изнесува:

$$X_7 = 1 \cdot 0,96 = 0,96 \text{ mol,}$$

а количеството неизреагиран ZnS, X_8 е:

$$X_8 = 1 - X_7 = 1 - 0,96 = 0,04 \text{ mol.}$$

Количеството образуван ZnO, X_9 и количеството образуван SO_2 , X_{10} , се еднакви и изнесуваат:

$$X_9 = X_{10} = X_7 = 1 \cdot 0,96 = 0,96 \text{ mol} .$$

Материјалниот биланс на процесот на пржење цинков сулфид е прикажан во табела 3-5.

Табела 3-5 Материјален биланс на процесот на пржење на цинков сулфид со воздух

Теоретски потребно количество кислород (X_1), mol	1,5	Вкупно внесено количество воздух (X_6), mol	9,643
Вкупно внесено количество кислород (X_2), mol	2,025	Количество изреагиран ZnS (X_7), mol	0,96
Количество изреагиран кислород (X_3), mol	1,44	Количество неизреагиран ZnS (X_8), mol	0,04
Количество неизреагиран кислород (X_4), mol	0,585	Количество образуван ZnO (X_9), mol	0,96
Вкупно внесено количество азот (X_5), mol	7,618	Количество образуван SO_2 (X_{10}), mol	0,96

Топлотен биланс

Топлотниот биланс на процесот на пржење на цинковиот сулфид може да се пресмета по две основни пресметковни постапки. Според првата, сите реактанти од дадената почетна температура ги сведуваме на стандардна температура од 298 K. На оваа температура ја пресметуваме топлината на реакцијата на пржење (оксидација на цинковиот сулфид), а потоа ја пресметуваме топлината потребна добиените продукти да се загреат до температурата на пржење од 1200 K. Според втората постапка, ја пресметуваме топлината на загревање на сите реактанти до температурата на пржење од 1200 K, а потоа ја пресметуваме топли-

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

ната на пржење при 1200 K. Во табела 3-6 се прикажани термодинамичките податоци на реакциските учесници во процесот на пржење, со помош на кои може да го пресметаме топлотниот биланс.

Табела 3-6 Термохемиски податоци за реакциските учесници во реакцијата на пржење на цинковиот сулфид

Супстанции	$\Delta H^0(298)$ [$\frac{kJ}{mol}$]	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2,$ [$\frac{J}{mol \cdot K}$]				Граници на важност T_1-T_2, K
		A	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^6$	
ZnO(s)	-350,619	48,995	5,104	-9,121	-	298-1600
ZnS(s)	-205,225	50,877	5,188	-5,69	-	298-1200
ZnSO ₄ (s)	-983,031	91,63	76,149	-	-	298-1015
SO ₂ (g)	-296,813	43,43	10,627	-5,941	-	298-1800
O ₂ (g)	-	31,323	3,894	-3,105	-0,335	298-5000
N ₂ (g)	-	30,418	2,544	-2,38	-	298-2500

Реакциски пат I

Реакциската шема на реакцискиот пат I е прикажана на слика 3-7. Во согласност со шемата, реактантите ги ладиме до стандардна температура (298 K), каде што реагираат, а добиените продукти се загреваат до температурата на пржење (1200 K).

Во согласност со слика 3-7, топлината на процесот на пржење $\Delta h_{\text{процес}}$ може да се пресмета според следното равенство:

$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{1 \rightarrow 2} + \Delta h_{3 \rightarrow 4} + \Delta h_{2,4 \rightarrow 5} + \Delta h_{5 \rightarrow 6} + \Delta h_{7 \rightarrow 8} + \Delta h_{9 \rightarrow 10} \quad (3.17)$$

каде што:

$\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ е топлина што се ослободува при ладење на изреагираниот ZnS од 300 до 298 K;

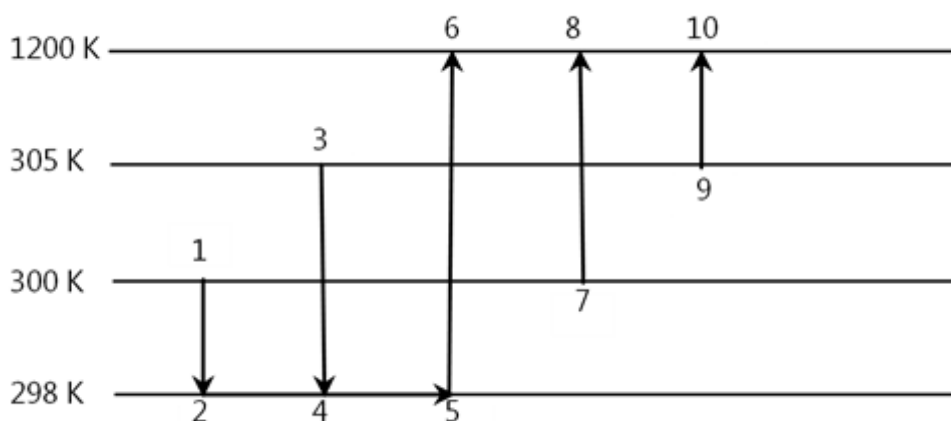
$\Delta h_{3 \rightarrow 4}$, е топлина што се ослободува при ладење на изреагираниот кислород од 305 до 298 K;

$\Delta h_{2,4 \rightarrow 5}$, е топлина што се ослободува при процесот на пржење на цинковиот сулфид според хемиската реакција (3) (егзотермна реакција) на стандардна температура од 298 K;

$\Delta h_{5 \rightarrow 6}$, е топлина потребна за загревање на реакциските продукти ZnO и SO₂ од 298 до 1200 K;

$\Delta h_{7 \rightarrow 8}$, е топлина потребна за загревање на неизреагираниот ZnS од 300 до 1200 K;

$\Delta h_{9 \rightarrow 10}$, е топлина потребна за загревање на неизреагираниот кислород и целиот азот од 305 до 1200 K.



Слика 3-7 Реакциска шема I на процесот на пржење на цинков сулфид според хемиската реакција (3)

Топлината што се ослободува при ладење на ZnS што реагира, од 300 до 298 K, $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$, се пресметува по равенството:

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2} = X_7 \cdot \int_{300}^{298} C_{P(\text{ZnS})} \cdot dT \quad (3.18)$$

Во согласност со податоците во табелите 3-5 и 3-6, следува:

$$\begin{aligned} \Delta h_{1 \rightarrow 2} &= 0,96 \cdot \int_{300}^{298} (50,877 + 5,188 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,69 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT = \\ &= 0,96 \cdot \left[\int_{300}^{298} 50,877 \cdot dT + \int_{300}^{298} 5,188 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot dT - \int_{300}^{298} 5,69 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \cdot dT \right] = \\ &= 0,96 \cdot [-101,754 + (-3,102) - (-12,729)] = 0,96 \cdot (-92,127) = \\ &= -88,442 \text{ J} \end{aligned}$$

Топлината што се ослободува при ладење на кислородот што реагира од 305 K до 298 K, $\Delta h_{3 \rightarrow 4}$, се пресметува по равенството:

$$\Delta h_{3 \rightarrow 4} = X_3 \cdot \int_{305}^{298} C_{P(\text{O}_2)} \cdot dT \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \Delta h_{3 \rightarrow 4} &= 1,44 \cdot \int_{305}^{298} (31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot dT = \\ &= 1,44 \cdot (-203,35) = -292,824 \text{ J} \end{aligned}$$

Топлината што се ослободува при егзотермната реакција на пржење (3) на 298 K претставува разлика на сумата на топлините на создавање на продуктите и сумата на топлините на создавање на реактантите:

$$\Delta h_{2,4 \rightarrow 5} = \sum_{\text{продукти}} n_i \cdot \Delta H_{i(298)}^0 - \sum_{\text{реактанти}} n_i \cdot \Delta H_{i(298)}^0 \quad (3.20)$$

каде што i е реакцискиот учесник, а n_i количество супстанција на реакцискиот учесник.

$$\begin{aligned}\Delta h_{2,4 \rightarrow 5} &= 0,96 \cdot \Delta H_{\text{ZnO}(298)}^0 + 0,96 \cdot \Delta H_{\text{SO}_2(298)}^0 - (0,96 \cdot \Delta H_{\text{ZnS}(298)}^0 + 1,44 \cdot \Delta H_{\text{O}_2(298)}^0) = \\ &= 0,96 \cdot (-350619) + 0,96 \cdot (-296813) - 0,96 \cdot (-205225) - 1,44 \cdot 0 = \\ &= -336594,24 - 284940,48 + 197016 = -424518,72 \text{ J}\end{aligned}$$

Топлината потребна за загревање на реакциските продукти ZnO и SO₂ од 298 до 1200 K се пресметува по равенството:

$$\Delta h_{5 \rightarrow 6} = X_9 \cdot \int_{298}^{1200} C_{P(\text{ZnO})} \cdot dT + X_{10} \cdot \int_{298}^{1200} C_{P(\text{SO}_2)} \cdot dT \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}\Delta h_{5 \rightarrow 6} &= 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} (48,995 + 5,104 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,121 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT + \\ &+ 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} (43,43 + 10,621 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,941 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT = \\ &= 0,96 \cdot 45318,64 + 0,96 \cdot 44850,84 = 86562,7 \text{ J}\end{aligned}$$

Топлината потребна за загревање на неизреагираниот ZnS од 300 до 1200 K, $\Delta h_{7 \rightarrow 8}$, се пресметува по равенството:

$$\Delta h_{7 \rightarrow 8} = 0,04 \cdot \int_{300}^{1200} C_{P(\text{ZnS})} \cdot dT \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned}\Delta h_{7 \rightarrow 8} &= 0,04 \cdot \int_{300}^{1200} (50,877 + 5,188 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,69 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT = \\ &= 0,04 \cdot 47868,7 = 1914,75 \text{ J}\end{aligned}$$

Топлината потребна за загревање на неизреагираниот кислород и целиот азот од 305 до 1200 K, $\Delta h_{9 \rightarrow 10}$, се пресметува по равенството:

$$\Delta h_{9 \rightarrow 10} = X_4 \cdot \int_{305}^{1200} C_{P(\text{O}_2)} \cdot dT + X_5 \cdot \int_{305}^{1200} C_{P(\text{N}_2)} \cdot dT \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \Delta h_{9 \rightarrow 10} &= 0,585 \cdot \int_{305}^{1200} (31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-2}) \cdot dT + \\ &+ 7,618 \cdot \int_{305}^{1200} (30,418 + 2,544 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,38 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT = \\ &= 0,585 \cdot 29707,57 + 7,618 \cdot 28355,467 = 233390,88 \text{ J} \end{aligned}$$

Вкупната топлина што се ослободува од процесот на пржење, во согласност со равенството (3.17), е:

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{процес}} &= -88,442 - 292,824 - 424518,72 + 86562,7 + \\ &+ 1914,75 + 233390,88 \end{aligned}$$

$$\Delta h_{\text{процес}} = -103031,656 \text{ J} = -103,032 \text{ kJ}$$

Реакциски пат II

Вториот реакциски пат според кој може да дојдеме до вкупно ослободената топлина при процесот на пржење на цинковиот сулфид е прикажан на слика 3-8. Според него, целокупното количество реактанти и воздухот ги загреваме на 1200 K, а потоа во согласност со стехиометриските коефициенти и пресметаните количества изреагирани реактанти ја определуваме енталпијата на хемиската реакција (3). Пресметаната вкупна топлина на процесот треба да е еднаква на онаа пресметана според претходната реакциска шема.

Во согласност со слика 3-8, топлината на процесот на пржење $\Delta h_{\text{процес}}$ може да се пресмета според равенката:

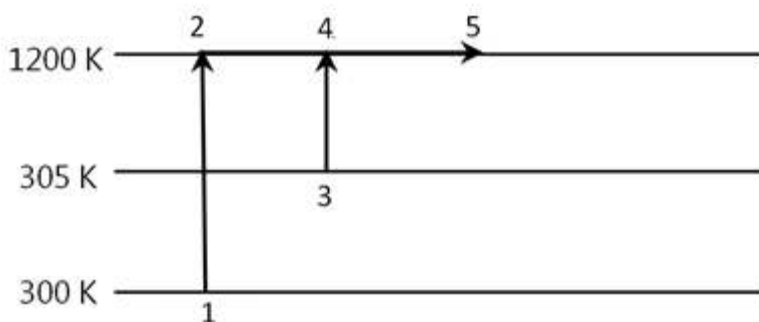
$$\Delta h_{\text{процес}} = \Delta h_{1 \rightarrow 2} + \Delta h_{3 \rightarrow 4} + \Delta h_{2,4 \rightarrow 5} \quad (3.24)$$

каде што :

$\Delta h_{1 \rightarrow 2}$, е топлина потребна за загревање на целокупното количество ZnS од 300 до 1200 K;

$\Delta h_{3 \rightarrow 4}$, е топлина потребна за загревање на целокупното количество воздух од 305 до 1200 K;

$\Delta h_{2,4 \rightarrow 5}$, е топлина што се ослободува при процесот на пржење на ZnS според хемиската реакција (3) на температура од 1200 K.



Слика 3-8 Реакциска шема II на процесот на пржење на цинков сулфид според хемиската реакција (3)

Топлината потребна за загревање на целокупното количество ZnS од 300 до 1200 K, $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$, се пресметува по равенката:

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2} = (X_7 + X_8) \cdot \int_{300}^{1200} C_{P(\text{ZnS})} \cdot dT \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \Delta h_{1 \rightarrow 2} &= (0,96 + 0,04) \cdot \int_{300}^{1200} (50,877 + 5,188 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,69 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT = \\ &= 1 \cdot 47868,7 = 47868,7 \text{ J} \end{aligned}$$

Топлината потребна за загревање на целокупното количество воздух од 305 до 1200 K, $\Delta h_{3 \rightarrow 4}$, се пресметува преку равенството:

$$\Delta h_{3 \rightarrow 4} = X_2 \cdot \int_{305}^{1200} C_{P(\text{O}_2)} \cdot dT + X_5 \cdot \int_{305}^{1200} C_{P(\text{N}_2)} \cdot dT \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \Delta h_{3 \rightarrow 4} &= 2,025 \cdot \int_{305}^{1200} (31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-2}) \cdot dT + \\ &+ 7,618 \cdot \int_{305}^{1200} (30,418 + 2,544 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,38 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT = \\ &= 2,025 \cdot 29707,57 + 7,618 \cdot 28355,467 = 276169,78 \text{ J} \end{aligned}$$

Топлината што се ослободува при процесот на пржење на ZnS според хемиската реакција (3) на температура од 1200 K, $\Delta h_{2,4 \rightarrow 5}$, се пресметува со равенката:

$$\Delta h_{2,4 \rightarrow 5} = \sum_{\text{продукти}} n_i \cdot \Delta H_{i(1200)}^0 - \sum_{\text{реактанти}} n_i \cdot \Delta H_{i(1200)}^0 \quad (3.27)$$

Бидејќи $\Delta H_{i(1200)}^0$ за секој реакциски учесник:

$$\Delta H_{i(1200)}^0 = \Delta H_{i(298)}^0 + \int_{298}^{1200} C_{Pi} \cdot dT \quad (3.28)$$

за реакциските учесници во хемиската реакција (3) равенката (3.27) може да ја запишеме во следниот облик:

$$\begin{aligned} \Delta h_{2,4 \rightarrow 5}^0 &= 0,96 \cdot \Delta H_{\text{ZnO}(298)}^0 + 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} C_{P\text{ZnO}} \cdot dT + 0,96 \cdot \Delta H_{\text{SO}_2(298)}^0 + 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} C_{P\text{SO}_2} \cdot dT - \\ &- \left[0,96 \cdot \Delta H_{\text{ZnS}(298)}^0 + 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} C_{P\text{ZnS}} \cdot dT + 1,44 \cdot \Delta H_{\text{O}_2(298)}^0 + 1,44 \cdot \int_{298}^{1200} C_{P\text{O}_2} \cdot dT \right] \end{aligned}$$

Со преуредување, се добива:

$$\Delta h_{2,4 \rightarrow 5}^0 = 0,96 \cdot \Delta H_{ZnO(298)}^0 + 0,96 \cdot \Delta H_{SO_2(298)}^0 - 0,96 \cdot \Delta H_{ZnS(298)}^0 - 1,44 \cdot \Delta H_{O_2(298)}^0 +$$

$$+ 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} C_{PZnO} \cdot dT + 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} C_{PSO_2} \cdot dT - 0,96 \cdot \int_{298}^{1200} C_{PZnS} \cdot dT - 1,44 \cdot \int_{298}^{1200} C_{PO_2} \cdot dT$$

Во првите 4 члена од последното равенство ја препознаваме ослободената топлина од реакцијата (1) при стандардни услови, т.е. при 298 K, која погоре веќе ја пресметавме и изнесува $-424518,72$ J. Со натамошно преуредување на равенството, односно со внесување на членовите под еден интеграл добиваме:

$$\Delta h_{2,4 \rightarrow 5}^0 = \Delta H_{R_1(298)}^0 + \int_{298}^{1200} (0,96 \cdot C_{PZnO} + 0,96 \cdot C_{PSO_2} - 0,96 \cdot C_{PZnS} - 1,44 \cdot C_{PO_2}) \cdot dT$$

Бидејќи:

$$C_{PR_1} = \sum_{\text{продукти}} n_i \cdot C_{Pi} - \sum_{\text{реактанти}} n_i \cdot C_{Pi} = 0,96 \cdot C_{PZnO} + 0,96 \cdot C_{PSO_2} - 0,96 \cdot C_{PZnS} - 1,44 \cdot C_{PO_2}$$

(3.29)

добиваме:

$$\Delta h_{2,4 \rightarrow 5}^0 = \Delta H_{R_1(298)}^0 + \int_{298}^{1200} C_{PR_1} \cdot dT$$

(3.30)

За да го пресметаме интегралот во равенката (3.30), прво треба да ја најдеме вредноста на сумарниот топлотен капацитет од реакциските учесници во реакцијата (3), во согласност со равенката (3.29):

$$C_{PR_1} = 0,96 \cdot (48,995 + 5,104 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,121 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) +$$

$$+ 0,96 \cdot (43,43 + 10,627 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,941 \cdot 10^5 \cdot T^{-2})$$

$$- 0,96 \cdot (50,877 + 5,188 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,69 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) -$$

$$- 1,44 \cdot (31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) =$$

$$= -5,219 + 4,514 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,526 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 0,482 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Сега може да го решиме интегралот од равенката (3.30):

$$\begin{aligned}\Delta h_{2,4 \rightarrow 5}^0 &= -424518,72 + \int_{298}^{1200} (-5,219 + 4,514 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,526 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 0,482 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot dT = \\ &= -424518,72 - 2526,13 = -427044,85 \text{ J}\end{aligned}$$

Во согласност со равенството (3.24), вкупната топлина што се ослободува при процесот на пржење на цинковиот сулфид изнесува:

$$\begin{aligned}\Delta h_{\text{процес}} &= \Delta h_{1 \rightarrow 2} + \Delta h_{3 \rightarrow 4} + \Delta h_{2,4 \rightarrow 5} = \\ &= 47868,7 + 276169,78 - 427044,85 = \\ &= 103006,37 \text{ J} = 103,006 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Релативната грешка на добиените резултати по двата реакциски пата се пресметува на следниот начин:

$$\frac{\Delta h_{\text{процес(I)}} - \Delta h_{\text{процес(II)}}}{\Delta h_{\text{процес(I)}}} \cdot 100 = \frac{103,032 - 103,006}{103,032} \cdot 100 = 0,025\%$$

Пресметана грешка која се должи на различните заокружувања на децималните места при решавање на интегралите е незначителна, што укажува на точноста на конструкцијата на реакциските шеми на процесот на пржење.

Поглавје 4

Согорување

Содржина:

- ✓ Горива
- ✓ Согорување CO
- ✓ Согорување H₂
- ✓ Реакција на воден гас
- ✓ Согорување цврст јаглерод во системот C–O
- ✓ Согорување цврст јаглерод во системот C–O–H

Горива

Горивата претставуваат супстанции кои содржат јаглерод, водород или нивни соединенија (јаглеводороди). Во металургијата се користат горива во сите агрегатни состојби:

- тврди (кокс, камен јаглен, лигнит, антрацит, дрвен јаглен, тресет и сл.);
- течни (нафта, мазут) и
- гасни (природен гас, водород, пропан-бутан и сл.).

Горивата во металургијата имаат две основни улоги. Прво, да обезбедат **високи температури** при кои се одвиваат одредени хемиски и физички претворби, кои водат кон добивање корисни метали. Втората улога е да обезбедат редуktivна атмосфера во која доаѓа до редуkција на металните соединенија од суровините до чист метал. Со други зборови, тие претставуваат **редуценси**. Во некои случаи, на пример, при пржење сулфидни концентрати, топлината и високата температура се создава како резултат на егзотермното согорување на сулфидите.

Високата температура и топлината за одвивање на ендотермните реакции на редукција и топење при добивање на металите зависат од топлотната (калорична) моќ на употребените горива. Топлотната моќ претставува топлинска енергија што се ослободува од согорување на единица маса или волумен гориво, најчесто изразена во $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ за тврди и $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ за течни и гасни горива. Со премин на агрегатната состојба од тврда во течна и од течна во гасна, топлотната моќ на горивата расте. Освен повисоката топлотна моќ, гасните горива имаат и други предности над течните и тврдите: многу подобро и полесно се мешаат со воздухот (носителот на кислород за согорување); согоруваат практично без пепел и чад; многу лесно се транспортираат до постројките каде што треба да бидат употребени; честопати, но и по потреба, може да се постигне прегревање, со што се овозможува повисока температура на печката; полесно се постигнува и се одржува потребната атмосфера (редуктивна или оксидативна) во печката; согоруваат и во ладна печка и горењето лесно започнува и запира.

Сепак, најмасовно користено гориво и редуценс во металургијата е **КОКСОТ**. Тој претставува продукт на термички третиран камен јаглен во отсуство на воздух. При таквата термичка обработка се добива порозен јаглороден продукт со задоволителна јакост, висока калорична моќ и силно редукционо средство. Во поново време, поизразен е трендот на замена на тврдите горива со гасни.

Сите горива (тврди, течни и гасни) во себе содржат јаглород и водород. Во коксот, содржината на водород е 1 % (мас.), додека атомскиот сооднос јаглород:водород изнесува 9:1 (при содржина на јаглород од 86 % мас.). Кај антрацитот тој сооднос изнесува 2,5:1, кај мазутот околу 1,6:1, а кај пропан-бутан гасната смеса 1:2. Така, според изнесените податоци следува дека при согорувањето на горивата во металуршките печки се создава сложен термодинамички систем во кој се присутни јаглород, водород и нивни оксиди. Како резултат на различните хемиски реакции може да се создадат смеси од следните супстанции: C, CO, CO₂, H₂, H₂O и O₂. Во табела 4-1 се наведени можните реакции при согорување на горивата во металуршките печки.

Првите три реакции се хомогени гасни реакции, т.е. сите реакциски учесници се во гасна состојба, додека останатите се хетерогени реакции во кои, покрај гасни реагенти и продукти, учествува и тврд јаглород.

Табела 4-1 Хемиски реакции на согорување на горивата во металуршките топлотни агрегати

Хемиска реакција	
$2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)}$	(1)
$2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	(2)
$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	(3)
$2\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$	(4)
$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$	(5)
$\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$	(6)
$\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	(7)
$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	(8)

Заемното дејство помеѓу продуктите на согорувањето и тврдиот јаглерод е важно за редица металуршки процеси, особено за процесите на редукција на металните оксиди. Тоа овозможува регенерација на редуктивниот гас и на редуктивната способност во системот. Затоа, јаглеродот во металуршката пракса се нарекува универзален редуценс.

Согорување CO

Согорувањето на јаглеродниот моноксид, CO, е егзотермна реакција при која се ослободува големо количество топлина:



Одвивањето на реакцијата од лево кон десно претставува дополнително согорување на јаглеродниот моноксид, кој може да биде создаден на друго место, на пример, генераторски гас. Одвивањето на реакцијата од десно кон лево претставува термичко разлагање (дисоцијација) на јаглеродниот диоксид до јаглерод моноксид и кислород.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Во согласност со фазното правило, да го определиме бројот на степени на слобода F , т.е. бројот на променливи кои произволно може да се менуваат, а со тоа да не се промени состојбата на системот:

$$F = K - P + 2 \quad (4.1)$$

каде што K е број на компоненти во системот (за наведениот систем $K = 2$) и P е број на фази во системот (за овој систем $P = 1$, бидејќи имаме само гасна фаза). Од равенката (4.1) произлегува:

$$F = 2 - 1 + 2 = 3.$$

Ова значи дека системот во хемиската реакција (1) е триваријантен, односно неговата состојба се опишува со три независни променливи големини, на пример, температура, T , притисок, P и концентрација, C :

$$P_{O_2} = f(T, P, C) = f(T, P, P_{CO}) \quad (4.2)$$

Видот на функцијата во равенството (4.2) може да го добиеме од дефиницијата за рамнотежната константа на реакцијата (1):

$$K_{P(1)} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} \quad (4.3)$$

Парцијалните притисоци на поедините гасни реакциски учесници може да ги изразиме преку нивните волуменски удели и вкупниот притисок во системот (гасната смеса):

$$P_i = \frac{\%i}{100} \cdot P_{\text{вк.}} \quad (4.4)$$

каде што P_i е парцијалниот притисок на i -тиот гасен реакциски учесник (CO , O_2 или CO_2), $\%i$ е волуменскиот удел на i -тиот гасен реакциски учесник, а $P_{\text{вк.}}$ е вкупниот притисок во гасната смеса.

Во изразите за рамнотежната константа парцијалните рамнотежни притисоци се бездимензионални големини. Постапката на стандардизација е следната: ако $P_{\text{вк.}}$ е вкупниот притисок даден во димензија, на пример, *bar*, тогаш стандардизацијата се врши со изразот:

$$P_{\text{вк.}} = \frac{P_{\text{вк.}}(\text{bar})}{P^0(\text{bar})}$$

каде што P^0 е стандардниот притисок изразен во bar . Истото важи и за парцијалните притисоци на реакциските учесници.

Ако парцијалните притисоци на гасните реакциски учесници во равенката (4.3) ги изразиме со равенката (4.4), тогаш равенката (4.3) добива облик:

$$K_{P(1)} = \frac{\%CO_2^2 \cdot 100 \cdot P_{\text{вк.}}}{\%CO^2 \cdot \%O_2} \quad (4.5)$$

или:

$$K_{P(1)} = \frac{\%CO_2^2}{\%CO^2 \cdot P_{O_2}} \quad (4.6)$$

Ако равенката (4.6) ја изразиме преку парцијалниот притисок на кислородот P_{O_2} , добиваме:

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_{P(1)}} \cdot \frac{\%CO_2^2}{\%CO^2} \quad (4.7)$$

Од равенката (4.7) може да изведеме два заклучока:

1. За гасна смеса со константен однос на уделите на јаглерод диоксид и јаглерод моноксид ($\frac{\%CO_2}{\%CO} = \text{const.}$), парцијалниот притисок на кислородот P_{O_2} е функција само од температурата. Може да се определи од вредноста на рамнотежната константа $K_{P(1)}$ или промената на слободната Гибсова енергија ΔG_1^0 за реакцијата (1) и да послужи како оцена за одржливоста на CO_2 или за афинитетот на CO кон кислородот. Со зголемување на температурата се намалува $K_{P(1)}$, односно P_{O_2} расте.

2. При константна температура ($T = \text{const.}$) парцијалниот притисок на кислородот p_{O_2} се менува со промената на односот $\frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}}$.

Така, со зголемување на уделот на CO_2 се зголемува оксидирачката способност на гасната смеса, односно се намалува нејзината редукционна моќ. Со зголемување, пак, на уделот на CO имаме обратна ситуација, односно се намалува оксидирачката способност, а се зголемува редукционата моќ на гасната смеса.

Сега, да го разгледаме рамнотежниот дијаграм на реакцијата (1) во рамнината $\log K_{P(1)} - T$. За да го конструираме дијаграмот на зависноста:

$$\log K_{P(1)} = f(T), \quad (4.8)$$

ќе тргнеме од температурната зависност на промената на слободната Гибсова енергија, која е дадена со следното равенство:

$$\Delta G_1^0 = -566069 + 173,89 \cdot T, \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.9)$$

Врската помеѓу слободната Гибсова енергија и константата на рамнотежа е дадена со равенката:

$$\Delta G_1^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{P(1)} \quad (4.10)$$

каде што $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ако равенката (4.10) ја изразиме преку $\ln K_{P(1)}$, ќе добиеме:

$$\ln K_{P(1)} = -\frac{\Delta G_1^0}{R \cdot T} \quad (4.11)$$

Ако за ΔG_1^0 од равенката (4.9) замениме во равенката (4.11), и за $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ќе добиеме:

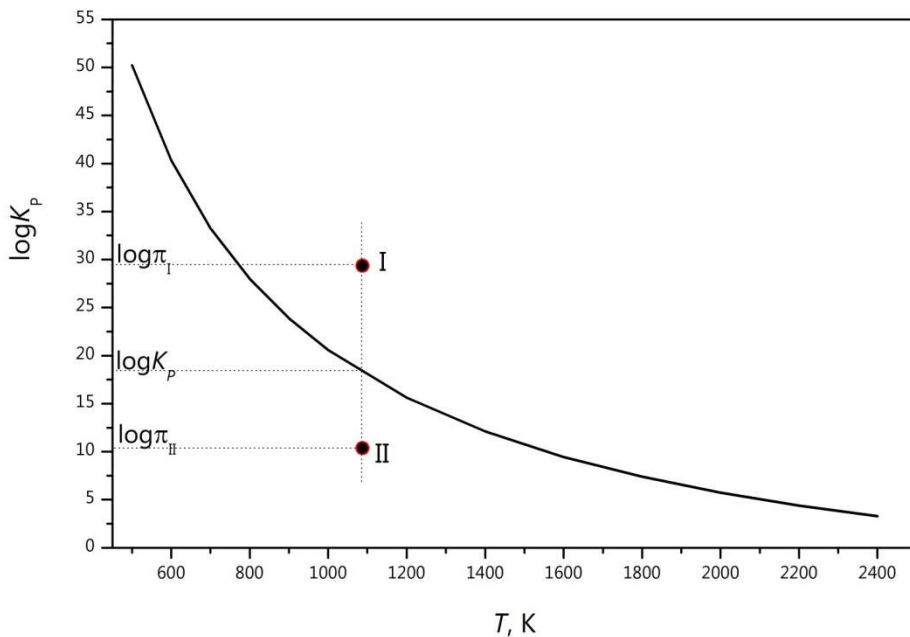
$$\ln K_{P(1)} = \frac{68083}{T} - 20,91 \quad (4.12)$$

Равенството (4.12) претставува зависност $\ln K_{P(1)} = f(T)$, но за попрактично прикажување на температурната зависност на константата на рамнотежа ќе направиме претворба од природен во декаден логаритам на $K_{P(1)}$. Редот на големината на вредноста на $K_{P(1)}$ изразена преку декаден логаритам директно се определува од дијаграмот, без дополнителни пресметки како во случај на изразување преку природниот логаритам. Врската помеѓу декадниот и природниот логаритам е следната:

$$\log K_{P(1)} = \frac{\ln K_{P(1)}}{\ln 10} = \frac{\ln K_{P(1)}}{2,303}$$

Така, равенството (4.12) преминува во облик:

$$\log K_{P(1)} = \frac{29652,7}{T} - 9,079 \quad (4.13)$$



Слика 4-1 Зависност на рамнотежната константа на реакцијата $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)}$ од температурата

Со пресметка на $\log K_{p(1)}$ за различни температури со помош на равенството (4.13) го конструираме рамнотежниот дијаграм на хемиската реакција (1) во рамнината $\log K_{p(1)} - T$ (види слика 4-1).

Може да забележиме дека температурата силно влијае врз вредноста на рамнотежната константа. Така, при промена на температурата од 500 до 2000 K, вредноста на $\log K_{p(1)}$ се менува за 44 логаритамски единици, односно вредноста на $K_{p(1)}$ се намалува за 10^{44} пати.

За да определиме во кое подрачје од дијаграмот кои реакциски учесници се стабилни, т.е. дали реакцијата (1) се одвива во лево кон десно или обратно, ќе се послужиме со равенството за термодинамичка оцена на насоката на одвивање на хемиските реакции:

$$\Delta G_1^0 = R \cdot T \cdot [\ln \pi_{(1)} - \ln K_{p(1)}] \quad (4.14)$$

каде што со $\pi_{(1)}$ е означен односот на произволните притисоци p_i на реакциските учесници (CO , O_2 и CO_2) пред да настане рамнотежата. Според тоа, за $\pi_{(1)}$ би имале:

$$\pi_{(1)} = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (4.15)$$

Равенството (4.14) преведено во декадни логаритми за $K_{p(1)}$ и $\pi_{(1)}$ добива облик:

$$\Delta G_1^0 = 3,61 \cdot T \cdot [\log \pi_{(1)} - \log K_{p(1)}] \quad (4.16)$$

Критериумот за реакцијата (1) да тече од лево кон десно, т.е. кон создавање CO_2 е $\Delta G_1^0 < 0$. Тоа значи дека:

$$[\log \pi_{(1)} - \log K_{p(1)}] < 0, \text{ односно:}$$

$$\pi_{(1)} < K_{p(1)}.$$

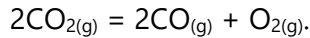
Ако $\pi_{(1)} > K_{P(1)}$, тогаш $\Delta G_1^0 > 0$, а реакцијата се одвива од десно кон лево, т.е. кон создавање CO и O₂.

Да видиме во која насока се одвива реакцијата (1) во точките I и II на дијаграмот на слика 4-1.

Во точка I, т.е. во целото подрачје над рамнотежната крива:

$$\log \pi_{(1)} > \log K_{P(1)}, \text{ т.е. } \Delta G_1^0 > 0,$$

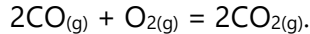
што значи дека реакцијата (1) ќе се одвива од десно кон лево или:



Во точка II, т.е. во целото подрачје под рамнотежната крива:

$$\log \pi_{(1)} < \log K_{P(1)}, \text{ т.е. } \Delta G_1^0 < 0,$$

што значи дека реакцијата (1) ќе се одвива од лево кон десно или:



Согорување H₂

Согорувањето на водородот е егзотермна реакција при која се ослободува големо количество топлина:



Тоа има иста структура со реакцијата на согорување на CO, бидејќи и во овој случај сите реакциски учесници се во гасна состојба и имаат идентични коефициенти. Така, сите равенства што ги изведовме за реакцијата (1) важат и за реакцијата (2). Овде ќе ги запишеме само конечните равенки за константата на рамнотежа $K_{P(2)}$, парцијалниот рамнотежен притисок на кислородот P_{O_2} и зависноста на константата на рамнотежа од температурата $K_{P(2)} = f(T)$.

$$K_{P(2)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (4.17)$$

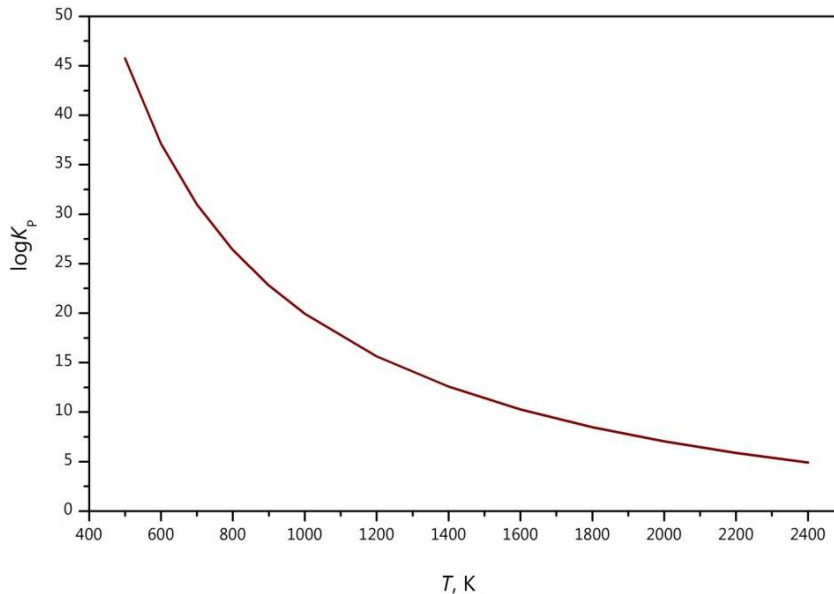
$$P_{\text{O}_2} = \frac{1}{K_{P(1)}} \cdot \frac{\% \text{H}_2\text{O}^2}{\% \text{H}_2^2} \quad (4.18)$$

За добивање на температурната зависност на константата на рамнотежа, тргнуваме од равенството за температурната зависност на слободната Гибсова енергија за реакцијата (2):

$$\Delta G_2^0 = -493948 + 111,975 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.19)$$

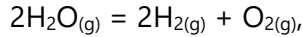
По пат на идентична пресметковна процедура од претходниот случај, за зависноста на константата на рамнотежа од температурата добиваме:

$$\log K_{P(2)} = \frac{25796}{T} - 5,86 \quad (4.20)$$

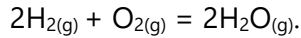


Слика 4-2 Зависност на рамнотежната константа на реакцијата $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ од температурата

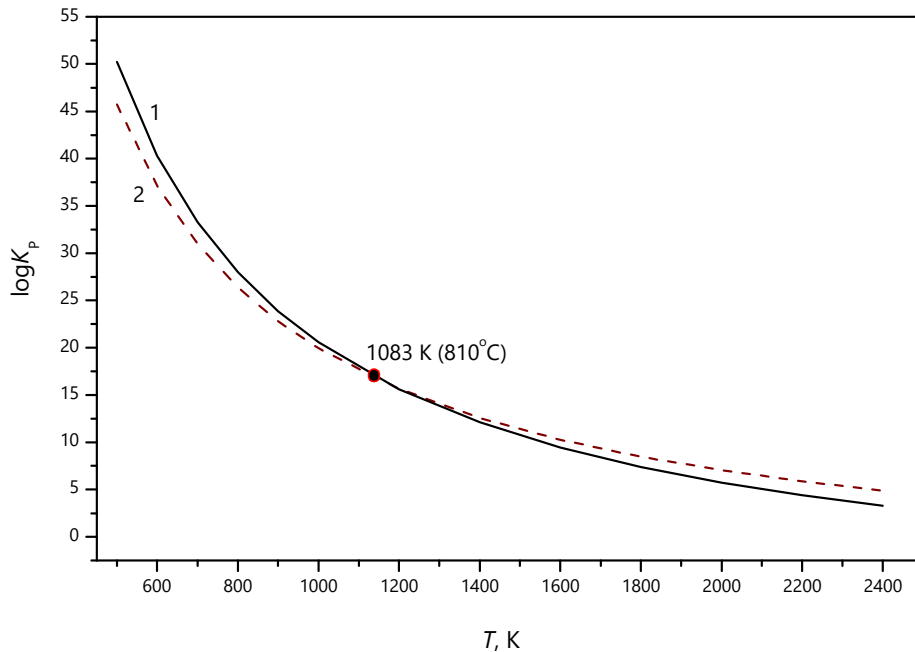
Рамнотежната крива за реакцијата (2) изразена со равенката (4.21) е прикажана на слика 4-2. Аналогно на слика 4-1, над рамнотежната крива реакцијата (2) ќе се одвива од десно кон лево или:



додека под рамнотежната крива ќе се одвива од лево кон десно или:



За да направиме споредба, на слика 4-3 се прикажани зависностите на константата на рамнотежа од температурата за двете реакции (1) и (2).



Слика 4-3 Зависност на рамнотежните константи на реакциите (1) $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)}$ и (2) $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, од температурата

Во согласност со слика 4-3, може да се уочат следните разлики помеѓу согорувањето на водородот и јаглеродниот моноксид:

1. Рамнотежните криви се сечат при температура од 1083 K, т.е. 810 °C ($K_{P(1)} = K_{P(2)}$). Ова значи дека при оваа температура и еднакви излезни концентрации, јаглеродниот моноксид и водородот имаат ед-

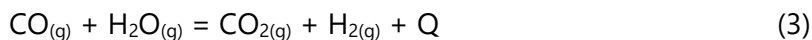
наков афинитет према кислородот, т.е. водената пареа и јаглеродниот диоксид се подеднакво стабилни.

2. При температури над $810\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K_{P(2)} > K_{P(1)}$, т.е. $P_{\text{O}_2(2)} < P_{\text{O}_2(1)}$. Ова значи дека при повисоки температури и еднакви излезни концентрации, водородот има поголем афинитет према кислородот отколку јаглеродниот моноксид. Од друга страна, водената пареа е постабилна од јаглеродниот диоксид.

3. При температури под $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ важат обратните констатации од претходната точка.

Реакција на воден гас

Реакцијата на воден гас се одвива според следната егзотермна хемиска реакција:



Оваа реакција претставува еднофазен систем ($P = 1$) со три компоненти ($K = 3$), па во согласност со правилото за фазите имаме:

$$F = K - P + 2 = 3 - 1 + 2 = 4, \quad (4.21)$$

што значи дека состојбата на системот се опишува со четири независни променливи големини. Така, нивната меѓусебна врска дозволува да го претставиме парцијалниот притисок на кој било реакциски учесник во зависност од температурата и парцијалните притисоци на останатите реакциски учесници, односно нивната концентрација во гасната фаза:

$$p_{\text{CO}} = f(T, p_{\text{H}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{CO}_2}) \quad (4.22)$$

Видот на функцијата во равенството (4.22) може да го добиеме од дефиницијата за рамнотежната константа на реакцијата (3):

$$K_{P(3)} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.23)$$

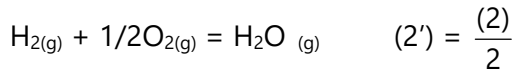
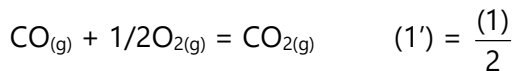
Во согласност со равенката (4. 4), константата на рамнотежа може да ја изразиме преку концентрациите на реакциските учесници:

$$K_{P(3)} = \frac{\%CO_2 \cdot \%H_2}{\%CO \cdot \%H_2O} \quad (4.24)$$

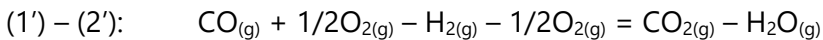
Температурната зависност ($\log K_{p(3)} = f(T)$) на рамнотежната константа $K_{p(3)}$ може да ја определиме со помош на термодинамичките податоци за претходните две реакции. Ако подобро ја погледаме реакцијата на воден гас, ќе уочиме дека таа може да се добие со комбинирање на реакциите (1) и (2).



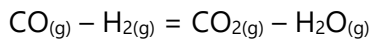
Прво, двете реакции ги делиме со два:



Потоа, новодобиените реакции ги одземаме:



или:



На крај, ја добивме хемиската реакција (3) – реакцијата на воден гас. Значи, математичките операции со кои дојдовме до реакцијата (3) се следните:

$$(3) = (1') - (2') = \frac{(1)}{2} - \frac{(2)}{2} = \frac{1}{2} \cdot [(1) - (2)]. \quad (4.25)$$

За определување на термодинамичките големини за реакцијата (3) од податоците за реакциите (1) и (2) ќе се служиме со математичките операции од равенката (4.25). Зависноста на рамнотежната константа од температурата ќе ја определиме на два начина: преку податоците за слободната Гибсова енергија и директно преку податоците за температурната зависност на константата на рамнотежа за реакциите (1) и (2).

1. Слободната Гибсова енергија за реакциите (1) и (2) е:

$$\Delta G_1^0 = -566069 + 173,89 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta G_2^0 = -493948 + 111,975 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Слободната Гибсова енергија за реакцијата (3) се пресметува според равенката:

$$\Delta G_3^0 = \frac{1}{2}(\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0) \quad (4.26)$$

$$\Delta G_3^0 = \frac{1}{2} \cdot [-566069 + 173,89 \cdot T - (-493948 + 111,975 \cdot T)]$$

$$\Delta G_3^0 = \frac{1}{2} \cdot (-566069 + 173,89 \cdot T + 493948 - 111,975 \cdot T)$$

$$\Delta G_3^0 = \frac{1}{2} \cdot (-72121 + 61,915 \cdot T)$$

$$\Delta G_3^0 = -36060,5 + 30,96 \cdot T \quad (4.27)$$

Врската помеѓу слободната Гибсова енергија и рамнотежната константа беше дадена со равенството (4.11):

$$\ln K_{P(3)} = -\frac{\Delta G_3^0}{R \cdot T}$$

Ако во оваа равенка за ΔG_3^0 ја внесеме вредноста од равенството (4.27) и знаејќи ја вредноста на универзалната гасна константа $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ добиваме:

$$\ln K_{P(3)} = \frac{4337,1}{T} - 3,72 \quad (4.28)$$

Равенството (4.28) преведено во декаден логаритам на рамнотежната константа добива облик:

$$\log K_{P(3)} = \frac{1883,24}{T} - 1,62 \quad (4.29)$$

2. До истиот резултат може да дојдеме ако на равенствата (4.13) и (4.20) ги примениме математичките операции во согласност со равенството (4.25):

$$\log K_{P(3)} = \frac{1}{2}(\log K_{P(1)} - \log K_{P(2)}) \quad (4.30)$$

$$\log K_{P(3)} = \frac{1}{2} \left[\frac{29652,7}{T} - 9,079 - \left(\frac{25796}{T} - 5,86 \right) \right]$$

$$\log K_{P(3)} = \frac{1}{2} \left(\frac{29652,7}{T} - 9,079 - \frac{25796}{T} + 5,86 \right)$$

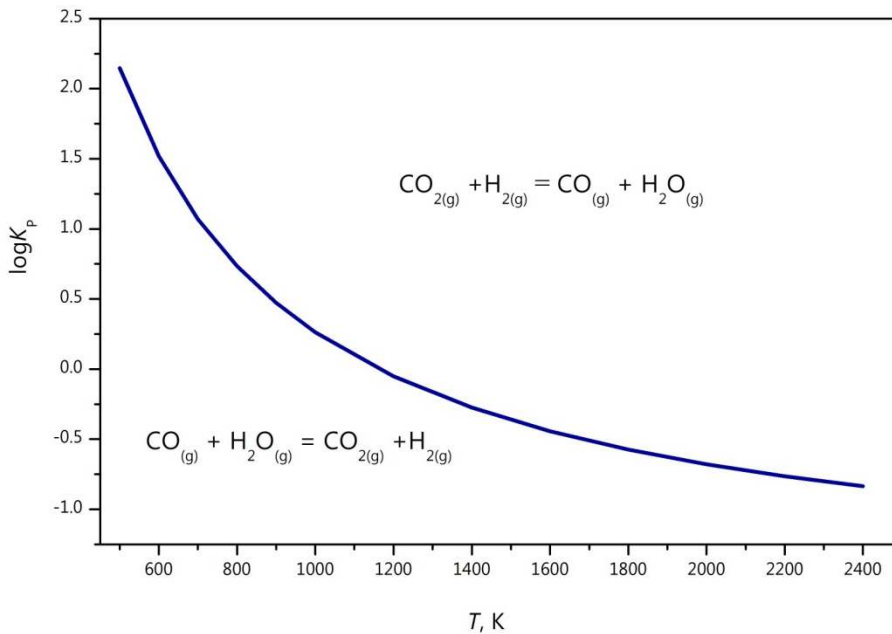
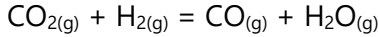
$$\log K_{P(3)} = \frac{1}{2} \left(\frac{3856,7}{T} - 3,219 \right)$$

$$\log K_{P(3)} = \frac{1925,35}{T} - 1,61 \quad (4.31)$$

Ако ги споредиме равенствата (4.29) и (4.31), ќе уочиме дека вредноста на првиот член се разликува за само 2,3 %, додека вториот член е скоро ист, што значи дека може да пресметуваме по која било постапка.

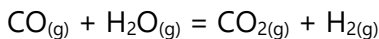
На слика 4-4 е прикажан графички приказ на равенството 4.29, односно на температурната зависност на константата на рамнотежа на реакцијата на воден гас.

Во подрачјето над рамнотежната линија односот на произволните притисоци p_i на реакциските учесници пред да настане рамнотежата $\pi_{(3)}'$ е поголем од рамнотежната константа на реакцијата (3) $K_{P(3)}$, т.е. имаме $\pi_{(3)}' > K_{P(3)}$. Тоа значи дека $\Delta G_3^0 > 0$, односно реакцијата (3) ќе се одвива од десно кон лево. Така, во подрачјето над рамнотежната крива се стабилни CO и H₂O, т.е. се одвива реакцијата:



Слика 4-4 Зависност на рамнотежната константа на реакцијата $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$ од температурата

Во подрачјето под рамнотежната крива имаме обратна ситуација, односно стабилни се CO_2 и H_2 , т.е. се одвива реакцијата:



Подобар приказ на состојбата на гасната фаза во реакцијата на воден гас може да се добие со помош на зависноста $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \div \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$. Да ја об-

јасниме постапката на конструирање на ваквиот тип дијаграми. Поаѓаме од равенството (4.23), кое го запишуваме во облик на двојна дробка:

$$K_{P(3)} = \frac{\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}}$$

или:

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{H}_2}}{K_{p(3)} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.32)$$

Константата на рамнотежа ја пресметуваме со помош на равенството (4.29). Во табела 4-2 се наведени пресметаните вредности на $K_{p(3)}$ при различни температури. Равенството (4.32) претставува равенка на права $y = k \cdot x$, со коефициент на правец $k = \frac{1}{K_{p(3)}}$, независно променлива $x = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ и зависно променлива $y = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$.

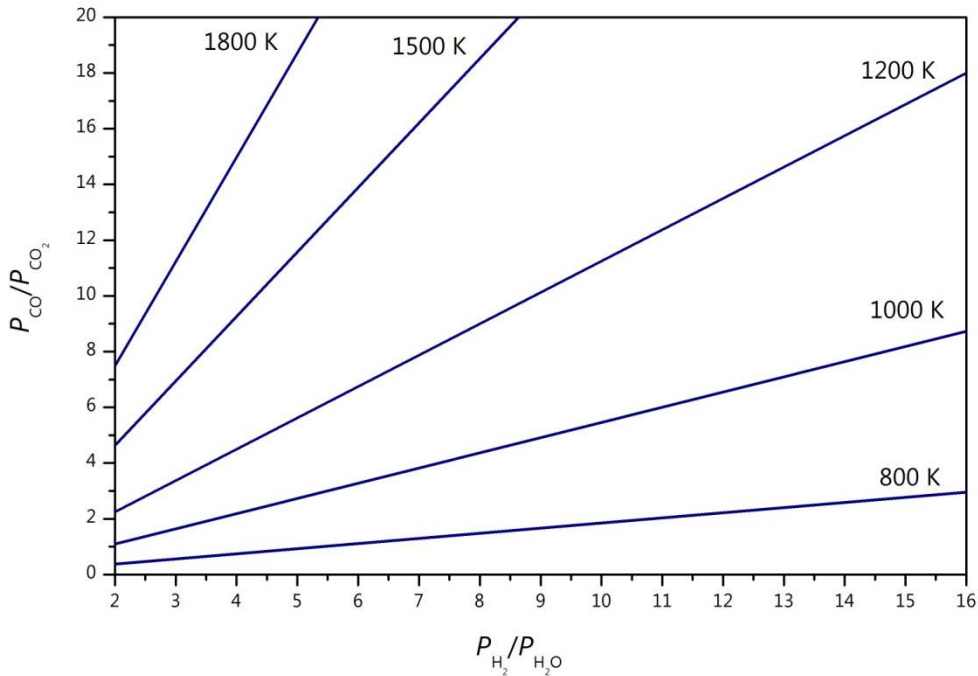
Табела 4-2 Вредности на константата на рамнотежа на реакцијата на воден гас, пресметана според равенството (4.23), за различни температури

Температура, К	$\log K_{p(3)}$	$K_{p(3)}$
800	0,734	5,42
1000	0,263	1,832
1200	-0,051	0,889
1500	-0,365	0,432
1800	-0,574	0,267

На слика 4-5 се прикажани правите од равенството (4.32) за различни температури.

Од правите може да се уочи мноштвото рамнотежни соодноси на $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ и $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$, при различни температури. Со зголемување на температурата се намалува вредноста на $K_{p(3)}$, а составот на гасната фаза се

менува кон поголеми вредности на $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$. Таквата закономерна промена на составот на гасната фаза составена од CO, CO₂, H₂ и H₂O е тесно поврзана со стабилноста на водената пареа и јаглеродниот диоксид.



Слика 4-5 Зависност $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \div \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ за реакцијата

$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ при различни температури

Согорување цврст јаглерод во системот C–O

Со оглед на тоа дека како редуценс во најголем број металуршки процеси за добивање различни метали се користи јаглен (кокс), т.е. цврст јаглерод, реакциите на негово согорување се од голема важност во металургијата. Покрај добивање високи температури, како резултат на одвивање на реакциите на согорување на цврстиот јаглен се добива редуktivна атмосфера во која се редуцираат металните оксиди.

Согорувањето на цврстиот јаглерод во системот C–O се одвива според следните реакции:



Реакцијата (4) претставува непотполно согорување на јаглеродот кое се случува при недостиг на кислород во гасната атмосфера, додека при доволно количество кислород се одвива реакцијата (5), т.е. потполно согорување на јагленот до CO₂. Реакцијата (6) претставува оксидирање на јаглеродот со помош на CO₂ од претходно согорениот јаглерод. Оваа реакција се одвива на повисоки температури. Меѓутоа, реакцијата (6) е рамнотежна и при одредени услови може да се одвива и во спротивна насока. При реакцијата во спротивна насока, јаглеродниот моноксид се оксидира на сметка на сопствениот кислород, односно дисоцира до CO₂ и цврст јаглерод во облик на фини саѓи. Реакцијата (6) од десно кон лево се одвива во услови на недостиг на кислород во гасната атмосфера и при ниски температури, додека при високи температури таа се одвива од лево кон десно, при што се создава редукутивен гас – јаглерод моноксид, CO.

Во принцип, одвивањето на горенаведените реакции на согорување на цврстиот јаглерод е од големо значење за одвивање на редукцијата на металните оксиди во металуршките печки. Така, на пример, во високите печки за добивање железо, пред дувниците јаглеродот согорува до CO₂ по реакцијата (5), кој на својот пат кон ждрелото се редуцира со вжештениот кокс (цврст јаглерод) според реакцијата (6) (од лево кон десно) до CO. Вака создадениот CO се оксидира со кислородот од металните оксиди по реакцијата (1), т.е. се врши **индиректна редукција**. Во повисоките делови на печката на пониски температури се одвива реакцијата (6) во спротивна насока, кон создавање фини аморфни јаглеродни саѓи. Тие имаат значителна улога во натамошниот процес на согорување и редукција.

Да ги разгледаме термодинамичките аспекти на реакциите на согорување на цврстиот јаглерод, со посебен осврт на реакцијата (6), која има најголемо значење за процесите на редукција во металуршките печки.

Зависноста на слободната Гибсова енергија од температурата за реакциите (4) и (5) е дадена со следните равенства:

$$\Delta G_4^0 = -223426 - 175,31 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.33)$$

$$\Delta G_5^0 = -394133 - 0,837 \cdot T, [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.34)$$

Од равенствата (4.33) и (4.34) ги добиваме равенствата за температурната зависност на константите на рамнотежа за реакциите (4) и (5):

$$\log K_{P(4)} = \frac{11668,33}{T} + 9,12 \quad (4.35)$$

$$\log K_{P(5)} = \frac{20583,44}{T} + 0,044 \quad (4.36)$$

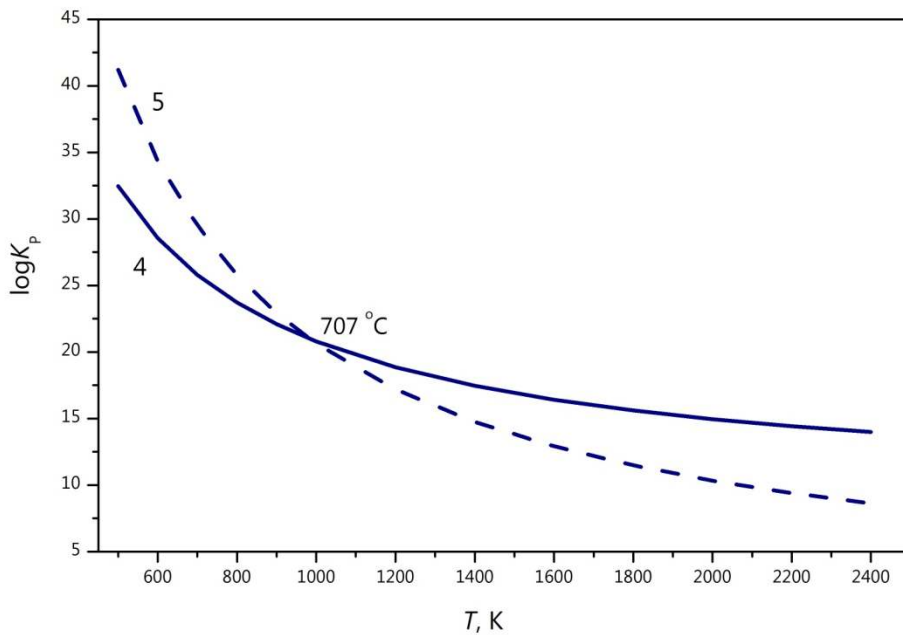
Графичкиот приказ на равенствата (4.35) и (4.36) е даден на слика 4-6. Во согласност со кривите на слика 4-6 може да дадеме неколку констатации:

1. Со пораст на температурата вредноста на константата на рамнотежа се намалува, при што намалувањето на $K_{P(4)}$ е побавно отколку она на $K_{P(5)}$.

2. И двете рамнотежни константи се поголеми од единица во поширок температурен интервал. Така, во рамнотежа и во присуство на цврст јаглерод гасната фаза не содржи кислород. И двете реакции се неповратни дури и при високи температури.

3. Кривите се сечат при температура од $\approx 980 \text{ K}$ ($707 \text{ }^\circ\text{C}$), во која $K_{P(4)} = K_{P(5)}$, односно $\Delta G_4^0 = \Delta G_5^0$.

4. При $T > 980 \text{ K}$, $K_{P(4)} > K_{P(5)} > K_{P(1)}$, што значи дека реакцијата (4) протекува потполно во однос на реакциите (5) и (1). Со зголемување на температурата неравенствата се зголемуваат.

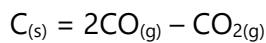
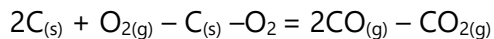


Слика 4-6 Зависност на рамнотежните константи на реакциите (1) $2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ и (2) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$, од температурата

За термодинамичка анализа на реакцијата (6), која е наречена уште и „Белова реакција“, ќе се послужиме со равенствата за слободната Гибсова енергија за реакциите (4) и (5). Ако подобро ги погледаме овие две реакции, ќе забележиме дека со одредени математички операции може да ја добиеме реакцијата (6). Со вадење на реакциите (4) и (5) се добива реакцијата (6), т.е.:

$$(4) - (5) = (6),$$

или:



Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Слободната Гибсова енергија за реакцијата (6) може да се пресмета како разлика на слободните Гибсови енергии за реакциите (4) и (5):

$$\Delta G_6^0 = \Delta G_4^0 - \Delta G_5^0$$

$$\Delta G_6^0 = -223426 - 175,31 \cdot T - (-394133 - 0,837)$$

$$\Delta G_6^0 = -223426 - 175,31 \cdot T + 394133 + 0,837$$

$$\Delta G_6^0 = 170707 - 174,473 \cdot T \quad (4.37)$$

Во согласност со пресметковната процедура се добива зависноста на константата на рамнотежа од температурата:

$$\log K_{P(6)} = -\frac{8915,135}{T} + 9,112 \quad (4.38)$$

Наместо во рамнината $\log K_{P(6)} - T$, за попрегледен приказ ќе конструираме крива во рамнината $\%CO - T$.

Константата на рамнотежа за реакцијата (6) е дефинирана како:

$$K_{P(6)} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (4.39)$$

Во согласност со равенството (4.4), за $K_{P(6)}$ добиваме:

$$K_{P(6)} = \frac{\%CO^2 \cdot P_{BK.}}{\%CO_2 \cdot 100} \quad (4.40)$$

Ако $\%CO + \%CO_2 = 100$, следува дека $\%CO_2 = 100 - \%CO$, па добиваме:

$$K_{P(6)} = \frac{\%CO^2 \cdot P_{BK.}}{(100 - \%CO) \cdot 100} \quad (4.41)$$

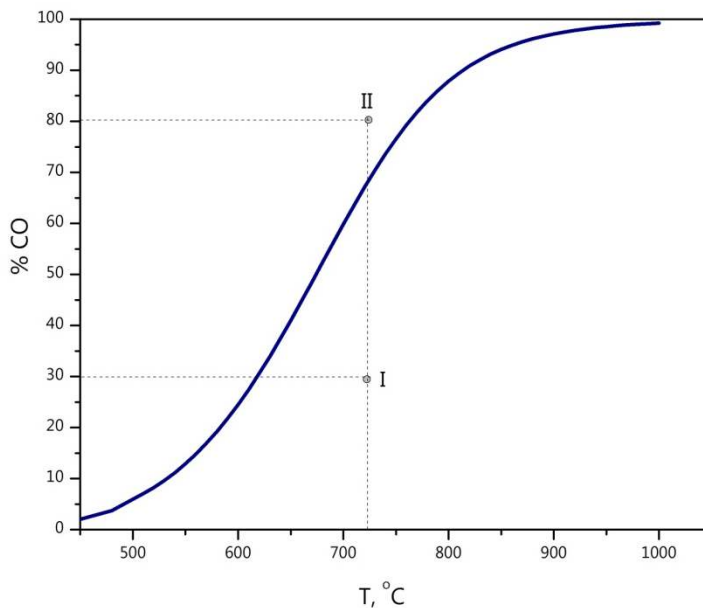
Кога равенството (3.41) ќе го решиме по $\%CO$ ($x = \%CO$), се добива квадратната равенка:

$$P_{\text{вк.}} \cdot x^2 + 10^2 \cdot K_{P(6)} \cdot x - 10^4 \cdot K_{P(6)} = 0 \quad (4.42)$$

За вредност на стандардизираниот (бездимензионален) вкупен надворешен притисок од $P_{\text{вк.}} = 1$, квадратната равенка (4.42) добива облик:

$$x^2 + 10^2 \cdot K_{P(6)} \cdot x - 10^4 \cdot K_{P(6)} = 0 \quad (4.43)$$

Со решавање на равенката (4.43) за вредности на $K_{P(6)}$ при различни температури се добиваат вредности за %CO за дадените температури и врз основа на нив се конструира кривата %CO ÷ T. Оваа крива уште се нарекува и Будуарова (Octave Leopold Boudouard) крива, според научникот кој прв ја извел и ја конструирал.



Слика 4-7 Графички приказ на Будуаровата крива

Врз основа на термодинамичкиот критериум за одвивање на хемиските реакции во дадена насока, да определиме во која насока ќе се одвива реакцијата (6) лево и десно од рамнотежната крива прикажана на слика 4-7. Да ја определиме насоката на одвивање на реакцијата (6) во точките I и II.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Во точката I на 1000 K, составот на гасната смеса е 30% CO и 70% CO₂. Односот на произволните притисоци p_i на реакциските учесници CO и CO₂ пред да настане рамнотежата е даден со равенството:

$$\pi_{(6)} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (4.44)$$

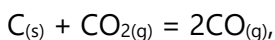
или:

$$\pi_{(6)} = \frac{\% \text{CO}^2 \cdot P_{\text{вк.}}}{(100 - \% \text{CO}) \cdot 100}$$

За стандардизиран надворешен притисок од $P_{\text{вк.}} = 1$ имаме:

$$\pi_{(6)} = \frac{30^2}{70 \cdot 100} = 0,13$$

На 1000 K вредноста на рамнотежната константа за реакцијата (6) е $K_{P(6)} = 1,574$. Во согласност со критериумот од равенството (4.1.4), за да се одвива реакцијата (6) од лево кон десно треба $\Delta G_6^0 < 0$, односно $[\log \pi_{(6)} - \log K_{P(6)}] < 0$ или $K_{P(6)} > \pi_{(6)}$. Бидејќи во овој случај $K_{P(6)} > \pi_{(6)}$, т.е. $1,574 > 0,13$, следува дека во подрачјето десно од рамнотежната крива реакцијата (6) ќе се одвива од лево кон десно:

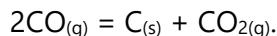


што значи дека во ова подрачје стабилен ќе биде јаглеродниот моноксид.

Во точката II на 1000 K составот на гасната смеса е 80 % CO и 20 % CO₂. Односот на произволните притисоци p_i на реакциските учесници CO и CO₂ пред да настане рамнотежата е:

$$\pi_{(6)} = \frac{80^2}{20 \cdot 100} = 3,2$$

Во овој случај, $K_{P(6)} < \pi_{(6)}$, т.е. $1,574 < 3,2$, па $\Delta G_6^0 > 0$. Ова значи дека реакцијата (6) ќе се одвива од десно кон лево, односно стабилни ќе бидат цврстиот јаглерод и јаглеродниот диоксид:



Од Будуаровата крива на слика 4-7 може да извлечеме неколку важни заклучоци:

1. При пониски температури (под околу 600 K), $K_{P(6)} \ll 1$. Тоа значи дека гасната смеса содржи скоро 100 % CO_2 , па може да се каже дека под 600 K реакцијата $2\text{CO}_{(g)} = \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ тече неповратно до создавање CO_2 .

2. При повисоки температури (над околу 1300 K), $K_{P(6)} \gg 1$. Значи, гасната смеса содржи скоро 100 % CO , па над оваа температура реакцијата $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$ се одвива неповратно до создавање CO .

3. Во температурниот интервал од 600 до 1300 K, концентрациите на CO и CO_2 се сразмерни и може да се каже дека реакцијата (6) е повратна.

Во систем каде што збирот на бројот на молови на гасните специи во продуктите и реактантите е различен ($\Delta n_g \neq 0$), вкупниот притисок во системот и присуството на инертен гас имаат влијание врз рамнотежниот состав на гасната фаза. Разликата на бројот на моловите во гасната фаза Δn_g се пресметува од изразот:

$$\Delta n_g = \sum n_{g(\text{продукти})} - \sum n_{g(\text{реактанти})} \quad (4.45)$$

За хемиската реакција 6 имаме:

$$\Delta n_g = 2 - 1 = 1 \neq 0.$$

Значи, вкупниот надворешен притисок и/или присуството на инертен гас имаат влијание врз рамнотежата на реакцијата (6).

Влијаните на вкупниот надворешен притисок

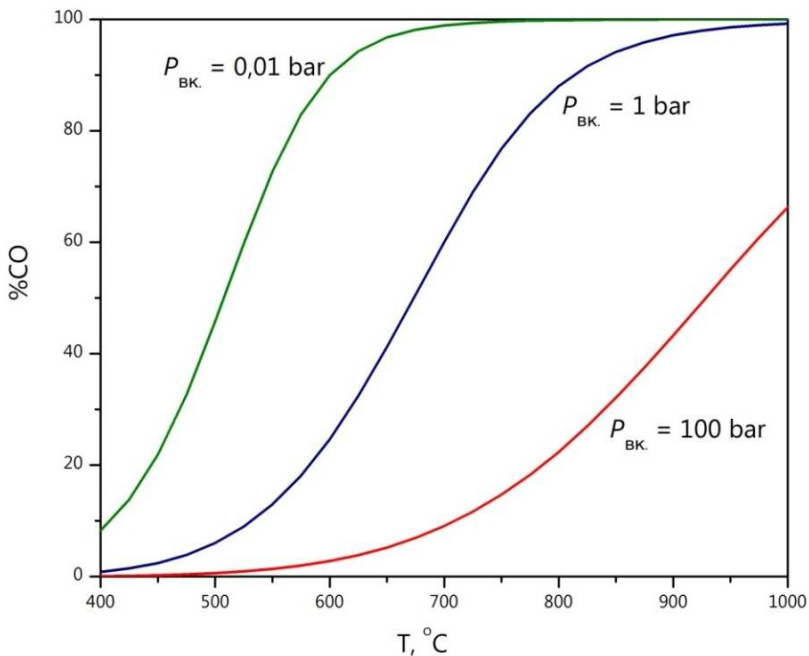
Будуаровата крива на слика 4-7 беше конструирана за вредност на вкупниот надворешен притисок $P_{\text{вк.}} = 1$. За помала вредност на $P_{\text{вк.}}$, на пример, $P_{\text{вк.}} = 0,01$, се добива следната квадратна равенка:

$$0,01 \cdot x^2 + 10^2 \cdot K_{P(6)} \cdot x - 10^4 \cdot K_{P(6)} = 0, \quad (4.46)$$

додека за поголема вредност на $P_{\text{вк.}}$, на пример, $P_{\text{вк.}} = 100$, се добива равенката:

$$100 \cdot x^2 + 10^2 \cdot K_{P(6)} \cdot x - 10^4 \cdot K_{P(6)} = 0. \quad (4.47)$$

Со решавањето на равенките (4.46) и (4.47) се добиваат рамнотежните концентрации на CO и се конструираат соодветните криви %CO – T за соодветните надворешни притисоци. На слика 4-8 се прикажани Будуаровите криви за $P_{\text{вк.}} = 0,01$, 1 и 100.



Слика 4-8 Графички приказ на Будуарови криви за различни надворешни притисоци

Од слика 4-8 може да се уочи дека неповратноста на реакциите кон создавање CO_2 при ниски температури и создавање CO при високи, со намалување на притисокот се поместува кон пониски температури. Исто така, и повратноста на реакцијата (6) се поместува кон пониски температури.

Влијание на инертен гас

Да видиме како присуството на инертен гас, на пример, азот, влијае врз рамнотежната крива на реакцијата (6). Влијанието ќе го разгледаме врз Будуаровата крива при $P_{\text{вк.}} = 1$.

Степенот на конверзија X на CO_2 е дефиниран со бројот на прореагирани молекули CO_2 кои влегле во хемиската реакција (6) до постигнување рамнотежна состојба. Ако во хемиската реакција (6) влезе 1 mol CO_2 , тогаш степенот на конверзија X го дефинираме како степен на изреагираност и лежи во интервал $0 \leq X \leq 1$.

Влијанието на инертниот гас ќе го изразиме со бројот на молекули инертен гас m додадени на 1 mol CO_2 ($m \left[\frac{\text{mol N}_2}{\text{mol CO}_2} \right]$). Ако хемиската реакција (6) стартува со 1 mol CO_2 со додаток на m mol N_2 , а до достигнување на рамнотежната состојба изреагирале X mol CO_2 , тогаш материјалниот биланс на процесот е даден на следниот начин:

	$\text{C}_{(s)}$	$+$	$\text{CO}_{2(g)}$	$+$	N_2	$=$	$2\text{CO}_{(g)}$	$+$	N_2
Почеток	1				m				0
Рамнотежа			$1 - X$		m		$2 \cdot X$		

Вкупниот број молекули $\sum n_g$ во гасната фаза при воспоставување рамнотежна состојба е:

$$\sum \Delta n_g = (1 - X) + 2 \cdot X + m$$

$$\sum \Delta n_g = 1 + X + m$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Парцијалните притисоци P_i на гасните реакциски учесници беа дефинирани како производ меѓу нивниот удел во гасната фаза и вкупниот надворешен притисок $P_{\text{ВК}}$:

$$P_{\text{CO}} = \frac{2 \cdot X}{1 + X + m} \cdot P_{\text{ВК}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1 - X}{1 + X + m} \cdot P_{\Sigma}$$

Во согласност со равенството (4.39) рамнотежната константа за реакцијата (6) ќе биде:

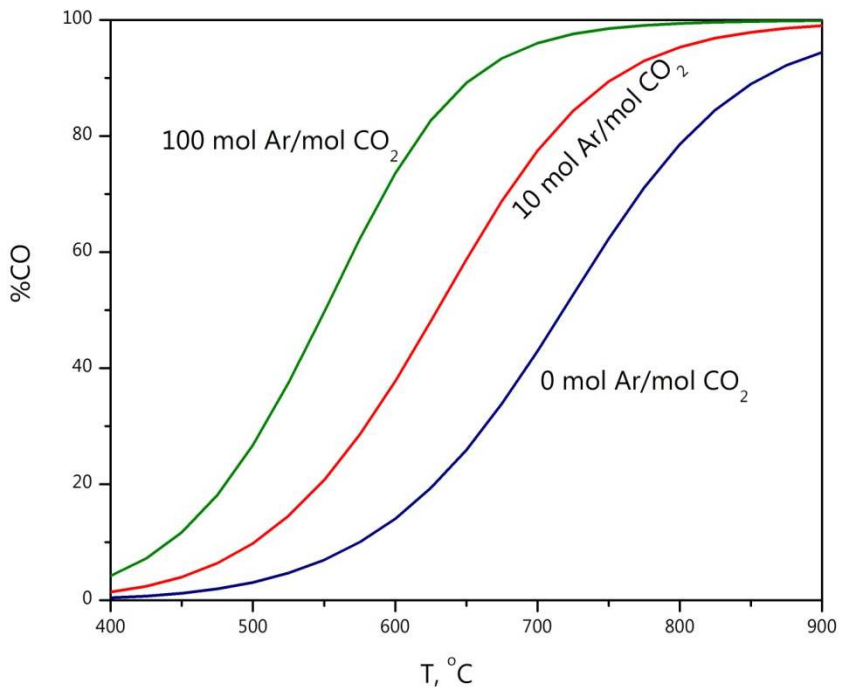
$$K_{P(6)} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{2 \cdot X}{1 + X + m} \cdot P_{\text{ВК}} \right)^2}{\frac{1 - X}{1 + X + m} \cdot P_{\text{ВК}}}$$
$$K_{P(6)} = \frac{4 \cdot X^2 \cdot P_{\text{ВК}}}{(1 - X) \cdot (1 + X + m)} \quad (4.48)$$

Со преуредување на равенството (4.48) се добива квадратната равенка:

$$(K_{P(6)} + 4 \cdot P_{\text{ВК}}) \cdot X^2 + K_{P(6)} \cdot m \cdot X - K_{P(6)}(1 + m) = 0 \quad (4.49)$$

При $P_{\text{ВК}} = 1$ и $m = 0$ (без присуство на инертен гас), квадратната равенка (4.49) преминува во квадратната равенка (4.43) и графичкиот приказ на таа равенка беше Будуаровата крива прикажана на слика 4-7. На слика 4-9 се дадени графичките прикази на квадратната равенка (4.49) при:

1. $P_{\text{ВК}} = 1$ и $m = 0$;
2. $P_{\text{ВК}} = 1$ и $m = 10$ и
3. $P_{\text{ВК}} = 1$ и $m = 100$.



Слика 4-9 Графички приказ на Будуарови криви за различни уделени на инертен гас во гасната смеса, при $P_{вк.} = 1$

Присуството на инертен гас ја поместува рамнотежата кон пониски температури. Колку уделот на инертниот гас е поголем, толку рамнотежните температури се пониски.

Согорување цврст јаглерод во системот C–O–H

Во металуршките системи често се случува цврстиот јаглерод да оксидира со помош на водена пареа, која скоро секогаш доаѓа со предгрејаниот воздух и/или е содржана во рудата и коксот. Согорувањето на јаглеродот со помош на водена пареа има позитивни ефекти врз вкупниот систем, а може да се одвива според реакциите:

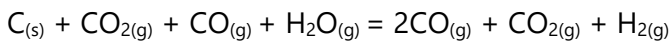


Реакцијата (7) претставува непотполно согорување, а реакцијата (8) потполно согорување на цврстиот јаглерод. И двете реакции се ендо-

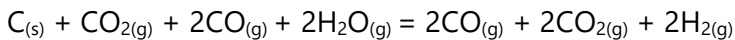
термни, поради што се намалува температурата во зоната на согорување. Меѓутоа, создавањето на гасен водород е многу поволно за натамошната редукација на металните оксиди. Имено, водородот се однесува како катализатор на редукацијата на металните оксиди со CO, бидејќи поради помалата вискозност и поголемиот коефициент на дифузија од CO водородот побрзо навлегува во кристалната решетка на металниот оксид, а, од друга страна, водената пара полесно ја напушта реакционата зона. Посебно е поволна реакцијата (7), при која продукти на реакцијата се силни редуценси – CO и H₂.

Реакциите (7) и (8) може да се добијат со комбинирање на реакцијата на воден гас (реакција (3)) и реакцијата на согорување на цврстиот јаглерод со CO₂ (реакција (6)).

$$(7) = (6) + (3)$$



$$(8) = (6) + 2 \cdot (3)$$



Промената на слободната Гибсова енергија за реакциите (7) и (8) се пресметува со помош на вредностите на промената на слободната Гибсова енергија за реакциите (6), дадена со равенството (4.4.5) и реакцијата (3), дадена со равенството (4.3.7), во согласност со горенаведените математички операции се добива:

$$\Delta G_7^0 = \Delta G_6^0 + \Delta G_3^0$$

$$\Delta G_8^0 = \Delta G_6^0 + 2 \cdot \Delta G_3^0$$

$$\Delta G_7^0 = 170707 - 174,473 \cdot T + (-36060,5) + 30,96 \cdot T$$

$$\Delta G_7^0 = 134646,5 - 143,513 \cdot T \quad (4.50)$$

$$\Delta G_8^0 = 170707 - 174,473 \cdot T + 2 \cdot (-36060,5) + 2 \cdot 30,96 \cdot T$$

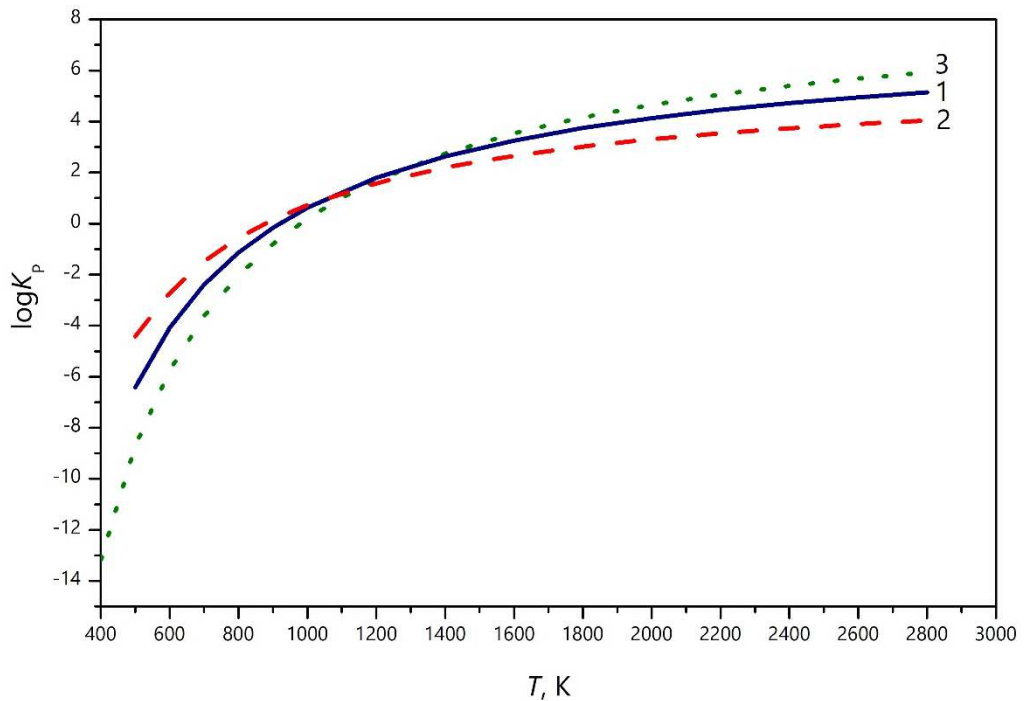
$$\Delta G_8^0 = 98586,26 - 112,553 \cdot T \quad (4.51)$$

Во согласност со равенството (4. 11) добиваме:

$$\log K_{P(7)} = -\frac{7032}{T} + 7,651 \quad (4.52)$$

$$\log K_{P(8)} = -\frac{5148,615}{T} + 5,878 \quad (4.53)$$

На слика 4-10 графички е прикажана зависноста на рамнотежната константа од температурата, за реакциите (6), (7) и (8).



Слика 4-10 Зависност на рамнотежните константи на реакциите
 1) $C_{(s)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_2_{(g)}$, 2) $C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2_{(g)}$ и 3) $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO$,
 од температурата

Врз основа на кривите на слика 4-10 може да изведеме неколку заклучоци:

1. Кривите се сечат на температура од $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1083 K). На оваа температура $K_{P(6)} = K_{P(7)} = K_{P(8)}$, што значи дека афинитетот на водената пареа и јаглородниот диоксид спрема јаглородот е еднаков.

2. Во температурниот интервал од 650 до 1350 K, реакциите (7) и (8) се повратни. Над 1350 K реакциите (7) и (8) се неповратни и водената пареа сосема исчезнува во присуство на цврст јаглород.

3. При ниски температури водената пареа не реагира со цврстиот јаглород.

Поглавје 5

Редукција на метални оксиди

Содржина:

- ✓ Основни поими
- ✓ Металотермиска редукција
- ✓ Редукција на железни оксиди
- ✓ Кинетика на процесот на редукција на метални оксиди

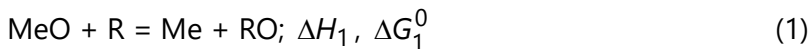
ОСНОВНИ ПОИМИ

Во поглавје 2 видовме дека термичкото разлагање на оксидите на металите се одвива на многу високи температури. Така, при нормален атмосферски притисок железниот оксид (FeO) се разлага на околу $3500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3773 K), додека оксидите на манганот и силициумот дури на $4000\text{--}5000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4273\text{--}5273\text{ K}$). Значи, добивањето чисти метали со помош на термичко разлагање (калцинација) е технички и економски неоправдано. Поради тоа, треба да се најде термодинамички систем во кој процесот на разлагање на металните оксиди до чисти метали би се одвивал полесно и на пониски температури. Ваков термодинамички систем се остварува со воведување супстанција која има поголем афинитет спрема кислородот од металот кој сакаме да го добиеме. Процесот на преведување на металните оксиди до чист метал со одземање на кислородот со помош на друга супстанција се нарекува **редукција**. Супстанцијата која се користи за одземање на кислородот се нарекува **редуценс**.

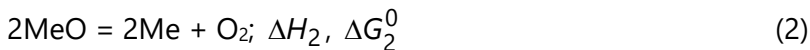
Најчесто користен редуценс поради својата редуktivна моќ и цена на чинење е јагленот. Процесите на согорување на јаглеродот и создавање редуktivна атмосфера беа прикажани во поглавје 4.

Во техничка смисла, поимот **редукција** имплицира на добивање метали во елементарна состојба од нивните оксиди, додека во поширока смисла процес на редукција на металните оксиди претставува нивно преведување во пониска валентна состојба. Така, на пример, во редуктивна атмосфера вишите оксиди на железото (Fe_2O_3 и Fe_3O_4) преминуваат до пониски оксиди, а понатаму со натамошна редукција на најнискиот оксид (FeO) се добива чисто железо ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$). Исто така, во техничкиот израз *редукција на металните оксиди* имаме истовремено одвивање процес на редукција и оксидација – се редуцира металниот оксид за сметка на оксидација на редуценсот. Единството на двете спротивни реакции во овој процес ни дава можност за негово расчленување во два поединечни. Со тоа се олеснува термодинамичката анализа на процесот на редукција и се овозможува предвидување на неговото одвивање.

Така, воопштената хемиска реакција на редукција на некој метален оксид (MeO) со некој редуценс (R) може да се запише на следниот начин:



Реакцијата на редукција (1) може да ја расчлениме на две поедноставни хемиски реакции на разлагање на металниот оксид (2) и редуценсот (3):



Со соодветни аритметички операции на реакциите (2) и (3) ја добиваме реакцијата (1):

$$(1) = \frac{1}{2} \cdot [(2) - (3)] \quad (5.1)$$

Со помош на овие аритметички операции може да се определат соодветните термодинамички карактеристики (ΔH_1 и ΔG_1^0), знаејќи ги соодветните вредности за реакциите (2) и (3). Ако за реакциите (2) и (3) ја

запишеме зависноста на слободната Гибсова енергија ΔG^0 , од константите на рамнотежа за соодветните реакции имаме:

$$\Delta G_2^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{P(2)} \quad (5.2)$$

$$\Delta G_3^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{P(3)} \quad (5.3)$$

Бидејќи за двете реакции $K_{P_i} = P_{O_2 i}$, за слободната Гибсова енергија за реакциите (2) и (3) добиваме:

$$\Delta G_2^0 = -R \cdot T \cdot \ln P_{O_2 (MeO)} \quad (5.4)$$

$$\Delta G_3^0 = -R \cdot T \cdot \ln P_{O_2 (RO)} \quad (5.5)$$

каде што $P_{O_2 (MeO)}$ и $P_{O_2 (RO)}$ се соодветните рамнотежни притисоци на дисоцијација на металниот оксид (MeO) и оксидот на редуценсот (RO). Така, со помош на вредностите на овие парцијални притисоци може да се определи правецот на одвивање на реакцијата (1) – редукцијата на металниот оксид со даден редуценс R. Во зависност од вредностите на ΔG^0 и P_{O_2} ги разликуваме следните случаи:

I. $\Delta G_3^0 > \Delta G_2^0$, т.е.

$$P_{O_2 (RO)} < P_{O_2 (MeO)}$$

Во овој случај вредноста на слободната Гибсова енергија на реакцијата (2) има помала вредност од соодветната вредност за реакцијата (3) и според равенството (5.1) слободната Гибсова енергија на реакцијата (1) ќе има негативна вредност:

$$\Delta G_1^0 < 0.$$

Ова значи дека реакцијата (1) ќе се одвива од лево кон десно, т.е. ќе се одвива редукција на металниот оксид до чист метал. Ако ги споредиме вредностите на напоните на дисоцијација (рамнотежните притисоци на кислородот во реакциите на дисоцијација на оксидите), ќе уочиме дека

редуценсот R може да го редуцира оксидот MeO само ако неговиот напон на дисоцијација ($P_{O_2 (RO)}$) е помал од оној на металниот оксид ($P_{O_2 (MeO)}$). Со други зборови, редуценсот може да го редуцира металниот оксид кога тој има поголем афинитет спрема кислородот од металот кој го редуцираме.

$$\text{II.} \quad \Delta G_3^0 < \Delta G_2^0, \text{ т.е.}$$

$$P_{O_2 (RO)} > P_{O_2 (MeO)}$$

Во согласност со равенството (5.1) следува дека:

$$\Delta G_1^0 > 0.$$

Според тоа, реакцијата (1) ќе се одвива од десно кон лево, т.е. кон оксидирање на металот до металниот оксид. Истовремено, ќе се редуцира оксидот на редуценсот. Во овој случај напонот на дисоцијација на оксидот на металниот оксид ($P_{O_2 (MeO)}$) е помал од оној на редуценсот ($P_{O_2 (RO)}$), поради што редуценсот не може да го редуцира металниот оксид, туку се случува обратен процес.

Редуценсот може да редуцира метален оксид ако напонот на дисоцијација на неговиот оксид што се создава е помал од напонот на дисоцијација на металниот оксид.

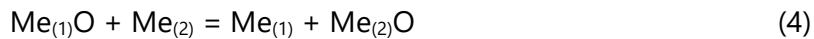
Металотермиска редуција

Покрај најчесто користениот редуценс – јагленот, во металуршката пракса како редуценс може да се користат и чисти метали, чиј напон на дисоцијација на кислородот е понозок од оној на металниот оксид што се редуцира, односно кога тие имаат повисок афинитет кон кислородот отколку металниот оксид. Ваквата редуција се нарекува **металотермиска редуција**.

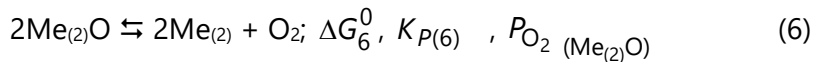
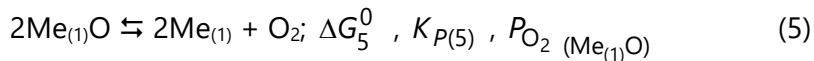
На дијаграмот на слика 2-3 беше прикажана зависноста на слободната Гибсова енергија од температурата за реакцијата на дисоцијација на различни оксиди, меѓу кои и оксидот на јаглеродот. Како што може да

се види, редукцијата на оксидите на алуминиум, магнезиум, калциум, натриум, титан, волфрам и др. се одвива на многу високи температури, поради што се намалува економичноста на процесот. Од друга страна, овие метали имаат висок афинитет спрема јаглеродот и го врзуваат во големо количество во тек на редукцијата. Со ова се отежнува натамошната рафинација на овие елементи. Од овие причини, за нивно добивање се применува металотермиска редукција.

Да ја разгледаме термодинамичката анализа на процесот на металотермиска редукција. Хемиската реакција според која се одвива овој процес е:



Термодинамички, оваа реакција може да се добие со сумирање на соодветните реакции на термичка дисоцијација на оксидите на металите $\text{Me}_{(1)}$ и $\text{Me}_{(2)}$:



Зависноста на слободната Гибсова енергија ΔG^0 од константата на рамнотежа е:

$$\Delta G_5^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{P(5)} \quad (5.6)$$

$$\Delta G_6^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{P(6)} \quad (5.7)$$

Знаејќи дека $K_P = P_{\text{O}_2}$, од овие равенства може да ја изведеме зависноста на рамнотежниот притисок на кислородот (напонот на дисоцијација) од температурата за двете реакции:

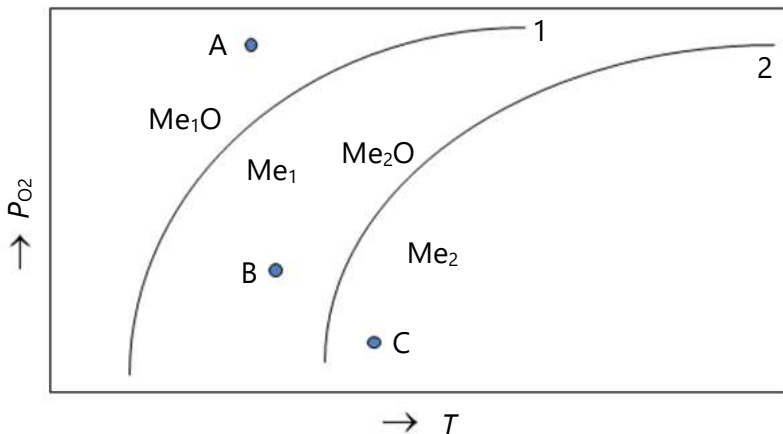
$$P_{\text{O}_2(5)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_5^0}{R \cdot T}\right) \quad (5.8)$$

$$P_{O_2(6)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_6^0}{R \cdot T}\right) \quad (5.9)$$

Ако равенствата (5.8) и (5.9) ги прикажеме графички ($P_{O_2} = f(T)$), се добива дијаграм како на слика 5-1. Да ги разгледаме точките А, В и С, кои лежат вон рамнотежните криви на реакциите (5) и (6). Во точката А произволниот притисок на кислородот за реакцијата (5) е поголем од оној во состојба на рамнотежа ($P_{O_2(5)A} > P_{O_2(5)рам.}$). Според критериумот за насоката на одвивање на реакцијата (5), кој е запишан со равенството:

$$\Delta G_5^0 = R \cdot T \cdot [\ln P_{O_2(5)A} - \ln P_{O_2(5)рам.}], \quad (5.10)$$

произлегува дека $\Delta G_5^0 > 0$, што значи дека во точката А реакцијата (5) ќе се одвива во насока од десно кон лево. И не само во точката А, туку и во која било друга точка во областа над кривата 1 оваа реакција ќе се одвива во насока кон создавање на оксидот на металот Me_1O .



Слика 5-1 Зависност на притисокот на O_2 од температурата за различни метални оксиди

Во точката В, $P_{O_2(5)B} > P_{O_2(5)рам.}$, па во согласност со равенството (5.10) за реакцијата (5), $\Delta G_5^0 < 0$. Тоа значи дека реакцијата (5) се одвива од

лево кон десно, односно стабилен ќе биде металот Me_1 . Тоа важи и за која било друга точка во областа помеѓу кривите 1 и 2.

Во истата точка, за реакцијата (6) $P_{O_2(6)B} > P_{O_2(6)рам.}$. Според критериумот за насоката на одвивање на хемиската реакција имаме $\Delta G_6^0 > 0$, па реакцијата (6) ќе се одвива од десно кон лево, т.е. стабилен ќе биде металниот оксид Me_2O .

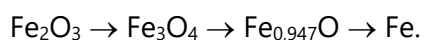
Во точката C, за реакцијата (6) $P_{O_2(6)B} < P_{O_2(6)рам.}$, поради што $\Delta G_6^0 < 0$. Значи, во таа точка реакцијата (6) се одвива од лево кон десно, т.е. стабилен е чистиот метал Me_2 . Значи, во подрачјето под кривата 2 стабилна фаза е Me_2 .

Ако ја разгледаме стабилноста на фазите во подрачјето помеѓу кривите 1 и 2, ќе видиме дека во оваа област стабилен е чистиот метал Me_1 и металниот оксид Me_2O . Тоа се, всушност, продуктите на реакцијата (4). Ова укажува дека реакцијата (4) во оваа област се одвива од лево кон десно, т.е. се одвива металотермиска редукција при која металниот оксид Me_1O се редуцира со чистиот метал Me_2 , кој има поголем афинитет спрема кислородот отколку металот Me_1 . Поголемиот афинитет кон кислородот на металот Me_2 се должи на понискиот рамнотежен притисок на кислородот на неговата термичка дисоцијација, односно понискиот напон на дисоцијација ($P_{O_2 (Me_2O)} < P_{O_2 (Me_1O)}$).

Редукција на железни оксиди

Термодинамичка анализа на процесот на редукција на железните оксиди со водород

Во поглавје 2 видовме дека оксидните соединенија на железото беа хематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4) и вистит ($Fe_{0,947}O$), а редоследот на нивната редукција е следниот:



Меѓутоа, во зависност од температурата и составот на гасната смеса (односот на гасниот редуценс и неговиот гасен оксид, на пр., $CO:CO_2$

или $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$), можна е и директна редуција на вишите оксиди до железо.

За термодинамичка оцена на процесите на редуција на различните железни оксиди со гасен редуценс (H_2 или CO) ќе направиме термодинамичка анализа во која ќе ги изведеме температурните зависности на слободната Гибсова енергија ΔG^0 за сите можни реакции на редуција на железните оксиди, при што ќе конструираме дијаграми на зависност $K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\% \text{H}_2 = f(T)$, од кои ќе ги определиме подрачјата на стабилност на различните оксиди или чистото железо, во зависност од условите на редуција. Ова ќе ни овозможи да ги определиме условите при кои треба да ја изведеме редуцијата.

Хематитот, највисокиот оксид на железото, не е многу стабилен и при ниски температури лесно преминува во нижи оксиди, а реакцијата е егзотермна. Затоа неговата редуција нема да ја анализираме, со цел да ја олесниме термодинамичката анализа.

Појдовни термодинамички податоци со кои располагаме се следните:



$$\Delta G_7^0 = 261122 - 63,171 \cdot T \quad [\text{J}] \quad (5.11)$$



$$\Delta G_8^0 = 272283 - 76,444 \cdot T \quad [\text{J}] \quad (5.12)$$



$$\Delta G_9^0 = 246438 - 54,811 \cdot T \quad [\text{J}] \quad (5.13)$$

Реакциите на редуција на магнетитот и виститот до чисто железо со водород може да се изведат со помош на аритметички операции на реакциите (7), (8) и (9). Меѓутоа, во системот $\text{Fe}-\text{O}-\text{H}$ е можна и реакција на редуција на магнетитот до вистит ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{0,947}\text{O}$). Оваа реакција може да се изведе на следниот начин: прво ја изведуваме реакцијата на дисоцијација на магнетитот до вистит со аритметичко комбинирање

Поглавје 5 Редукција на метални оксиди

на реакциите (7) и (8), а потоа новодобиената реакција на дисоцијација аритметички ја комбинираме со реакцијата (9), со што се добива хемиската реакција на редукција на магнетитот до вистит.

За да ја добиеме реакцијата на термичка дисоцијација на Fe_3O_4 до $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, ги вршиме следните математички операции:

$$(10) = 4,808 \cdot (8) - 3,808 \cdot (7)$$

$$\frac{4,808}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 - 3,808 \text{Fe}_{0,947}\text{O} = \frac{3 \cdot 4,808}{4} \text{Fe} + \frac{4,808}{2} \text{O}_2 - 3,808 \cdot 0,947 \text{Fe} - \frac{3,808}{2} \text{O}_2$$

$$1,202 \text{Fe}_3\text{O}_4 - 3,808 \text{Fe}_{0,947}\text{O} = 3,606 \text{Fe} + 2,404 \text{O}_2 - 3,606 \text{Fe} - 1,904 \text{O}_2$$

$$1,202 \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3,808 \text{Fe}_{0,947}\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \quad (10)$$

Со соодветните аритметички операции ја пресметуваме и зависноста на слободната Гибсова енергија од температурата за реакцијата (10):

$$\Delta G_{10}^0 = 4,808 \cdot \Delta G_8^0 - 3,808 \cdot \Delta G_7^0$$

$$\Delta G_{10}^0 = 4,808 \cdot (272283 - 76,444 \cdot T) - 3,808 \cdot (261122 - 63,171 \cdot T)$$

$$\Delta G_{10}^0 = 314784 - 126,988 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.14)$$

Сега ги изведуваме реакциите на редукција на железните оксиди со водород, со помош на комбинирање на реакциите (7), (8) и (10) со реакцијата (9):

$$l) \quad (11) = (7) - (9)$$

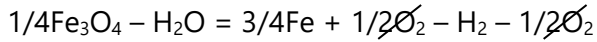


$$\Delta G_{11}^0 = \Delta G_7^0 - \Delta G_9^0$$

$$\Delta G_{11}^0 = (261122 - 63,171 \cdot T) - (246438 - 54,811)$$

$$\Delta G_{11}^0 = 14684 - 8,36 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.15)$$

II) (12) = (8) – (9)

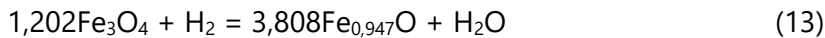


$$\Delta G_{12}^0 = \Delta G_8^0 - \Delta G_9^0$$

$$\Delta G_{12}^0 = (272283 - 76,444 \cdot T) - (246438 - 54,811)$$

$$\Delta G_{12}^0 = 25845 - 21,633 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.16)$$

III) (13) = (10) – (9)



$$\Delta G_{13}^0 = \Delta G_{10}^0 - \Delta G_9^0$$

$$\Delta G_{13}^0 = (314784 - 126,988 \cdot T) - (246438 - 54,811)$$

$$\Delta G_{13}^0 = 68346 - 72,177 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.17)$$

Следен чекор во термодинамичката анализа е определување на зависноста на константата на рамнотежа од температурата за секоја од реакциите на редукција. Овој чекор го започнуваме со равенството на зависноста помеѓу слободната Гибсова енергија ΔG^0 и константата на рамнотежа K_P :

$$\Delta G_i^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{P(i)} \quad (5.18)$$

каде што со индексот i е означена соодветната реакција на редукција.

Од равенството (5.18) следува:

$$\ln K_{P(i)} = -\frac{\Delta G_i^0}{R \cdot T} \quad (5.19)$$

За попрактично прикажување на дијаграмите, природниот логаритам од константата на рамнотежа ќе го преведеме во декаден. Општата претворба од природен во декаден логаритам е дадена со равенката:

$$\ln a = \log a \cdot \ln 10.$$

Ако ова равенство го примениме на равенството (5.19), се добива:

$$\log K_{P(i)} \cdot \ln 10 = -\frac{\Delta G_i^0}{R \cdot T}$$

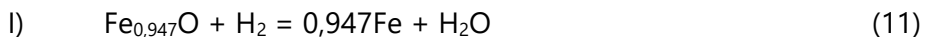
или:

$$\log K_{P(i)} = -\frac{\Delta G_i^0}{R \cdot T \cdot \ln 10} \quad (5.20)$$

Ако го пресметаме производот $R \cdot \ln 10 = 8,3144 \cdot 2,303 = 19,148$ и го замениме во равенството (5.20), се добива:

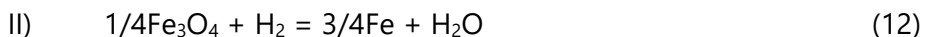
$$\log K_{P(i)} = -\frac{\Delta G_i^0}{19,148 \cdot T} \quad (5.21)$$

Ако во равенството (5.21) ги внесеме вредностите на ΔG_i^0 изразени со равенките (5.15), (5.16) и (5.17), ја добиваме зависноста $\log K_{P_i} - T$ за реакциите на редукција (11), (12) и (13).



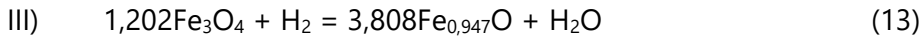
$$\log K_{P(11)} = -\frac{14684 - 8,36 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{14684}{19,148 \cdot T} + \frac{8,36 \cdot T}{19,148 \cdot T}$$

$$\log K_{P(11)} = -\frac{766,87}{T} + 0,437 \quad (5.22)$$



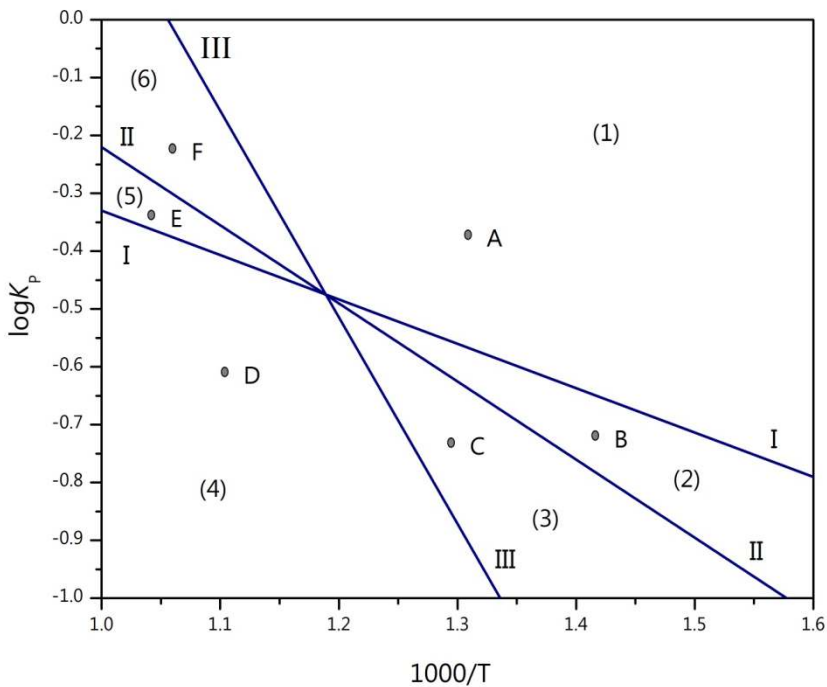
$$\log K_{P(12)} = -\frac{25845 - 21,633 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{25845}{19,148 \cdot T} + \frac{21,633 \cdot T}{19,148 \cdot T}$$

$$\log K_{P(12)} = -\frac{1349,75}{T} + 1,13 \quad (5.23)$$



$$\log K_{P(13)} = -\frac{68346 - 72,177 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{68346}{19,148 \cdot T} + \frac{72,177 \cdot T}{19,148 \cdot T}$$

$$\log K_{P(13)} = -\frac{3569,35}{T} + 3,77 \quad (5.24)$$



Слика 5-2 Зависност $\log K_p \div 1000 / T$ за реакциите на редуција на железните оксиди со гасен редуценс – водород

Равенствата (5.22), (5.23) и (5.24) ќе ги прикажеме графички во рамнината $\log K_p \div \frac{1000}{T}$, како на слика 5-2. Правата I претставува графички

израз на равенството (5.22), правата II на равенството (5.23), а правата III на равенството (5.24). Правите I, II и III ги означуваат рамнотежните услови на соодветните реакции на редукција и се наречени коегзистентни линии, бидејќи на нив егзистираат две кондензирани фази. Овие линии ја делат рамнината $\log K_p \div \frac{1000}{T}$ на шест области означени од 1 до 6 и во секоја од нив е стабилна по една кондензирана фаза.

Стабилноста на фазите во различните области помеѓу коегзистентните линии ќе ја определиме со помош на критериумот за одредување на насоката на одвивање на дадена хемиска реакција изразен со равенството:

$$\Delta G_i^0 = R \cdot T \cdot [\ln \pi_{(i)} - \ln K_{p(i)}] \quad (5.25)$$

каде што K_p претставува однос на гасните реакциски учесници во состојба на рамнотежа, а π е соодветниот однос при произволни парцијални притисоци на гасните реакциски учесници, односно:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (5.26)$$

$$\pi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (5.27)$$

Анализа на областа (1)

Избираме произволна точка А во оваа област за одредена вредност на $1000/T$, на која одговараат еднозначна вредност на $\log \pi$ и соодветни вредности на $\log K_p$ за секоја реакција на редукција изразена со правите од I до III. Така, во точката А за реакцијата (11) изразена со правата I имаме $\log \pi_A > \log K_{p(11)}$. Тоа значи дека ΔG_{11}^0 пресметано според равенството (5.1.5) ќе биде поголемо од 0 ($\Delta G_{11}^0 > 0$), а во согласност со тоа реакцијата (11) ќе се одвива од десно кон лево, па стабилна кондензирана фаза во точката А би била $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$. За истата точка за реакцијата (12) изразена со правата II имаме

$\log \pi_A > \log K_{P(12)}$, од што следува дека $\Delta G_{12}^0 > 0$. Значи, реакцијата (12) ќе се одвива исто така од десно кон лево, а стабилна кондензирана фаза ќе биде Fe_3O_4 . Понатаму, за реакцијата (13) изразена со правата III, имаме $\log \pi_A > \log K_{P(13)}$, односно $\Delta G_{13}^0 > 0$. Според ова, реакцијата (13) се одвива од десно кон лево, т.е. стабилна кондензирана фаза е Fe_3O_4 . Како што може да забележиме, во согласност со анализите, како стабилни кондензирани фази во точката А, односно областа (1) може да се појават $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$ и Fe_3O_4 . Меѓутоа, стабилна може да биде само една од нив. Која од овие фази ќе биде стабилна ќе одлучи критериумот за реакцијата во која се појавуваат двете конкурентни фази, а во овој случај тоа е реакцијата (13). Според критериумот за оваа реакција, определивме дека таа се одвива во насока на создавање Fe_3O_4 . Значи, стабилна фаза во областа (1) ќе биде Fe_3O_4 .

Анализа на областа (2)

Во областа (2) ќе ја разгледаме точката В, која има определена вредност за односот на произволните парцијални притисоци на гасните реакциски ученици, $\log \pi_B$.

Реакција (11), права I:

$$\log \pi_B < \log K_{P(11)} \Rightarrow \Delta G_{11}^0 < 0.$$

Реакцијата (11) се одвива во насока од лево кон десно, во насока на создавање метално железо.

Реакција (12), права II:

$$\log \pi_B > \log K_{P(12)} \Rightarrow \Delta G_{12}^0 > 0.$$

Реакцијата (12) се одвива во насока од десно кон лево, поради што стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Реакција (13), права III:

$$\log \pi_B > \log K_{P(13)} \Rightarrow \Delta G_{13}^0 > 0.$$

Реакцијата (13) се одвива во насока од десно кон лево, поради што и во овој случај стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Во областа (2) се појавуваат две конкурентни фази Fe_3O_4 и чисто Fe . Овие две фази се појавуваат во реакцијата (12). Во согласност со термодинамичката анализа за оваа реакција стабилна кондензирана фаза е Fe_3O_4 , што значи дека во областа (2) е стабилен магнетитот.

Анализа на областа 3

Во областа (3) ја разгледуваме точката С.

Реакција (11), права I:

$$\log \pi_C < \log K_{P(11)} \Rightarrow \Delta G_{11}^0 < 0.$$

Реакцијата (11) се одвива во насока од лево кон десно, т.е. во насока на стабилност на метално железо.

Реакција (12), права II:

$$\log \pi_C < \log K_{P(12)} \Rightarrow \Delta G_{12}^0 < 0.$$

Реакцијата (12) се одвива во насока од лево кон десно и исто како и во претходниот случај стабилна фаза ќе биде чисто метално железо.

Реакција (13), права III:

$$\log \pi_C > \log K_{P(13)} \Rightarrow \Delta G_{13}^0 > 0.$$

Реакцијата (13) се одвива во насока од десно кон лево, поради што стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Во областа (3) се појавуваат две конкурентни фази Fe_3O_4 и чисто Fe . Овие две фази се појавуваат во реакцијата (12). Во согласност со термодинамичката анализа за оваа реакција стабилна кондензирана фаза е Fe , што значи дека во областа (3) е стабилно металното железо.

Анализа на областа (4)

Во областа (4) ја разгледуваме точката D.

Реакција (11), права I:

$$\log \pi_D < \log K_{P(11)} \Rightarrow \Delta G_{11}^0 < 0.$$

Реакцијата (11) се одвива во насока од лево кон десно, т.е. во насока на стабилност на метално железо.

Реакција (12), права II:

$$\log \pi_D < \log K_{P(12)} \Rightarrow \Delta G_{12}^0 < 0.$$

Реакцијата (12) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза ќе биде чисто метално железо.

Реакција (13), права III:

$$\log \pi_D < \log K_{P(13)} \Rightarrow \Delta G_{13}^0 < 0.$$

Реакцијата (13) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза ќе биде $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Во областа (4) се појавуваат две конкурентни фази, чисто Fe и $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$. Овие две фази се појавуваат во реакцијата (11). Во согласност со термодинамичката анализа за оваа реакција стабилна кондензирана фаза ќе биде Fe, што значи дека во областа (4) е стабилно металното железо.

Анализа на областа (5)

Во областа (5) ја разгледуваме точката E.

Реакција (11), права I:

$$\log \pi_E > \log K_{P(11)} \Rightarrow \Delta G_{11}^0 > 0.$$

Реакцијата (11) се одвива во насока од десно кон лево, т.е. во насока на стабилност на вистит, $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Реакција (12), права II:

$$\log \pi_E < \log K_{P(12)} \Rightarrow \Delta G_{12}^0 < 0.$$

Реакцијата (12) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза ќе биде чисто метално железо.

Реакција (13), права III:

$$\log \pi_E < \log K_{P(13)} \Rightarrow \Delta G_{13}^0 < 0.$$

Реакцијата (13) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза ќе биде $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Во областа (5) се појавуваат две конкурентни фази, чисто Fe и $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$. Овие две фази се појавуваат во реакцијата (11). Во согласност со термодинамичката анализа за оваа реакција стабилна кондензирана фаза ќе биде $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, што значи дека во областа (5) е стабилен виститот.

Анализа на областа (6)

Во областа (6) ја разгледуваме точката F.

Реакција (11), права I:

$$\log \pi_F > \log K_{P(11)} \Rightarrow \Delta G_{11}^0 > 0.$$

Реакцијата (11) се одвива во насока од десно кон лево, т.е. во насока на стабилност на вистит, $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Реакција (12), права II:

$$\log \pi_F > \log K_{P(12)} \Rightarrow \Delta G_{12}^0 > 0.$$

Реакцијата (12) се одвива во насока од десно кон лево, поради што стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

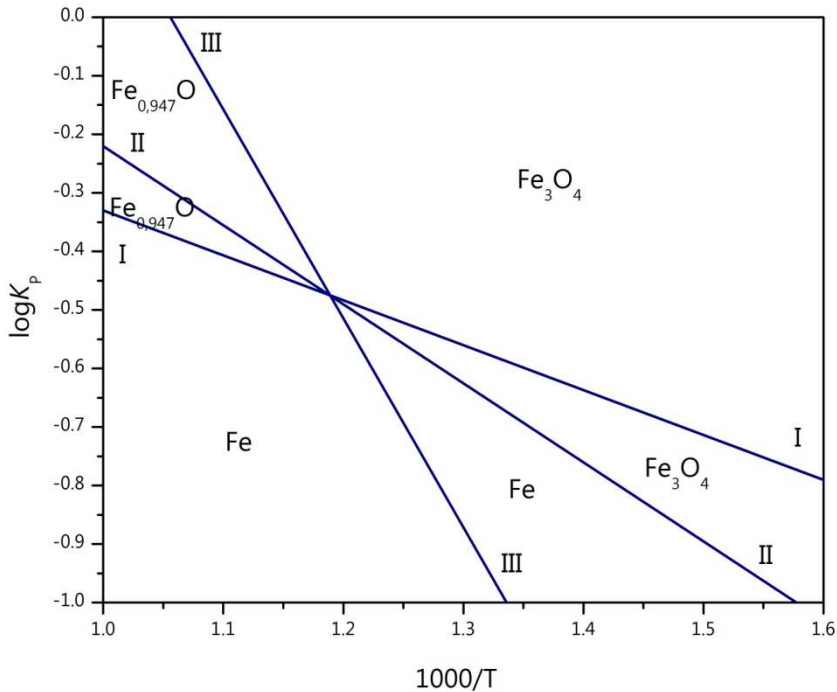
Реакција (13), права III:

$$\log \pi_F < \log K_{P(13)} \Rightarrow \Delta G_{13}^0 < 0.$$

Реакцијата (13) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза ќе биде $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Во областа (6) се појавуваат две конкурентни фази, $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$ и Fe_3O_4 . Овие две фази се појавуваат во реакцијата (13). Во согласност со термодинамичката анализа за оваа реакција стабилна кондензирана фаза ќе биде $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, што значи дека во областа (6) е стабилен виститот.

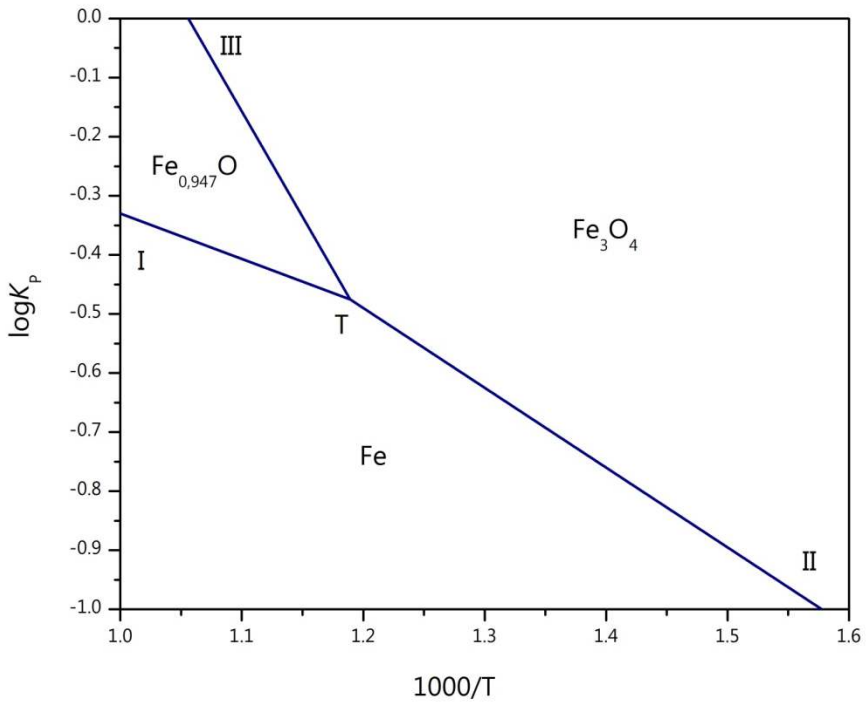


Слика 5-3 Стабилност на кондензираните фази при редукција на железните оксиди со водород, прикажана во рамнината $\log K_p \div 1000 / T$

Врз основа на досега извршената термодинамичка анализа, дијаграмот прикажан на слика 5-2 преминува во облик како што е прикажан на слика 5-3. Може да се види дека одредени делови од рамнотежните прави I, I и III немаат значење и може да се избришат. Така, следен чекор во термодинамичката анализа е поништување на деловите од рамнотежните прави кои немаат значење.

Правата I во делот десно од пресечната точка T ги разделува областите 1 и 2, во кои стабилна фаза е Fe_3O_4 . Бидејќи по дефиниција рамнотежна права претставува рамнотежа на две различни фази кои се во рамнотежа, во овој дел правата I нема значење, бидејќи таа разделува

области со иста фаза. Всушност, областите 1 и 2 сочинуваат една иста област на стабилност на магнетитот. Поради тоа, во делот десно од пресечната точка Т правата 1 се брише. Истото може да го направиме и за правата II лево од пресечната точка Т, каде што стабилна фаза е виститот и за правата III, десно од точката Т, каде што стабилна фаза е чистото железо.



Слика 5-4 Конечен облик на дијаграмот на стабилност на кондензираните фази при редукција на железните оксиди со водород, прикажана во рамнината $\log K_p \div 1000/T$

Дијаграмот на слика 5-3 добива облик како што е прикажано на слика 5-4.

За попрегледна анализа на системот Fe–O–H, т.е. реакциите на редукција на железните оксиди, наместо во рамнината $\log K_p \div 1000/T$, ќе конструираме дијаграм во рамнината $\% \text{H}_2 \div T$, при што многу лесно ќе определиме на која температура и состав на гасната фаза може да го водиме процесот на редукција кон добивање метално железо. За таа

цел константата на рамнотежа ја изразуваме преку односот на парцијалните притисоци на гасните реакциски учесници во реакциите на редуција (11), (12) и (13). Оваа зависност беше изразена со равенството (5.26):

$$K_{P(i)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (5.26)$$

Рамнотежните парцијални притисоци на H_2O и H_2 може да ги изразиме преку нивните процентуални удели во гасната фаза ($\% \text{H}_2\text{O}$ и $\% \text{H}_2$) и вкупниот притисок на гасната фаза ($P_{\text{вк.}}$):

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \% \text{H}_2\text{O} \cdot P_{\text{вк.}} \quad (5.28)$$

$$P_{\text{H}_2} = \% \text{H}_2 \cdot P_{\text{вк.}} \quad (5.29)$$

Ако равенките (5.28) и (5.29) ги замениме во (5.26), се добива:

$$K_{P(i)} = \frac{\% \text{H}_2\text{O} \cdot P_{\text{вк.}}}{\% \text{H}_2 \cdot P_{\text{вк.}}} = \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{H}_2} \quad (5.30)$$

Бидејќи гасната фаза ја сочинуваат само водородот и водената пара, $\% \text{H}_2\text{O} + \% \text{H}_2 = 100$, со замената $\% \text{H}_2\text{O} = 100 - \% \text{H}_2$ равенката (5.30) може да ја запишеме како:

$$K_{P(i)} = \frac{100 - \% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{H}_2} = \frac{100}{\% \text{H}_2} - 1$$

$$K_{P(i)} + 1 = \frac{100}{\% \text{H}_2}$$

$$\% \text{H}_2 = \frac{100}{K_{P(i)} + 1} \quad (5.31)$$

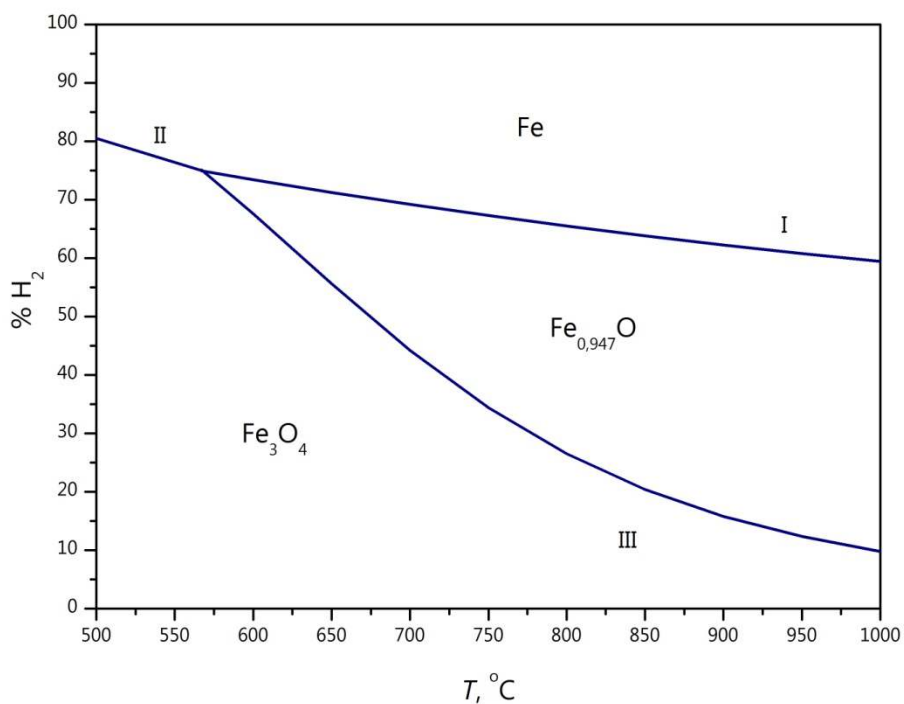
Ако ги замениме соодветните равенства на зависноста на константата на рамнотежа од температурата (5.22), (5.23) и (5.24), за хемиските реакции (11), (12) и (13), добиваме:

$$\%H_2 = \frac{100}{\exp\left(-\frac{766,87}{T} + 0,437\right) + 1} \quad (5.32)$$

$$\%H_2 = \frac{100}{\exp\left(-\frac{1349,75}{T} + 1,13\right) + 1} \quad (5.33)$$

$$\%H_2 = \frac{100}{\exp\left(-\frac{3569,35}{T} + 3,77\right) + 1} \quad (5.34)$$

Равенствата од (5.32) до (5.34) ја претставуваат зависноста на температурата од процентуалниот удел на водородот во гасната фаза.



Слика 5-5 Стабилност на кондензираните фази при редукција на железните оксиди со водород, прикажана во рамнината $\%H_2 \div T$

На дијаграмот на слика 5-5 графички е прикажана оваа зависност, при што температурата е изразена во Целзиусови степени, заради појасно читање на дијаграмот. При конструкција на дијаграмот треба да се води сметка во пресметката на вредностите на %H₂ равенствата да се внесуваат вредности на температурата изразена во Келвинови степени, а на апсцисата да се внесуваат соодветните вредности во Целзиусова скала. Дијаграмот претставува јасно насочување за водење на процесот на редуција на железните оксиди и добивање чисто железо. Така, при температури пониски од 570 °C, магнетитот може директно да се преведе до метално железо, ако уделот на редуктивниот гас – водородот е нешто под 80 %. Над оваа температура редуцијата на магнетитот се одвива сукцесивно, прво се преведува во вистит, а потоа до метално железо.

Реакциите на редуција на железните оксиди со водород се јавуваат како резултат на внесување водена пара во високата печка, преку влагата од рудата (во помал дел) и преку влагата донесена со предгрејаниот воздух (во поголем дел). Како резултат на присуството на влагата и цврстиот јаглерод од коксот се одвива согорување на јаглеродот со влагата, при што се добива гасен јаглерод моноксид и водород, според следната реакција:



Оваа реакција е ендотермна, поради што зоната на согорување се лади, а создадениот гас е побогат со CO и H₂. Водородот е поефикасен редуценс од јаглеродниот моноксид, па реакцијата на редуција на железните оксиди се олеснува. Треба да напоменеме дека количеството водород е многу помало и редуцијата на железните оксиди се одвива во најголем дел со CO. Меѓутоа, водородот ја олеснува редуцијата и тоа поради две причини: 1) поради делумна директна редуција со водород која се одвива полесно од онаа со CO и 2) водородот претставува катализатор на редуцијата со CO поради неговата мала вискозност во гасната фаза и доста високиот коефициент на дифузија. Значи, тој ја намалува вискозноста на целата гасна фаза и ја забрзува дифузијата на гасните реакциски учесници (реактанти и продукти). Водородот полесно доаѓа во контакт со кристалите на цврстите оксиди, а водата како продукт на редуција побрзо го напушта системот и на тој пат се сретнува со CO и реагира според реакцијата на воден гас (поглавје 4, реакција 3):



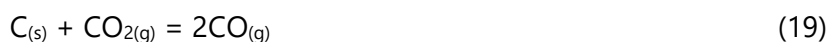
Според реакцијата (15), повторно се создава водород кој се реагира во процесот на редукција.

Термодинамичка анализа на процесот на редукција на железните оксиди со јаглерод моноксид

Во висока печка при добивање чисто железо од неговите оксиди како редуценс се користи цврст јаглерод од коксот. Реакцијата на редукција на железниот оксид (FeO) со цврст јаглерод е:



Меѓутоа, редукцијата со цврст редуценс е многу бавна, поради малиот контакт на редуценсот со оксидот. Во реалност, редукцијата се врши со гасен редуценс – CO, кој се создава со согорување на јаглеродот во зоната на дувниците. Со согорувањето, покрај образувањето гасен редуценс, се ослободува големо количество топлина потребно за одвивање на ендотермните процеси на редукција на железните оксиди. Согорувањето на јаглеродот се врши според реакциите (види поглавје 4, реакции (4), (5) и (6)):



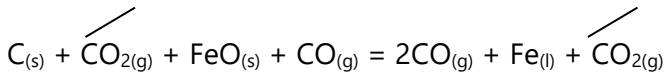
Редуктивниот гас, CO, се добива директно со непотполно согорување на јаглеродот со кислород (17), или, пак, со оксидација на цврст јаглерод според реакцијата (19) со јаглерод диоксидот создаден при потполно согорување на јаглеродот со кислород, според реакцијата (18).

Значи, редукцијата на железниот оксид се одвива во два чекора: создавање јаглерод моноксид и редукција на железниот оксид со јаглерод моноксид:





Ако ги собереме реакциите (19) и (20), се добива реакцијата (16):



или:



Сега ќе направиме термодинамичка анализа на реакциите на редукција на железните оксиди (вистит и магнетит) со CO (систем Fe–O–C), аналогна на претходната во системот Fe–O–H. Термодинамички податоци со кои располагаме се оние кои се однесуваат на создавање на реакциските учесници ($\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, Fe_3O_4 , Fe, CO, CO_2) од елементи. Со соодветни аритметички комбинирања на дадените реакции на создавање на реакциските учесници ќе ги добиеме соодветните реакции на редукција, како и соодветните термодинамички големини (ΔG^0 и K_p). Реакциите на термичка дисоцијација на виститот и магнетитот и температурната зависност на слободната Гибсова енергија веќе беа дадени, но заради подобра прегледност ќе ги наведеме повторно:

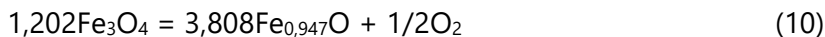


$$\Delta G_7^0 = 261122 - 63,171 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.1)$$



$$\Delta G_8^0 = 272283 - 76,444 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.2)$$

Во оваа низа ќе ја наведеме и реакцијата на термичка дисоцијација на магнетит до вистит, која во претходната анализа термохемиски ја изведовме:



$$\Delta G_{10}^0 = 314784 - 126,988 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.4)$$

Реакциите на создавање CO и CO_2 се дадени со реакциите (17) и (18). Реакцијата (17) ќе ја запишеме во однос на 1 mol CO, па добиваме:



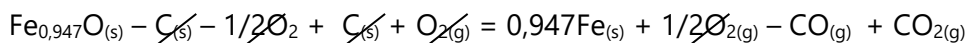
$$\Delta G_{17}^0 = -111713 - 87,655 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.35)$$



$$\Delta G_{18}^0 = -394133 - 0,837 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.36)$$

Реакциите на редукција ги добиваме со соодветни аритметички операции на реакциите (7), (8), (10), (17)' и (18).

I) (21) = (7) - (17)' + (18)

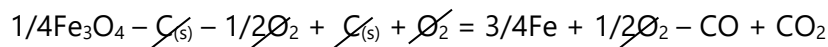


$$\Delta G_{21}^0 = \Delta G_7^0 - \Delta G_{17'}^0 + \Delta G_{18}^0$$

$$\Delta G_{21}^0 = (261122 - 63,171 \cdot T) - (-111713 - 87,655) + (-394133 - 0,837 \cdot T)$$

$$\Delta G_{21}^0 = -21298 + 23,647 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.37)$$

II) (22) = (8) - (17)' + (18)

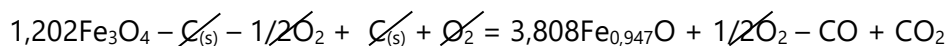


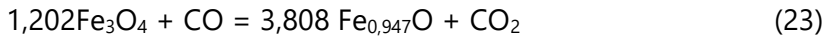
$$\Delta G_{22}^0 = \Delta G_8^0 - \Delta G_{17'}^0 + \Delta G_{18}^0$$

$$\Delta G_{22}^0 = (272283 - 76,444 \cdot T) - (-111713 - 87,655) + (-394133 - 0,837 \cdot T)$$

$$\Delta G_{22}^0 = -10137 + 10,374 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.38)$$

III) (23) = (10) - (17)' + (18)





$$\Delta G_{23}^0 = \Delta G_{10}^0 - \Delta G_{17}^0 + \Delta G_{18}^0$$

$$\Delta G_{23}^0 = (314784 - 126,988 \cdot T) - (-111713 - 87,655) + (-394133 - 0,837 \cdot T)$$

$$\Delta G_{23}^0 = 32364 - 40,17 \cdot T \text{ [J]} \quad (5.39)$$

Откако ги добивме аналитичките изрази за температурната зависност на слободната Гибсова енергија за реакциите на редукција на железните оксиди со јаглерод моноксид, следен чекор е определување на температурната зависност на константата на рамнотежа на истите реакции. Релацијата кое ги поврзуваше ΔG^0 и K_p беше дадена со равенството (5.21):

$$\log K_{P(i)} = -\frac{\Delta G_i^0}{19,148 \cdot T} \quad (5.21)$$

Ако во равенството (5.1.11) ги внесеме вредностите на ΔG_i^0 изразени со равенките (5.2.27), (5.2.28) и (5.2.29), добиваме зависност $\log K_{P_i} \div T$, за реакциите на редукција (21), (22) и (23).



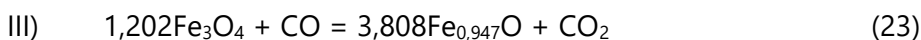
$$\log K_{P(21)} = -\frac{-21298 + 23,647 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{-21298}{19,148 \cdot T} - \frac{23,647 \cdot T}{19,148 \cdot T}$$

$$\log K_{P(21)} = \frac{1112,28}{T} - 1,235 \quad (5.40)$$



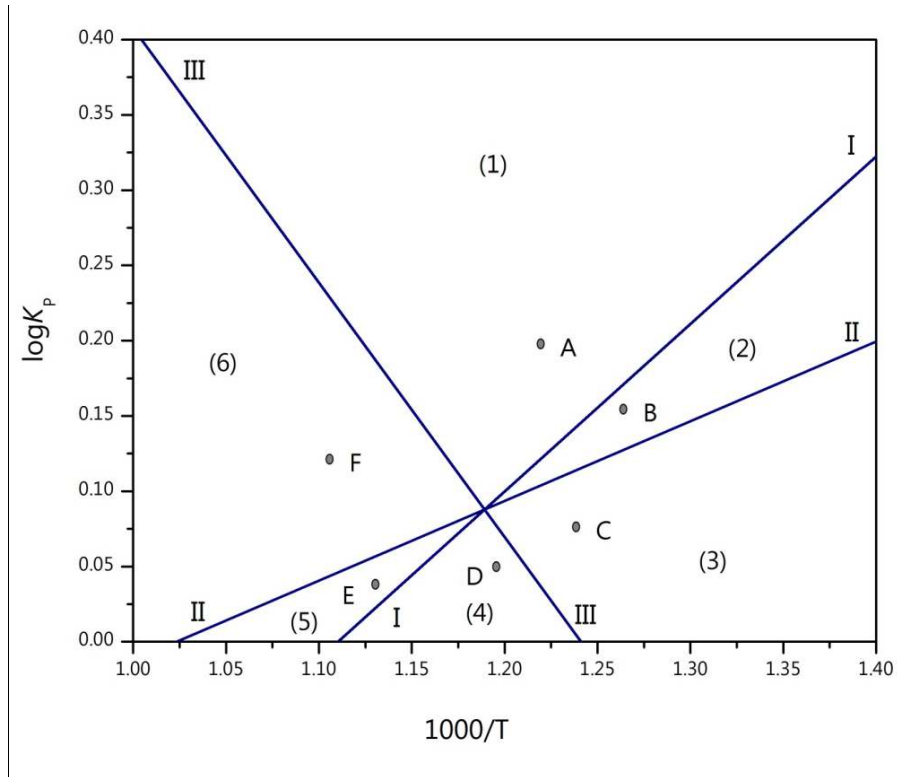
$$\log K_{P(22)} = -\frac{-10137 + 10,374 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{-10137}{19,148 \cdot T} - \frac{10,374 \cdot T}{19,148 \cdot T}$$

$$\log K_{P(22)} = \frac{529,4}{T} - 0,542 \quad (5.41)$$



$$\log K_{P(23)} = -\frac{32364 - 40,7 \cdot T}{19,148 \cdot T} = -\frac{32364}{19,148 \cdot T} + \frac{40,7 \cdot T}{19,148 \cdot T}$$

$$\log K_{P(23)} = -\frac{1690,2}{T} + 2,126 \quad (5.42)$$



Слика 5-6 Зависност $\log K_P \div 1000 / T$ за реакциите на редукција на железните оксиди со CO

Графичкиот приказ на равенствата (5.40), (5.41) и (5.42) во рамнината $\log K_P \div 1000 / T$ е даден на слика 5-6. Правите I, II и III (коегзистентни линии) ги означуваат рамнотежните услови на соодветните реакции на редукција. Овие линии ја делат рамнината $\log K_P \div 1000 / T$ на шест области означени од 1 до 6 и во секоја од нив е стабилна по една кондензирана фаза.

Во наредната фаза од анализата ја определуваме стабилноста на фазите во шесте означени области од дијаграмот со помош на равенството (5.25), споредувајќи ги соодветните вредности на $\ln K_P$ и $\ln \pi$.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Анализа на областа 1

Реакција (21), права I, во точка A:

$$\log \pi_A > \log K_{P(21)} \Rightarrow \Delta G_{21}^0 > 0.$$

Реакцијата (21) се одвива во насока од десно кон лево, т.е. во насока на создавање $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Реакција (22), права II, во точка A:

$$\log \pi_A > \log K_{P(22)} \Rightarrow \Delta G_{22}^0 > 0.$$

Реакцијата (22) се одвива во насока од десно кон лево, поради што стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Реакција (23), права III, точка A:

$$\log \pi_A > \log K_{P(23)} \Rightarrow \Delta G_{23}^0 > 0.$$

Реакцијата (23) се одвива во насока од десно кон лево, поради што и во овој случај стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Во согласност со термодинамичката анализа на хемиската реакција во која се појавуваат двете конкурентни фази ($\text{Fe}_{0,947}\text{O}$ и Fe_3O_4) произлегува дека во областа 1 е стабилен магнетитот.

Анализа на областа 2

Реакција (21), права I, во точка B:

$$\log \pi_B < \log K_{P(21)} \Rightarrow \Delta G_{21}^0 < 0.$$

Реакцијата (21) се одвива во насока од лево кон десно, во насока на стабилност на металното железо.

Реакција (22), права II, во точка B:

$$\log \pi_B > \log K_{P(22)} \Rightarrow \Delta G_{22}^0 > 0.$$

Реакцијата (22) се одвива во насока од десно кон лево, поради што стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Реакција (23), права III, точка B:

$$\log \pi_B > \log K_{P(23)} \Rightarrow \Delta G_{23}^0 > 0.$$

Реакцијата (23) се одвива во насока од десно кон лево, поради што и во овој случај стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Стабилна фаза во областа 2 ќе биде магнетитот, бидејќи според анализата на реакцијата (22) во која се јавуваат двете конкурентни фази, најдовме дека стабилна фаза е Fe_3O_4 .

Анализа на областа 3

Реакција (21), права I, во точка C:

$$\log \pi_C < \log K_{P(21)} \Rightarrow \Delta G_{21}^0 < 0.$$

Реакцијата (21) се одвива во насока од лево кон десно, во насока на стабилност на металното железо.

Реакција (22), права II, во точка C:

$$\log \pi_C < \log K_{P(22)} \Rightarrow \Delta G_{22}^0 < 0.$$

Реакцијата (22) се одвива во насока од лево кон десно, во насока на стабилност на металното железо.

Реакција (23), права III, точка C:

$$\log \pi_C > \log K_{P(23)} \Rightarrow \Delta G_{23}^0 > 0.$$

Реакцијата (23) се одвива во насока од десно кон лево, поради што стабилна фаза ќе биде Fe_3O_4 .

Стабилна фаза во областа 3 е металното железо, бидејќи според анализата на реакцијата во која се јавуваат двете конкурентни фази (22) стабилна фаза е металното железо.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Анализа на областа 4

Реакција (21), права I, во точка D:

$$\log \pi_D < \log K_{P(21)} \Rightarrow \Delta G_{21}^0 < 0.$$

Реакцијата (21) се одвива во насока од лево кон десно, во насока на стабилност на металното железо.

Реакција (22), права II, во точка D:

$$\log \pi_D < \log K_{P(22)} \Rightarrow \Delta G_{22}^0 < 0.$$

Реакцијата (22) се одвива во насока од лево кон десно, во насока на стабилност на металното железо.

Реакција (23), права III, точка D:

$$\log \pi_D < \log K_{P(23)} \Rightarrow \Delta G_{23}^0 < 0.$$

Реакцијата (23) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза е $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Стабилна фаза во областа 4 е металното железо, бидејќи според анализата на реакцијата во која се јавуваат двете конкурентни фази (21) стабилна фаза е металното железо.

Анализа на областа 5

Реакција (21), права I, во точка E:

$$\log \pi_E > \log K_{P(21)} \Rightarrow \Delta G_{21}^0 > 0.$$

Реакцијата (21) се одвива во насока од десно кон лево, во насока на стабилност на $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Реакција (22), права II, во точка E:

$$\log \pi_E < \log K_{P(22)} \Rightarrow \Delta G_{22}^0 < 0.$$

Реакцијата (22) се одвива во насока од лево кон десно, во насока на стабилност на металното железо.

Реакција (23), права III, точка E:

$$\log \pi_E < \log K_{P(23)} \Rightarrow \Delta G_{23}^0 < 0.$$

Реакцијата (23) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза е $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Стабилна фаза во областа 5 е $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, бидејќи според анализата на реакцијата во која се јавуваат двете конкурентни фази (21), стабилна фаза е $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Анализа на областа 6

Реакција (21), права I, во точка F:

$$\log \pi_F > \log K_{P(21)} \Rightarrow \Delta G_{21}^0 > 0.$$

Реакцијата (21) се одвива во насока од десно кон лево, во насока на стабилност на $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Реакција (22), права II, во точка F:

$$\log \pi_F > \log K_{P(22)} \Rightarrow \Delta G_{22}^0 > 0.$$

Реакцијата (22) се одвива во насока од десно кон лево, во насока на стабилност на магнетит.

Реакција (23), права III, точка F:

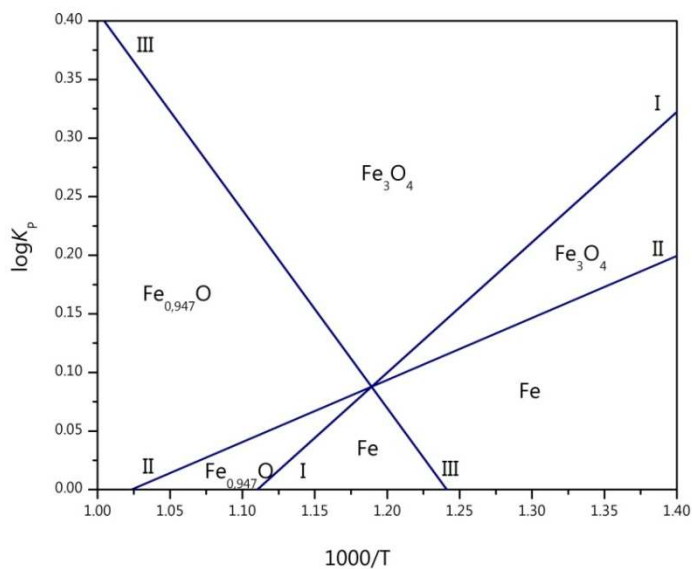
$$\log \pi_F < \log K_{P(23)} \Rightarrow \Delta G_{23}^0 < 0.$$

Реакцијата (23) се одвива во насока од лево кон десно, поради што стабилна фаза е $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

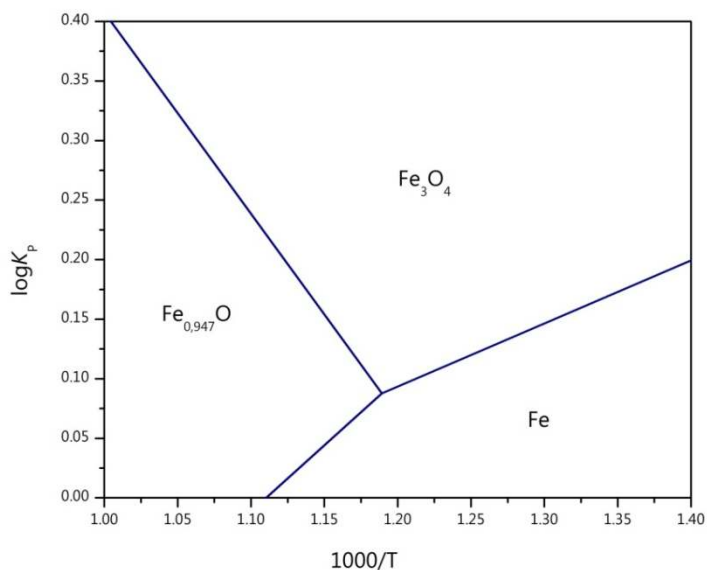
Стабилна фаза во областа 6 е $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, бидејќи според анализата на реакцијата во која се јавуваат двете конкурентни фази (23) стабилна фаза е $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Кога ќе се нанесат стабилните фази во областите од 1 до 6, дијаграмот на слика 5-6 добива облик како што е прикажано на слика 5-7.



Слика 5-7 Зависност $\log K_p \div 1000 / T$ за реакциите на редуција на железните оксиди со CO



Слика 5-8 Зависност $\log K_p \div 1000 / T$ за реакциите на редуција на железните оксиди со CO

Како и во претходната анализа, може да се види дека одредени делови од рамнотежните прави I, I и III немаат значење и може да се избришат. Така, деловите на правите I и III десно од пресечната точка T се бришат, а правата II се брише лево од пресечната точка. Со тоа, дијаграмот на слика 5-7 преминува во дијаграм каков што е прикажан на слика 5-8.

Следниот чекор во анализата на системот Fe–O–C е конструирање дијаграм во рамнината %CO ÷ T. Со тоа ќе се олесни предвидувањето и водењето на процесите на редукција во висока печка за добивање сурово железо. Најпрво ја изразуваме константата на рамнотежа од односот на парцијалните притисоци на гасните реакциски учесници (CO и CO₂):

$$K_{P(i)} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (5.43)$$

Рамнотежните парцијални притисоци на CO₂ и CO претставуваат производ на процентуалните удели на гасните реакциски учесници во гасната фаза (%CO₂ и %CO) и вкупниот притисок на гасната фаза (P_{БК.}):

$$P_{\text{CO}_2} = \% \text{CO}_2 \cdot P_{\text{БК.}} \quad (5.44)$$

$$P_{\text{CO}} = \% \text{CO} \cdot P_{\text{БК.}} \quad (5.45)$$

Ако равенките (5.2.34) и (5.2.35) ги замениме во (5.2.33), добиваме:

$$K_{P(i)} = \frac{\% \text{CO}_2 \cdot P_{\text{БК.}}}{\% \text{CO} \cdot P_{\text{БК.}}} = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} \quad (5.46)$$

Гасната фаза ја сочинуваат само CO₂ и CO, поради што %CO₂ + %CO = 100. Ако замениме %CO₂ = 100 – %CO, равенството (5.46) може да го запишеме како:

$$K_{P(i)} = \frac{100 - \% \text{CO}}{\% \text{CO}} = \frac{100}{\% \text{CO}} - 1$$

$$K_{P(i)} + 1 = \frac{100}{\% \text{CO}}$$

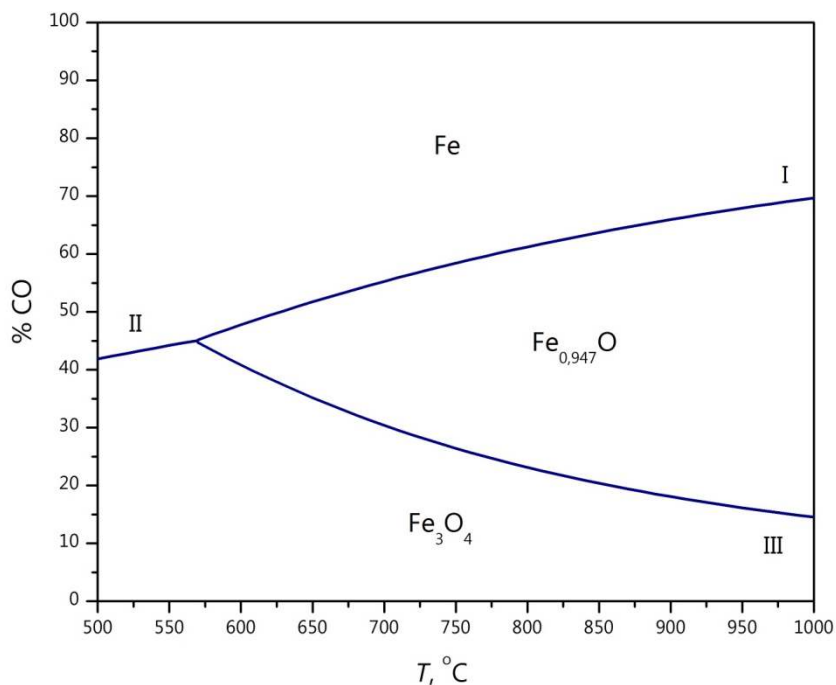
$$\%CO = \frac{100}{K_{p(i)} + 1} \quad (5.47)$$

Ако ги замениме соодветните равенства на зависноста на константата на рамнотежа од температурата (5.2.30), (5.2.31) и (5.2.32), за хемиските реакции (21), (22) и (23), се добива:

$$\%CO = \frac{100}{\exp\left(\frac{1112,28}{T} - 1,25\right) + 1} \quad (5.48)$$

$$\%CO = \frac{100}{\exp\left(\frac{529,4}{T} - 0,542\right) + 1} \quad (5.49)$$

$$\%CO = \frac{100}{\exp\left(-\frac{1690,2}{T} + 2,126\right) + 1} \quad (5.50)$$

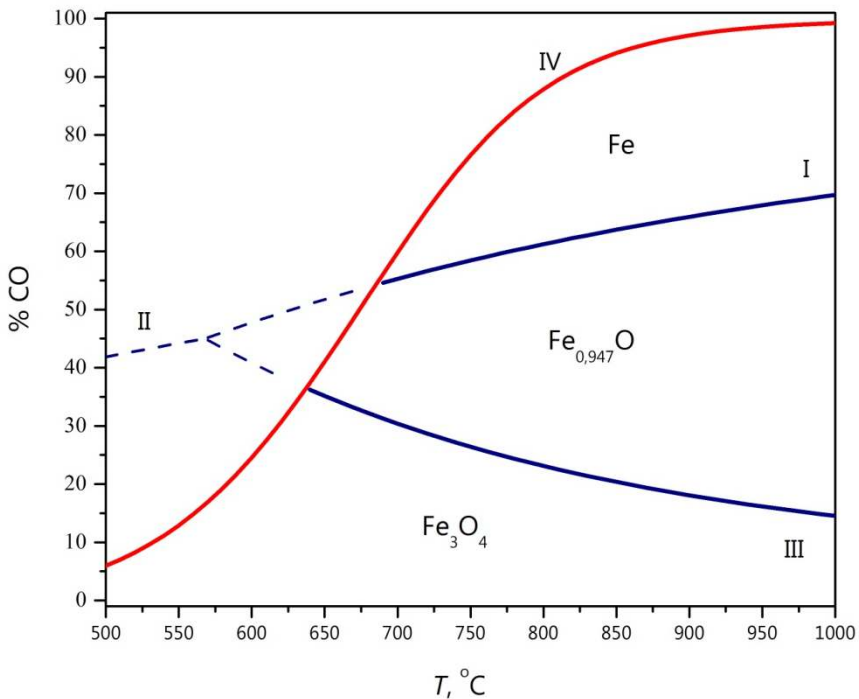


Слика 5-9 Стабилност на кондензираните фази при редуција на жлезните оксиди со CO, прикажана во рамнината %CO ÷ T

Поглавје 5 Редукција на метални оксиди

Заменувајќи ги вредностите за дадени температури ги добиваме соодветните вредности за %CO и го конструираме дијаграмот прикажан на слика 5-9. Во литературата овој дијаграм е познат како Шодронов (Chaudron) дијаграм, според научникот кој прв го конструирал. Дијаграмот претставува јасна слика за стабилноста на оксидите и металното железо при дадена температура и состав на гасната смеса, според која се олеснува процесот на редукција на железните оксиди.

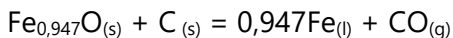
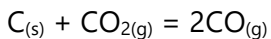
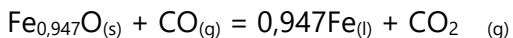
За пореално толкување на подрачјата на стабилност на кондензираните фази што може да се јават при процесот на редукција, во Шодроновите дијаграм ја нанесуваме и Будуаровата крива (слика 5-10), која го изразува процесот на дисоцијација на CO, односно негово создавање од цврст јаглерод и CO₂.



Слика 5-10 Шодронов дијаграм и Будуарова крива

Во целото подрачје лево од Будуаровата крива (IV), CO не е стабилен. Поради тоа, подрачјето во кое лежи кривата I и деловите од кривите II и III прикажани со испрекинати линии е нестабилно. Поради нестабилноста на CO, процесите на редукција со CO во ова подрачје не се одвиваат.

Во подрачјето десно од Будуаровата крива реакцијата на гасификација на јаглородот со CO_2 се одвива од лево кон десно, т.е. во насока на стабилност на редуктивниот гас CO . Во која било точка во подрачјето десно од Будуаровата крива гасната смеса тежнее да го достигне рамнотежниот состав претставен со Будуаровата крива во точката која одговара на посматраната температура. Од друга страна, тоа подразбира и поместување на рамнотежата на железните оксиди. Така, на пример, да ја посматраме точката А со еднаков состав на CO и CO_2 во гасната смеса на 900°C , во која стабилна кондензирана фаза е виститот ($\text{Fe}_{0,947}\text{O}$). Во присуство на цврст јаглород во системот се одвива гасификација на јаглородот со CO_2 ($\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$), при што гасната фаза го постигнува рамнотежниот состав на Будуаровата крива за оваа температура (точка В), кој изнесува 88 % CO . Меѓутоа, во точката В стабилна кондензирана фаза е чистото железо, што значи дека постигнувањето на рамнотежниот состав на гасната фаза на оваа температура предизвикува редукција на виститот. Ова значи дека во присуство на цврст јаглород доаѓа до редукција на виститот до метално железо, но не со директна редукција, туку преку одвивањето на реакциите:



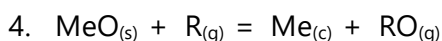
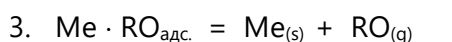
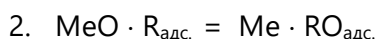
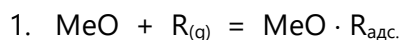
Кинетика на процесот на редукција на метални оксиди

За добивање на металите по пат на редукција, т.е. отстранување на кислородот од нивните оксиди, од термодинамичката анализа на системот метал–кислород, досега научивме како да извршиме избор на термодинамичките големини кои овозможуваат реализација на процесот на редукција. За практични цели овие сознанија не се доволни, бидејќи не нудат никакви информации за брзината со која се одвива самиот процес. Според тоа, за реализација на процесот на редукција во најопшт случај е потребно да се разгледаат следните две прашања:

1. Во какви термодинамички услови може да се реализира самиот хемиски акт (хемиска реакција), кој овозможува отстранување на кислородот од металните оксиди (процес на редукција) и

2. Кој е најбавниот процес (стадиум) во реакциониот механизам (прикажан со одредена реакциона шема), со кој е определена (лимитирана) брзината на вкупниот процес на редукција.

Хетероген процес на редукција на цврст метален оксид **MeO** со гасен редуценс **R**, при што се образува цврст метал **Me** и гасен продукт **RO**, може да се прикаже со следната шема за механизмот на одвивање на овој процес:



Во согласност со горната шема, гасниот редуценс R најнапред се адсорбира на површината на металниот оксид (процес 1).

Вториот стадиум (процес 2) претставува хемиски акт (реакција), при што кислородот се откинува од решетката на оксидот и со гасниот редуценс R образува на површината адсорбиран гасен продукт RO.

Во третиот стадиум (процес 3) гасниот продукт RO се десорбира од површината, т.е. ја напушта површината на металот и преоѓа во гасна фаза.

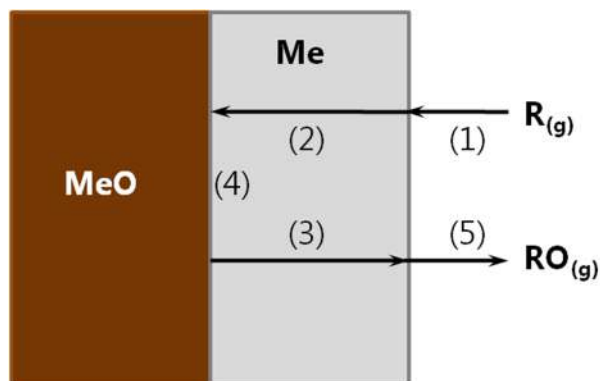
Со хемиската реакција 4 е прикажан вкупниот процес на редукција, односно „хемизмот на процесот“. Со неа е прикажано кои реактанти стапуваат во хемиска реакција и кои продукти се образуваат во хемиската реакција.

Прикажаната шема за механизмот на процесот на редукција не ги вклучува во себе и процесите на транспорт на маса и топлина, чија брзина може, исто така, да влијае врз брзината на вкупниот процес на редукција. Поради тоа, во кинетичката анализа, т.е. проучувањето на кинетиката и механизмот на процесот, тој се разложува на повеќе можни елементарни стадиуми. На пример:

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

1. Доведување (транспорт) на гасниот редуценс R од гасната фаза до површината на цврстата супстанција (метал или металоксид). Овој стадиум се нарекува **надворешна дифузија** на гасниот редуценс.
2. Транспорт на гасниот редуценс во внатрешноста на цврстата супстанција или **внатрешна дифузија**. Овој процес може да се реализира преку дифузија во волуменот (внатрешноста) на цврстата супстанција, по границите на зрната, во макро и микропорите на зрната итн.
3. Хемиски акт реакција – кристалохемиска претворба, односно хемиска реакција на редуција. Овој стадиум ги содржи сите процеси на хемиска претворба, на пример, адсорпција на гасниот редуценс на површината на металниот оксид, процес на хемисорпција на молекулите на гасниот редуценс, образување и раст на кристали од новата фаза (во случајов метал), понатаму десорпција на гасниот продукт од површината на металот, итн.
4. Одвод или транспорт (дифузија) на гасниот продукт од реакционата површина (низ волуменот на цврстиот продукт или низ неговите пори) до површината на цврстиот продукт, односно фазната граница метал/гас.
5. Одвод на гасниот продукт од фазната граница метал/гас во гасната фаза.

Наведените стадиуми шематски се прикажани на слика 5-11.



Слика 5-11 Шематски приказ на механизмот на одвивање на реакцијата на редуција на метален оксид до метал

Формално-кинетички законитости на процесот на редукција

Целта на кинетичката анализа најчесто е да се определи влијанието на одделните стадиуми на процесот, врз неговата вкупна брзина. Ако брзината на процесот ја изразиме аналитички, т.е. со некое равенство, тогаш зборуваме за формална кинетика. За практични цели, битно е кинетиката на процесот за дадени услови да ја искажеме со некоја равенка, врз основа на која можеме да претскажеме за кое време и во кои услови процесот достигнува одреден степен на прореагираност, односно степен на редукција. Најбавниот стадиум ја одредува (лимитира) вкупната брзина на процесот, бидејќи сите други стадиуми се побрзи. Таквиот стадиум се нарекува **лимитирачки стадиум**. Ако хемискиот акт е најбавен стадиум, тогаш зборуваме за хемиски или **кинетички лимитиран процес**. Кај процеси во кои транспортот на маса е најбавен процес зборуваме за **дифузионо лимитирани процеси**. Овде накратко ќе го разгледаме влијанието на големината на реакционата површина и нејзината промена врз брзината на изотермниот процес на редукција.

Кинетиката на процесот на редукција може да се претстави аналитички преку временската зависност на порастот на дебелината на образувањот продукт (метал), x :

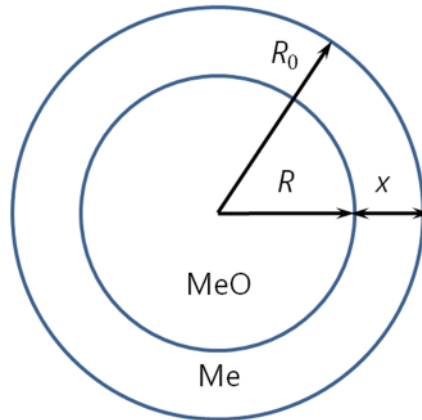
$$x = f(t), \quad (5.51)$$

каде што t е време.

Да разгледаме сега два случаја, во кои процесот е лимитиран кинетички, а потоа случај во кој процесот е лимитиран дифузиски.

Честопати во пракса, особено кога се работи со зрнест (дисперзиран) материјал (руда, рудни концентрати, итн.), попрактично е кинетиката на процесот да ја изразиме формално преку временската зависност на степенот на редукција a , наместо преку временскиот прираст на дебелината на образувањот метал x .

На слика 5-12 е прикажана шема на процесот, каде што со R_0 е означен почетниот радиус на металниот оксид, R е радиус на металниот оксид по некое време t , x е дебелина на создадениот метал по некое време t .



Слика 5-12 Шематски приказ на процесот на редуција на зрнест метален оксид до метал

Понатаму, за метален оксид во облик на едnodимензионално тело, на пример, топка, да ја одредиме релацијата помеѓу дебелината на образуваниот метален слој x и степенот на редуција a , во согласност со шемата прикажана на слика 5-12. Степенот на редуција a го дефинираме со изразот:

$$a = \frac{m_{0(MeO)} - m_{(MeO)}}{m_{0(MeO)}} \quad (5.52)$$

каде што со $m_{0(MeO)}$ е означена масата на металниот оксид MeO , на почетокот на процесот ($t = 0$), а со $m_{(MeO)}$ масата на металниот оксид по некое време t , соодветно. Од равенката (5.52) се гледа дека вредностите на a лежат во интервалот $0 \leq a \leq 1$. Така, ако $a = 1$, тоа значи дека металниот оксид е целосно редуциран до метал.

Во согласност со слика 5-12, ако во дадениот систем независно од реакционото време важи релацијата $R = R_0 - x$ или $R \approx R_0 - x$. Тогаш волуменот на неизредуцираниот метален оксид V може да се изрази како:

$$V = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (R_0 - x)^3 \quad (5.53)$$

Бидејќи a го прикажува степенот на редукција, изразот $1 - a$ го прикажува уделот на неизредуцираниот метален оксид, чиј волумен V може да се прикаже со равенството:

$$V = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot R_0^3 \cdot (1 - a) \quad (5.54)$$

Со изедначување на равенствата (5.53) и (5.54) може да се најде релацијата помеѓу временскиот прираст на дебелината на образуваниот метал x и степенот на редукција a .

$$\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (R_0 - x)^3 = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot R_0^3 \cdot (1 - a)$$

$$(R_0 - x)^3 = R_0^3 \cdot (1 - a)$$

$$R_0 - x = R_0 \cdot (1 - a)^{\frac{1}{3}}$$

$$x = R_0 \cdot \left[1 - (1 - a)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (5.55)$$

До равенката (5.55) се доаѓа и преку равенството за масата на неизреагираниот метален оксид m_{MeO} :

$$m_{\text{MeO}} = V \cdot \rho_{\text{MeO}} \quad (5.56)$$

каде што со ρ_{MeO} е означена густината на металниот оксид, а V е волумен на неизреагираниот метален оксид и е даден со равенството:

$$V = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot R^3 \quad (5.57)$$

Со замена на равенството (5.57) во (5.56) се добива:

$$m_{\text{MeO}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho_{\text{MeO}}}{3} \cdot R^3 \quad (5.58)$$

Аналогно на равенството (5.58), со кое е изразена масата на неизреагираниот оксид по некое време t , масата на металниот оксид пред почетокот на процесот (при $t = 0$) ќе биде изразена со следното равенство:

$$m_{0(\text{MeO})} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho_{\text{MeO}}}{3} \cdot R_0^3 \quad (5.59)$$

Со замена на равенствата (5.58) и (5.59) во равенството (5.52) се добива:

$$a = \frac{R_0^3 - R^3}{R_0^3} \quad (5.60)$$

Во согласност со слика 5-12, за R може да запишеме:

$$R = R_0 - x \quad (5.61)$$

Со замена на R од равенката (5.61) во равенка (5.60) се добива:

$$a = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3}$$

$$a = 1 - \left(\frac{R_0 - x}{R_0} \right)^3$$

$$\left(\frac{R_0 - x}{R_0} \right)^3 = 1 - a$$

$$\frac{R_0 - x}{R_0} = (1 - a)^{\frac{1}{3}}$$

$$R_0 - x = R_0 \cdot (1 - a)^{\frac{1}{3}}$$

$$x = R_0 \cdot \left[1 - (1 - a)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (5.55)$$

Хемиски контролиран процес

Да ја изразиме брзината на процесот преку временската промена на масата на прореагиран цврст реактант m :

$$\frac{dm}{dt} = -k_1 \cdot S \cdot C \quad (5.62)$$

Знакот „минус“ во горната равенка значи дека масата m во текот на процесот опаѓа (во процесот на редукција кислородот се отстранува од цврстиот метален оксид). Ако притоа површината S и концентрацијата на флуидниот реагенс C (на пример гас – редуценс) се константни, тогаш со замената:

$$k_2 = k_1 \cdot S \cdot C \quad (5.63)$$

во равенката (5.62) се добива:

$$\frac{dm}{dt} = -k_2 \quad (5.64)$$

Со интеграција на горната равенка за гранични услови $m = m_0$, при $t = 0$, се добива:

$$\int_{m_0}^m dm = -k_2 \cdot \int_0^t dt \quad (5.65)$$

Со решавање на интегралите се добива:

$$m = m_0 - k_2 \cdot t \quad (5.66)$$

Со вовед на коефициент на пропорционалност β (бездимензиона големина), врската помеѓу масата на продуктот и реактантот може да се изрази со равенката:

$$m_{\text{реактанти}} = \beta \cdot m_{\text{продукти}} \quad (5.67)$$

Понатаму, ако со ρ ја означиме густината, а со V волуменот на продуктот, тогаш врската помеѓу масата на реактантот m и дебелината на продуктот x може да се прикаже со равенката:

$$m = \beta \cdot \rho \cdot V,$$

односно:

$$m = \beta \cdot \rho \cdot S \cdot x \quad (5.68)$$

Бидејќи во текот на процесот масата на реактантот опаѓа, а дебелината на продуктот x расте, за диференцијалните коефициенти $\frac{dm}{dt}$ и $\frac{dx}{dt}$ важи следната релација:

$$-\frac{dm}{dt} \sim \frac{dx}{dt} \quad (5.69)$$

По диференцирање на равенството (5.68) по времето t и од равенството (5.69) се добива:

$$\frac{dm}{dt} = -\beta \cdot \rho \cdot S \cdot \frac{dx}{dt} \quad (5.70)$$

Со замена на $\frac{dm}{dt}$ од равенството (5.64) во равенството (5.70) се добива:

$$-k_2 = -\beta \cdot \rho \cdot S \cdot \frac{dx}{dt}$$
$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{\beta \cdot \rho \cdot S} \quad (5.71)$$

Со интегрирање на равенката (5.71) за гранични услови $x = 0$ и $t = 0$ се добива:

$$\int_0^x dx = \frac{k_2}{\beta \cdot \rho \cdot S} \int_0^t dt$$
$$x = \frac{k_2}{\beta \cdot \rho \cdot S} \cdot t \quad (5.72)$$

Со замена:

$$k_3 = \frac{k_2}{\beta \cdot \rho \cdot S}$$

во равенката (5.72) се добива:

$$x = k_3 \cdot t \quad (5.73)$$

Обработката на експерименталните резултати по равенството (5.72) или по равенството (5.73) дава права линија во координатите $m \div t$ или $x \div t$, за процеси кои се хемиски контролирани.

За сферна површина на цврстиот реактант, со замена на x од равенството (5.55) во равенството (5.73), се добива:

$$1 - (1 - a)^{\frac{1}{3}} = k_4 \cdot t \quad (5.74)$$

при што $k_4 = \frac{k_3}{R_0}$. Константата k_4 се вика Спенсер-Топлејова (Spencer-Torlay) константа и се означува со k_{ST} .

Дифузиски контролиран процес

Со интеграција на Тамановата (Tamann) равенка:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad (5.75)$$

$$\int_0^x x dx = k \int_0^t dt$$

за гранични услови $x = 0$ и $t = 0$ се добива:

$$x^2 = 2 \cdot k \cdot t \quad (5.76)$$

Со замена на x од равенката (5.55) во равенката (5.76) се добива:

$$[1 - (1 - a)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{2 \cdot k \cdot t}{R_0} \quad (5.77)$$

или со замената $k_J = \frac{2 \cdot k}{R_0}$ во горната равенка се добива:

$$[1 - (1 - a)^{\frac{1}{3}}]^2 = k_J \cdot t \quad (5.78)$$

Константата k_J се вика Јандерова (Jander) константа. Обработка на експериманталните резултати по равенката (5.78) дава права линија во рамнината $[1 - (1 - a)^{\frac{1}{3}}]^2 - t$.

Поглавје 6

Металуршки троски

Содржина:

- ✓ Општи поими
- ✓ Структура
- ✓ Физички својства
- ✓ Хемиски својства
- ✓ Молекуларна теорија за троските
- ✓ Јонска теорија за троските
- ✓ Реакции помеѓу троска и течен метал

Општи поими

Сите пирометалуршки процеси за добивање на металите се проследени со образување друга течна фаза, освен растопот на металниот продукт – **троска**. Таа е повеќекомпонентен систем составен главно од оксиди на основниот метал, присутните примеси и намерно додадени оксиди. Намерно додадените оксиди може да бидат топители кои имаат улога за термичка регулација на процесот, но честопати се додаваат и за регулација на составот на троската. Хемискиот состав на троските, пред сè, зависи од составот на шаржираниот материјал (рудни концентрати, прженци, топители, нуспродукти од претходни металуршки процеси и сл.). Според минеролошкиот состав, троските може да бидат прости оксиди (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO), силикати ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), алумосиликати ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), ферити или спинели ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), фосфати ($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) и многу поретко сулфиди (CaS , FeS , ZnS).

Троските, иако претставуваат отпаден материјал (понекогаш и нуспродукт) во металуршкото производство, имаат значајна улога во хемиз-

мот на процесите на добивање на металите (топење или рафинирање).. Тие влијаат врз текот на одвивање на хемиските реакции и со тоа на квалитетот на конечниот продукт – **течен метал**. Нивната функција во технолошките процеси за добивање на металите е повеќекратна:

1. Регулирање на брзината на процесот на **размена на кислород** меѓу оксидната фаза и течниот метал. На пример, при добивање железо во висока печка со промена на составот на троската може да се олесни или да се отежне процесот на редуција на одредени примеси (Si, Mn, Al, Ni и сл.). Така, зависно од бараниот производ, железо со одредено количество од наведените елементи, се избира соодветен состав на троската за да се овозможи бараниот состав на примесите во конечниот продукт.

2. Регулирање на **распределбата на температурата** по висина на печката. На пример, тешко топливите троски бараат поголема температура во седлото на високите или шахтните печки, а тоа се одразува врз составот на добиениот течен метал.

3. Отстранување на штетните примеси од суровиот метал, т.е. **рафинирачка способност**. При соодветен состав на троската, со помош на размена на кислородот, троската треба во најголема мера да го ослободи рафинираниот течен метал од најштетните примеси, пред сè, фосфорот и сулфурот.

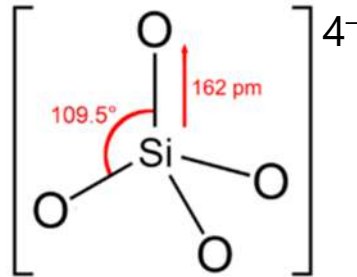
4. Троската треба да има соодветен состав за да може лесно и непречено **да се одвои од течната метална фаза**. При одвојувањето, троската со себе треба да ги однесе непожелните продукти од хемиските реакции. Притоа, посебно е важно троската да не повлече дел од течниот метален продукт, што би значело директни механички губитоци. Во тој контекст, од особена важност кај троските е нивниот вискозитет, односно течливоста.

5. Троската има улога и **да го заштити течниот метал од влијанието на излезните гасови**. Директен контакт на течниот метал со овие гасови значи губиток на корисниот метал.

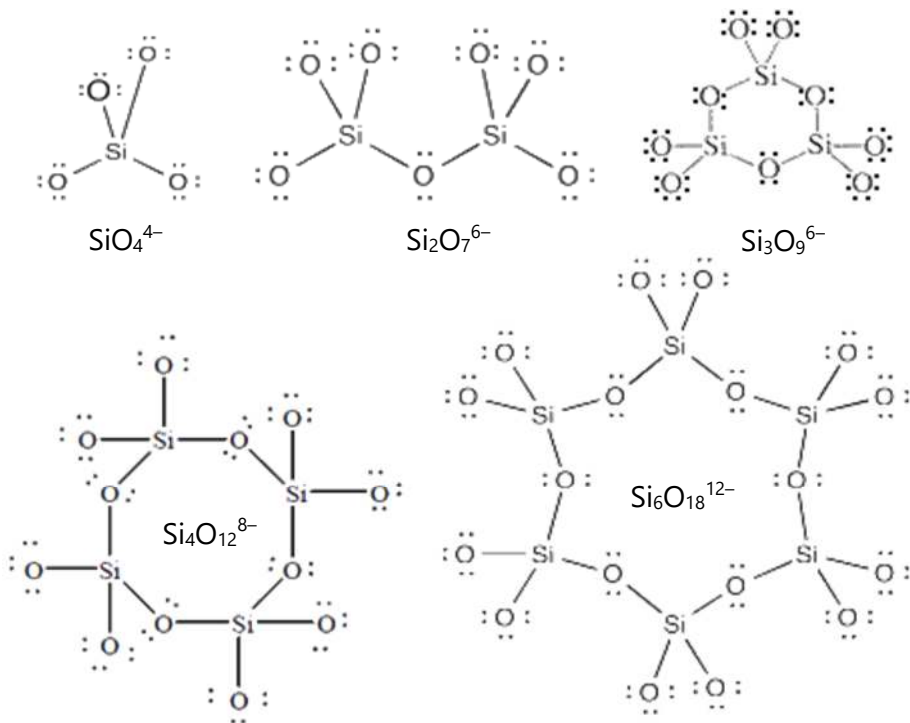
За да може да ги задоволи наведените функции, троските треба да поседуваат соодветни физички и хемиски својства.

Структура

Троските имаат кристална структура слична на онаа на јонските соединенија, на пример, NaCl. Бидејќи SiO_2 е присутен во сите троски, а во најголемиот дел од нив е главна компонента, основна елементарна кристална ќелија на троските е силикатен тетраедар SiO_4^{4-} , кој го сочинува еден силициумов атом опкружен со четири кислородни атоми, како што е прикажано на слика 6-1.



Слика 6-1 Елементарна ќелија на кристалната структура на SiO_2



Слика 6-2 Структура на кристализирани силикати

При мали концентрации на SiO_2 во троските, силикатните тетраедри се раздвоени со катјони. Со зголемување на уделот на SiO_2 , тетраедрите се здружуваат (полимеризираат), при што може да образуваат прстени, ленти или посложени структури. Експериментално се утврдени повеќе типови на анјони со општа формула $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, како SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, чија структура е прикажана на слика 6-2. Ова укажува дека течните троски се јонски растопи кои се составени од едноставни метални катјони, кислородни анјони O^{2-} внесени со базните оксиди и повеќеатомски силикатни анјони од типот $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$. Повеќеатомските силикатни анјони може да бидат со различен степен на сложеност, од најпрости SiO_4^{4-} , до најсложени $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ (сл. 6-2). Катјоните на алуминиумот, железото, титанот и ванадиумот во троските можат да се однесуваат амфотерно. Така, тие може да го заменат силициумот во силикатните тетраедри, или, пак, да се најдат во октаедарската структура како катјони на основните метали. Поради тоа, во троската може да се најдат комплексни анјони, како што се: AlO_2^- , AlO^+ , FeO^{2-} , TiO_4^{4-} , VO^{2-} и др.

Моларната енталпија и ентропија на процесот на топење на SiO_2 имаат ниски вредности ($\Delta H^0 = 7,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^0 = 4,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ова значи дека структурата на троската во тврда и течна состојба не се разликува многу.

Структурата на троските влијае врз нивните физички својства. Така, на пример, троските со повисока содржина на SiO_2 се карактеризираат со повисок вискозитет, поради присуството на полимеризирани комплексни анјони од типот $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$. Или, пак, високите вредности на површинскиот напон се објаснуваат со отсуство на молекули со заситени внатрешни врски.

Физички својства

Вискозитет

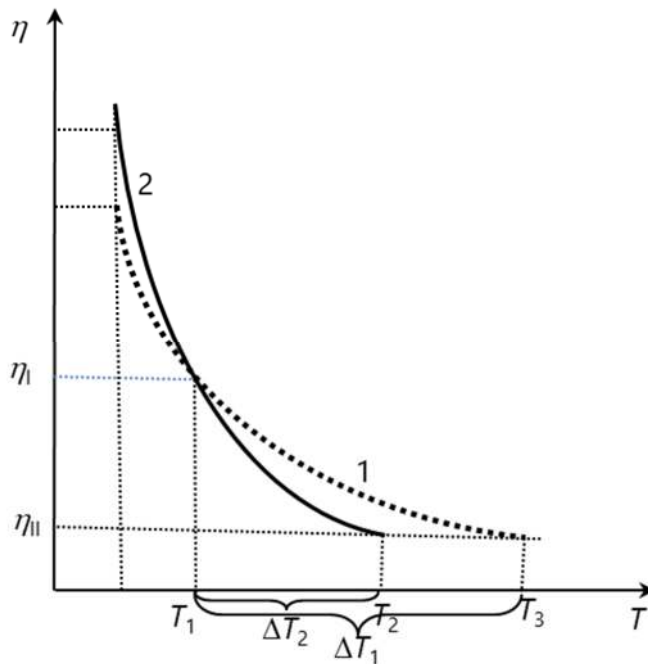
Најважно физичко својство на троските е нивниот **вискозитет**. При оптимална вредност на вискозитетот се овозможува нивна соодветна подвижност, поинтензивна дифузија која ја диктира брзината на хемиските реакции, како и подобра разделеност на течните фази (метал и троска) во металуршките агрегати. Колку е помал вискозитетот, толку е поголема **течливоста** на троската, а со тоа се подобруваат претходно

наведените функции. Присуството на Al_2O_3 ја намалува точката на топење на троската, односно ја зголемува нејзината течливост. Базните оксиди (CaO , MgO) имаат повисоки точки на топење и вискозитет, т.е. помала течливост.

Зависноста на вискозитетот η од температурата T е дадена со следното равенство:

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B \quad (6.1)$$

каде што A и B се константи кои зависат од составот на троската, т.е. од присуството на различните оксиди во неа. Во согласност со равенството (6.1), зголемувањето на температурата го намалува вискозитетот, односно ја зголемува течливоста на троските. На слика 6-3 графички е прикажана зависноста на вискозитетот од температурата за кисели ($60\% \text{SiO}_2 + 40\% \text{CaO}$, крива 1) и базни троски ($40\% \text{SiO}_2 + 60\% \text{CaO}$, крива 2).



Слика 6-3 Дијаграм на зависноста на вискозитетот на троските од температурата

Во согласност со дијаграмот, киселите троски (крива 1) полесно се топат од базните, па на пониски температури се помалку вискозни (потечливи) од базните. Ако температурата постепено расте (над T_1), тогаш вискозитетот на базните троски побрзо се намалува од оној на киселите. Така, на повисоки температури базните троски се потечливи од киселите на иста температура. На повишени температури, на киселите троски им е потребен поширок температурен интервал ($\Delta T_1 = T_3 - T_1$) за намалување на вискозитетот за ист износ ($\Delta \eta = \eta_I - \eta_{II}$) отколку на базните троски ($\Delta T_2 = T_2 - T_1$). Троските кои се однесуваат во согласност со кривата 1 се нарекуваат „долги троски“, додека оние кои се однесуваат во согласност со кривата 2 се „кратки троски“.

Густина и моларен волумен

Густината и моларниот волумен на троските имаат особено значење во кинетката на раздвојување на фазите, т.е. раздвојување на течниот метал од троската. Во случај на производство на метал со помала густина, течниот метал се наоѓа над троската и за нивно полесно и побрзо раздвојување без механички губитоци на металот во троската таа треба да има поголема густина и обратно.

Табела 6-1 Индивидуални густини на оксидите во троската

Оксид	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	ZnO	Cr ₂ O ₃
Густина, g·cm ⁻¹	2,20	3,34	3,58	4,00	5,75	4,26	5,61	5,22

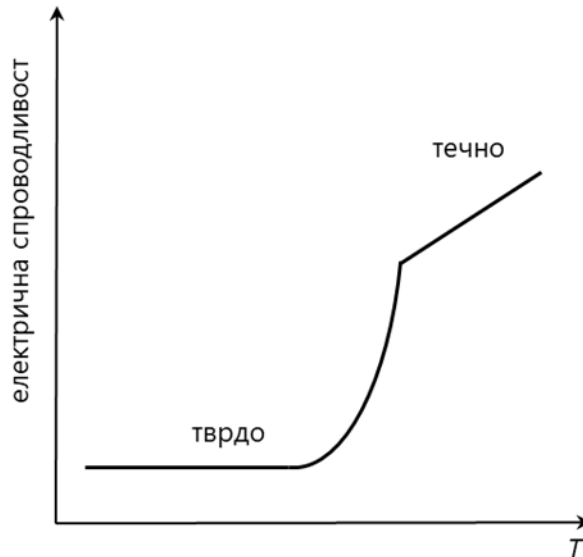
Густината на троските зависи, пред сè, од нејзиниот состав. Колку е поголем уделот на компоненти со поголема густина, густината на троската е поголема. Во табела 6-1 се наведени вредности на густините на оксидите што можат да бидат присутни во троските. Како што може да се види, густината на SiO₂ е најмала, и како се зголемува уделот на компонентите со поголема густина се зголемува и густината на троската. Така, на пример, густината на CaO и MgO е поголема од онаа на SiO₂. Значи, со зголемување на базицитетот на троската, т.е. со зголемување на уделот на CaO и MgO, нејзината густина ќе биде поголема.

Видовме дека структурата на течната и тврдата троска не се разликува многу поради малите вредности на промената на моларната енталпија

и ентропија. Тоа значи дека со пораст на температурата густината на троската нема да се промени значително, односно благо ќе опаѓа.

Електрична спроводливост

Електричната спроводливост на троските има мешан карактер (мешана спроводливост), односно поседува спроводливост и од прв ред (електронска спроводливост) и од втор ред (јонска спроводливост). Во споредба со металните спроводници, електричната спроводливост на троските е доста помала, но во споредба со јаките електролити во водени раствори таа е поголема. Зголемувањето на концентрацијата на FeO и MnO значително ја зголемува електричната спроводливост, додека таа се намалува со зголемувањето на концентрацијата на SiO₂.



Слика 6-4 Дијаграм на зависност на електричната спроводливост на троските од температурата

Бидејќи јонската спроводливост на троските претставува функција од вискозитетот, нејзината зависност од температурата ќе биде многу слична со онаа на вискозитетот и може да се прикаже со равенство слично на равенството (6.1). Наместо електричната спроводливост, во равенството се користи електричниот отпор R :

$$\log R = \frac{A}{T} + B \quad (6. 2)$$

каде што константите A и B , исто така, зависат од природата на троската.

Електричната спроводливост е од особена важност при добивање челик или феролегури во електрични печки. На дијаграмот на слика 6-4 е прикажана зависноста на електричната спроводливост на троските од температурата. Како што може да се види, со пораст на температурата електричната спроводливост бргу расте, а кога троската ќе премине во течна состојба таа линеарно се зголемува со температурата.

Хемиски својства

Веќе видовме дека троските се составени главно од оксиди, кои според хемискиот афинитет може да бидат кисели, базни или амфотерни. Во табела 6-2 се наведени оксидите кои најчесто се јавуваат во металуршките троски, според нивниот хемиски афинитет. Покрај оксидите, во одредени случаи троските може да содржат сулфиди (CaS , FeS , MnS), сулфати, фосфати или, пак, карбиди (CaC_2).

Табела 6-2 Поделба на оксидите во троската според хемискиот афинитет

Кисели оксиди	Базни оксиди	Амфотерни оксиди
SiO_2	CaO	Al_2O_3
TiO_2	MgO	Fe_2O_3
P_2O_5	FeO	Cr_2O_3
V_2O_5	MnO	-
WO_3	CrO	-
MoO_3	Na_2O	-
-	K_2O	-

Треба да се нагласи дека не постои аналогија помеѓу базноста, односно киселоста на оксидите во троските и оксидите во водени раствори. Тоа се должи на тоа што за разлика од троските во водените раствори киселините дисоцираат на водородни (H^+) јони, додека базите на хидроксилни (OH^-) јони, а меѓусебните реакции на киселините и базите се проследени со создавање соли и вода. Оксидите кои градат јаки киселини или бази во водени раствори не мора да бидат јаки оксиди во троските и обратно. Така, на пример, водениот раствор на $Ca(OH)_2$ се смета за јака база, односно CaO се смета за јако базен оксид. Овој оксид, исто така, и во троските има изразено силен базен карактер. Меѓутоа, SiO_2 кој има изразито силен кисел карактер кај троските во водени раствори има слаб кисел карактер.

Една од најважните карактеристики на троските е нивниот **базичитет**, кој претставува однос помеѓу масените удели на базните оксиди наспроти оние на киселите и најчесто се пресметува според равенството:

$$B_T = \frac{\sum CaO}{\sum SiO_2} \quad (6.3)$$

ПРИМЕР

6.1 Да се определи базицитетот на троска која се добива во процес на добивање железо во висока печка, ако е познат составот на суровините кои се користат и добиеното сурово железо.

Компонента, % мас.	Руда 1	Руда 2	Кокс	Сурово железо
Fe	57,2	47,8	0,65	94
C	-	-	85	4
Mn	0,14	0,1	-	0,15
Si	-	-	-	1,5

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

P	0,04	0,05	-	0,1
S	0,18	0,14	0,45	0,05
SiO ₂	15	5	3,3	-
CaCO ₃	8	31	5,9 (CaO)	-

Масата на употребената руда 1 изнесува 1 030 kg, на рудата 2 734 kg, а на коксот 452 kg.

Решение:

Базицитетот на троката се пресметува во согласност со равенката (6.3):

$$B_T = \frac{\sum \text{CaO}}{\sum \text{SiO}_2}$$

Имајќи ги предвид податоците од табелата, ги пресметуваме соодветните суми на CaO и SiO₂ и ги внесуваме во равенката (6.3):

$$B_T = \frac{\text{CaO}_{\text{руда 1}} + \text{CaO}_{\text{руда 2}} + \text{CaO}_{\text{кокс}}}{\text{SiO}_{2\text{руда 1}} + \text{SiO}_{2\text{руда 2}} + \text{SiO}_{2\text{кокс}} - \text{SiO}_{2\text{Fe}}}$$

$$B_T = \frac{1030 \cdot 0,08 \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 734 \cdot 0,31 \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 452 \cdot 0,059}{1030 \cdot 0,15 + 734 \cdot 0,05 + 452 \cdot 0,033 - 1000 \cdot 0,015 \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Si}}}}$$

$$B_T = \frac{1030 \cdot 0,08 \cdot \frac{56}{100} + 734 \cdot 0,31 \cdot \frac{56}{100} + 452 \cdot 0,059}{1030 \cdot 0,15 + 734 \cdot 0,05 + 452 \cdot 0,033 - 1000 \cdot 0,015 \cdot \frac{60}{28}} = 1,15$$

$$B_T = 1,15$$

За подобро разбирање на хемиското однесување, развиени се повеќе теории за троките, од кои ние ќе ги разгледаме молекуларната и јонската.

Молекуларна теорија за троските

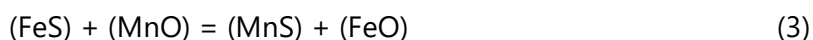
Според молекуларната теорија, троските претставуваат идеален раствор составен од оксидни, силикатни, фосфатни, алуминатни и слични соединенија. Тие дисоцираат на неутрални прости оксиди: MeO , SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 . За пресметка на распределбата на одделни елементи помеѓу металот и троската се користи молекулскиот состав на троската, односно концентрациите на простите оксиди од хемиската анализа.

Да ја разгледаме, на пример, распределбата на сулфурот помеѓу металот и троската, која се одвива во два стадиума:

I) Премин на сулфурот од металот кон троската:



II) Реакција на железниот сулфид со CaO или со MnO во троската:



Исто така, оваа распределба може да ја изразиме преку една хетерогена хемиска реакција која се одвива на границата метал–троска:



Во наведените хемиски реакции соединенијата или елементот во средна заграда значи дека се присутни во металот, додека во обична заграда дека се присутни во троската.

Во согласност со молекуларната теорија за троските, константата на рамнотежа за реакцијата (4) ќе биде определена со следната равенка:

$$K = \frac{(\text{CaS}) \cdot [\text{FeO}]}{(\text{CaO}) \cdot [\text{FeS}]} \quad (6.4)$$

Во равенката (6.4) во малите и средните загради се дадени концентрациите на дадените прости соединенија (оксиди и сулфиди), при што малите загради означуваат дека соодветното соединение е во троската, а средните загради дека тоа е во металот. Во случајов, коефициентот на

распределба на сулфурот L_S ќе биде даден со односот на концентрацијата на сулфидите во троската и металот:

$$L_S = \frac{(\text{CaS})}{[\text{FeS}]} \quad (6.5)$$

Ако равенката (6.5) ја замениме во равенката (6.4), за коефициентот на распределба на сулфурот ќе добиеме:

$$L_S = K \cdot \frac{(\text{CaO})}{[\text{FeO}]} \quad (6.6)$$

Во согласност со равенката (6.6), распределбата на сулфурот зависи од производот помеѓу константата на рамнотежа на хетерогената хемиска реакција која се одвива на границата метал–троска и односот на распределба на кислородот помеѓу троската и металот.

Распределбата на сулфурот во зависност од молекулскиот состав на троската може да биде изразена со следната равенка:

$$\frac{(S)}{[S]} = X_S \cdot \left[2,6 + 1,6 \cdot \frac{(\text{CaO}')}{(\text{FeO})} \cdot (B_T - 2) + 11 \cdot [\text{Mn}] \right] \quad (6.7)$$

каде што:

$[S]$ и $[\text{Mn}]$ е содржината на сулфур и манган во металот,

(S) содржина на сулфур во троската,

X_S претставува збир од уделите на сите компоненти во троската:

$$X_S = (\text{SiO}_2) + (\text{MnO}) + (\text{FeO}) + \text{P}_2\text{O}_5 + 0,21 \cdot (B_T - 2) - (\text{CaO}')$$

(CaO') не е целиот удел на CaO во троската, туку уделот на т.н. слободен CaO , кој се определува по равенката:

$$(\text{CaO}') = (\text{CaO}) - 4 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5),$$

па во согласност со ова базицитетот на троската во равенката (6.3) ќе биде даден со изразот:

$$B_T = \frac{(\text{CaO}) - 4 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)}{(\text{SiO}_2)} \quad (6.8)$$

ПРИМЕР

6.2 Да се определи концентрацијата на кислород и манган во железо кое на 1873 K се наоѓа во рамнотежа со троска со следниот состав:

CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅
39,94	15,38	10,59	1,77	5,23	10,6	16,09

Дадени се соодветните константи на рамнотежа:

$$K_{\text{O}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{[\% \text{O}]} = 4,367, (T = 1873 \text{ K});$$

$$K_{\text{Mn/Fe}} = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{FeO}} \cdot [\% \text{Mn}]} = 3,296, (T = 1873 \text{ K}).$$

За определување на активностите на FeO (a_{FeO}) и MnO (a_{MnO}) се користат тројните дијаграми (SiO₂ + P₂O₅) – (CaO + MnO + MgO) – FeO и (SiO₂ + P₂O₅) – (CaO + MgO) – MnO.

Молекулските маси на компонентите во троската се следните:

	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅
$M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	56	60	72	160	40	71	142

Решение:

За да може да ги определиме активностите на FeO (a_{FeO}) и MnO (a_{MnO}) од тројните дијаграми, уделот на компонентите на троската треба да го изразиме во атомски проценти.

Најпрво го определуваме бројот на молови на секоја компонента од троската (во однос на 100 g троска):

$$n_{\text{CaO}} = \frac{\% \text{CaO}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{39,94}{56} = 0,713 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{\% \text{SiO}_2}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{15,38}{60} = 0,256 \text{ mol}$$

$$n_{\text{FeO}} = \frac{\% \text{FeO} + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{2 \cdot M_{\text{FeO}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}}{M_{\text{FeO}}} = \frac{10,59 + 1,77 \cdot \frac{2 \cdot 72}{160}}{72} = 0,169 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MgO}} = \frac{\% \text{MgO}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{5,23}{40} = 0,131 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MnO}} = \frac{\% \text{MnO}}{M_{\text{MnO}}} = \frac{10,6}{71} = 0,149 \text{ mol}$$

$$n_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{\% \text{P}_2\text{O}_5}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = \frac{16,09}{142} = 0,113 \text{ mol}$$

Атомскиот удел на дадена компонента во троската претставува однос на бројот на молови на компонентата наспроти вкупниот број молови на смесата (троската):

$$\%_{\text{ат.}} i = \frac{n_i}{n_{\text{вк.}}} \cdot 100.$$

Вкупниот број молови на смесата $n_{\text{вк.}}$ ќе биде:

$$n_{\text{вк.}} = n_{\text{CaO}} + n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{FeO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{P}_2\text{O}_5}$$

$$n_{\text{BK.}} = 0,713 + 0,256 + 0,169 + 0,131 + 0,149 + 0,113$$

$$n_{\text{BK.}} = 1,531 \text{ mol}$$

За атомските удели на одделните компоненти од троската имаме:

$$\%_{\text{ат. CaO}} = \frac{0,713}{1,531} \cdot 100 = 46,6$$

$$\%_{\text{ат. SiO}_2} = \frac{0,256}{1,531} \cdot 100 = 16,7$$

$$\%_{\text{ат. FeO}} = \frac{0,0,169}{1,531} \cdot 100 = 11$$

$$\%_{\text{ат. MgO}} = \frac{0,0,131}{1,531} \cdot 100 = 8,6$$

$$\%_{\text{ат. MnO}} = \frac{0,149}{1,531} \cdot 100 = 9,7$$

$$\%_{\text{ат. P}_2\text{O}_5} = \frac{0,113}{1,531} \cdot 100 = 7,4$$

Бидејќи во тројните дијаграми од кои ги определуваме активностите на FeO (a_{FeO}) и MnO (a_{MnO}) координатите се,

$$1. (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) - (\text{CaO} + \text{MnO} + \text{MgO}) - \text{FeO} \text{ и}$$

$$2. (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) - (\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{MnO},$$

ги одредуваме вредностите за соодветните координати:

$$\%_{\text{ат. SiO}_2} + \%_{\text{ат. P}_2\text{O}_5} = 16,7 + 7,4 = 24,1$$

$$\%_{\text{ат. CaO}} + \%_{\text{ат. MnO}} + \%_{\text{ат. MgO}} = 46,6 + 9,7 + 8,6 = 64,9$$

$$\%_{\text{ат. CaO}} + \%_{\text{ат. MgO}} = 46,6 + 8,6 = 55,2$$

Активноста на FeO (a_{FeO}) ја определуваме во согласност со вредностите на ($\%_{\text{ат. SiO}_2} + \%_{\text{ат. P}_2\text{O}_5}$), ($\%_{\text{ат. CaO}} + \%_{\text{ат. MnO}} + \%_{\text{ат. MgO}}$) и $\%_{\text{ат. FeO}}$.

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

При: $\%_{\text{ат.}} \text{SiO}_2 + \%_{\text{ат.}} \text{P}_2\text{O}_5 = 24,1$, $\%_{\text{ат.}} \text{CaO} + \%_{\text{ат.}} \text{MnO} + \%_{\text{ат.}} \text{MgO} = 64,9$
и $\%_{\text{ат.}} \text{FeO} = 11$, се определува $a_{\text{FeO}} = 0,5$.

Аналогно, ја определуваме и активноста на MnO (a_{MnO}), во согласност со вредностите на $(\%_{\text{ат.}} \text{SiO}_2 + \%_{\text{ат.}} \text{P}_2\text{O}_5)$, $(\%_{\text{ат.}} \text{CaO} + \%_{\text{ат.}} \text{MgO})$ и $\%_{\text{ат.}} \text{MnO}$. При $\%_{\text{ат.}} \text{SiO}_2 + \%_{\text{ат.}} \text{P}_2\text{O}_5 = 24,1$, $\%_{\text{ат.}} \text{CaO} + \%_{\text{ат.}} \text{MgO} = 55,2$ и $\%_{\text{ат.}} \text{MnO} = 9,7$, се определува $a_{\text{MnO}} = 0,26$.

Концентрацијата на кислородот во железото ја определуваме од равенството за рамнотежната константа, што беше зададено во условот на задачата:

$$K_{\text{O}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{[\% \text{O}]} = 4,367$$

$$[\% \text{O}] = \frac{a_{\text{FeO}}}{K_{\text{O}}} = \frac{0,5}{4,367}$$

$$[\% \text{O}] = 0,114\%$$

За определување на концентрацијата на манганот го користиме равенството:

$$K_{\text{Mn/Fe}} = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{FeO}} \cdot [\% \text{Mn}]} = 3,296$$

$$[\% \text{Mn}] = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{FeO}} \cdot K_{\text{Mn/Fe}}} = \frac{0,26}{0,5 \cdot 3,296}$$

$$[\% \text{Mn}] = 0,158\%$$

Јонска теорија за троските

Со помош на молекуларната теорија за троските не може да се објаснат многу физички својства на троските, како, на пример, електричната спроводливост. Откритијата од областа на структурната хемија, како, на пример, истражувањата на атомската структура на кристализирани неоргански супстанции (оксиди, силикати, фосфати и сл.), покажале дека тие не се составени од неутрални молекули, туку од јонизирани атоми

или групи од атоми, меѓу кои се распоредени електрони. Јонизираните честички може да бидат позитивно или негативно наелектризирани. Силите со кои се поврзани спротивно наелектризираните честички имаат електростатска природа, а конфигурацијата на структурата е таква потенцијалната енергија да е минимална. При групирањето на наелектризираните честички (јони) се запазува хемискиот закон за валентноста, што значи дека вкупниот број позитивна и негативна наелектризираност е еднаква, па супстанцијата како целина е електронеутрална. Меѓутоа, електронеутралноста не се постига со неутрализирање на парови јони со спротивна наелектризираност, туку секој позитивен јон е опкружен со одреден број негативни јони и обратно. Тоа значи дека молекулите како што се прикажани со хемиските формули на кристализираните неоргански супстанции воопшто не постојат. Земајќи го ова предвид, не е логично да се претпостави дека при растопување на неорганските супстанции се губи јонската структура и јонските парови градат неутрални молекули. Така, на пример, поради малите вредности на топлината и ентропијата на топење на SiO_2 при топење не се забележуваат големи промени во структурата. Главната разлика е што растопените силикати имаат понесредена структура.

За полесно разбирање на јонската структура на троските ќе се послужиме со Темкиновиот (Temkin) модел за идеален јонски растоп. Според овој модел, јоните во растопот се средуваат по случаен распоред. За растоп со јони A^+ и B^- активноста на недисоцираното соединение (a_{AB}) е:

$$a_{AB} = X_{A^+} \cdot X_{B^-} \quad (6.9)$$

каде што X_{A^+} и X_{B^-} се молски удели на јоните на кои дисоцира растопеното соединение.

Молскиот удел на катјоните/анјоните е дефиниран како однос на дадени катјони/анјони врз вкупниот број на катјони/анјони:

$$X_{A^+} = \frac{n_{A^+}}{n_{\text{катјони}}} \quad (6.10)$$

$$X_{B^-} = \frac{n_{B^-}}{n_{\text{анјони}}} \quad (6.11)$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Растворот е потполно јонизиран, а меѓусебната врска помеѓу катјоните и анјоните се остварува со помош на Кулоновите сили.

На пример, ако троската е составена од следните компоненти: CaO, FeO, CaS и FeS, десулфурирањето се одвива по реакцијата (4):



Во согласност со јонската теорија, активноста на FeS е дадена со изразот:

$$a_{\text{FeS}} = X_{\text{Fe}^{2+}} \cdot X_{\text{S}^{2-}} \quad (6.12)$$

каде што во согласност со равенствата (6.10) и (6.11), имаме:

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\sum_{n-1} n_{\text{катјони}}} \quad (6.13)$$

$$X_{\text{S}^{2-}} = \frac{n_{\text{S}^{2-}}}{\sum_{n-1} n_{\text{анјони}}} \quad (6.14)$$

Ако молскиот удел претставува однос на бројот на јоните од одреден вид наспроти бројот на јоните со ист предзнак, тогаш активноста на чистата сол е еднаква на производот на јонските удели на јоните на кои се разлага таа сол при дисоцијација. На пример, за сол која се разлага на n^+ катјони и n^- анјони активноста е:

$$a = X_+^{n+} \cdot X_-^{n-} \quad (6.15)$$

или:

$$a = a_+^{n+} \cdot a_-^{n-} \quad (6.16)$$

Од равенствата (6.15) и (6.16) произлегува дека за идеален растоп со јони $a_+ = X_+$ и $a_- = X_-$, активноста е еднаква на молскиот удел.

ПРИМЕР

6.3 Според јонската теорија, базна троска со состав:

Комп.	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
% мас.	48,9	6,7	1,6	9,0	3,3	14,4	13,3	4,1

се состои од Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻ и AlO₃³⁻ и слободни O²⁻ јони.

Да се пресмета јонскиот удел на секој јон присутен во троската. Молекулските маси се наведени во следната табела.

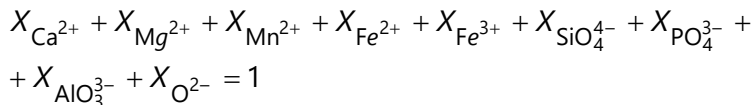
Оксид	$M \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{]}$	Метал	$A \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{]}$
CaO	56	Ca	40
MgO	40	Mg	24
MnO	71	Mn	55
FeO	72	Fe	56
Fe ₂ O ₃	160	O	16
SiO ₂	60	Si	28
P ₂ O ₅	142	P	31
Al ₂ O ₃	102	Al	27

Решение:

Јонскиот удел X_i беше дефиниран како однос на бројот на јоните од одреден вид i , наспроти вкупниот број на јони. За 100 г од дадената троска, имаме:

$$X_i = \frac{\frac{\%_{\text{мас. } i}}{M_i}}{\sum \frac{\%_{\text{мас. } i}}{M_i}} \quad (6.17)$$

Во случај на зададената троска може да запишеме:



Сега ќе ги пресметаме масените удели (%) за одделните јони:



$$\%_{\text{мас. Ca}^{2+}} = \%_{\text{CaO}} \cdot \frac{A_{\text{Ca}}}{M_{\text{CaO}}} = 48,9 \cdot \frac{40}{56} = 34,93$$

$$\%_{\text{мас. O}^{2-}} = \%_{\text{CaO}} \cdot \frac{A_{\text{O}}}{M_{\text{CaO}}} = 48,9 \cdot \frac{16}{56} = 13,97$$



$$\%_{\text{мас. Mg}^{2+}} = \%_{\text{MgO}} \cdot \frac{A_{\text{Mg}}}{M_{\text{MgO}}} = 6,7 \cdot \frac{24}{40} = 4,02$$

$$\%_{\text{мас. O}^{2-}} = \%_{\text{MgO}} \cdot \frac{A_{\text{O}}}{M_{\text{MgO}}} = 6,7 \cdot \frac{16}{40} = 2,68$$



$$\%_{\text{мас. Mn}^{2+}} = \%_{\text{MnO}} \cdot \frac{A_{\text{Mn}}}{M_{\text{MnO}}} = 1,6 \cdot \frac{55}{71} = 1,24$$

$$\%_{\text{Mac.}} \text{O}^{2-} = \% \text{MnO} \cdot \frac{A_{\text{O}}}{M_{\text{MnO}}} = 6,7 \cdot \frac{16}{71} = 0,36$$



$$\%_{\text{Mac.}} \text{Fe}^{2+} = \% \text{FeO} \cdot \frac{A_{\text{Fe}}}{M_{\text{FeO}}} = 9 \cdot \frac{56}{72} = 7$$

$$\%_{\text{Mac.}} \text{O}^{2-} = \% \text{FeO} \cdot \frac{A_{\text{O}}}{M_{\text{FeO}}} = 9 \cdot \frac{16}{72} = 2$$



$$\%_{\text{Mac.}} \text{Fe}^{3+} = \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{2 \cdot A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 3,3 \cdot \frac{2 \cdot 56}{160} = 2,31$$

$$\%_{\text{Mac.}} \text{O}^{2-} = \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{3 \cdot A_{\text{O}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 3,3 \cdot \frac{3 \cdot 16}{160} = 0,99$$



$$\%_{\text{Mac.}} \text{SiO}_4^{4-} = \% \text{SiO}_2 \cdot \frac{M_{\text{SiO}_4}}{M_{\text{SiO}_2}} = 14,4 \cdot \frac{92}{60} = 22,08$$

$$\%_{\text{Mac.}} \text{O}^{2-} = \% \text{SiO}_2 \cdot \frac{2 \cdot A_{\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}} = 14,4 \cdot \frac{2 \cdot 16}{60} = 7,68$$



$$\%_{\text{Mac.}} \text{PO}_4^{3-} = \% \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \frac{2 \cdot M_{\text{PO}_4}}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = 13,3 \cdot \frac{2 \cdot 95}{142} = 17,8$$

$$\%_{\text{Mac.}} \text{O}^{2-} = \% \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \frac{3 \cdot A_{\text{O}}}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = 13,3 \cdot \frac{3 \cdot 16}{142} = 4,5$$



$$\%_{\text{Mac.}} \text{AlO}_3^{3-} (1) = \% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{M_{\text{AlO}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 4,1 \cdot \frac{75}{102} = 3,02$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Преостанатиот Al^{3+} реагира со дел од слободниот кислород по реакцијата:



при што се создава дополнително количество AlO_3^{3-} , кое се пресметува на следниот начин:

$$\%_{\text{мас.}} \text{Al}^{3+} = \%_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{A_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 4,1 \cdot \frac{27}{102} = 1,085$$

$$\%_{\text{мас.}} \text{AlO}_3^{3-} (2) = \%_{\text{Al}^{3+}} \cdot \frac{M_{\text{AlO}_3}}{A_{\text{Al}}} = 1,85 \cdot \frac{75}{27} = 3,01.$$

Вкупното количество AlO_3^{3-} претставува збир од количествата AlO_3^{3-} создадени во двата чекора:

$$\%_{\text{мас.}} \text{AlO}_3^{3-} = \text{AlO}_3^{3-} (1) + \text{AlO}_3^{3-} (2)$$

$$\%_{\text{мас.}} \text{AlO}_3^{3-} = 3,02 + 3,01 = 6,03$$

Соодветниот удел на кислородот потребен за создавање AlO_3^{3-} се пресметува во согласност со реакцијата (VIII'):

$$\%_{\text{мас.}} \text{O}^{2-} = \%_{\text{Al}^{3+}} \cdot \frac{3 \cdot A_{\text{O}}}{M_{\text{Al}}} = 1,085 \cdot \frac{3 \cdot 16}{27} = 1,93$$

Како што може да се види од реакциите од I до VIII', кислородот во некои од нив се ослободува (I-V), а во некои се троши за создавање комплексни анјони (VI-VIII'). Слободниот кислород се пресметува како разлика помеѓу количеството кислород кое се ослободува при реакциите од I до V и кислородот кој се троши при реакциите од VI до VIII':

$$\%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{слободен}}^{2-} = \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{ослободен}}^{2-} - \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{потрошен}}^{2-}$$

$$\%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{ослободен}}^{2-} =$$

$$= \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{Ca}^{2+}}^{2-} + \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{Mg}^{2+}}^{2-} + \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{Mn}^{2+}}^{2-} + \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{Fe}^{2+}}^{2-} + \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{Fe}^{3+}}^{2-}$$

$$\%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{ослободен}}^{2-} = 13,97 + 2,68 + 0,36 + 2 + 0,99 = 20$$

$$\%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{потрошен}}^{2-} = \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{SiO}_4^{4-}}^{2-} + \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{PO}_4^{3-}}^{2-} + \%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{AlO}_3^{3-}}^{2-}$$

$$\%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{потрошен}}^{2-} = 7,68 + 4,5 + 1,93 = 14,11$$

$$\%_{\text{мас.}} \text{O}_{\text{слободен}}^{2-} = 20 - 14,11 = 5,89$$

Значи, сега може да го запишеме масениот удел на јонските специи во дадената троска:

Јони	% мас.	Јони	% мас.
Ca^{2+}	34,93	SiO_4^{4-}	22,08
Mg^{2+}	4,02	PO_4^{3-}	17,8
Mn^{2+}	1,24	AlO_3^{3-}	6,03
Fe^{2+}	7	O^{2-}	5,89
Fe^{3+}	2,31		

Сега може да ги пресметаме броителите во равенството (6.17) за секоја јонска специја:

$$\frac{\%_{\text{мас.}} \text{Ca}^{2+}}{M_{\text{Ca}}} = \frac{34,93}{40} = 0,873$$

$$\frac{\%_{\text{мас.}} \text{Mg}^{2+}}{M_{\text{Mg}}} = \frac{4,02}{24} = 0,167$$

$$\frac{\%_{\text{мас. Mn}^{2+}}}{M_{\text{Mn}}} = \frac{1,24}{55} = 0,023$$

$$\frac{\%_{\text{мас. Fe}^{2+}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{7}{56} = 0,125$$

$$\frac{\%_{\text{мас. Fe}^{3+}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{2,31}{56} = 0,041$$

$$\frac{\%_{\text{мас. SiO}_4^{4-}}}{M_{\text{SiO}_4}} = \frac{22,08}{92} = 0,24$$

$$\frac{\%_{\text{мас. PO}_4^{3-}}}{M_{\text{PO}_4}} = \frac{17,8}{95} = 0,187$$

$$\frac{\%_{\text{мас. AlO}_3^{3-}}}{M_{\text{AlO}_3}} = \frac{6,03}{75} = 0,08$$

$$\frac{\%_{\text{мас. O}^{2-}}}{M_{\text{O}}} = \frac{5,89}{16} = 0,368$$

Именителот од равенството (6.17) претставува збир од горе пресметаните броители:

$$\sum \frac{\%_{\text{мас. } i}}{M_i} = 0,873 + 0,167 + 0,023 + 0,125 + 0,041 + 0,24 + 0,187 + 0,08 + 0,368$$

$$\sum \frac{\%_{\text{мас. } i}}{M_i} = 2,104$$

Сега може да ги пресметаме јонските удели за секоја јонска специја според равенството (6.5.9):

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,873}{2,104} = 0,415$$

$$X_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,167}{2,104} = 0,079$$

$$X_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{0,023}{2,104} = 0,011$$

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,125}{2,104} = 0,059$$

$$X_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0,041}{2,104} = 0,019$$

$$X_{\text{SiO}_4^{4-}} = \frac{0,24}{2,104} = 0,114$$

$$X_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{0,187}{2,104} = 0,089$$

$$X_{\text{AlO}_3^{3-}} = \frac{0,08}{2,104} = 0,038$$

$$X_{\text{O}^{2-}} = \frac{0,368}{2,104} = 0,175$$

Пресметаните вредности за јонските удели на јонските специи во дадената троска се сумирани во долната табела.

Јони	X_i	Јони	X_i
Ca^{2+}	0,415	SiO_4^{4-}	0,114
Mg^{2+}	0,079	PO_4^{3-}	0,089
Mn^{2+}	0,011	AlO_3^{3-}	0,038
Fe^{2+}	0,059	O^{2-}	0,175
Fe^{3+}	0,019		

Реакции помеѓу троска и течен метал

Реакциите што се одвиваат помеѓу течниот метал и троската имаат големо значење во металуршкото производство од аспект на добивање почист метал со подобар квалитет. Со оглед на тоа што троската претставува јонски растоп, реакциите помеѓу троската и металот имаат оксидо-редукциски карактер. Од друга страна, во реакциите што се одвиваат помеѓу две фази реакциските учесници меѓусебно реагираат во тенкиот граничен слој помеѓу двете фази (течен метал и троска). Така, додека не се воспостави рамнотежна состојба во целиот систем постои концентрациски градиент помеѓу граничната површина и останатиот дел од фазите, па реакциските учесници по пат на дифузија доаѓаат до граничната површина и на ист начин продуктите ја напуштаат. На тој начин се врши распределба на одредени метали/соединенија (јаглерод, кислород, сулфур, фосфор, метални примеси –Si, Mn, Al, Zn, Cu итн.) помеѓу течниот метал и троската. Во натамошниот текст накратко ќе бидат образложени реакциите кои се од најголема важност при пирометалуршко добивање на металите, на границата троска–метал, како:

1. оксидација на јаглеродот,
2. оксидација на метални примеси,
3. отстранување на сулфурот (десулфурација) и
4. отстранување на кислородот (дезоксидација).

Оксидација на јаглерод

Оксидацијата на јаглеродот е една од најважните реакции помеѓу металот и троската, во процесот на рафинација на суровото железо до челик. При одвивање на оваа реакција од примарен интерес е да се оксидира што поголемо количество јаглерод, при истовремено минимално оксидирање на основниот метал – железото, и поголемо ослободување на јаглерод моноксид како гасен продукт на оксидацијата. Оксидирањето на јаглеродот растворен во течниот метал (сурово железо) се врши со кислород, кој, исто така, е растворен во челикот, според реакцијата:



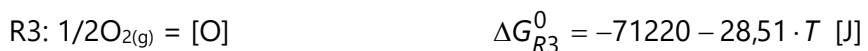
Константата на рамнотежа на оваа хетерогена хемиска реакција која се одвива на границата помеѓу растоп гас (гасни молекули на јаглерод моноксидот) е изразена со следното равенство:

$$K_{(5)} = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{[\text{C}]} \cdot a_{[\text{O}]}} \quad (6.18)$$

Бидејќи јаглеродот и кислородот се растворени во течниот метал, претставуваат кондензирани фази и нивниот удел во равенството за константата на рамнотежа е изразен преку нивната активност. За бесконечно разблажени раствори (услови кои владеат во растопениот метал), коефициентите на активноста на кислородот ($\gamma_{[\text{O}]}$) и јаглеродот ($\gamma_{[\text{C}]}$) тежат кон 1, па активноста се изедначува со нивниот молски удел во течниот метал ($a_{[\text{C}]} = [\% \text{C}]$, $a_{[\text{O}]} = [\% \text{O}]$). Истовремено, ако притисокот на гасната фаза е една атмосфера ($P = 1,01325 \text{ bar}$), тогаш и $P_{\text{CO}} = 1$, па равенството (6.18) добива облик:

$$K_{(5)} = \frac{1}{[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}]} \quad (6.19)$$

Од равенството (6.19) произлегува дека при дадена температура производот $[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}]$ е константна големина, односно за секое количество кислород растворено во течниот метал одговара точно определено количество јаглерод. Определувањето на зависноста на $K_{(5)}$ од температурата ($K_{(5)} = f(T)$) е многу тешко да се определи директно, па затоа се определува индиректно со помош на термохемиски закони, т.е. со помош на температурната зависност на слободната Гибсова енергија на други реакции, за кои многу лесно може да се определи.



Со комбинирање на овие реакции на следниот начин:

$$R1 + R2 - R3 - R4,$$

ја добиваме реакцијата (5), па со помош на истите математички операции може да ја добиеме температурната зависност на слободната Гибсова енергија $\Delta G_{(5)}^0$:

$$\Delta G_{(5)}^0 = \Delta G_{R1}^0 + \Delta G_{R2}^0 - \Delta G_{R3}^0 - \Delta G_{R4}^0, \quad (6.20)$$

односно:

$$\Delta G_{(5)}^0 = -57450 - 20,38 \cdot T \text{ [J]} \quad (6.21)$$

Ако ја примениме равенката на заемна врска помеѓу слободната Гибсова енергија и константата на рамнотежа за дадена хемиска реакција:

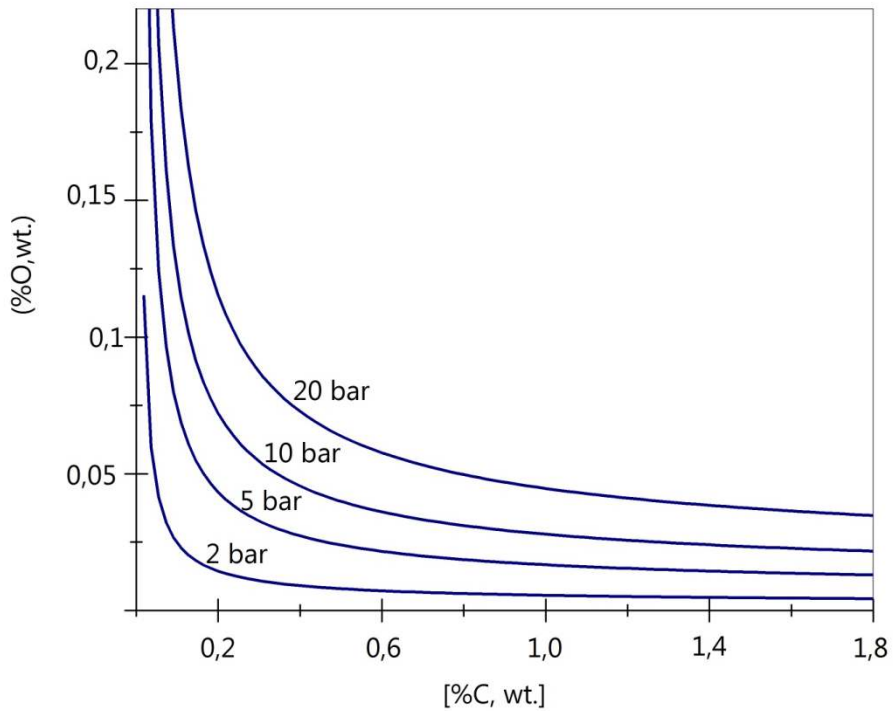
$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \text{ или } \log K = -\frac{\Delta G^0}{2,303 \cdot R \cdot T},$$

ќе ја добиеме зависноста на константата на рамнотежа за реакцијата (5) од температурата:

$$\log K_{(5)} = \frac{3000}{T} + 1,064 \quad (6.22)$$

На слика 6-5 е прикажан дијаграм на зависноста на содржината на јаглеродот и кислородот во растопено сурово железо.

Од дијаграмот може да се заклучи дека со зголемување на притисокот на CO се зголемува производот [C]·[O]. Со зголемување на количеството на јаглерод во железото се зголемува коефициентот на активноста на јаглеродот, а се намалува коефициентот на активноста на кислородот. Бидејќи големината $\mu_{[C]} \cdot \mu_{[O]}$ не е константна, производот [C]·[O] се зголемува.



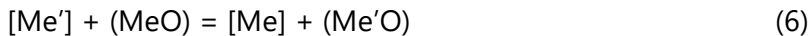
Слика 6-5 Дијаграм на зависност на растворливоста на [C] и [O] во течно железо на 1933 K, при различни притисоци на CO

Оксидација на метални примеси

Оваа реакција се одвива при оксидациона рафинација на металите при добивање челик и низа обоени метали, како бакар, олово, никел и др. Во текот на рафинацијата најпрво доаѓа до делумно оксидирање на растопениот метал со кислород (слободен или хемиски врзан). Понатаму, оксидот на основниот метал (кој најмногу го има во растопената метална маса) го предава кислородот на примесите растворени во основниот метал. Притоа се создава оксид на примесата, која преминува во троската или во гасната фаза, ако во процесот се создава гасен оксиден продукт. Процесот на предавање на кислородот од оксидот до примесата има дифузиски карактер и може да се оствари со помош на неколку различни механизми. Ако оксидот на основниот метал не се раствора во растопениот метал, процесот на предавање на кислородот се одвива на границата на фазите троска–метал. Ако, пак, оксидот на

основниот метал се раствора во течниот метал, тогаш реакцијата се одвива во целиот волумен.

Општата реакција на оксидирање на примесите во металот со помош на троската може да се претстави на следниот начин:



каде што $[Me']$ е примесата растворена во металот, $[Me]$ е основниот метал, (MeO) е оксид на основниот метал во троската и $(Me'O)$ оксид на металната примеса во троската.

Константата на рамнотежа на оваа хемиска реакција може да се пресмета според следното равенство:

$$K_{(7)} = \frac{a_{[Me]} \cdot a_{(Me'O)}}{a_{[Me']} \cdot a_{(MeO)}} = \frac{\gamma_{[Me]} \cdot X_{[Me]} \cdot \gamma_{(MeO)} \cdot X_{(Me'O)}}{\gamma_{[Me']} \cdot X_{[Me']} \cdot \gamma_{(MeO)} \cdot X_{(MeO)}} \quad (6.23)$$

каде што a , γ и X се активност, коефициентот на активност и молскиот удел на соодветните фази – учесници во хемиската реакција, соодветно. Растворот на примесите во растопениот основен метал може да го сметаме како бесконечно разблажен раствор, каде што основниот метал е во голем вишок, па може да запишеме дека $a_{[Me]} = 1$, а $a_{[Me']} = [Me']$. Оттука равенството (6.23) добива облик:

$$K_{(7)} = \frac{\gamma_{(Me'O)} \cdot X_{(Me'O)}}{\gamma_{(MeO)} \cdot X_{(MeO)} \cdot [Me']} \quad (6.24)$$

Ако е позната вкупната содржина на оксидите во троската, односно $X_{\text{вк.}} = X_{(MeO)} + X_{(Me'O)}$, како и односот на нивните коефициенти на активност $\frac{\gamma_{(MeO)}}{\gamma_{(Me'O)}}$, може да се определи количеството на

основниот метал во троската (MeO) , т.е. количеството на кислород кое се пренесува од троската во металот, односно кое се користи за оксидирање на примесите. Ако во равенството (6.24) наместо $X_{(Me'O)}$ ставиме $X_{(Me'O)} = X_{\text{вк.}} - X_{(MeO)}$, тогаш молскиот удел на оксидот на основниот метал е прикажан со следното равенство:

$$X_{(\text{MeO})} = \frac{X_{\text{вк.}}}{\frac{\gamma_{(\text{MeO})}}{\gamma_{(\text{Me}'\text{O})}} \cdot K_{(7)} \cdot [\text{Me}'] + 1} \quad (6.25)$$

Коефициентот на распределба на кислородот (L_0) помеѓу металот и троската може да се изрази со равенството:

$$L_0 = \frac{[\text{O}]}{a_{(\text{MeO})}} = \frac{[\text{O}]}{\gamma_{(\text{MeO})} \cdot X_{(\text{MeO})}} \quad (6.26)$$

Со замена на равенството (6.25) во (6.26) се добива:

$$[\text{O}] = \frac{X_{\text{вк.}} \cdot \gamma_{(\text{MeO})} \cdot L_0}{\frac{\gamma_{(\text{MeO})}}{\gamma_{(\text{Me}'\text{O})}} \cdot K_{(7)} \cdot [\text{Me}'] + 1} \quad (6.27)$$

Со помош на равенството (6.27), за дадена температура и за даден состав на троската, може да се определи содржината на кислородот во металот, кој е во рамнотежа со примесите.

Отстранување сулфур (десулфурација)

Сулфурот како примеса во металите или легурите обично покажува негативно влијание врз нивните својства, пред сè, на пластичноста, електричната спроводливост и корозивната отпорност. Поради тоа, неопходно е негово отстранување во сите фази од металуршкото производство. Најефикасно отстранување на сулфурот се постигнува на контактот помеѓу растопениот метал и троската, што е особено изразено при добивање челик.

Сулфурот се раствора во течното железо неограничено, додека елементите (примесите) присутни во него имаат различно влијание врз растворливоста на сулфурот. Во таа смисла, примесите може да ги поделиме во три групи:

1) прва група: Co, Ni и W. Тие не влијаат значително врз растворливоста на сулфурот, бидејќи имаат помал афинитет кон S од железото;

2) втора група: Ca, Mg и Ba. Тие имаат поголем афинитет кон S од железото и имаат позитивно влијание на процесот на десулфурација и

3) трета група: Si, C, P и Al. Тие со железото градат различни соединенија, поради што ја намалуваат концентрацијата на „слободно“ железо, а со тоа и растворливоста на сулфурот.

Преминот на сулфурот од металот во троската може да се претстави со следната реакција:



Оваа реакција, всушност, претставува катодна реакција (сулфурот приема електрони и преминува во негативно наелектризиран анјон), која не може да се одвива изолирано, туку е проследена со соодветни анодни реакции, за да се компензира размената на електрони. Анодните реакции може да бидат оксидација на железото, оксидација на примесите и премин на кислородот од троската во металот. Комбинирајќи ги ваквите анодни реакции со катодната реакција (7) се добиваат следните сумарни реакции на процесот на десулфурација:



Наведените реакции може да се запишат и во молекуларен облик. Во состојба на рамнотежа распределбата на сулфурот помеѓу металот и троската може да се определи со помош на која било реакција. Потполната изведба на процесот на десулфурација е ограничена со условите на рамнотежа, и при даден состав на металот зависи од температурата и составот на троската. Во реални услови најчесто не се воспоставува рамнотежа. Во таков случај се определува која од реакциите ја компензира наелектризираноста на реакцијата (7), под услов нејзината брзина да е различна од нула. Десулфурацијата на железо без примеси може да се прикаже со реакцијата (9). Во растоп од Fe-C, каде што реакцијата (9) не е возможна, при мала содржина на FeO, десулфурација-

та се одвива по реакцијата (10). Доколку металот содржи примеси, десулфурацијата се одвива по реакцијата (11), при оксидација на сите примеси.

Константата на рамнотежа на реакцијата (9) може да се прикаже со равенството:

$$K = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot a_{[O]}}{a_{(O^{2-})} \cdot a_{[S]}} = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot \gamma_{[O]} \cdot [O]}{a_{(O^{2-})} \cdot \gamma_{[S]} \cdot [S]} \quad (6.28)$$

Равенството (6.28) важи за мали концентрации на кислород и сулфур во металот, односно кога нивните активности се пропорционални на концентрацијата. Тоа укажува дека процесот на десулфурација е функција од температурата и составот на троската. Под претпоставка дека троската е идеален јонски раствор, наместо активноста на јоните може да се применат јонските удели. Меѓутоа, во реални услови, поради големата содржина на SiO_2 таа отстапува од идеален јонски раствор, па во равенството (6.28) треба да се воведат соодветните коефициенти на активноста (γ) за кислородот и сулфурот во троската:

$$K = \frac{\gamma_{(S^{2-})} \cdot X_{(S^{2-})} \cdot \gamma_{[O]} \cdot [O]}{\gamma_{(O^{2-})} \cdot X_{(O^{2-})} \cdot \gamma_{[S]} \cdot [S]} \quad (6.29)$$

Десулфурирачката способност на троската обично се изразува преку коефициентот на распределба на сулфурот L_S , кој претставува однос на концентрацијата на сулфурот во троската и металот:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} \quad (6.30)$$

За мали концентрации на сулфур во троската, јонскиот удел на сулфурот $X_{(S^{2-})}$ е пропорционален на неговата концентрација во троската, па равенството (6.30) добива облик:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = K \cdot \frac{\gamma_{(O^{2-})} \cdot X_{(O^{2-})} \cdot \gamma_{[S]} \cdot [S]}{\gamma_{(S^{2-})} \cdot X_{(S^{2-})} \cdot \gamma_{[O]} \cdot [O]} \quad (6.31)$$

Равенството (6.31) овозможува определување на влијанието на составот на троската и металот, врз коефициентот на распределба на сулфурот. Така, со повишување на базицитетот на троската (на пример, со воведување CaO или некој друг базен оксид) се зголемува концентрацијата на кислородни јони во троската, а со тоа и коефициентот на распределба на сулфурот, со што се подобруваат условите за десулфурација. Остатокот од SiO₂ и други оксиди кои ги врзуваат кислородните јони во комплекси го намалуваат коефициентот на распределба.

До исти заклучоци може да се дојде и ако процесот на десулфурација се претстави со реакцијата (9). Така, во случај на десулфурација константата на рамнотежа на таа реакција е:

$$K_S = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot a_{(Fe^{2+})}}{a_{[S]} \cdot a_{[Fe]}} \quad (6.32)$$

Усвојувајќи дека активноста на железниот оксид е блиска до единица, а активноста на сулфурот во металот поради малата концентрација е пропорционална на масената концентрација, равенството (6.32) добива облик:

$$K_S = \frac{\gamma_{(S^{2-})} \cdot X_{(S^{2-})} \cdot \gamma_{(Fe^{2+})} \cdot X_{(Fe^{2+})}}{\gamma_{[S]} \cdot [S]} \quad (6.33)$$

За мали концентрации на сулфур во троската, $X_{(S^{2-})}$ е пропорционално на (S), па во согласност со равенството (6.30) коефициентот на распределба на сулфурот ќе биде:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = K_S \cdot \frac{\gamma_{[S]}}{\gamma_{(Fe^{2+})} \cdot X_{(Fe^{2+})} \cdot \gamma_{[S^{2-}]}} \quad (6.34)$$

Од равенството (6.34) следува дека коефициентот на распределба на сулфурот е поголем ако содржината на Fe²⁺ јоните во троската е помала, односно кога оксидационата способност на троската е помала. Значи, десулфурацијата успешно се изведува во базни и редукциони троски.

Отстранување кислород (дезоксидација)

По завршување на процесот на отстранување на примесите при оксидациона рафинација, растопениот метал содржи големо количество кислород, кое негативно влијае врз неговите својства. Поради тоа, завршната постапка во третманот на течниот метал е отстранување на вишокот кислород (дезоксидација). Процесот на дезоксидација претставува процес на отстранување на кислородот од растопениот метал до одредена граница, со помош на елемент – дезоксиданс. Како продукт на дезоксидација најчесто се добива нерастворлив оксид на металот, кој испливува на површината на течниот метал.

Процесот на дезоксидација во општ облик може да се претстави со следната реакција:



каде што Me е дезоксидирачкиот елемент (дезоксиданс).

Константата на рамнотежа на реакцијата (12) може да се изрази со равенството:

$$K_{(12)} = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\frac{1}{y}}}{a_{[\text{Me}]}^{\frac{x}{y}} \cdot a_{[\text{O}]}} \quad (6.35)$$

Бидејќи концентрациите на дезоксидансот и кислородот се мали во однос на онаа на основниот метал, равенството може да го запишеме на следниот начин:

$$K_{(12)} = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\frac{1}{y}}}{\gamma_{[\text{Me}]}^{\frac{x}{y}} \cdot [\text{Me}]^{\frac{x}{y}} \cdot \gamma_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]} \quad (6.36)$$

Рамнотежната концентрација на кислородот растворен во течниот метал [O] претставува дезоксидациона способност на елементот на дадена температура, и може да се изрази како:

$$[O] = \frac{1}{K_{(12)}} \cdot \frac{a_{Me_xO_y}^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{[Me]}^2 \cdot [Me]^2 \cdot \gamma_{[O]} \cdot [O]} \quad (6.37)$$

Колку е помала концентрацијата на кислородот во течниот метал при дадена концентрација на дезоксиданс, толку е подобра неговата дезоксидациона способност. Равенството (6.37) укажува дека дезоксидационата способност на елементот е функција од следните големини:

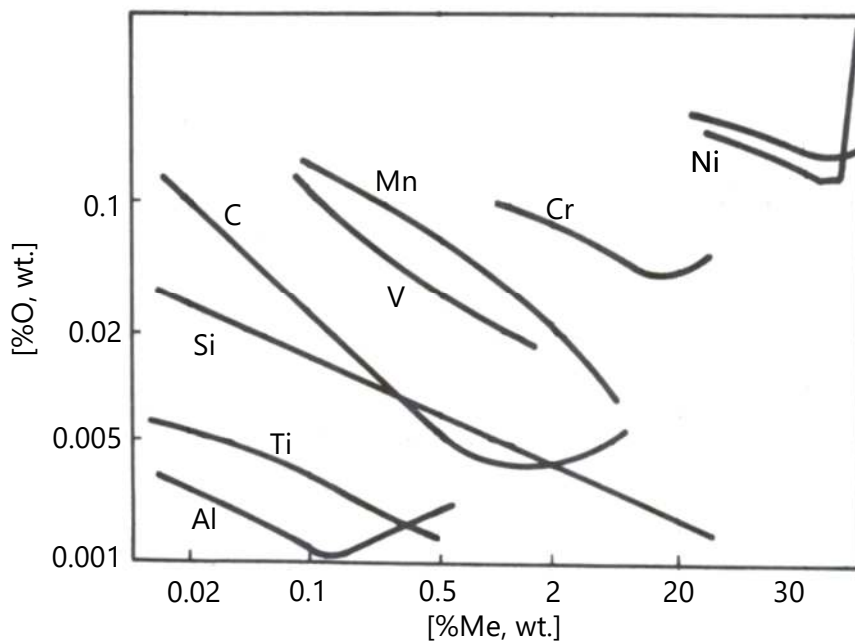
- константа на рамнотежната реакција (12). Колка е таа поголема, толку афинитетот на елементот кон кислородот е поголем, па според тоа, при дадена концентрација на елементот рамнотежната концентрација на кислородот во течниот метал ќе биде помала;
- активноста на продуктот на дезоксидација. Доколку продуктот гради раствор со други оксиди, тогаш $a_{Me_xO_y} < 1$, односно помала е рамнотежната концентрација на кислородот во течниот метал, и обратно;
- концентрацијата на дезоксидансот. За поцелосно отстранување на кислородот од металот е потребен дезоксиданс во вишок. Колку е афинитетот на дезоксидансот кон кислородот поголем, толку тој вишок е помал;
- коефициентите на активност на кислородот и дезоксидансот. Со зголемување на $\gamma_{[O]}$ и $\gamma_{[Me]}$ се намалува рамнотежната концентрација на кислородот во течниот метал.

За успешно одвивање на процесот на дезоксидација, покрај наведеното, дезоксидансот треба да ги исполнува следните услови:

- да има поголем афинитет спрема кислородот од основниот метал;
- да се раствора во основниот метал;

- не е пожелно да создава гасни продукти;
- остатокот на дезоксиданс што останува во основниот метал да не ги влошува неговите својства и
- продуктот на дезоксидација да не се раствора во основниот метал.

Процесот на дезоксидација е од особено значење при добивање челик. На дијаграмот на слика 6-6 е прикажана дезоксидационата способност на некои елементи во течното железо. Во согласност со дијаграмот, најголем афинитет спрема кислородот покажуваат алуминиумот и титанот, а најмал манганот и калциумот. Исто така, од дијаграмот може да се уочи дека со зголемување на концентрацијата на дезоксидансот рамнотежната содржина на кислородот во основниот метал се намалува. Во некои случаи, како кај Al, C, Co и Ni, со зголемување на содржината на дезоксиданс се постигнува некоја минимална рамнотежна содржина на кислород, а со натамошно зголемување на дезоксидансот, содржината на кислород расте.



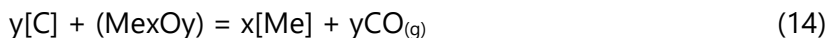
Слика 6-6 Дезоксидациона способност на некои елементи во течното железо на 1600 °C

Покрај наведените елементи во дијаграмот на слика 6-6, како дезоксидатори се користат реткоземните елементи и комплексни дезоксиданси. Реткоземните елементи имаат висок афинитет кон кислородот, а нивните оксиди имаат висока точка на топење над онаа на течниот метал. Поради тоа, тие не се издвојуваат по границата на зрната, туку претставуваат центри на кристализација, со што се зголемува јакоста на челикот. За разлика од нив, комплексните дезоксиданси создаваат продукти кои имаат пониска точка на топење од температурата на течниот метал и како течни испливуваат на неговата површина, со што се подобрува ефикасноста на дезоксидацијата. Покрај тоа што при примена на комплексни дезоксиданси се намалува активноста на продуктите, секој елемент во комплексниот дезоксиданс влијае врз коефициентот на активноста на кислородот и на другиот елемент. На пример, во присуства на 1 % C, коефициентот на активноста на кислородот се намалува за 2,8 пати, а во присуство на Si, се намалува за 1,3 пати. Меѓутоа, во некои случаи, поради намалување на коефициентот на активноста, примената на комплексни дезоксиданси може да биде помалку ефикасна од примената на индивидуални дезоксиданси. Така, на пример, силициумот во присуство на хром или ванадиум има помала дезоксидациона способност отколку чист силициум.

Јаглеродот како дезоксиданс се разликува од останатите по тоа што како продукт на дезоксидацијата се јавува гас, т.е. не доаѓа до создавање неметални вклучоци. Според рамнотежната реакција (5):



при дадена концентрација на јаглеродот, со помош на намалување на парцијалниот притисок на CO, може да се зголеми ефектот на дезоксидација. Дезоксидацијата со јаглерод овозможува и намалување на веќе присутните вклучоци во челикот. Тоа се однесува на помалку стабилните вклучоци, при што доаѓа до нивна редукција според реакцијата:



При минување на CO или инертен гас низ течниот челик доаѓа до соединување на гасот со неметалните вклучоци, со што се забрзува окрупнувањето и коагулацијата на инертниот гас во челикот, се подобрува

дегазацијата на металот, се уедначува хемискиот состав, а сето тоа го подобрува квалитетот на конечниот продукт.

Ефикасноста на процесот на дезоксидација може да се подобри ако процесот се изведува во вакуум. Ова подразбира дека при дезоксидација притисокот во гасната фаза е понизок од атмосферскиот. Ова е посебно изразено при дезоксидација на челик со јаглерод. Константата на рамнотежа за рамнотежната реакција (6) дадена со равенството (6.18) при дадена температура има константна вредност. Со намалување на вредноста на парцијалниот притисок на CO (P_{CO}), производот во именителот се намалува. Со други зборови, се намалува содржината на кислород која е во рамнотежа со јаглеродот, т.е. се зголемува дезоксидационата способност на јаглеродот. Вакуумската обработка на челикот овозможува и подобро искористување на јаглеродот како дезоксиданс. Со намалување на вкупниот притисок во системот, и слободната Гибсова енергија на реакцијата (5) е поголема, а со тоа процесот поцелосно се одвива, односно дезоксидационата способност на јаглеродот е поголема.

Поглавје 7

Ликвациска и кристализациска рафинација

Содржина:

- ✓ Ликвациска рафинација
- ✓ Кристализациска рафинација

Едни од позначајните постапки на пирометалуршка рафинација на обоените метали се процесите на **ликвација** и **кристализација**. Тие се користат при рафинација на оловото, цинкот, антимонот, германиумот и др.

Ликвациска рафинација

Ликвациските постапки на рафинација се базираат на следните процеси:

- издвојување примеси со намалување на нивната растворливост во металот, како резултат на намалување на температурата;
- издвојување примеси од кристали на металниот растоп со загревање и
- додавање адитиви во растворот, кои со примесите градат тешко растворливи соединенија што не се раствораат во основниот метал.

Овие процеси претставуваат прв стадиум во рафинацијата. Во вториот стадиум доаѓа до раздвојување на добиените хетерогени системи на два посебни продукта. По правило, густината на новосоздадената фаза се разликува од онаа на појдовниот метал, со што се овозможува нивно раслојување и раздвојување.

Во согласност со законитостите за хомогено создавање центри на нова фаза, до создавање честички на нова фаза доаѓа кога нивниот пречник ќе стане поголем од критичниот. Обично, создадените честички на новата фаза имаат пречник од 10^{-7} cm. Овие честички се метастабилни и претставуваат термодинамички нестабилна фаза, која тежнее кон окрупнување. Термодинамички нестабилниот систем растоп–нова фаза е условен со вишокот енергија на делбената површина на фазите, каде што подвижниот слој од новата фаза предизвикува меѓуфазна енергија. Процесот на окрупнување се одвива со намалување на делбената површина, што води кон зголемување на меѓуфазниот напон.

Намалувањето на слободната Гибсова енергија по единица површина S , при окрупнување на две честички (A и B) од новата фаза, може да се оцени со помош на следното равенство:

$$\frac{\partial G}{\partial S} = \sigma_{A-B} - (\sigma_{A-Me} - k \cdot \sigma_{B-Me}) \quad (7.1)$$

каде што σ_{A-B} е меѓуфазна енергија на границата помеѓу две допрени честички A и B, σ_{A-Me} и σ_{B-Me} се меѓуфазни енергии на границите A–метален растоп и B–метален растоп, соодветно, S е површината на контактот и k е коефициент во кој се содржи промената на површината на честичките A и B при нивно окрупнување.

При издвојување нова фаза се создаваат честички од новата фаза во цврста состојба. За да може да се одвива овој процес, меѓуфазната површинска енергија на контактот помеѓу двете честички треба да е помала од таа на делбената површина цврста честичка–метален растоп. Поради тоа, при издвојување цврсти честички постои тенденција за намалување на нестабилноста на системот (постигнување состојба на минимална енергија) преку намалување на меѓуфазната површинска енергија.

Поради несовершеноста на контактот при издвојување на две цврсти честички може да се создаде течна мембрана помеѓу цврстите честички. Таа може да се елиминира, а со тоа да се овозможи окрупнување на честичките, ако промената на слободната Гибсова енергија на процесот има негативна вредност:

$$\Delta G = S \cdot (\sigma_{A\text{-gas}} - k \cdot \sigma_{A\text{-Me}}) < 0 \quad (7.2)$$

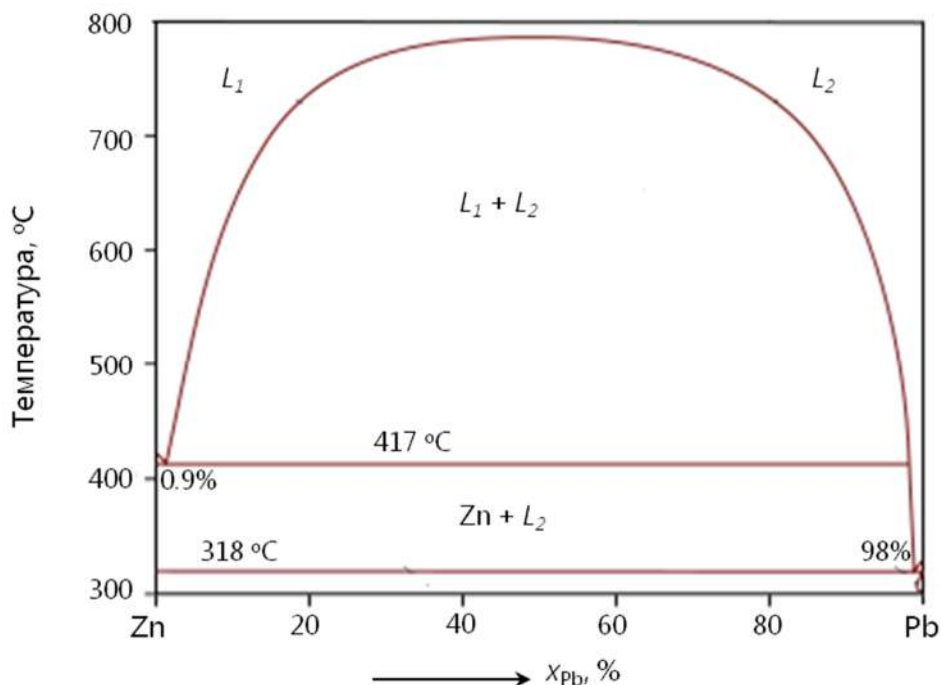
Оваа големина зависи од граничниот агол на квасење θ на растопот, на површината на цврстата честичка. При $\theta > 90^\circ$ доаѓа до окрупнување на честичките, а при $\theta < 90^\circ$ термодинамички е оневозможено окрупнувањето.

Можноста за примена на некој од облиците на ликвациска рафинација зависи од карактеристиките на фазниот дијаграм метал–примеса. Врз основа на фазниот дијаграм може да се определат условите на рафинацијата: температурата, степенот на извлекување на примесата и квантитативниот однос на фазите кои се добиваат во процесот на ликвација. Степенот на издвојување на примесите зависи од составот на фазите при одредена температура на рафинација. Како пример за ликвациска рафинација ќе го разгледаме отстранувањето на оловото од цинкот и отстранувањето на бакарот од оловото.

Рафинација на цинк од олово

Принципите на ликвациска рафинација на цинкот од оловото може да се објаснат со помош на фазниот дијаграм прикажан на слика 7-1. Присуството на област на раслојување во течната фаза овозможува при ладење на еднородниот растоп и задржување на одредена температура издвојување на течна фаза збогатена со олово (обично суровиот цинк содржи 1-3 % Pb). Раздвојувањето на двете течни фази е овозможено поради разликата во нивната густина. Минимална содржина на цинк во оловната течна фаза изнесува 0,5 %, а под температура од 417 °C цинкот се издвојува во цврста состојба. При практична изведба на рафинацијата, со цел да се обезбеди ефикасно раздвојување на двете течни фази, температурата на процесот изнесува околу 430 – 450 °C. Ова, истовремено се одразува и врз степенот на издвојување на оловото, при што во конечниот продукт од процесот неговата содржина изнесува 0,7 – 0,8 % Pb. Рафинацијата се изведува во таложни печки за време од два до три дена. Со оглед на тоа дека во суровиот цинк

може да има до 3 % Fe, во процесот на ликвација се таложат кристали на FeZn_7 , кој се топи на 647°C . Овие кристали создаваат сунѓереста маса која се таложува под оловната маса. Со ликвациска рафинација од цинкот може да се отстрани железото до содржина во металот од неколку стоти делови од процентот.

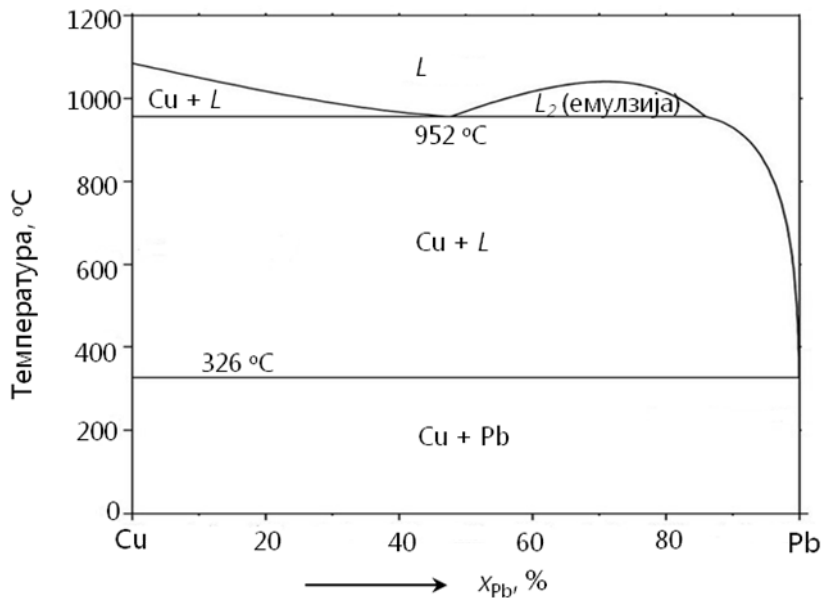


Слика 7-1 Фазен дијаграм на состојба за системот Zn-Pb

Рафинација на олово од бакар

Ликвациската рафинација на оловото од бакар се базира на малата растворливост на бакарот во оловото на релативно ниски температури. Од фазниот дијаграм на слика 7-2 произлегува дека содржината на бакарот растворен во течното олово бргу се намалува со намалување на температурата, а на евтектичката температура од 326°C изнесува само 0,06 % Cu. Поради тоа, рафинацијата на суровото олово од бакар (содржината на Cu во суровото олово е 0,2 – 2,4 %) се врши со задржување на растопот на температура блиска до евтектичката. Во тие услови бакарот кристализира од растопеното сурово олово во вид на цврсти кристали, кои според составот претставуваат цврст раствор на оло-

во и бакар. Поради разлика во густините, овие кристали испливуваат на површината на растопот.



Слика 7-2 Фазен дијаграм на состојба за системот Cu-Pb

За да се обезбеди ефикасно издвојување на бакарот, процесот се изведува во две етапи. Во првата растопот се лади до 450 – 500 °C, а понатаму на температура блиска до евтектичката, 330 – 340 °C. На ваков начин, содржината на бакарот во рафинираното олово изнесува 0,7 – 1 %. Во вториот стадиум рафинацијата се изведува во присуство на сулфур.

Кристализациска рафинација

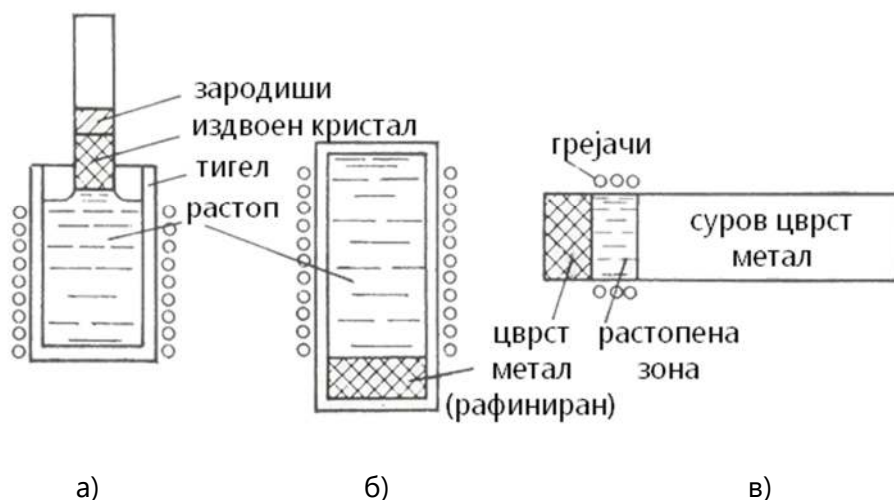
Развојот на електронската индустрија од втората половина на минатиот век до денес иницирал постапки за добивање високо чисти метали и полупроводници.

Степенот на чистота кај овие материјали се изразува во ppm¹ или ppb². Ваквата чистота била овозможена со помош на кристализациска рафи-

¹ 1 ppm = 10⁻⁶ %

нација. Во металуршката пракса постојат три методи на кристализациска рафинација:

1. издвојување кристали од растоп,
2. насочена кристализација и
3. зонално топење (зонална прекристализација).



Слика 7-3 Шематски приказ на кристализациските методи на рафинација на металите: а) издвојување кристали од растоп, б) насочена кристализација и в) зонално топење

Една од првите методи на рафинација на металите од примеси било издвојувањето на кристали од растоп, кое било разработено уште во 1916 година. Со помош на оваа метода се добиени првите монокристали на антимонот, цинкот, оловото и други метали. Суштината на оваа рафинација е во додавањето зародиши (нуклеуси) од истиот метал во растопот, кој е загреан на строго определна температура. Нуклеусот кој е во допир со површината на растопот се поместува нагоре и со себе повлекува дел од растопот кој доаѓа во зона со пониска температура, се подладува и кристализира (слика 7-3а). За време на кристализацијата доаѓа до прераспределба на примесите. Ако примесата ја повишува

² 1 ppb = 10⁻⁷ %

температурата на топење на металот, металот што кристализира ќе биде ослободен од примесата. Во обратен случај, ако примесата ја снижува температурата на топење, металот ќе биде онечистен со примесата.

Кај насочена кристализација растопен хомогенизиран суров метал се држи во тигел загреан на определена температура (слика 7-36). Тигелот постепено се вади од зоните со висока температура, при што доаѓа до оцврстување (кристализација) насочено во правец на одведувањето на топлината. За време на кристализацијата доаѓа до прераспределба на примесите помеѓу цврстата и течната фаза. Во отврднатиот дел се собираат примесите кои ја снижуваат температурата на топење на металот, а во остатокот се собираат оние кои ја повишуваат температурата на топење.

Кај зоналната рафинација (зонално топење) примерок од цврст метал кој треба да се рафинира се третира бавно со тесна растопена зона, во печка со посебни грејачи (слика 7-3в). Со поместување на растопената зона од еден на друг крај на металот во неа доаѓа до кристализација, при што примесите се распределуваат на двата краја од металниот примерок, а средниот дел од примерокот останува рафиниран. Зоналното топење е најзастапена кристализациска рафинација.

Рамнотежен и ефективен коефициент на распределба на примесите

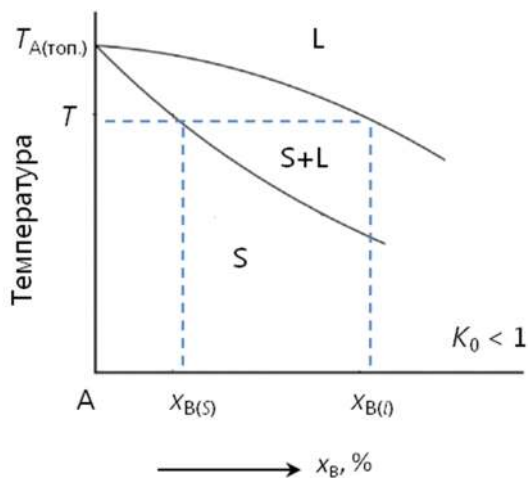
Коефициентот на распределба на дадена примеса при кристализациска рафинација K_0 претставува однос на нејзината концентрација во цврстата ($C_{(s)}$) наспроти течната фаза ($C_{(l)}$):

$$K_0 = \frac{C_{(s)}}{C_{(l)}} \quad (7.3)$$

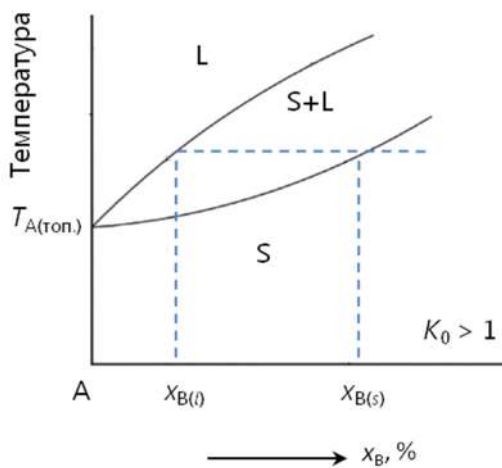
Коефициентот на распределба се однесува на рамнотежни услови помеѓу цврстата и течната фаза, поради што се нарекува **рамнотежен коефициент на распределба**. Неговите вредности може да се определат од фазниот дијаграм на состојба метал–примеса. K_0 варира од 10^{-4} до 10. Ако примесата ја намалува температурата на топење на основниот метал (слика 7-4а), тогаш $K_0 < 1$. Обратно, ако примесата ја повишува температурата на топење на основниот метал (слика 7-4б),

Поглавје 7 Ликвациска и кристализациска рафинација

тогаш $K_0 > 1$. Колку е поголемо растојанието помеѓу солидус и ликвидус линиите, толку K_0 е подалеку (поголемо или помало) од единица, а ефектот од рафинацијата е поголем.



а)



б)

Слика 7-4 Дел од фазните дијаграми основен метал (A) – примеса (B)
а) $K_0 < 1$, б) $K_0 > 1$

Коефициентот на распределба може да се пресмета по следното равенство:

$$\ln K_{0(B)} = \ln \frac{x_{B(s)}}{x_{B(l)}} = \frac{\Delta H_{B(\text{топ.})}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{B(\text{топ.})}} \right) \quad (7.4)$$

каде што $x_{B(s)}$ и $x_{B(l)}$ се моларни концентрации на примесата В во цврстата и течната фаза, соодветно, $\Delta H_{B(\text{топ.})}$ е латентна топлина (енталпија) на топење на примесата В, T е температура при која се изведува рафинацијата, а $T_{B(\text{топ.})}$ е температура на топење на примесата В. За идеални раствори зависноста $\ln K_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ претставува линеарна функција.

Пресметката на K_0 е отежната при мали концентрации на примесата, бидејќи кривите во фазниот дијаграм во тоа подрачје не се доволно прецизни. Исто така, K_0 се однесува на рамнотежни услови, кога кристализацијата се одвива бавно, а концентрацијата на примесите е константна по целиот волумен на цврстата и течната фаза. При брзо оцврстување, фронтот на кристализација ја повлекува примесата побрзо отколку што таа успева да дифундира во основната маса на течниот растоп, поради што се создава слој од течен метал со дебелина δ , збогатен со примесата. Во вакви нерамнотежни услови зависноста помеѓу концентрацијата на примесата во цврстата фаза и растопот се оценува со т.н. **ефективен коефициент на распределба**, даден со равенството:

$$K_{ef} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \cdot \exp\left(\frac{f \cdot \delta}{D}\right)} \quad (7.5)$$

каде што бездимензионалната големина $\frac{f \cdot \delta}{D}$ се нарекува **привидна брзина на раст**, а е дефинирана со брзината на поместување на фронтот на кристализација f , дебелината на дифузискиот слој δ и коефициентот на дифузија D . Промената на големината на привидната големина на раст влијае врз промената на K_{ef} . Со негово зголемување, K_{ef} се намалува кон едининца независно од вредноста на K_0 . Обратно, со смалување на $\frac{f \cdot \delta}{D}$, вредноста на K_{ef} се приближува кон вредноста на K_0 . Од трите големини f , δ и D , најголемо влијание врз K_{ef} има големината f .

- ако $f \rightarrow 0$, тогаш $E_{ef} \rightarrow K_0$;
- ако $f \rightarrow \infty$, тогаш $E_{ef} \rightarrow 0$.

Распределба на примесите кај зоналната рафинација

За определување на распределбата на примесите кај зоналното топење, ќе појдеме од следните услови на неговата изведба:

- брзината на дифузија на примесата во течната фаза е значителна;
- брзината на дифузија во цврстата фаза е мала и може да се занемари;
- пресекот на металниот примерок, должината на растопената зона, брзината на нејзиното движење и коефициентот на распределба на примесите за време на процесот се константни и
- во металот што се рафинира нема волуменски промени.

Основните параметри на процесот ќе ги означиме со следните ознаки:

C_0 – почетна концентрација на примесата;

$C_{(s)}$ – концентрација на примесата во оцврснатиот дел;

$C_{(l)}$ – концентрација на примесата во течната зона;

L – вкупна должина на примерокот кој се рафинира;

l – должина на растопената зона и

x – должина на оцврснатиот дел од примерокот.

Да претпоставиме дека растопената зона на почетокот се наоѓа на растојание x од левата страна на примерокот и се поместува за бесконечно мало растојание dx надесно. Во овој случај, десно од зоната имаме концентрација на примесата $C_{(l)}$ во растопот и тенок слој dx со почетна концентрација на примесата C_0 . Лево од зоната оцврснува,

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

исто така, тенок слој dx со концентрација на примесата $C_{(s)}$. Како резултат на поместувањето на зоната за растојание dx концентрацијата на примесата во неа се менува за следната големина:

$$dC_{(l)} = \frac{C_0 \cdot dx - C_{(s)} \cdot dx}{l} \quad (7.6)$$

Во услови кога $K_0 < 1$ и попречниот пресек на примерокот што се рафинира е $S = 1$, равенството (7.6) може да се запише како:

$$dC_{(l)} = \frac{dx \cdot (C_0 - C_{(s)})}{l} \quad (7.7)$$

или:

$$dx = \frac{l \cdot dC_{(l)}}{(C_0 - C_{(s)})} \quad (7.8)$$

По интегрирање на равенството (7.8) се добива:

$$X = l \cdot \int_{C_0}^{C_{(s)}} \frac{dC_{(l)}}{(C_0 - C_{(s)})} \quad (7.9)$$

За едноставен случај на линеарна зависност помеѓу $C_{(s)}$ и $C_{(l)}$, т.е. $C_{(s)} = K_0 \cdot C_{(l)}$ се добива:

$$X = l \cdot \int_{C_0}^{C_{(s)}} \frac{dC_{(l)}}{(C_0 - K_0 \cdot C_0)} \quad (7.10)$$

За решение на интегралот (7.2.9) користиме:

$$C_0 = K_0 \cdot C_{(l)} = Z, \quad (7.11)$$

или:

$$C_{(l)} = \frac{C_0 - Z}{K_0}. \quad (7.12)$$

По диференцирање на равенството (7.11) се добива:

$$dC_{(l)} = \frac{1}{K_0} \cdot d(C_0 - Z); \quad dC_{(l)} = -\frac{1}{K_0} \cdot dZ \quad (7.13)$$

Со замена на равенствата (7.12) и (7.13) во интегралот (7.10) по интегрирање се добива:

$$X = \frac{1}{K_0} \cdot \int_{Z_0}^Z \frac{dZ}{Z} = -\frac{1}{K_0} \cdot \ln \frac{Z}{Z_0} \quad (7.14)$$

Со замените $Z = C_0 - K_0 \cdot C_{(l)}$ и $Z = C_0 - K_0 \cdot C_0$ добиваме:

$$X = \frac{1}{K_0} \cdot \ln \frac{C_0 - K_0 \cdot C_{(l)}}{C_0 - K_0 \cdot C_0} \quad (7.15)$$

Ако двете страни на равенството (7.15) ги поделеме со $-\frac{1}{K_0}$, се добива:

$$K_0 \cdot C_{(l)} = C_0 \cdot \left[1 - (1 - K_0) \cdot \exp\left(-K_0 \cdot \frac{x}{l}\right) \right] \quad (7.16)$$

Бидејќи $C_{(s)} = K_0 \cdot C_{(l)}$, се добива израз за конечната концентрација на примесата долж примерокот за едно провлекување низ растопената зона:

$$C_{(s)} = C_0 \cdot \left[1 - (1 - K_0) \cdot \exp\left(-K_0 \cdot \frac{x}{l}\right) \right] \quad (7.17)$$

Со помош на равенството (7.2.16) може да се пресмета концентрацијата на примеси со различен коефициент на распределба K_0 . Меѓутоа, тоа е применливо само до моментот кога растопената зона ќе дојде до крај на примерокот, т.е. до должина $x = L - l$. На последниот дел l , егзистира само фронт на кристализација без фронт на топење, а промената на концентрацијата во овој случај може да се посматра како насочена кристализација.

Поглавје 8

Испарување, сублимација и кондензација

Содржина:

- ✓ Фазна рамнотежа во еднокомпонентни системи
- ✓ Фазна рамнотежа во двокомпонентни системи
- ✓ Ректификација

Фазните претворби на супстанциите, како што се испарување (премин од течна во гасна состојба), сублимација (премин од цврста во гасна состојба) и кондензација (премин од гасна во течна или цврста состојба), наоѓаат голема примена во металуршката пракса на добивање и рафинација на металите. Во одредени случаи овие процеси може да бидат непожелни, бидејќи водат до губиток на основниот метал, додека во одредени случаи се корисни механизми за добивање на некои лесно испарливи метали или, пак, за рафинација на некои метали од лесно испарливи метални примеси. Во ова поглавје ќе наведеме некои постапки од металуршката пракса засновани на овие процеси, како што се дестилациски постапки за добивање на металите (Zn, Cd, Hg и др.) и ректификациони постапки за рафинација на металите (Zn, Cd, Hg и др.).

Термодинамичките основи на фазните претворби беа прикажани во поглавје 3 во претходниот учебник – Теорија на металуршки процеси 1, за едно и двокомпонентни системи. Да се потсетиме на основните работи.

Фазна рамнотежа во еднокомпонентни системи

Кај еднокомпонентните системи рековме дека за секоја супстанција во течна или цврста состојба при одредена температура има точно определена притисок на пареата, кој го викаме **напон на пареите над течната или цврстата фаза** или рамнотежен притисок над течната или цврстата фаза. Зависноста на овој притисок од енталпијата за процесот на испарување или сублимација беше дадена со Клаузиус-Клапејроновата равенка:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R \cdot T^2} \quad (8.1)$$

каде што $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ е соодветната енталпија на процесот на фазна претворба, односно на процесот на испарување или сублимација. Со интегрирање на равенството (8.1) се добива израз за зависност на рамнотежниот напон на пареите од температурата:

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B, \quad (8.2)$$

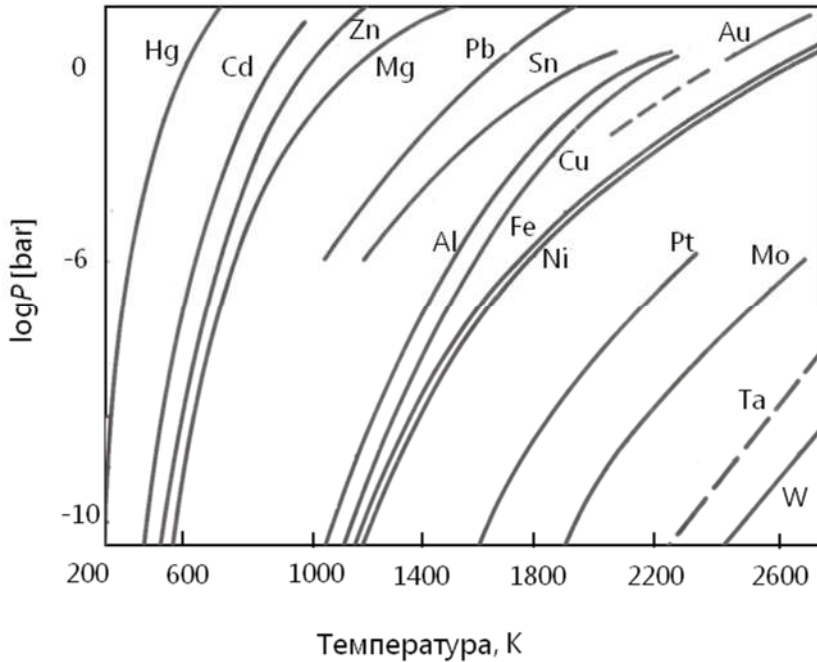
каде што константите A и B во горната равенка се својства на системот. За температурни интервали во кои промената на енталпијата на процесот на фазната претворба покажува значителна температурна зависност равенката (8.2) се проширува со други членови, како, на пример:

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \cdot \ln T + C \cdot T + D. \quad (8.3)$$

Врз основа на равенствата (8.2) и (8.3) се конструираат соодветни рамнотежни P - T дијаграми карактеристични за секоја супстанција, во кои јасно се дефинирани подрачјата на егзистенција на сите фази и нивните меѓусебни рамнотежи, при даден притисок и температура. На слика 8-1 е прикажана зависноста $\log P$ - T , за различни метали. Во согласност со рамнотежните криви течност-пареа, металите може да ги класифицираме во неколку групи:

1. лесно испарливи (Hg, Cd, Zn, Mg),
2. средно испарливи (Pb, Sn),

3. малку испарливи (Al, Cu, Au, Fe, Ni) и
4. тешко испарливи (Pt, Mo, Ta, W).



Слика 8-1 Зависност на рамнотежниот напон на пареите од температурата за некои метали

Фазна рамнотежа во двокомпонентни системи

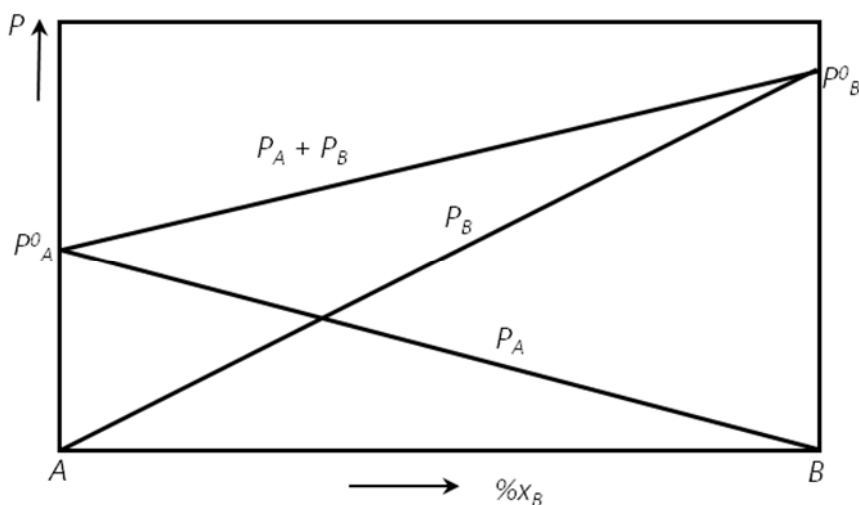
Кај двокомпонентните системи каде што доаѓа до образување на раствори во кондензирана состојба фазната рамнотежа е функција од составот на системот кој го анализираме. Така, на пример, рамнотежната положба помеѓу кондензираните фази може да се прикаже преку зависноста на рамнотежниот притисок на пареите од составот, или, пак, преку зависноста на температурата од составот. Зависноста на составот на пареите и течноста во идеални услови беше дадена со Рауловиот закон:

$$P_i = x_i \cdot P_i^0 \quad (8.4)$$

За растворот $A-B$ имаме:

$$P_A = x_A \cdot P_A^0, \quad P_B = x_B \cdot P_B^0.$$

Рауловиот закон важи за идеални услови, кога силите на заемно дејство помеѓу истородните и разнородните честички во растворот се еднакви, т.е. $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$. Графички приказ на Рауловиот закон е даден на дијаграмот на слика 8-2. Во согласност со вредностите на рамнотежниот напон на пареите за чистите компоненти (P_A^0 и P_B^0) произлегува дека компонентата B е полесно испарлива од компонентата A .



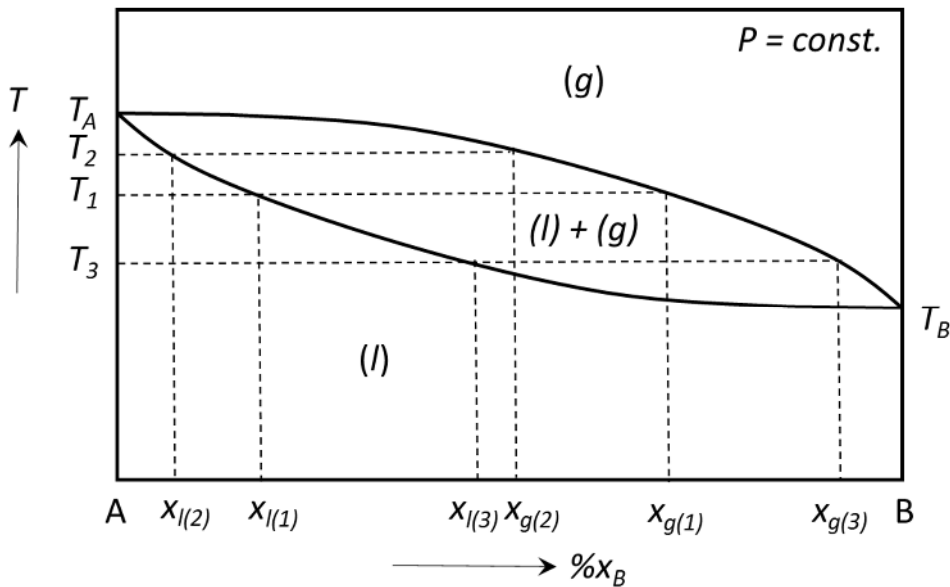
Слика 8-2 Графички приказ на Рауловиот закон

Во реални услови, кога силите на заемно дејство помеѓу истородните и разнородните честички во растворот се различни, т.е. $\varepsilon_{AB} \neq \varepsilon_{AA} \neq \varepsilon_{BB}$, доаѓа до отстапување на зависноста помеѓу притисокот и составот, односно од Рауловиот закон.

Користејќи го равенството на зависност на молскиот удел на компонентата B , x_B од рамнотежните напони на парите на чистите компоненти (P_A^0 и P_B^0) и вкупниот притисок на пареата P :

$$x_B = \frac{P_A^0 - P}{P_A^0 - P_B^0}, \quad (8.5)$$

дијаграмот на зависност притисок–состав може да го трансформираме во дијаграм на зависност температура–состав, прикажан на слика 8-3. На дијаграмот може да се види дека полесно испарливата компонента *B* има пониска температура на испарување на чистата фаза во однос на компонентата *A*.



Слика 8-3 Графички приказ на зависноста состав–температура (рамнотежа liq–gas)

Составот на течната фаза при температура T_2 е даден со $x_{l(2)}$ на апсцисата, а на гасната $x_{g(2)}$. Бидејќи *B* е полесно испарлива компонента од *A*, при покачување на температурата од T_1 до T_2 течната фаза е посиромашна со компонентата *B*, додека со компонентата *A* е осиромашена во многу помал однос. Ова својство на рамнотежата liq – gas во металургијата се користи за добивање и рафинирање на металите (дестилационо добивање, дестилациона и ректафикациона рафинација на металите), посебно ако компонентите во суровиот метал имаат изразено различна испарливост (голема разлика на рамнотежните притисоци при еднаква температура). На ваков начин се рафинира суровиот цинк од примесите, а, исто така, се врши и раздвојување на кадмиумот од цинкот.

Поглавје 8 Испарување, сублимација и кондензација

Процесите на добивање и рафинација на металите со помош на процесите на испарување и сублимација се базираат на разликата на напоните на пареите над течната фаза на компонентите на металните растопи (суров метал или повеќекомпонентни легури) на одредена температура при која се одвива процесот. Од слика 8-3 следува дека колку е поголема разликата во составот на кондензираната фаза и пареата, толку е подобро раздвојувањето на компонентите од растопот.

Во систем кој се покорува на Рауловиот закон, при загревање на течната фаза со состав $x_{l(1)}$ до температурата на вриење T_1 , се создава гасна фаза со состав $x_{g(1)}$, т.е. пареа обогатена со компонентата В. Кондензираната фаза од оваа пареа има температура на вриење T_3 и состав на пареата $x_{g(3)}$. Со натамошно продолжување на процесот на испарување и кондензација, гасната фаза може да биде составена само од компонентата В. Значи, извршено е целосно раздвојување на компонентите А и В.

При испарување на метален растоп, гасната фаза се збогатува со испарливите компоненти, а во течната фаза нивната концентрација се намалува. Ова условува зголемување на температурата, за да се обезбеди задоволителна брзина на испарување. За квантитативна проценка на процесот на рафинација со испарување и кондензација се користат коефициенти на распределба K_i и K_j на компонентите i и j :

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} \text{ и } K_j = \frac{Y_j}{X_j}, \quad (8.6)$$

каде што X_i и X_j се молските удели на компонентите во течната фаза, а Y_i и Y_j се молските удели на компонентите во гасната фаза (пареата).

Колку коефициентите K_i и K_j се поразлични од единица, рафинацијата е поефикасна. Ефективноста на рафинацијата е определена со коефициентот на распределба β :

$$\beta = \frac{K_i}{K_j} \quad (8.7)$$

За идеални раствори коефициентот на распределба (β_0) претставува однос на рамнотежните напони на испарување над течната фаза на компонентите i и j :

$$\beta_0 = \frac{P_i^0}{P_j^0} \quad (8.8)$$

каде што P_i^0 и P_j^0 се рамнотежни напони на пареите над течната фаза, на основната компонента i и примесата j .

За реални раствори, во равенството за коефициентот на распределба (β_r) се воведуваат коефициентите на активноста (γ_i и γ_j) за соодветните компоненти:

$$\beta_r = \frac{P_i^0}{P_j^0} \cdot \frac{\gamma_i}{\gamma_j} \quad (8.9)$$

Во разблажени реални раствори, на пример, во метален растоп со држина на примеси од околу 10 %, коефициентот на активноста на основниот метал може приближно да се земе дека е единица, а и имајќи го предвид равенството (8.8), равенството (8.9) добива облик:

$$\beta_r = \frac{P_i^0}{P_j^0} \cdot \frac{1}{\gamma_j} = \frac{\beta_0}{\gamma_j} \quad (8.10)$$

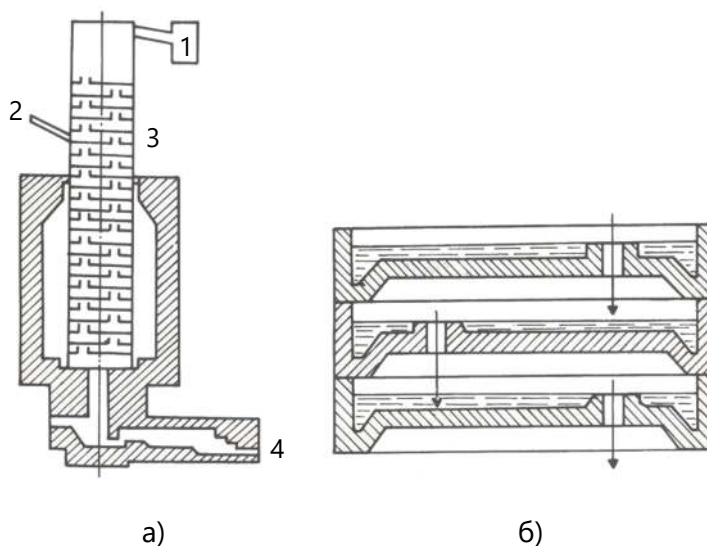
Од равенството (8.10) произлегува дека коефициентот на распределба е обратно пропорционален на коефициентот на активноста на примесата во металниот растоп.

Ректификација

Ректификација е континуиран повратен процес на испарување и кондензација, кои се повторуваат повеќе пати. Ако за разделување на две компоненти со кондензација е потребна разлика во температурите на вриење на компонентите повеќе од 50 K, со ректификација може да се разделат компоненти со разлика во температурите на вриење од само 0,05 K.

Процесот на ректификација се користи за раздвојување метали со не многу високи температури на топење. Металите со многу високи тем-

ператури на топење се раздвојуваат преку нивни хлориди или оксихлориди, како, на пример, WCl_4 , MoCl_5 , WOCl_4 , VOCl_3 итн.



Слика 8-4 Шема на а) ректификациона колона: 1-кондензатор, 2-суров метал, 3-чини, 4-рафиниран цинк; б) чинија на ректификационата колона

Ректификацијата се изведува во т.н. ректификациони колони. Во металуршката практика ректификацијата најмногу се користи за раздвојување на цинкот од оловото и кадмиумот. Точките на вриење се $907\text{ }^\circ\text{C}$ на цинкот, $767\text{ }^\circ\text{C}$ на кадмиумот и $1740\text{ }^\circ\text{C}$ на оловото. Суровиот цинк обично содржи 2 – 3 % Pb и 0,3 – 0,4 % Cd. Чистотата на цинкот за антикорозивна намена изнесува 0,002 % Cd и помалку од 0,005 % Pb. Процесот се изведува во колона (сл. 8-4а), која содржи 35 – 40 чинии. Секоја чинија (сл. 8-4б) претставува сад со отвор на дното, кој овозможува металните пари при загревање да се движат нагоре во колоната, а течната фаза да се прелива од чинија во чинија надолу во колоната. Во чиниите течниот метален растоп кој содржи Zn, Cd и Pb се сретнува со металните пари кои минуваат низ неа. При контакт со течниот метал пареата делумно кондензира и му предава дел од латентната топлина, додека течниот метал делумно испарува, а делумно се движи надолу. Долниот дел на колоната се загрева со гас или електрична енергија, така што температурата расте од врвот кон дното и се одржува на одредена вредност.

Ако појдовниот течен метал се состои од цинк и кадмиум, тогаш пареите на цинкот обогатени со Cd ќе одат во горните делови на колоната и ќе доаѓаат во контакт со поладниот метален растоп во поладните чинии, додека течниот метал ќе се движи надолу кон потоплите чинии. Притоа, пареите доаѓајќи во поладните чинии делумно ќе кондензираат, поточно ќе кондензираат потешко испарливите компоненти. Истовремено, течниот метал преливајќи се кон подолните позагреани чинии делумно ќе испарува, поточно ќе испари полесно испарливата компонента. На овој начин, течниот метал кој се движи надолу се обогатува со потешко испарливата компонента, т.е. со цинк, а пареата која се движи нагоре се збогатува со полесно испарливата компонента, т.е. со кадмиум. Како резултат на ова, од колоната излегува пареа со 30 – 40 % Cd и се кондензира во кондензаторот. Дел од кондензатот се додава во горниот дел на колоната за да се обезбеди нејзина нормална работа. Во пракса, при рафинација на цинкот се користат две колони. Во првата, која работи на повисока температура, се издвојуваат цинкот и кадмиумот од оловото (течна фаза), а во другата се раздвојува кадмиумот од цинкот (течна фаза).

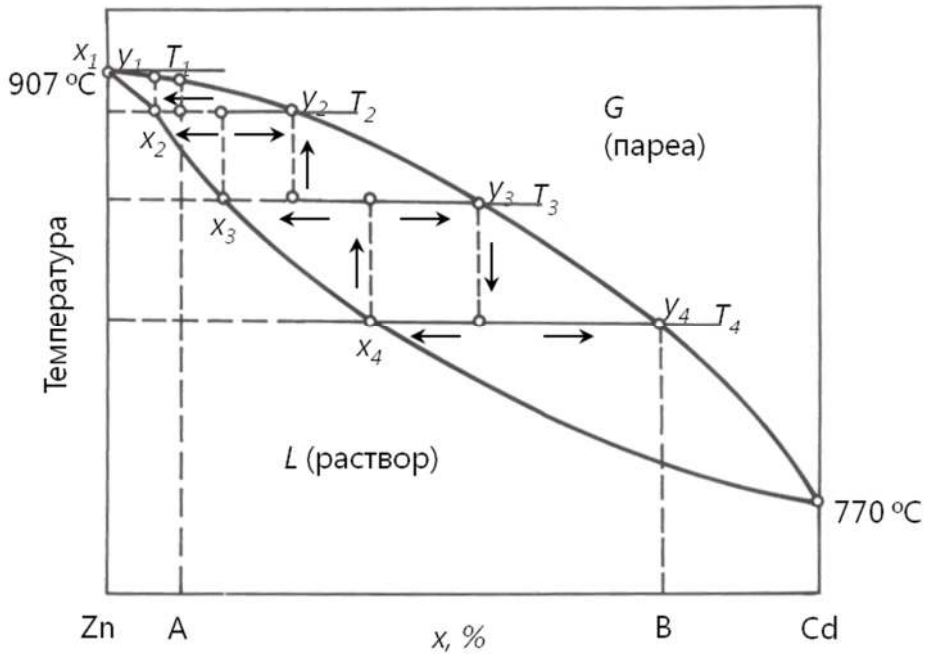
Процесот на ректификационото раздвојување на кадмиумот од цинкот може да се објасни со фазниот дијаграм, прикажан на слика 8-5. Ако легурата Zn-Cd со состав обележан со точката A пристигне во чинија загреана на температура T_2 , тогаш од течната легура ќе се образува пареа со повисока содржина на кадмиум (y_2), додека преостанатата легура со состав x_2 , во однос на почетниот состав, ќе содржи поголемо количество на цинк. Тоа значи дека односот Cd/Zn во гасната фаза (пареата), со состав y_2 ќе биде поголем отколку во појдовната легура, а уште поголем од односот Cd/Zn во преостанатата течна легура со состав x_2 . Коефициентот на раздвојување на металите е даден со односот:

$$K_R = \frac{\left(\frac{Cd}{Zn}\right)_g}{\left(\frac{Cd}{Zn}\right)_l}, \quad (8.11)$$

кој во овој случај е поголем од единица. Понатаму, пареите со состав y_2 одат нагоре низ колоната во чинија со температура T_3 . Во чинијата пареата делумно кондензира, при што се образува пареа со состав y_3 и течна фаза со состав x_3 , при што гасната фаза уште повеќе се обогатува

Поглавје 8 Испарување, сублимација и кондензација

со кадмиум, а течната со цинк. При натамошен премин на пареата со состав y_3 во зона со уште пониска температура T_4 кондензира, при што се добива пара со состав y_4 и течна фаза со состав x_4 . При натамошно повторување на постапката, на врвот на колоната се добива пара најбогата со кадмиум, а на дното на колоната се добива рафиниран цинк кој содржи кадмиум во илјадити делови од процентот.



Слика 8-5 Фазен дијаграм Zn-Cd

Поглавје 9

Хидрометалуршки процеси

Содржина:

- ✓ Општи поими
- ✓ Лужење
- ✓ Раздвојување на течната и цврстата фаза
- ✓ Отстранување на примесите

Општи поими

Извлекувањето на металите во водени средини (хидрометалуршка екстракција) претставува селективно растворање на една или повеќе компоненти од рудата. Селективноста се постигнува со погоден избор на растворувач и создавање погодни услови (концентрација на растворувачот, температура и др.), при кои брзините на извлекување на различните компоненти значително се разликуваат. Значи, се работи за хетероген процес во кој учествуваат најмалку две фази (цврста и течна), а во некои случаи и три (тврда, течна и гасна). Најпогодна средина за хидрометалуршка екстракција на металите (растворувач) е водата или водени раствори на киселини, бази или соли. За разлика од пирометалуршките процеси, кај кои извлекувањето на саканите метали се врши на високи температури (до над 1500 °C), екстракцијата на металите во водени средини се одвива на ниски температури (под точката на вриење на водата), т.е. на температури не многу повисоки од амбиенталната.

Хидрометалуршката екстракција на металите се одвива во три основни етапи:

- лужење (растворање) на саканиот метал од неговите руди или концентрати;

- прочистување на лужината (растворот) од металните и неметалните нечистотии (примеси), кои го отежнуваат натамошното извлекување на саканиот метал и
- извлекување на саканиот метал во елементарна состојба или како доволно чисто соединение.

Теоријата на хидрометалуршките процеси треба да одговори на три важни прашања поврзани со хидрометалуршката екстракција на металите: 1) дали е возможно одвивање на процесот на екстракција на саканиот метал; 2) ако е возможно, со која брзина се одвива процесот и 3) кога ќе настане прекинување на процесот, т.е. кога ќе настане рамнотежа во системот.

Одговор на првото и третото прашање може да се даде со помош на принципите на хемиската (металуршката) термодинамика, додека на второто, со помош на принципите на хемиската кинетика.

Користејќи табели со вредностите на стандардните термодинамички големини (енталпија, топлотен капацитет, ентропија) може да се пресметаат изобарно-изотермичките потенцијали (слободна Гибсова енергија) на процесите во стандардни услови и да се изведат заклучоци за можност или неможност за нивно одвивање во тие услови. Понатаму, може да се направат соодветни корекции на температурата и активноста на реакциските учесници. Сето ова дава можност да се определи веројатноста на одвивање на процесите во дадени конкретни услови. Сепак, оваа постапка бара познавање на температурната зависност на термодинамичките големини и коефициентите на активноста на реакциските учесници или нивните смеси, со што се усложнуваат пресметките за одговор на **првото прашање**.

За одговор на **второто прашање** кој го дава хемиската кинетика можни се два пристапа. Според првиот, кинетичката анализа се ограничува со поставување формални равенки за брзината на реакциите (реакции од прв ред, втор ред итн.), при што таа може приближно да се пресмета. Според вториот, се определува механизмот на процесот врз основа на кој се детектира најбавниот стадиум, кој ја определува брзината на целиот процес. Равенката на брзината на процесот се изведува врз основа на претставата за неговиот механизам. Очигледно е дека вториот пристап е потешок, поради што и поретко се користи, но е по-

точен и поверодостојно ни ја открива суштината на процесот и ни дава појасни насоки за негова практична изведба. Треба да се има предвид дека во хидрометалургијата, по правило, се сретнуваме со хетерогени системи во кои се вклучени најчесто цврста и течна фаза, а понекогаш и гасна фаза. Затоа, за определување на брзината на хидрометалуршките процеси се служиме со законите на кинетиката на хетерогени процеси.

Одговорот на **третото прашање**, при која концентрација ќе настане хемиска рамнотежа на процесот, односно кога реакцијата ќе престане да се одвива се добива со помош на хемиската термодинамика. Таа дава можност за пресметка на рамнотежната константа, со помош на која се пресметуваат крајните концентрации (активности) на реакциските учесници.

Во натамошниот текст ќе бидат разгледани фундаменталните аспекти на сите фази во хидрометалуршката екстракција:

- 1) лужење;
- 2) прочистување на лужината и
- 3) извлекување метали во елементарна состојба или чисти соединенија.

Лужење

Под лужење се подразбира растворање руда, концентрат или прженец во вода (или водени раствори на киселини, бази или соли), при што саканиот метал селективно преминува во растворот. Поголемиот дел од примесите преминуваат во нерастворливиот дел – талогот, а дел преминува во растворот заедно со основниот метал. Затоа и се наметнува потребата за прочистување на растворот во натамошната фаза на хидрометалуршката обработка.

Лужењето претставува сложен хетероген процес во кој земаат учество цврста (прженецот) и течна (растворувач) фаза. Како резултат на хемиските претворби се добива хетероген продукт – раствор (течна фаза) и нерастворлив талог (цврста фаза), кои на крај од процесот се разделуваат со соодветни физички постапки. Хемиските и физичките промени кои настануваат при лужењето зависат од условите при кои тоа се изведува, како, на пример, составот на прженецот, видот на раство-

рувачот (вода, или водени раствори на киселини, бази или соли), температурата, големината на честичките на прженецот итн.

Теорија на растворање

Хидрометалуршките процеси се базираат, пред сè, на растворливоста на минералните компоненти во рудите или концентратите и растворливоста на други супстанции, најчесто металите и нивните соли. Овие процеси опфаќаат прелиминарно раздвојување на корисните компоненти од јаловината и нивно понатамошно извлекување во облик на финален продукт – метал или чисто метално соединение.

Рудите и концентратите претставуваат сложени повеќекомпонентни системи кои се состојат од повеќе минерали. Минералите во рудите се најчесто оксидни, сулфидни, хидроксилни, сулфатни, карбонатни, фосфатни, арсенидни и други соединенија, или многу ретко самородни метали.

Процесите на растворање зависат, пред сè, од својствата на материјалот што се раствора – **растворена супстанција** (руди или концентрати) и **растворувачот**. Според тоа, за правилно конципирање и објаснување на механизмот и кинетиката на колективното и селективно растворање (лужење) на минералите од рудите или концентратите е потребно да се познаваат реакциите на поединечните компоненти со растворувачот.

Движењето на молекулите во течноста не се разликува од она во гасна фаза. Енергијата на молекулите (E_m) се состои од: 1) кинетичка енергија (E_k), која зависи само од температурата; 2) потенцијална енергија (E_p), која зависи само од волуменот на молекулите (V_m) и 3) трансляторна енергија (E_t), која зависи и од двете променливи:

$$E_m = E_k(T) + E_p(V_m) + E_t(T, V_m) \quad (9.1)$$

Од аспект на статистичката механика течноста се разгледува како систем од голем број честички кои се во заемно дејство. Врз основа на ваквото гледиште се изведува равенка на состојба. Врз основа на својствата на молекулите, нивното движење и заемно дејство се објаснуваат нерамнотежните процеси во течноста и нејзините својства.

Од аспект на теоријата на несредност течната состојба претставува состојба помеѓу средената кристална структура на цврстите тела и несредената состојба на гасовите. За разлика од гасната состојба, за која е карактеристична хаотична распределба на молекулите во просторот, во течноста се забележува извесна среденост во мали волумени. Затоа, за течната состојба се применува теоријата на делумна среденост, според која течноста претставува збир на ист број молекули и празни места.

Претставувањето на течната состојба како состојба помеѓу кристалната и гасната состојба е од големо значење за објаснување на низа појави, пред сè, растворливоста на цврстите супстанции во течности. Растворањето на цврста материја е проследено со раскинување на сите или одреден дел на хемиските врски помеѓу нејзините конституенти, и со создавање нови врски помеѓу конституентите со растворувачот. Ако се набљудува преминот на материјата од кристална во течна состојба, кој се постигнува со процес на топење, може да се оцени една важна страна на процесот на растворање поврзана со разградување на кристалната решетка. Процесот на топење е проследен со намалување на волуменот, коефициентот на ширење, специфичната топлина и други својства на материјата што се топи. Така, на пример, при топење се зголемува ентропијата (мерка за несреденост во системот). Кај супстанции со висок степен на среденост на кристалната решетка (метали), порастот на ентропијата е значително голем, додека при топењето на супстанции со послаби врски во кристалната решетка (силикатна троска) имаме мал пораст на ентропијата.

Кристалната решетка кај цврстите супстанции може да биде: 1) молекуларна; 2) координациона и 3) преодна од молекуларна кон координациона.

Во **молекуларните** кристални решетки како нивни градбени елементи се јавуваат молекули, меѓусебно поврзани со Ван дер Валсови привлечни сили. Бидејќи овие се слаби привлечни сили, енталпијата на топење (латентната топлина на топење) на ваквите супстанции е мала, а температурата при која се одвива топењето е обично ниска.

Во **координационите** кристални решетки како градбени единици се јавуваат атоми или јони, меѓусебно поврзани со посилни врски (јонска, ковалентна или метална). Поради тоа латентната топлина на процесот

на топење е поголема во однос на супстанциите со молекуларна кристална решетка, а процесот се одвива на повисоки температури. Координационите кристални решетки може да бидат: 1) јонски, 2) атомски и 3) метални. **Јонските** кристални решетки (NaCl, CaCl₂) се составени од јони меѓусебно поврзани со јонска врска. Се топат на високи температури. Основна градбена единица на **атомските** кристални решетки (дијамант, SiC, SiO₂) се атомите, меѓусебно поврзани со ковалентна врска. Се топат на екстремно високи температури. Основна градбена единица кај **металните** кристални решетки се атоми на металите (Cu, Ag, Fe, Na, Au), поврзани со метална врска. Во однос на претходните два типа решетки се топат на пониски температури, но значително повисоки од оние со молекуларна кристална решетка.

Преодните кристални решетки се карактеристични за минералите. Тие имаат разновидна структура и се карактеризираат со широк опсег на вредности на латентната топлина и температурата на топење.

Според современата теорија за растворање и растворливост на цврстите тела, раствор претставува кондензиран течен хомоген систем кој се состои од најмалку две компоненти. Тој е еднороден молекуларен систем, чиј состав може да се менува непрекинато во некој конечен интервал. При растворање, материјата трпи битни промени, кои често може да се уочат и визуелно, на пример, промена на бојата на растворот. Оваа појава е поврзана со карактеристиките на атомите и јоните на раствореното соединение (растворена супстанција). При процесот на растворање тие се ослободуваат од атомите или јоните кои ги опкружуваат во кристалната решетка и се соединуваат со молекулите на растворувачот.

Врз основа на Клаузиус-Клапејроновата равенка и Рауловиот закон, Шредер дал равенка за растворливоста на цврста материја:

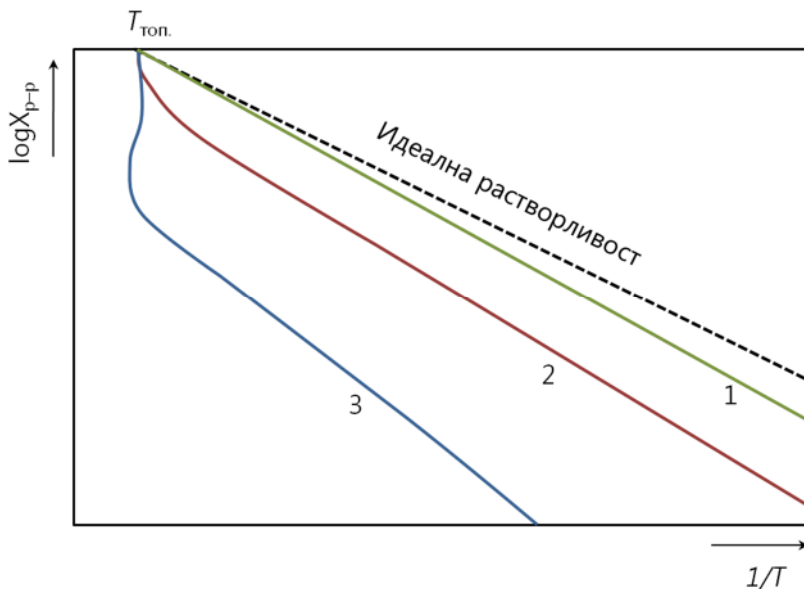
$$\ln X_{p-p} = -\frac{\Delta H_{\text{топ.}} \cdot (T_{\text{топ.}} - T)}{R \cdot T \cdot T_{\text{топ.}}} \quad (9.2)$$

каде што X_{p-p} е моларен удел на цврстата материја (растворената супстанција) во растворот, $\Delta H_{\text{топ.}}$ е топлина на топење на цврстата материја, $T_{\text{топ.}}$ е температура на топење, T е температура на која се одвива растворањето и R е универзална гасна константа (8,3144 J·mol⁻¹·K⁻¹).

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Иако Шредеровата равенка овозможува пресметка на идеалната растворливост на цврстите тела во течности и само квалитативно ја карактеризира реалната растворливост, сепак, од неа може да изведеме неколку важни заклучоци:

1. Со пораст на температурата растворливоста на растворената супстанција се зголемува.
2. На дадена температура полесно ќе се раствора материја која има пониска температура на топење.
3. Од две цврсти материи со иста температура на топење при дадена температура полесно ќе се раствора онаа која има помала топлина на топење ($\Delta H_{\text{топ.}}$).



Слика 9-1 Криви на растворливост на цврсти тела во течности

Треба да напоменеме дека Шредеровата равенка е изведена под претпоставка дека топлината на топење ($\Delta H_{\text{топ.}}$) е константна, т.е. не зависи од температурата. Меѓутоа, ако оваа зависност се земе предвид, ќе се добие зависност на растворливоста од реципрочната вредност на температурата, како што е прикажано на слика 9-1. Како што може да се види, реалната растворливост на цврстите материи може да биде многу блиска (крива 1), како и доста оддалечена од идеалната (криви 2 и 3).

При големо отстапување од идеалната растворливост (крива 2), растворливоста се приближува кон идеалната само при температури блиски до точката на топење, додека при уште поголеми отстапувања (крива 3) растворливоста значително се разликува од идеалната и при температури блиски до точката на топење. Во раствори на силни електролити (водени раствори на киселини, бази или соли), разликите помеѓу идеалната и реалната растворливост се уште поголеми.

Реалната растворливост на цврстите тела поточно може да се определи со помош на активноста. Така, Шахпаронов дал општа теорија на растворливоста изразена со равенството:

$$X_i^{\text{зас.}} = \frac{X_i^{\text{идеал.}}}{\gamma_i^T} \quad (9.3)$$

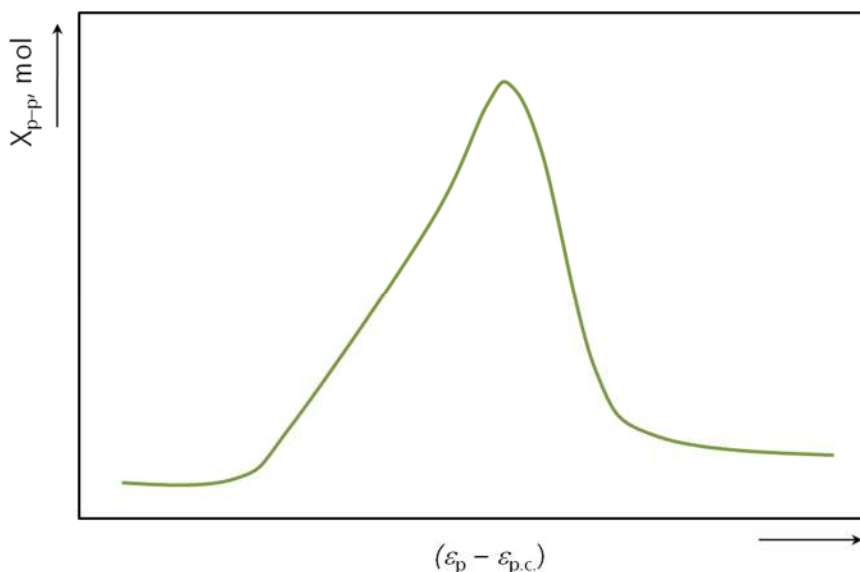
каде што $X_i^{\text{зас.}}$ е концентрација на i -тата компонента во реален заситен раствор, $X_i^{\text{идеал.}}$ е концентрација на i -тата компонента во идеален заситен раствор, добиена со помош на Шредеровата равенка и γ_i^T е коефициент на активноста на i -тата компонента на температура T . Ако се земе предвид зависноста помеѓу растворливоста и меѓумолекуларните сили, изразот за растворливост добива значително посложен облик.

Зависност на растворањето од својствата на растворувачот

Ако при растворање молекулите на растворената супстанција и растворувачот меѓусебно реагираат, растворливоста е значително помала отколку во случај кога не реагираат или, пак, реагираат многу малку. Со зголемување на молекуларното поле на растворувачот се зголемува растворливоста. Максимална вредност на растворливоста се постигнува кога вредноста на молекуларното поле на растворувачот ќе се изедначи со онаа на растворената супстанција, а потоа при натамошно зголемување на молекуларното поле на растворувачот растворливоста се намалува. Значи, кривата на растворливост (слика 9-2) поминува низ максимум.

Врз основа на вредностите на диелектричната константа на растворувачот и растворената супстанција, растворените супстанции може да ги поделиме во три основни групи:

1. **Неполарни**, кои имаат доста помал диполен момент од растворувачот, а од кривата на слика 9-2 важи само десната страна;
2. **Поларни** (силни електролити), кои имаат повисок диполен момент од растворувачот, а од кривата на слика 9-2 важи само левата страна и
3. **Супстанции со сличен диполен момент** со растворувачот, за кои важи целото подрачје од кривата на слика 9-2.

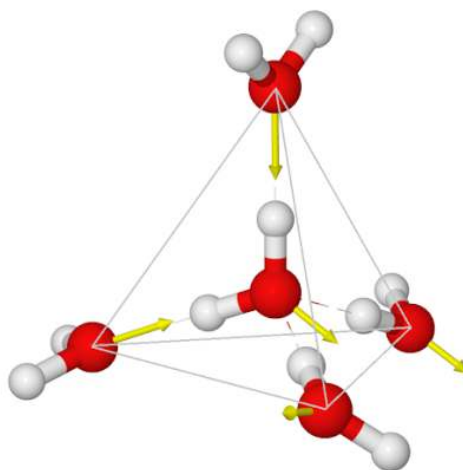


Слика 9-2 Општа крива на зависност на растворливоста на растворена супстанција во растворувач од разликата на диелектричните константи на растворувачот и растворената супстанција ($\epsilon_p - \epsilon_{p.c.}$)

Во хидрометалургијата најчесто користен растворувач е **водата**, поточно водени раствори на киселини, бази или соли. Растворувачот треба да ги поседува следните својства: 1) поларност, што е предуслов за растворање соединенија со јонска врска; 2) дисоцираност, што е предуслов за постоење електрична спроводливост кај електролитот; 3) стабилност (хемиска, физичка и термичка); 4) доволно широк интервал на постоење во течна состојба, по можност на амбиентални температури; 5) неотровност и некорозивност; 6) распространетост и достапност и 7) прифатливост на цената. Водата е единствен растворувач во хидрометалуршката пракса што ги поседува сите овие својства. Од друга страна,

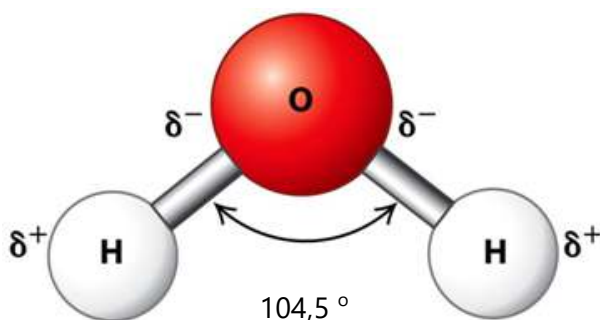
таа е широко распространета и евтина споредено со другите растворувачи.

Течната вода има структура слична со онаа на ледот. На слика 9-3 е прикажан распоредот на молекулите на водата во кристалната решетка на ледот. Четири соседни молекули се распоредени по темињата на тетраедар. Се смета дека при топење на ледот, водата при пониски температури ја задржува структурата слична на ледот, а со пораст на температурата расте бројот на соседни молекули околу една молекула.



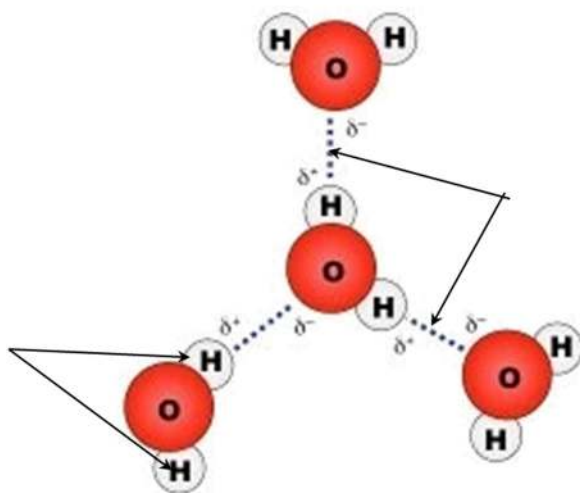
Слика 9-3 Структура на ледот

Молекулата на вода во гасна состојба има триаголна структура, како што е прикажано на слика 9-4.



Слика 9-4 Молекула на водата

Два атома на водородот стојат под агол од $104,5^{\circ}$ во однос на кислородниот атом, што е многу блиску на аглиите во тетраедарот, т.е. $109,5^{\circ}$. Растојанието помеѓу двата водородни атоми изнесува $1,54 \text{ \AA}$, додека растојанието помеѓу водородниот и кислородниот атом е $0,96 \text{ \AA}$. Ако ги споредиме својствата на водата со оние на други хидриди, може да се забележи дека таа претставува исклучок, со оглед на тоа што таа поседува доста поголема точка на топење и вриење, како и голема латентна топлина на испарување. Ова е показател дека водата има специфична структура споредено со останатите хидриди. Специфичноста произлегува од тенденцијата на молекулите на водата да асоцираат во поголеми агрегати на тој начин што меѓусебно се поврзуваат со водородни врски (слика 9-5).



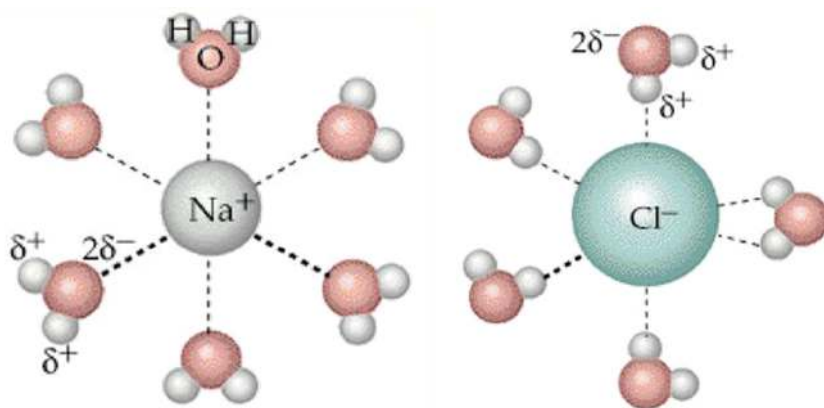
Слика 9-5 Поврзување на молекулите на водата

Од слика 9-4 може да се види дека молекулата на водата е поларизирана со позитивни полнежи кај водородните атоми и негативни полнежи кај кислородниот атом. Поларната структура на водата е причина што таа поседува висока диелектрична константа, која изнесува $78,54$ на собна температура. Диелектричната константа на некоја средина покажува колку пати е послабо привлекувањето на наелектризираните честички во таа средина во однос на она во вакуум. Висока диелектрична константа укажува дека во одредена средина (растворувач) е полесно да се растворат наелектризираните честички (јони), како, на пример, супстанции со јонска кристална решетка. Единствени супстан-

ции – потенцијални растворувачи кои имаат повисока диелектрична константа од водата се HCN, HF, CH₃NO (формаид) и H₂SO₄. Поради високата агресивност и токсичност на првите три супстанции како растворувач во хидрометалургијата најчесто се користат водени раствори на сулфурна киселина.

Солватација/ хидратација

Поголемиот број неоргански соли се раствораат многу лесно во вода, без некој поголем тоplotен ефект. Од друга страна, пак, тие соединенија во амбиентална средина се многу стабилни при многу високи температури, слаби испарливи и поседуваат висока енергија на кристалната решетка. Лесното растворање на јонските соединенија во поларни растворувачи може да се објасни со тоа што при растворањето се ослободува топлинска енергија, еднаква на енергијата потребна за разградување на нивната кристална решетка. Процесот при кој се ослободува топлина потребна за растворање во општ случај се нарекува **солватација**, или **хидратација** ако растворувачот е вода. Солватацијата/ хидратацијата претставува поврзување на молекулите на растворувачот со јоните на растворената супстанција, со помош на електростатски сили на интеракција на поларизирани молекули на растворувачот (диполи) и јоните на растворената супстанција (слика 9-6). Понекогаш, врската помеѓу растворениот јон и молекулите на растворувачот може да бидат толку силни што растворената супстанција во цврста состојба може да образува кристалосолват, односно кристалохидрат, ако растворувачот е вода.



Слика 9-6 Хидратиран наутриумов катјон и хлорен анјон

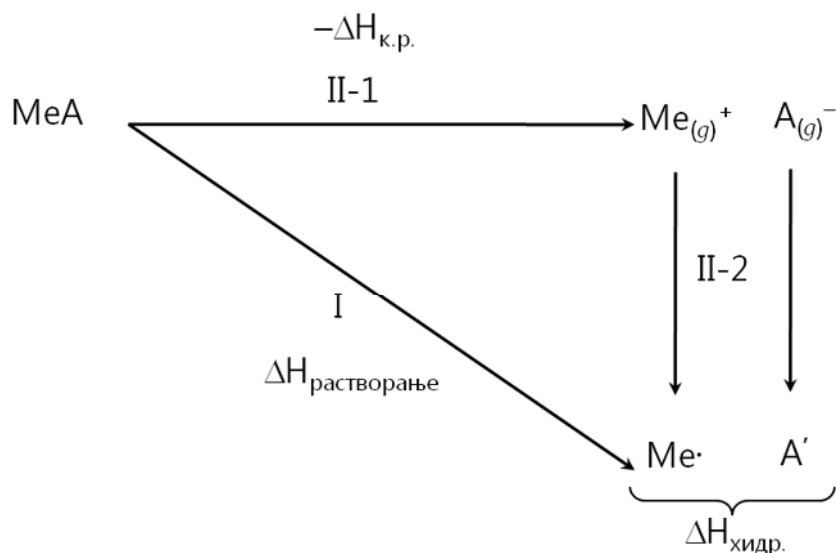
Силното привлечно дејство помеѓу јоните и поларизираните молекули на растворувачот (диполи) предизвикува **електрострикција**. Таа се дефинира како привидно намалување на волуменот на јоните при растворање. Со оглед на тоа дека јоните не се компресибилни, т.е. не може да го променат волуменот, привидното намалување на волуменот на јоните е последица на промената на структурата на растворувачот. Во случај на вода како растворувач, се губи првобитната структура на молекулите кои го опкружуваат растворениот јон. Така, молекулите на водата кои ќе се најдат околу хидратираниот јон се погусто пакувани отколку што одговара на тетраедарската структура на течната вода, прикажана на слика 9-4.

Процесот на растворање на некоја сол MeA во вода може да се прикаже со хемиските равенки:



Вредностите на x и y во хемиските равенки тешко може да се определат точно, односно не може точно да се определи бројот на молекулите на растворувачот кои опкружуваат поединечен јон на растворената супстанција, бидејќи привлечното дејство на јоните спрема диполите на растворувачот не се исцрпува по неговиот прв мономолекуларен слој. Бројот на молекулите на растворувачот (водата) кои непосредно го допираат растворениот јон се нарекува примарен солватационен (хидратационен) број. Секундарен солватационен (хидратационен) број претставува број на молекули на растворувачот (водата) врзани околу примарно солватизираниот (хидратираниот) јон. Од хемиската равенка (1) јасно произлегува дека јонот Me^{z^+} од кристалната решетка не е идентичен со хидратираниот јон $Me(H_2O)_x^{z^+}$, присутен во водениот раствор. За да се нагласи разликата помеѓу солватизираниот (хидратираниот) јон и простиот јон во кристалната решетка, вообичаено е простите јони да се означуваат со суперскрипт $+$ или $-$, додека солватизираниите (хидратираниите) со суперскрипт \cdot или \prime . На пример, Me^+ претставува прост катјон во кристалната решетка, а Me^{\cdot} солватизиран (хидратираниот) катјон во растворот, или, пак, A^- прост анијон во кристалната решетка, а A^{\prime} солватизиран (хидратираниот) анијон во растворот.

Промената на топлина која одговара на процесот на хидратација не може непосредно да се измери. Неа може да ја определиме според Хабер-Борновата реакциска шема за процесот на хидратација, прикажана на слика 9-7.



Слика 9-7 Хабер-Борнова реакциска шема на процесот на хидратација

Нека неорганската сол MeA се раствора во големо количество растворувач – вода. За време на растворањето се ослободува топлина потребна за вкупниот процес на растворање (енталпија на растворање $\Delta H_{\text{растворање}}$), а јоните на солта Me^+ и A^- се хидратизираат и преминуваат во хидратизирани јони $Me\cdot$ и A' (реакционен пат I). Со оглед на тоа што топлината при константен притисок (енталпија) претставува големина на состојбата, до истата крајна состојба може да се дојде и по друг реакционен пат – II. Прво решетката на неорганската сол се разлага до гасни јони $Me_{(g)}^+$ и $A_{(g)}^-$. Во согласност со првиот термохемиски закон, топлинскиот ефект на ова разлагање на решетката одговара на соодветната енергија што се ослободува при формирањето на решетката, но со негативен предзнак ($-\Delta H_{\text{к.р.}}$, пат II-1). Понатаму, јоните се хидратизираат, со што се преведуваат во растворот $Me\cdot$ и A' , а топлотниот ефект одговара на енталпијата на хидратација, $\Delta H_{\text{хидр.}}$ (пат II-2). Бидејќи енталпијата, по првиот принцип на термодинамиката,

претставува функција само од состојбата, а не од патот на промената, во согласност со Хесовиот закон следува дека промената на енталпијата од почетната состојба на неорганичката сол до состојба на хидратизирани јони во растворот е еднаква по двата пата I и II:

$$\Delta H(I) = \Delta H(II), \quad (9.4)$$

Бидејќи енталпијата има адитивно својство (екстензивна големина), следува:

$$\Delta H(I) = \Delta H_{\text{растворање}} \quad (9.5)$$

$$\Delta H(II) = \Delta H(II - 1) + \Delta H(II - 2) \quad (9.6)$$

$$\Delta H(II - 1) = -\Delta H_{\text{к.р.}} \quad (9.7)$$

$$\Delta H(II - 2) = \Delta H_{\text{хидр.}} \quad (9.8)$$

од каде што равенството (9.4) добива облик:

$$\Delta H_{\text{растворање}} = -\Delta H_{\text{к.р.}} + \Delta H_{\text{хидр.}} \quad (9.9)$$

или

$$\Delta H_{\text{хидр.}} = \Delta H_{\text{растворање}} + \Delta H_{\text{к.р.}} \quad (9.9a)$$

Во согласност со равенството (9.9) енталпијата на хидратација $\Delta H_{\text{хидр.}}$ претставува збир од енталпијата на формирање на кристалната решетка, $\Delta H_{\text{к.р.}}$ и енталпијата на растворање $\Delta H_{\text{растворање}}$. Во табела 9-1 се наведени вредности за $\Delta H_{\text{растворање}}$ и $\Delta H_{\text{хидр.}}$.

Енталпијата на хидратација $\Delta H_{\text{хидр.}}$ претставува збирна енталпија на хидратација на јоните од кои е составена солта:

$$\Delta H_{\text{хидр.}} = \Delta H_{\text{Me}^{z+}} + \Delta H_{\text{A}^{z-}} \quad (9.10)$$

Од енталпијата на хидратација не може да се определи кој дел се троши за хидратација на катјонот, а кој за хидратација на анјонот, т.е. не може да се определат вредностите на $\Delta H_{\text{Me}^{z+}}$ и $\Delta H_{\text{A}^{z-}}$.

Табела 9-1 Вредности на енталпиите од равенството (9.9) за халогениди на алкалните метали ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Супстанција	$\Delta H_{\text{растворање}}$	$\Delta H_{\text{к.р.}}$	$\Delta H_{\text{хидр.}}$
LiF	-4.60	1025.08	1020.90
LiCl	35.98	845.17	882.82
LiBr	46.44	799.14	845.17
LiI	61.92	744.75	807.51
NaF	-2.51	907.93	903.74
NaCl	-5.44	774.04	769.86
NaBr	-0.84	740.57	740.57
NaI	5.86	694.54	698.73
KF	17.15	811.70	828.43
KCl	-18.41	707.01	690.36
KBr	-21.34	681.99	661.07
KI	-21.34	644.34	623.42
RbF	24.27	774.04	799.14
RbCl	-18.83	681.99	661.07
RbBr	-26.78	656.89	631.78
RbI	-27.20	623.42	594.13

Електроден потенцијал

Како што рековме, во хидрометалургијата како растворувачи се користат водени раствори на киселини, бази или соли, а понекогаш и само вода. Значи, водата е основна средина во која се одвиваат реакциите на лужење и останатите последователни процеси во хидрометалуршката екстракција – прочистување на лужината и електролизата. Водата во растворот дисоцира на јони: H^+ и OH^- . Исто така, и солите кои се раствораат во поголема или помала мера се разлагаат (дисоцираат) на позитивни и негативни јони. Ваквите раствори уште се нарекуваат и **електролити**. Во електролитите имаме присуство на позитивни и негативни јони од водата и солите што се раствораат, поларизирани молекули на водата и слободни наелектризирани честички – електрони. Како резултат на интеракцијата помеѓу овие конституенти доаѓа до редуцирање на едните и оксидирање на другите, т.е. доаѓа до одвивање на **оксидо-редукциски реакции**, кои уште се нарекуваат и **електрохемииски реакции**. Во општ облик, овие реакции може да ги запишеме на следниот начин:

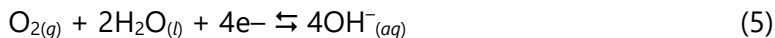


Како примери за електрохемииски реакции во водени раствори може да ги наведеме следните:

- Редуција на водородниот јон до гасен водород:



- Редуција на гасен кислород до хидроксилен јон:



- Оксидација на железо до феро јон:



- Оксидација на феро јон до фери јон:



Термодинамичката анализа на електрохемиските процеси, т.е. процесите што се одвиваат при хидрометалуршката екстракција на металите се врши со помош на стандардниот рамнотежен електроден потенцијал E^0 , кој е чисто термодинамичка големина и претставува посебен облик на стандардната слободна Гибсова енергија ΔG^0 за реакцијата (3). Релацијата меѓу нив е :

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0 \quad (9.11)$$

и обратно:

$$\Delta E^0 = -\frac{G^0}{z \cdot F} \quad (9.12)$$

каде што z е наелектризираност (валентност) на јоните (оксидирана/редуцирана состојба), а F е Фарадеева константа која има вредност 96 480 А·s·g-екв⁻¹. Вредноста на G^0 не може да се определи по апсолутна вредност поради неможноста за определување на енталпијата H^0 и внатрешната енергија U^0 , бидејќи не е возможно системот да се доведе во состојба на некое нулто енергетско ниво, т.е. состојба во која системот не поседува енергија. Ова значи дека и вредноста на E^0 не може да се пресмета по апсолутна вредност. Затоа, по договор е усвоено дека потенцијалот на водородната електрода E^0 (H^+/H_2) при активност на водородните јони еднаква на еден ($pH = 0$) и парцијален притисок на водородот од 1 atm (983 kPa) при која било температура е еднаков на $\pm 0,000$ V. Сите други потенцијали се наведуваат како разлика во однос на потенцијалот на оваа универзално прифатена референтна електрода.

Во согласност со равенствата (9.11) и (9.12), вредноста на E^0 ни покажува, исто како и ΔG^0 за која било друга хемиска претворба, која од двете можни состојби (оксидирана или редуцирана) е енергетски поповолна, односно во која насока електродната реакција ќе се одвива спонтано, а во која принудно. Потврда за ваквото тврдење е дадена во табела 9-2, во која се споредени вредностите на E^0 и ΔG^0 со практично искуство за рамнотежната состојба на некои електродни реакции.

Рамнотежата на хемиските реакции беше дадена со равенството:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_a \quad (9.13)$$

Табела 9-2 Споредба на вредностите на E^0 и ΔG^0 за некои електродни реакции со практично искуство за нивните рамнотежи

Термодинамичко прикажување		
Хемиска реакција	ΔG^0 [kJ·mol ⁻¹]	Коментар
$ZnSO_4 + H_2O \rightarrow Zn + H_2SO_4 + 1/2O_2$	+147,1	Позитивната вредност на ΔG^0 укажува дека реакцијата не се одвива спонтано во наведената насока. Вредноста на ΔG^0 ја означува минималната енергија (kJ·mol ⁻¹) што мора да се потроши при принудно одвивање на реакцијата во таа насока. Потрошувачката на енергија при електродобивање цинк е многу поголема од оваа вредност.
$CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + H_2SO_4 + 1/2O_2$	-65,49	Негативната вредност на ΔG^0 укажува дека реакцијата треба да се одвива спонтано во наведената насока. Тоа и се случува при електрорафинирање на бакар.
Електрохемиско прикажување		
Електрохемиска реакција	E^0 [V]	Коментар
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76	Негативната вредност на E^0 укажува дека оксидната состојба Zn^{2+} е поповолна и дека во наведената насока реакцијата не се одвива спонтано.
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,34	Позитивната вредност на E^0 укажува дека металната состојба е поповолна и дека реакцијата може да се одвива спонтано во наведената насока. Тоа и се случува, на пример, при цементација.

каде што K_a е константа на рамнотежата на хемиската реакција. Ако ова равенство го изедначиме со равенството (9.11), ќе се добие зависност на стандардниот електроден потенцијал од константата на рамнотежа:

$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K_a = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (9.14)$$

При активност на реакциските учесници (редуцирана состојба – red и оксидирана состојба – ox), рамнотежниот потенцијал (состојба на рамнотежа) е даден со Нернстовата равенка:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (9.15)$$

Првиот член E^0 е стандардниот електроден потенцијал, кога активностите на оксидниот и на редуцираниот облик на учесниците во електродната реакција се еднакви на еден ($a_{\text{red}} = a_{\text{ox}} = 1$), а температурата е 25 °C (298 K). Со вториот член во равенството (9.15) се изразува влијанието на температурата T , валентноста на јоните z и активностите на учесниците во електродната реакција a_{red} и a_{ox} . Нернстовата равенка најчесто се користи во поедноставен облик:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (9.16)$$

Овој облик се добива откако ќе се внесат вредностите за $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $F = 96\,480 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{g} \cdot \text{екв}^{-1}$ и ќе се изврши замена на природниот со декаден логаритам ($\ln x = 2,303 \cdot \log x$), а под претпоставка дека температурата е 298 K (25 °C).

Поради тоа што хидрометалуршките процеси се проследени со размена на електрони и присуство на водородни јони (најмалку од дисоцијацијата на водата), може да имаме неколку случаи на рамнотежа:

- рамнотежа на реакции кои не вклучуваат ниту водородни јони, ниту електрони, па таа не зависи ниту од рН вредноста на растворот, ниту од електродниот потенцијал;

- рамнотежа која вклучува водородни јони, но не и електрони, поради што е зависна само од pH на растворот;
- рамнотежа која не вклучува водородни јони, но вклучува електрони, поради што е зависна само од електродниот потенцијал;
- рамнотежа која вклучува и водородни јони и електрони, па е зависна и од pH вредноста на растворот и од електродниот потенцијал, што е најчест случај во хидрометалургијата.

Термодинамичка стабилност на водата – Пурбе дијаграми

Проучувајќи ја зависноста на рамнотежата на хидрометалуршките процеси од pH вредноста на растворот и електродниот потенцијал, белгискиот научник Марсел Пурбе конструирал дијаграми „потенцијал– pH –природа на јонскиот облик“, отпосле наречени **Пурбе дијаграми**. Дијаграмите се базираат врз термодинамички податоци за можните (електро)хемиски рамнотежи меѓу металот и неговите јони, односно соединенија со компонентите на водата (H^+ , OH^-) и се многу важни за разбирањето на електрохемиските процеси воопшто. Бидејќи водата е присутна во најголем број електродни реакции, најнапред ќе се запознаеме со Пурбе дијаграмот на водата, односно ќе го определиме подрачјето на потенцијали и pH вредности во кои таа е стабилна. Пурбе дијаграмот на водата е и наједноставен за разбирање.

Јоните од кои е составена водата (H^+ и OH^-) учествуваат во следните електрохемиски реакции, прикажани подолу.

Водородна реакција (редукција):



Електродниот потенцијал за реакцијата (8) е:

$$E = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C^2_{H^+}}{p_{H_2}} \quad (9.17)$$

$$E = E^0_{H^+/H_2} + 0,059 \cdot \log C_{H^+} - \frac{0,059}{2} \cdot \log p_{H_2} \quad (9.18)$$

каде што активноста на оксидираниот облик на водородните јони може да се прикаже со нивната концентрација ($a_{\text{ox}} = a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+}$), редуцираниот облик на водородот во гасна состојба може да се прикаже со неговиот парцијален притисок p_{H_2} . При $p_{\text{H}_2} = 1$, $\log p_{\text{H}_2} = 0$, и знаејќи дека $pH = -\log C_{\text{H}^+}$ и $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$, равенството (9.18) можеме да го запишеме како:

$$E = -0,059 \cdot pH \quad (9.19)$$

Кислородна реакција (оксидација):



Рамнотежниот потенцијал за реакцијата (9) се пресметува на следниот начин:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{C_{\text{H}^+}^4}{p_{\text{O}_2}} \quad (9.20)$$

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,059 \cdot \log C_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{4} \cdot \log p_{\text{O}_2} \quad (9.21)$$

Со внесување на вредностите на стандардниот потенцијал на кислородот, $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$, вредноста на $p_{\text{O}_2} = 1$, и $pH = -\log C_{\text{H}^+}$, горните равенки се упростуваат до обликот:

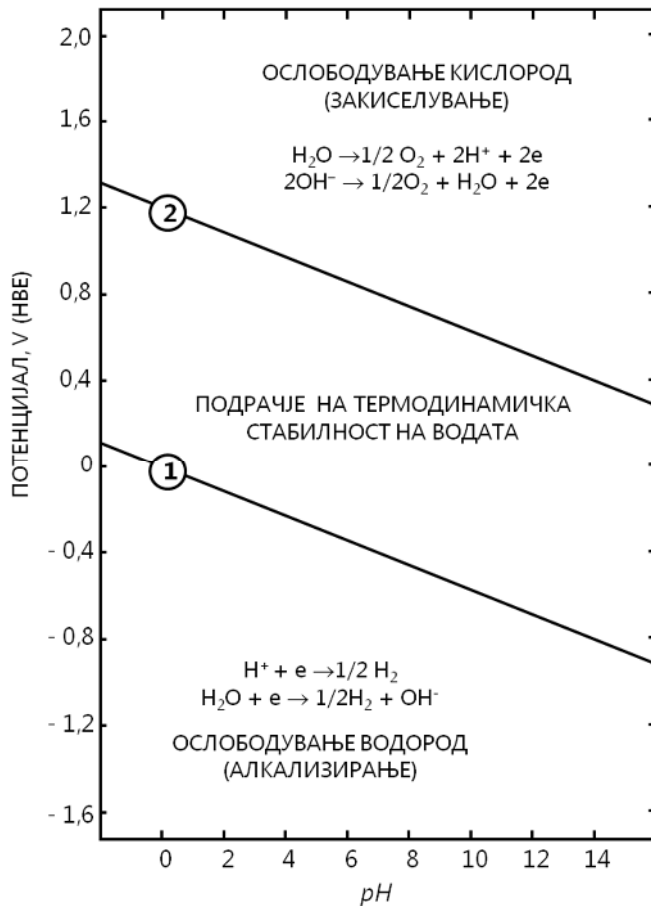
$$E = 1,23 - 0,059 \cdot pH \quad (9.22)$$

Во координатниот систем $E - pH$ овие две равенки се прикажуваат со прави, како што може да се види од слика 9-8.

Правата 1 ги означува точките во кои при определени вредности на pH и E , H_2 е во рамнотежа со H_2O (односно со H^+). Со правата 2 е прикажана соодветната рамнотежа меѓу O_2 и H_2O (односно OH^-).

Правите 1 и 2 го делат подрачјето на можни комбинации на pH и E во три полиња. Во секое од нив е стабилна една од специите (H_2 , O_2 или H_2O). Така, водата е термодинамички стабилна во подрачјето меѓу пра-

вите 1 и 2. Нејзино разложување до водород може да настане единствено ако при дадено pH се примени потенцијал понегативен од оној на правата 1, т.е. со навлегување во подрачјето на термодинамичка стабилност на водородот.



Слика 9-8 Пурбе дијаграм на водата на 25⁰⁰C

Соодветно, за разложување на водата до кислород е неопходно, при постојното pH , да се примени потенцијал попозитивен од оној на правата 2, т.е. да се навлезе во подрачјето на термодинамичка стабилност на кислородот.

Од равенките за разлагање на водата до H_2 , односно до O_2 , се гледа дека во првиот случај настанува алкализирање ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$), а во вториот закиселување на преостанатиот раствор ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$). Треба да се нагласи дека положбата на правите 1 и 2 на дијагра-

мот зависи од парцијалниот притисок на H_2 , односно на O_2 . Со зголемување на овие притисоци правите 1 и 2 се доближуваат една кон друга (се стеснува подрачјето на стабилност на водата), и обратно – со смалување на притисокот се проширува подрачјето на стабилност на водата.

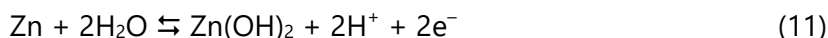
На слика 9-9 е прикажан Пурбе дијаграмот на цинкот. Тој се состои од пет отсечки што формираат 4 полиња. Во секое поле е стабилна определена специја, и тоа: Zn , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ и ZnO_2^- . Во согласност со сликата цинкот во метална состојба е стабилен при секоја pH вредност доколку потенцијалот е понегативен од околу $-1,5 V$ (НВЕ³), односно во потесното подрачје $pH = 0 \div 8$ доколку потенцијалот е понегативен од $-0,9 V$ (НВЕ). Во кисела и во неутрална средина цинкот е во рамнотежа со Zn^{2+} јоните, односно се раствора формирајќи прости јони. Во слабо алкална средина е нерастворлив во вид на $Zn(OH)_2$, а во силно алкална е повторно растворлив, но сега формирајќи комплексни јони $HZnO_2^-$.

Секоја комбинација на pH вредноста и електродниот потенцијал дефинира една точка на Пурбе дијаграмот. Доколку таа точка лежи внатре во едно од полињата, тоа значи дека при дадената pH вредност и даден електроден потенцијал, стабилна е специјата што одговара на тоа поле (Zn , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ или $HZnO_2^-$). Доколку точката лежи на некоја од отсечките, исполнети се условите за рамнотежа меѓу двете специи што се граничат со таа отсечка.

Така, отсечката 1 ја означува оксидо-редукциската рамнотежа:

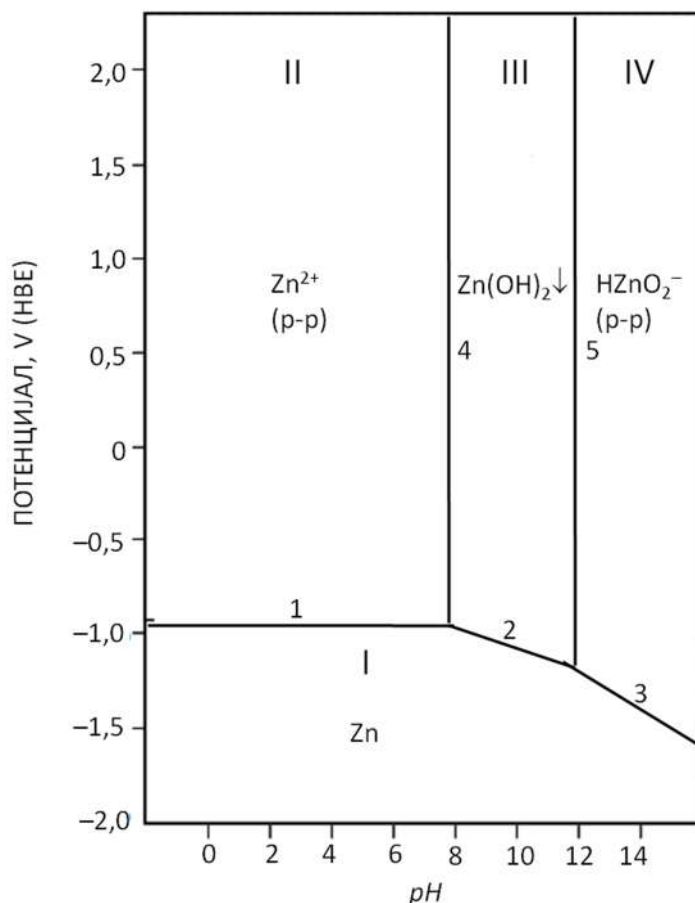
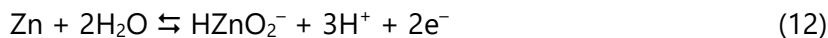


Отсечката 2 ја означува оксидо-редукциската и кисело-базната рамнотежа:



Отсечката 3 ја означува оксидо-редукциската и кисело-базната рамнотежа:

³ Нормална водородна електрода (англ. *Normal Hydrogen Electrode, NHE*)



Слика 9-9 Пурбе дијаграм на цинкот во водни раствори на 25 °C

Оксидните специи на цинкот меѓу себе учествуваат во кисело-базни рамнотежи. Така, при $pH \approx 8$ во рамнотежа се Zn и $\text{Zn}(\text{OH})_2$, а при $pH \approx 12$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и HZnO_2^- .

При секоја комбинација на pH и потенцијал што лежи во полето I цинкот е стабилен во метална состојба. Во полињата II и IV цинкот е во растворена состојба во вид на прости цинкови јони (Zn^{2+} , поле II), односно во вид на комплексни анјони (HZnO_2^- , поле IV). Во полето III не се создава јонска специја, туку слабо растворливо соединение $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Со менување на концентрацијата на цинковите јони во растворот се менува и положбата на отсечките што ги дефинираат рамнотежите во системот Zn – цинкови специи – вода.

Видови растворање цврста материја

Во зависност од промените кои ги претрпува влезниот материјал (руда, концентрат или прженец) при лужењето разликуваме два основни типа на лужење:

- просто (физичко) и
- хемиско растворање.

При **физичкото растворање** влезното соединение на основниот метал ја менува својата агрегатна состојба – од цврста преминува во растворена (течна) форма, а не претрпува хемиска трансформација, односно создавање друго соединение на корисниот метал. На пример, просто растворање на сулфатите (или хлоридите) на обоените.



За преведување на цврсто соединение во раствор, потребно е да се разгради неговата кристална решетка преку претходно раскинување на хемиските врски помеѓу јоните или атомите. За тоа е потребна енергија (топлина), еквивалентна на енергијата на формирање кристална решетка $\Delta H_{\text{к.р.}}$. На пример, во случај на NaCl, кој има јонска кристална решетка (јоните на натриумот и хлорот се поврзани со јонска врска), $\Delta H_{\text{к.р.}}$ изнесува $774 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Меѓутоа, при внесување NaCl во вода, под дејство на нејзините поларни молекули доаѓа до намалување на енергијата на јоните во површинските слоеви на кристалната решетка за повеќе од 80 пати и изнесува само $9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Дејството на поларните молекули на водата, истовремено со енергијата на топлотното движење на атомите во решетката, предизвикува нејзино понатамошно разлагање и зголемување на растојанието помеѓу јоните. Енергијата на хидратација може да биде доста голема, бидејќи претставува сума од топлината на формирање на кристалната решетка $\Delta H_{\text{к.р.}}$ и топлината на растворање $\Delta H_{\text{растворање}}$ (равенство 9.9а). Така, топлината на хидратација на натриумовите и хлорните јони изнесува $769,86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (види табела 9-1).

Поимот растворливост (концентрација на растворената супстанција во заситен раствор), всушност, се однесува за случај на просто физичко растворање.

Зависно од хемиските претворби што се одвиваат, постојат 3 вида **хемиско растворање**, проследени со:

- 1) реакции на размена,
- 2) оксидо-редукциски реакции и
- 3) создавање растворлива комплексна сол.

До **реакции на размена** доаѓа при меѓусебно дејство на оксидите, сулфидите или солите на саканиот метал, со водени раствори на киселини, бази или соли. Притоа се создаваат лесно растворливи соединенија на саканиот метал. Во табела 9-3 се наведени три различни типа на процеси на хемиско лужење со реакција на размена.

Кај **оксидо-редукциските реакции** како резултат на промените во кристалната решетка на материјата која се раствора се раскинуваат хемиските врски во неа, доаѓа до промена на електронскиот состав на атомите, и соодветно, се менува и карактерот на интеракцијата помеѓу нив. Како резултат на ова, доаѓа до создавање ново растворливо соединение. Во оваа група разликуваме три типа реакции, како што е прикажано во табела 9-4.

При растворање со **создавање комплексно соединение** се обезбедува добивање растворливо соединение на металот што сакаме да го добиеме, во услови кога простите соединенија (соли) се нерастворливи. Исто така, со ваквото лужење се обезбедува и поголема селективност. Создавањето комплекси ја зголемува растворливоста на металот во растворот, овозможува добивање поконцентрирани раствори и се зголемува стабилноста на растворите. Во табела 9-5 се наведени карактеристични примери за лужење со создавање комплексни соли.

Табела 9-3 Хемиски реакции на размена

Реакции на размена		
1.	Реакција на метални оксиди со киселини, бази или растворени соли.	$\text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{CuSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow 2\text{FeCl}_{3(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\text{CuO}_{(s)} + 2\text{FeCl}_{3(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 3\text{CuCl}_{2(aq)} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{NaOH}_{(aq)} \rightarrow 2\text{NaAlO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$
2.	Реакција на тешко растворливи соединенија (сулфиди, карбонати и др. соли) со киселини, при што се создаваат растворливи соли на корисниот метал, а анјоните на тврдата фаза преминуваат во гасна фаза.	$\text{MeS}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{MeSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ $\text{ZnS}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ $\text{MeCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{MeSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_2\uparrow$
3.	Реакција меѓу нерастворливо соединение на корисниот метал со раствор на сол на некој друг метал, при што се создава растворлива сол на корисниот метал и нерастворлива сол на другиот метал.	$\text{Me}_1\text{S}_{(s)} + \text{Me}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Me}_1\text{SO}_{4(aq)} + \text{Me}_2\text{S}\downarrow$ $\text{CaWO}_{4(s)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_{4(aq)} + \text{CaCO}_3\downarrow$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Табела 9-4 Оксидо-редукциски реакции при растворање

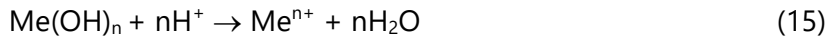
Оксидо-редукциски реакции		
1.	Оксидација на метали со водородните јони од растворот, растворен кислород или метални јони со променлива валентност.	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4$
2.	Оксидација на анјоните на нерастворливото соединение на саканиот метал.	$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ $\text{ZnS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{S}$
3.	Растворање проследено со редукција на металот што се раствора.	$3\text{CuO} + 2\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{CuCl} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

Табела 9-5 Реакции на создавање комплексно соединение

Реакции на создавање комплексни соединенија		
1.	Лужење на злато во водени раствори на цијанидни соли	$2\text{Au} + 4\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{KAu}(\text{CN})_2 + 2\text{KOH}$
2.	Лужење на никел сулфид во амонијачни водени раствори	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 10\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 9/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$
3.	Амонијачно лужење на самороден бакар и негови оксиди во рудите Растворувач: слободен амонијак, амонијачна сол и комплексна куприамоникарбонатна сол	$2\text{Cu} + \text{O}_2 + n\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{CuO} \cdot n\text{NH}_3$ $2\text{Cu} + 2\text{CuO} \cdot n\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{NH}_3$ $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO} \cdot n\text{NH}_3$ $\text{CuO} + 2\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$ $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Најголемиот дел од реакциите на растворање во хидрометалургијата се рамнотежни. Склоноста на една реакција да се одвива во определена насока (на пример, во насока на создавање растворливо соединение) се определува според вредноста на константата на рамнотежа при постојан притисок во системот.

За една хемиска реакција на растворање запишана во општ облик:



константата на рамнотежа K_C е дефинирана како однос на концентрациите на растворливите продукти наспроти растворливите реактанти:

$$K_C = \frac{C_{\text{Me}^{n+}}}{C_{\text{H}^+}^n} \quad (9.23)$$

каде што $C_{\text{Me}^{n+}}$ е концентрација на растворените метални јони (продукти), а C_{H^+} е концентрација на водородните јони (ректанти).

Зависноста на константата на рамнотежа на растворање K_C од слободната енергија на процесот ΔG^0 е дадена со равенството:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_C \quad (9.24)$$

каде што R е универзална гасна константа ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), а T е температура при која се одвива процесот.

Во согласност со вредноста на слободната енергија на растворање може да се предвиди склоноста на даденото соединение кон растворање. Колку ΔG^0 има понегативна вредност, толку вредноста на K_C е попозитивна, или со други зборови, има поголема растворливост.

Видови лужење

Постојат повеќе поделби на лужењето, зависно од особеностите кои го карактеризираат. Така, во зависност од **степенот на искористување на растворувачот** лужењето може да се одвива во отворен или затворен систем. Кај **затворените системи** при издвојување на корисниот метал од растворот растворувачот се регенерира и се користи повторно за

излужување на нови количества прженец. Предноста на ваквите постапки е повеќекратната употреба на растворувачот. Истовремено отпаѓа потребата за понатамошно целосно извлекување на корисниот метал, со што се забрзува процесот. Кај **отворените системи** употребата на растворувачот е еднакратна. Затоа, за извлекување на корисниот метал е потребно да се применат методи кои ќе овозможат негово максимално искористување. Отворените системи се применуваат за добивање помали количества метал, за добивање ретки или благородни метали и при употреба на евтени растворувачи (вода, отпадни раствори од други производства и сл.).

Во зависност од **дозирањето** на агрегатите за лужење со суровина (прженец) и растворувач, лужењето може да биде дисконтинуирано (периодично), континуирано и полуконтинуирано.

При **дисконтинуирано лужење** цврстиот материјал (прженецот) и растворувачот се внесуваат во точно определени дози. Оваа постапка овозможува промена на режимот на лужење при секоја операција, зависно од составот на суровината и контролата на квалитетот на добиениот раствор. Апаратурата има помала производност поради временските загуби за нејзино полнење и празнење.

Континуирано лужење се карактеризира со тоа што суровината и растворувачот влегуваат во агрегатот непрекинато, во определен сооднос, а, од друга страна, постојано излегува пулпа (раствор и нерастворливиот остаток). Ваквиот процес овозможува поголема производност на агрегатот за лужење и можност за целосна автоматизација на процесот. Но, од друга страна, потребна е суровина со постојан состав и висока содржина на корисниот метал, како и висококвалификуван кадар за нејзино опслужување.

Полуконтинуирано лужење се карактеризира со постојан проток на течната фаза, а периодично дозирање и отстранување на цврстата фаза.

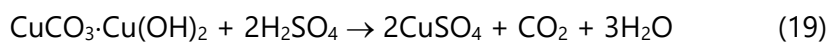
Во зависност од насоката на движење на свежиот растворувач и суровината имаме **истонасочно** и **лужење во спротивна насока**.

Во зависност од **хемиската природа на растворувачот**, разликуваме лужење во вода, киселини, бази и соли.

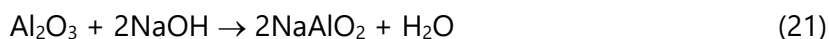
Лужење во вода најчесто се врши на продуктите на сулфатизационо или хлоридно пржење (сулфатен или хлориден прженец), како, на пример, цинк сулфат, бакар сулфат, кадмиум сулфат:



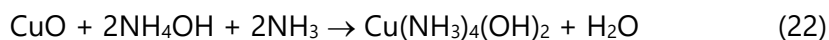
Лужење во киселини е често користена постапка, при што сулфурната киселина е една од најкористените. Таа е релативно евтина, бидејќи во постројките за пржење на сулфидните руди на обоените метали излезните гасови богати со SO_2 се преработуваат до добивање сулфурна киселина. Од друга страна, H_2SO_4 е погодна за растворање голем број минерали и не е толку агресивна за агрегатите за лужење, споредено со другите киселини. Се користи како разблажена, концентрирана или помешана со други киселини или соли. Со сулфурна киселина најчесто се лужат бакарните и цинковите минерали:



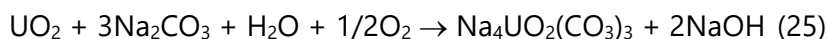
Лужење во бази се користи за растворање на постабилни руди (фосфати, силикати, оксиди), при што најчесто се користи натриум хидроксид (NaOH) и тоа како концентриран раствор загреан на високи температури (околу 200°C) или како растопен (точката на топење му е 318°C). Пример за лужење во NaOH е лужењето на Al_2O_3 при т.н. Баерова постапка за добивање чиста глинаца:



Исто стака, оксидите на бакар, никел или кобалт се третираат со амониум хидроксид:



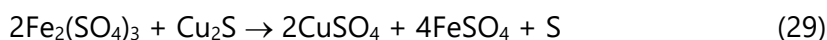
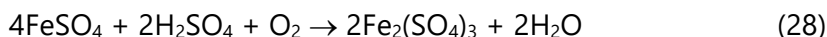
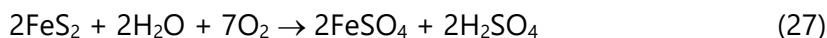
При лужење во **растворливи соли**, се користат фери сулфат, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, натриум карбонат, Na_2CO_3 , натриум хлорид, NaCl и др.:



Во согласност со **условите и уредите** во кои се одвива лужењето, тоа може да биде:

- лужење на рудните одлагалишта или лужење на место,
- лужење на куп,
- перколационо лужење,
- лужење со агитација (мешање) и
- лужење под притисок.

Лужење на место се изведува врз сиромашни руди кога транспортот и механичката обработка на рудите се економски неисплатливи. Имено, рудата се раздробува со помош на експлозив и на самото место со помош на вода и растворениот кислород во неа се лужи. На пример, кај сулфидни руди со околу 0,15 % бакар и богати со пирит (FeS_2), пиритот се оксидира, а потоа фери сулфатот го раствора бакарниот сулфид:



Лужењето може да биде потпомогнато и со помош на некои микроорганизми. Процесот трае од неколку недели до неколку месеци.

Лужење на куп се врши врз малку побогати руди со основниот метал, а се изведува врз специјално подготвени површини во близина на рудниците. Рудата се става на куп во висина од околу 5÷10 m и се засипува со вода или разблажена сулфурна киселина. Растворот се соби-

ра во соодветни садови кои се поставени под нивото на купот. На ваков начин најчесто се третираат сиромашни бакарни и цинкови сулфидни руди.

Извлекувањето на корисниот метал по овие методи е доста ниско, околу 60 %. Со оглед на тоа дека се заштедува на транспортни и трошоци за механичка обработка, а и не се користат агрегати за лужење, ваквото лужење е економски исплатливо.

Кај **перколационо лужење** раздробената руда се сместува во соодветни базени или резервоари за лужење, при што киселината поминува низ неподвижен слој на руда која лежи на лажно дно. Лажното дно на резервоарот е изведено со мрежичка или филтрирачки материјал. Големината на честичките треба да овозможи поминување на течната фаза со определена брзина и да овозможи доволно долг контакт помеѓу рудата и растворувачот. Ваквиот систем е погоден за лужење на релативно крупнозрнести, порозни и сиромашни руди. При лужењето најконцентрираната (свежа) киселина доаѓа во контакт со најизлужената руда и спротивно, најслабата киселина ја лужи свежата руда. Лужењето на последните траги од корисниот метал бара големо количество киселина, поради што процесот се прекинува. И покрај тоа, извлекувањето на корисните метали е во голем процент и до 90 %. Резервоарите во кои се изведува лужењето се изработени најчесто од железо или челик и се превлечени со керамички плочки, асфалт или смола. Нивниот капацитет е околу 5000 ÷ 10000 t.

Перколационото лужење има повеќе предности: 1) со мало количество растворувач може да се обработи големо количество сиромашна руда; 2) добивање раствор со голем удел на корисниот метал; 3) високо искористување на корисниот метал во рудата и 4) не е потребна дополнителна операција за одвојување на цврстата и течната фаза.

Лужењето со агитација (мешање) е најраспространет метод на лужење. Притоа, пулпата (суспензија од фино сомелената руда и растворот) се меша механички или пневматски, со што се забрзува растворањето на корисните компоненти. Пулпата може да содржи 40 ÷ 70 % тврда материја. Стабилноста на пулпата зависи од природата на извлекуваниот материјал, од густината и големината на честичките и интензитетот на мешање. Како резултат на мешањето доаѓа до интензивна размена на маса и топлина во агрегатот за лужење, поради што брзината на рас-

творање е многу голема, а степенот на искористување на корисниот метал е многу поголем од досега разгледуваните методи за лужење.

Уредите за лужење може да бидат изработени од различни материјали. Изборот на материјалот зависи од својствата на суровината, природата на растворувачот, како и од условите при кои се изведува лужењето (притисок, температура, интензитет на мешање). Во табела 9-6 се прикажани материјали кои може да бидат употребени за изработка на апаратите за лужење во зависност од средината во која се изведува.

Табела 9-6 Вид на материјали за изработка на апарати за лужење во различни средини

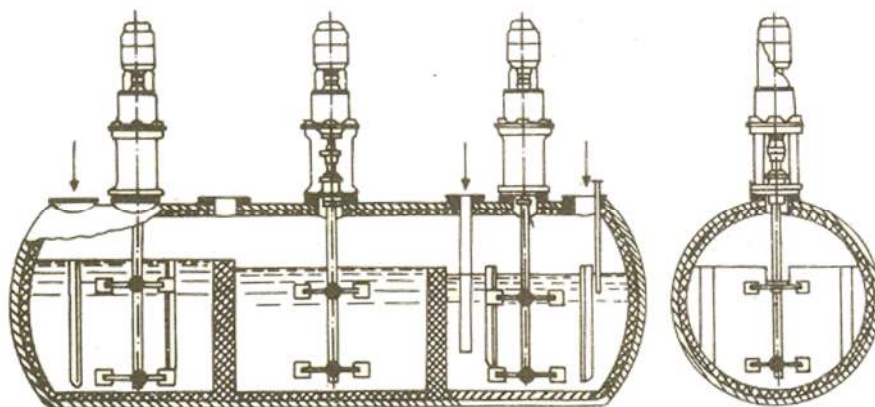
Средина	Материјали
H ₂ SO ₄	дрво, олово, олово и киселоотпорни тули, не'рѓосувачки челик, титан
HCl	челик обложен со гума, челик обложен со гума и киселоотпорни тули стакло, титан
NaOH	Челик
NH ₄ OH	не'рѓосувачки челик

Апаратите во кои се изведува лужењето се нарекуваат **агитатори**. Во зависност од начинот на мешање на пулпата, агитаторите може да бидат: 1) механички, 2) пневматски и 3) комбинирани (механичко-пневматски).

Лужењето во агитаторите може да биде дисконтинуирано и континуирано со истонасочен проток или проток во спротивна насока на растворот и цврстата фаза.

Лужењето под притисок (над атмосферскиот) и зголемени температури се изведува во специјални херметички затворени уреди, наречени автоклави (сл. 9-10). Овие уреди овозможуваат значително забрзување на хемиските реакции и дифузијата. Кај ендотермните реакции (за чие одвивање се троши топлина) се обезбедува поместување на рамнотежата во саканата насока, со што се минимизира потрошувачката на потребните реагенси. Автоклавите имаат многу посложена конструкци-

ја од останатите уреди за лужење. Поради условите во кои се одвива лужењето, материјалите од кои се изработуваат треба да поседуваат зголемена јакост и отпорност на корозија. Во пракса, ваквото лужење се користи за лужење на глиница (Баерова постапка), при разлагање на шелитни концентрати (волфрамати) во NaOH, оксидационо лужење на сулфиди и др. Освен за лужење, автоклавите може да се користат за таложење на метали од водени раствори на негови соли, за високотемпературна хидролиза и др.



Слика 9-10 Напречен пресек на автоклав

Раздвојување на течната и цврстата фаза

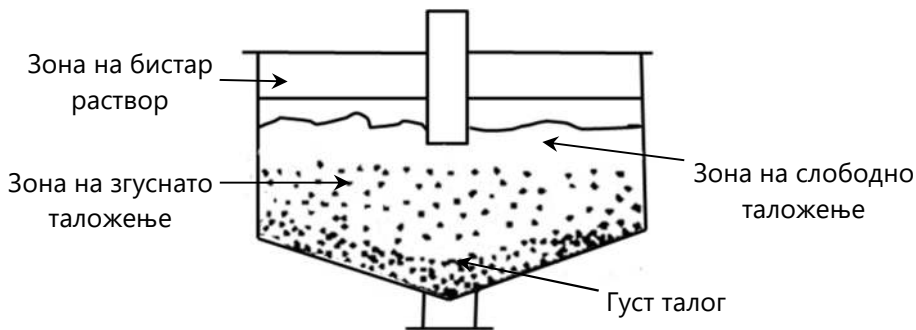
По лужењето, од добиената пулпа треба да се разделат растворот и цврстиот нерастворлив дел (талог). Разделувањето може да се изврши на два начина:

- со згуснување и
- со филтрирање.

Згуснување

Згуснување претставува процес на таложење на цврстиот нерастворлив дел од пулпата, под дејство на сопствената тежина. На слика 9-11 е даден шематски приказ на процесот на згуснување, каде што може да се види дека најгоре во садот останува растворот, најдолу се таложи нерастворливиот тврд остаток, а помеѓу се зоните на згуснување, во

кои како се оди надолу се зголемува односот на цврстата наспроти течната фаза.



Слика 9-11 Шематски приказ на згуснувач

Згуснувањето се изведува во апарати наречени **згуснувачи**. Нивниот типичен дијаметар изнесува $10 \div 20$ m, а висината $3 \div 6$ m. Изработени се од дрво, челик или армиран бетон, а од внатрешната страна се обложуваат со киселоотпорни материјали. Дното е наклонето под одреден агол (конусно дно) за полесно прибирање на исталожената цврста фаза. Во средината на згуснувачот е поставена мешалка со гребла, чиј наклон овозможува поместување на цврстата фаза кон дното. Течната фаза (растворот) се испушта преку сифон или цевки, кои се поставени на неколку нивоа по висината на згуснувачот. Големината на згуснувачите е различна, зависно од обемот на производството.

Филтрирање

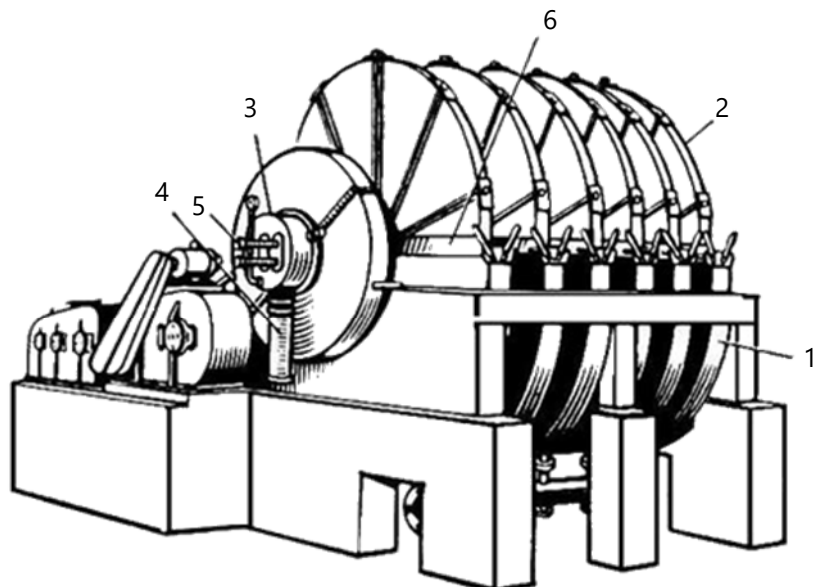
Филтрирање претставува процес на одделување на тврдите нерастворливи честички од течната фаза (растворот), со помош на порозна преграда, која го пропушта растворот, а е непропустлива за цврстите честички. Уредот во кој е сместен филтерниот материјал низ кој поминува растворот и врз кој се акумулираат цврстите честички се нарекува **филтер**. Растворот во филтерот се придвижува како резултат на разликата во притисоците од двете страни на порозната преграда. Разликата во притисоците се постигнува со помош на создавање потпритисок (вакуум) или со натпритисок. Според тоа, постојат два основни типа филтри:

1. вакуум-филтри (со потпритисок) и
2. филтер-преси (со натпритисок).

Филтрирањето се карактеризира со степен на задржување на цврстата фаза и брзина на филтрирањето. Таа зависи од следните фактори:

- степенот на вакуумот, односно притисокот. Потпритисокот кај вакуум-филтрите треба да биде најмалку 0,06 МПа (0,6 atm.), а притисокот кај филтер-пресите 0,3 ÷ 0,4 МПа (3 ÷ 4 atm.);
- физичката состојба на цврстата фаза. Многу малите честички може да ги затнат порите на порозната преграда;
- дебелината на цврстиот исталожен слој (талог) врз порозната преграда. Отпорот на талогот се додава на отпорот на преградата;
- температурата на пулпата. При зголемени температури (над 60 °C) брзината на филтрирање е голема поради коагулација (згрутчување) на колоидите, флокулација (окрупнување) на малите честички и намалување на вискозитетот на растворот;
- концентрација на растворената материја. При повисоки концентрации вискозитетот е поголем, што доведува до намалување на брзината на филтрирање.

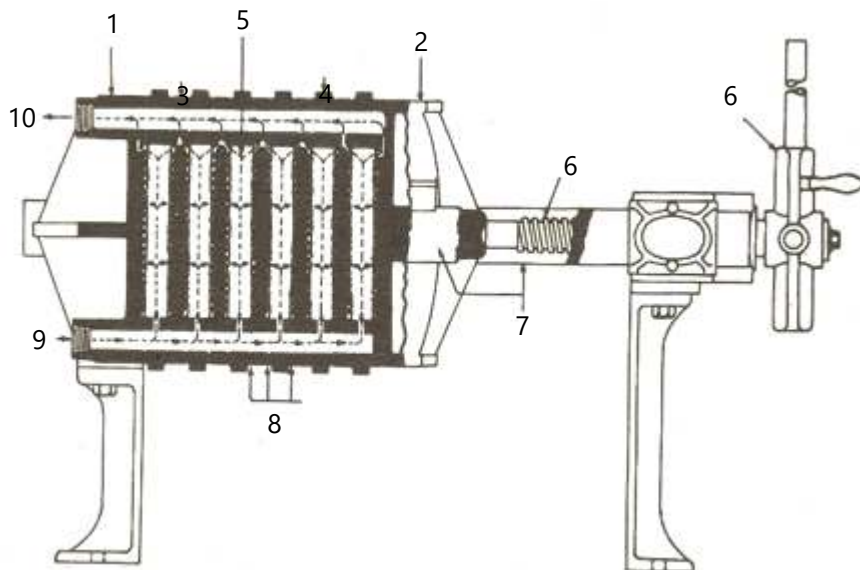
Наједноставни и ефикасни филтри се **нуч-филтрите** (слика 9-12). Тие може да работат како вакуум-филтри и како филтер-преси. Врз решетка од метал, стакло, пластика и др. се поставува филтерно платно и се дозира пулпата. Тие се отворени кога работат под вакуум (вакуум-филтри) и затворени кога работат под зголемен притисок (филтер-преси). Конструкцијата им е едноставна, лесно се ракуваат и одржуваат. Меѓутоа, тие работат само дисконтинуирано, поради што производноста им е мала, па се користат за помал обем на производство.



Слика 9-13 Диск вакуум-филтер

1) секции од дискови; 2) филтрирачки дискови; 3) уреди за распределба; 4) цевка за поврзување со вакуум и одвојување на филтратот; 5) цевка за воздух и 6) нож за симнување на филтерната погача

Филтер-пресата се состои од последователно наредени рамки и плочи (сл. 9-14) изработени од дрво, железо или пластика. Со помош на притисок создаден од електромеханички или хидраулични уреди се постигнува прилепување на рамките и плочите. Површината на плочите од двете страни е избраздена. Тие се покриваат со филтерно платно. На долниот крај плочите имаат страничен отвор за истекување на растворот што поминува низ филтерното платно. Рамките образуваат простор во кој преку странични отвори пулпата се става под притисок од 0,3 до 0,4 МПа (3÷4 atm.). Притоа тука се акумулира талогот. Филтрирањето трае додека просторот целосно се исполни со талог. Потоа, процесот запира и се отстранува талогот. Значи, филтер-пресите работат дисконтинуирано. Од друга страна, опслужувањето на филтер-пресите е сложено и бара многу труд. Поради тоа нивната работа е исплатлива при помало производство.



Слика 9-14 Шематски приказ на филтер-преса

- 1) фиксирана глава; 2) подвижна глава; 3) плочи; 4) рамка; 5) полнење на рамката со цврст остаток; 6) механизам за затворање; 7) шини; 8) филтрирачки медиум; 9) влез на материјалот под притисок; 10) излез на бистар филтрат

Отстранување на примесите

По одвојување на цврстата и течната фаза по лужењето растворот во себе покрај јони на корисниот метал содржи јони и на повеќе примеси кои се раствориле во тек на лужењето. За отстранување на примесите во вид на нивни соединенија се користат следните методи:

- кристализација на соли,
- таложеење на тешко растворливи соединенија и
- цементација.

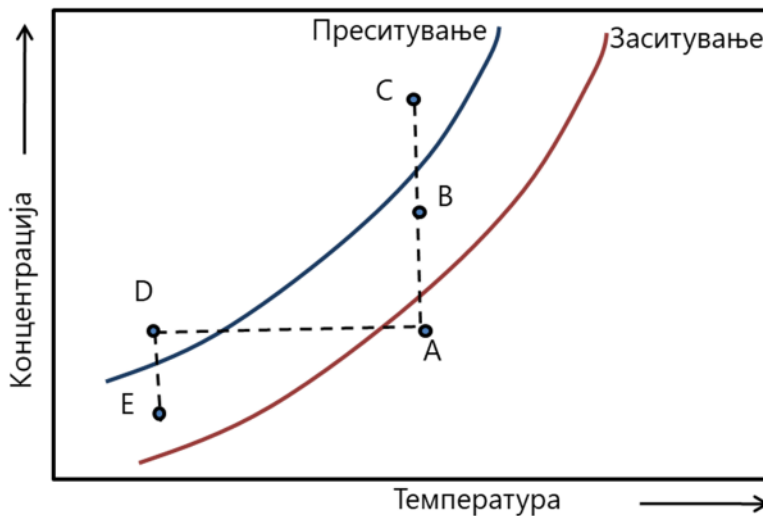
Кристализација на соли

За да се создадат услови за кристализирање на соединение од растворот, треба да се знае неговата растворливост во конкретниот раство-

рувач, односно неговата концентрација на заситување во растворот. Процесот на кристализација е обратен на процесот на растворање и се одвива со еднаков топлотен ефект, но со обратен знак. Значи, топлината на кристализација е еднаква на топлината на растворање, во случај на заситен раствор при еднаква температура. Кристализацијата на цврста фаза од растворот се одвива во два стадиума:

- образување зародиши (центри на кристализација) и
- раст на кристалите.

За да се образуваат зародиши во растворот, неопходно е да се достигне преситување или ладење на растворот. При мало преситување на растворот, брзината на создавање зародиши практично е нула. Со зголемување на преситувањето се зголемува степенот на асоцијација (соединување) на честичките на растворената супстанција во т.н. „квази-кристали“, кои претставуваат центри на кристализација (зародиши). Брзината на создавање на центрите на кристализација зависи од својствата на супстанцијата, температурата, мешањето на растворот и содржината на примеси. Внесувањето кристали на растворената супстанција во преситениот раствор предизвикува интензивна кристализација.



Слика 9-15 Влијание на температурата и концентрацијата врз процесот на кристализација

За подобро разбирање на процесот на создавање зародиши и раст на кристалите ќе го разгледаме дијаграмот на зависност на концентрацијата на растворот од температурата, прикажан на слика 9-15.

Кривите на заситување и преситување на растворот се скоро паралелни. Центрите на кристализација се создаваат во раствори со состав во точките кои лежат над кривата на преситување (точки С и D на слика 9-15). Просторот помеѓу кривите на заситување и преситување претставува зона во која може да се одвива само раст на кристалите, но не и создавање нови кристали. Со цел да се добијат ситнозрнести кристали со приближно еднаква големина, неопходно е да се обезбеди истовремено создавање на голем број центри на кристализација и да се избегне нивно секундарно создавање за време на раст на веќе создадените кристали. На почетокот растворот мора да биде преситен (точка С) за да се формираат центри на кристализација, а потоа концентрацијата треба да се одржува помеѓу кривите на заситување и преситување (точка В). На тој начин ќе се одвива правилен раст на кристалите и ќе се добие хомоген продукт.

Процесот на кристализација се состои од: 1) доведување на растворот во состојба на преситување; 2) создавање центри на кристализација и 3) раст на кристалите.

Според начинот на постигнување на преситување на растворот, разликуваме две основни методи на кристализација:

- изотермичка кристализација и
- изохидратна кристализација.

За подобро да ги разбереме овие два начина, повторно ќе се послужиме со слика 9-15. Нека почетната состојба на растворот е со состав во точката А. Во согласност со сликата, до состојба на преситување може да се дојде по два пата: 1) од точка А до точка С и 2) од точка А до точка D.

Првиот пат подразбира концентрирање на растворот по линијата ABC, сè до точката С, при константна температура. На тој начин испарува доволно количество растворувач (вода) за растворот да стане преситен. Веднаш по постигање на преситувањето, под притисок во агрегатот се додава одредено количество раствор кое ќе иницира создавање

центри на кристализација и почеток на кристализацијата. Потоа, се додава ново количество раствор за да се постигне состав како во точката В, со што ќе се обезбеди само раст на кристалите, а не и создавање нови центри на кристализација. Ова се принципите на **изотермичка кристализација**.

Вториот пат подразбира постигнување преситување на растворот од точката А до точката D, што се постигнува со ладење на растворот. Со ладењето се намалува растворливоста на соединението, односно се постигнува преситување на растворот. Во ваква состојба се создаваат центри на кристализација кои започнуваат да растат. За време на растот на кристалите растворот преминува во состојба помеѓу заситената и преситената (точка E). Ова се принципите на **изохидратната кристализација**.

Во хидрометалуршката пракса почесто се користи изохидратната кристализација, а честопати се користи комбинирано кристализирање користејќи ги двете методи.

Користејќи ја различната растворливост на солите, понекогаш е можно да се врши **фракциона кристализација**, односно кристализирање само на една сол, а другите да останат во растворот. За пречистување на кристализираната сол се врши еднократна или повеќекратна прекристализација, односно нејзино повторно растворање и кристализација.

Растот на кристалите е сложен физичко-хемиски процес кој вклучува: 1) транспорт на јоните на соединението што треба да кристализира кон површината на центрите на кристализација; 2) уривање на хидратираниот обвивка на јоните и адсорпција (прилепување) врз површината на кристалот и 3) одведување на молекулите на растворувачот (водата) кон внатрешноста на растворот. Овој процес е предмет на изучување во физичката металургија.

Таложеење на тешко растворливи соединенија

Еден од начините за отстранување на примесите од лужината е хемиското **таложеење на нерастворливи соединенија на металните примеси**, како што се хидроксида, сулфиди или други нерастворливи соли. Примената на реагенси за таложеење, како, на пример, NaOH, NH₄OH, H₂S и др., позната е од поодамна во аналитичката хемија, но нивната

примена во производствени услови е условена, пред сè, од економската оправданост. Во принцип, реагенсите за таложее се скапи и високоагресивни (корозивни), поради што изборот на соодветен реагенс зависи од специфичностите на самиот процес, односно од присуството на различни примеси во растворот.

Термодинамичката можност за таложее на нерастворливите соединенија е определена со помош на промената на слободната Гибсова енергија ΔG^0 на реакцијата на хемиско таложее на дадено соединие. Од повеќе присутни метални примеси во растворот во талогот најпрво ќе се исталожат оние чии тешко растворливи соединенија максимално ја намалуваат вредноста на ΔG^0 . На пример, ако компонентите А и В се присутни во растворот и образуваат тешко растворливо соединие, хемиската реакција може да се напише на следниот начин:



Промената на слободната Гибсова енергија при создавање на тешко растворливото соединие $\Delta G_{A_nB_m}^0$ претставува збир од промената на слободната Гибсова енергија на компонентите А и В и може да се прикаже со следното равенство:

$$\Delta G_{A_nB_m}^0 = n \cdot \Delta G_A^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln a_A + m \cdot \Delta G_B^0 + m \cdot R \cdot T \cdot \ln a_B \quad (9.25)$$

Потсетување:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln K_{ai}$$

Ако равенството (9.25) го изразиме преку активноста на една од компонентите, на пример А, ќе добиеме:

$$n \cdot R \cdot T \cdot \ln a_A = \Delta G_{A_nB_m}^0 - n \cdot \Delta G_A^0 - m \cdot \Delta G_B^0 - m \cdot R \cdot T \cdot \ln a_B$$
$$\ln a_A = \frac{\Delta G_{A_nB_m}^0 - n \cdot \Delta G_A^0 - m \cdot \Delta G_B^0}{n \cdot R \cdot T} - \frac{m}{n} \cdot \ln a_B \quad (9.26)$$

Равенството (9.26) во општ облик ја прикажува рамнотежата помеѓу активноста на појдовните компоненти во растворот и талогот од тешко

растворливото соединение. Ако дополнително го средиме равенството (9.26), ќе се добие:

$$a_A^n \cdot a_B^m = \exp \left[\frac{\Delta G_{A_n B_m}^0 - n \cdot \Delta G_A^0 - m \cdot \Delta G_B^0}{R \cdot T} \right] \quad (9.27)$$

По дефиниција, производот $a_A^n \cdot a_B^m$ се нарекува производ на растворливоста на тешко растворливото соединение K_{SP} , односно:

$$K_{SP} = a_A^n \cdot a_B^m \quad (9.28)$$

Броителот во равенството (9.27) претставува промена на слободната Гибсова енергија на реакцијата на создавање на тешко растворливото соединение (30):

$$\Delta G_R^0 = \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot \Delta G_i^0 - \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot \Delta G_i^0,$$

односно:

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_{A_n B_m}^0 - n \cdot \Delta G_A^0 - m \cdot \Delta G_B^0 \quad (9.29)$$

Со замена на равенствата (9.28) и (9.29) во равенството (9.27) се добива:

$$K_{SP} = \exp \left[\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T} \right] \quad (9.30)$$

или:

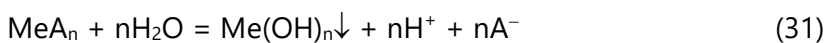
$$\ln K_{SP} = \frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T} \quad (9.31)$$

Од последните равенства може да се заклучи дека колку е понегативна вредноста на слободната Гибсова енергија на реакцијата на создавање тешко растворливо соединение ΔG_R^0 , толку ќе биде помала вредноста

на производот на растворливоста K_{SP} , односно нерастворливото соединение полесно се таложи.

Таложеење метални хидроксида – хидролиза

Хидролизата е обратен процес на неутрализацијата (реакција помеѓу база (метален хидроксид) и киселина. При хидролиза се добива **нерастворлив хидроксид** и киселина, т.е. претставува процес на заемно дејство на јоните на солите во растворот со јоните на водата, при што се образува тешко растворливо соединение – хидроксид, кое како талог паѓа на дното во растворот:



Термодинамичката анализа на оваа реакција ќе ја направиме аналогно на претходната. За поедноставна анализа, реакцијата (31) ќе ја запишеме во скратен, јонски облик:



Промената на слободната Гибсова енергија при создавање на металниот хидроксид $\Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0$ претставува збир од промената на слободната Гибсова енергија на компонентите Me^{n+} и OH^- :

$$\Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0 = \Delta G_{\text{Me}^{n+}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} + n \cdot \Delta G_{\text{OH}^-}^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{\text{OH}^-} \quad (9.32)$$

Равенството (9.32) ќе го изразиме преку активноста на хидроксилните јони:

$$\begin{aligned} n \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{\text{OH}^-} &= \Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0 - \Delta G_{\text{Me}^{n+}}^0 - n \cdot \Delta G_{\text{OH}^-}^0 - R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} \\ \ln a_{\text{OH}^-} &= \frac{\Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0 - \Delta G_{\text{Me}^{n+}}^0 - n \cdot \Delta G_{\text{OH}^-}^0}{n \cdot R \cdot T} - \frac{1}{n} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} \end{aligned} \quad (9.33)$$

Јонскиот производ на водата K_W беше производ на активностите или концентрациите на водородните и хидроксилните јони:

$$K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \Rightarrow a_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{a_{\text{H}^+}} \quad (9.34)$$

Ако равенството (9.34) го замениме во равенството (9.33), добиваме:

$$\ln \frac{K_W}{a_{\text{H}^+}} = \frac{\Delta G_{\text{Me(OH)}_n}^0 - \Delta G_{\text{Me}^{n+}}^0 - n \cdot \Delta G_{\text{OH}^-}^0}{n \cdot R \cdot T} - \frac{1}{n} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

Ако и левата и десната страна ги поделеме со 2,303 и направиме натамошни трансформации, знаејќи дека слободната Гибсова енергија на реакцијата (31a) е $\Delta G_R^0 = \Delta G_{\text{Me(OH)}_n}^0 - \Delta G_{\text{Me}^{n+}}^0 - n \cdot \Delta G_{\text{OH}^-}^0$, се добива:

$$\frac{\ln K_W}{2,303} - \frac{\ln a_{\text{H}^+}}{2,303} = \frac{\Delta G_R^0}{2,303 \cdot n \cdot R \cdot T} - \frac{\ln a_{\text{Me}^{n+}}}{n \cdot 2,303}$$

Потсетување:

$$\ln x = 2,303 \cdot \log x \Rightarrow \log x = \frac{\ln x}{2,303}.$$

Оттука и од равенството (9.31) следува:

$$-\log a_{\text{H}^+} = \frac{\log K_{SP}}{n} - \log K_W - \frac{\log a_{\text{Me}^{n+}}}{n} \quad (9.35)$$

Потсетување:

$$pH = -\log a_{\text{H}^+}.$$

Оттука следува:

$$pH = \frac{\log K_{SP}}{n} - \log K_W - \frac{\log a_{\text{Me}^{n+}}}{n} \quad (9.36)$$

Ова значи дека таложето на нерастворливите хидроксида зависи од концентрацијата на водородните јони, односно pH на растворот. Покрај тоа, врз хидролизата влијае и концентрацијата на металните јони (Me^{n+}) кои хидролизираат, растворливоста на добиениот хидроксид

(K_{sp}) и др. Зависноста на овие параметри се изразува преку следните согледувања:

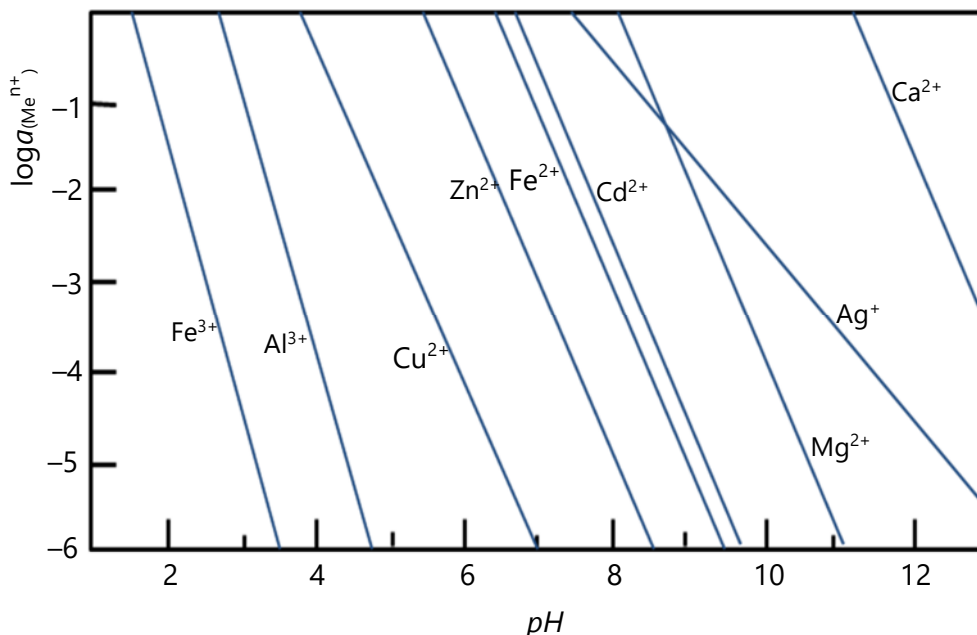
- колку pH вредноста на растворот е поголема, толку е помала рамнотежната концентрација на металните јони Me^{n+} . Со други зборови, помала е растворливоста на создадениот метален хидроксид. За да се изврши таложење на даден метал по пат на хидролиза во индустриски услови, целосно треба да се создадат услови за неутрализација на водородните јони, H^+ , кои се создаваат во процесот на хидролиза (реакција 31a). Тоа значи дека во системот треба да се внесе соодветен неутрализатор кој ќе ги врзе водородните јони, со што реакцијата на хидролиза (31) се поместува во десно, т.е. кон целосно создавање нерастворлив метален хидроксид;

- од два метала со еднаква концентрација во растворот, при хидролиза прв ќе почне да се таложи металот чиј хидроксид има помала растворливост. Со зголемување на растворливоста на металните хидроксида се зголемува и pH вредноста при која започнува нивното таложење. Со регулирање на pH вредноста на растворот може да се спроведе последователно таложење на различни метали;

- колку е повисока концентрацијата на металните јони во растворот, толку таложењето на неговиот хидроксид се одвива во покисела средина (пониска pH вредност на растворот);

- температурата влијае врз киселоста (pH вредноста) на растворот при која започнува таложењето на даден метален хидроксид и врз рамнотежната концентрација на металните јони во растворот. При зголемување на температурата, рамнотежната концентрација на металните јони се намалува, т.е. се намалува растворливоста на металните хидроксида. Тоа, пак, значи дека таложењето на металните хидроксида (хидролиза) во загреани раствори може да се одвива во покисела средина.

На слика 9-16 е прикажана зависноста на концентрацијата на металните јони од pH вредноста на растворот (дијаграм на растворливост на металните хидроксида). Овој дијаграм има практична примена за прочистување на раствори од дадени метални примеси со помош на хидролиза.



Слика 9-16 Дијаграм на растворливост на металните хидроксида

Некои метали образуваат јони и со повисока валентност од основните. На пример, покрај растворливата форма на железото Fe^{2+} , во одредени услови егзистираат и тровалентни железни јони Fe^{3+} . Тие не се стабилни во водени раствори и градат нерастворливи соединенија (хидроксида). За да се исталожат помалку растворливите повеќевалентни хидроксида на одредени метали, во системот треба да се доведе силен оксидатор и истовремено да се одржува pH вредноста во растворот за време на хидролиза на повеќевалентниот метален јон. На пример, во цинковите раствори најзастапена примеса е железото. Железо (II) хидроксидот има растворливост слична на таа на цинкот и при pH на негово таложење истовремено се таложи и значително количество цинк хидроксид. Затоа, со помош на оксидатор (MnO_2) Fe^{2+} јоните се оксидираат до Fe^{3+} јони, кои се таложат во многу покисела средина од железно (II) хидроксидот (слика 9-16).

Во табела 9-7 се наведени pH вредностите при кои се создаваат хидроксида на некои метали, на температура од $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K).

Табела 9-7 pH вредности на создавање хидроксида на некои метали, на 298 K

Реакција	pH вредност
$Tl^{3+} + 3H_2O = Tl(OH)_3 + 3H^+$	-0,5
$Sn^{4+} + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4H^+$	0,1
$Co^{3+} + 3H_2O = Co(OH)_3 + 3H^+$	1,0
$Sb^{4+} + 3H_2O = Sb(OH)_3 + 3H^+$	1,2
$Sn^{2+} + 2H_2O = Sn(OH)_2 + 2H^+$	1,4
$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	1,6
$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+$	3,1
$Bi^{3+} + 3H_2O = Bi(OH)_3 + 3H^+$	3,9
$Cu^{2+} + 2H_2O = Cu(OH)_2 + 2H^+$	4,5
$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H^+$	5,9
$Co^{2+} + 2H_2O = Co(OH)_2 + 2H^+$	6,4
$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$	6,7
$Cd^{2+} + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2H^+$	7,0
$Ni^{2+} + 2H_2O = Ni(OH)_2 + 2H^+$	7,1
$Mg^{2+} + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+$	8,4
$Tl^+ + H_2O = Ni(OH) + H^+$	13,8

Таложеење метални сулфиди

Во многу хидрометалуршки постапки се користат гасни таложни средства, како што, на пример, сулфурводородот (H_2S). Притоа, во талогот преминуваат **нерастворливи сулфиди** на металните примеси. Тешко

растворливите сулфиди се создаваат при строго определени pH вредности на растворот.

Да ја разгледаме рамнотежата на цврст метален сулфид со растворот. Нека металот биде двовалентен, бидејќи најголем број на тешките метали кои се применуваат во техниката во водни раствори се наоѓаат како двовалентни јони.

Реакцијата на создавање метален сулфид може да се напише во следниот облик:



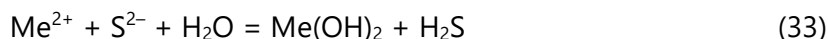
Бидејќи создадениот метален сулфид е нерастворлив, рамнотежата на реакцијата (32) може да се изрази со производот на растворливост на металниот сулфид, K_{SP} :

$$K_{SP(\text{MeS})} = a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}} \quad (9.37)$$

односно:

$$a_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{SP(\text{MeS})}}{a_{\text{Me}^{2+}}} \quad (9.38)$$

Создадениот метален сулфид во вода ќе хидролизира по реакцијата:



каде што важи:

$$C_{\text{Me}(\text{OH})_2} = C_{\text{H}_2\text{S}} \quad (9.39)$$

Истовремено, во отсуство на цврста фаза и во согласност со законот за дејство на масите, како и претпоставката дека $\gamma_{\text{Me}(\text{OH})_2} = 1$, односно $a_{\text{Me}(\text{OH})_2} = C_{\text{Me}(\text{OH})_2}$, се добива:

$$K_{SP(\text{Me}(\text{OH})_2)} = \frac{a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{Me}(\text{OH})_2}} \quad (9.40)$$

или:

$$C_{\text{Me(OH)}_2} = \frac{a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{K_{SP(\text{Me(OH)}_2)}} \quad (9.41)$$

За процесот на дисоцијација (разлагање) на сулфурводородот:



имаме:

$$K_{(\text{H}_2\text{S})} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (9.42)$$

односно:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}}{K_{(\text{H}_2\text{S})}} \quad (9.43)$$

Ако ги замениме равенствата (9.3.17) и (9.3.19) во (9.3.15), ќе добиеме:

$$\frac{a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{K_{SP(\text{Me(OH)}_2)}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}}{K_{(\text{H}_2\text{S})}} \quad (9.44)$$

Ако $a_{\text{S}^{2-}}$ го изразиме со равенството (9.38), а a_{OH^-} со равенството (9.34), ќе добиеме:

$$\frac{a_{\text{Me}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \cdot K_W^2 = \frac{K_{SP(\text{Me(OH)}_2)} \cdot K_{SP(\text{MeS})}}{K_{(\text{H}_2\text{S})}} \cdot \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Me}^{2+}}}$$

или:

$$\frac{1}{a_{\text{H}^+}^4} = \frac{1}{a_{\text{Me}^{2+}}^2} \cdot \frac{K_{SP(\text{Me(OH)}_2)} \cdot K_{SP(\text{MeS})}}{K_{(\text{H}_2\text{S})} \cdot K_W^2}$$

Ако ги логаритмираме двете страни, ќе се добие:

Поглавје 9 Хидрометалуршки процеси

$$\log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^4} = \log \frac{1}{a_{\text{Me}^{2+}}^2} \cdot \log \frac{K_{SP(\text{Me}(\text{OH})_2)} \cdot K_{SP(\text{MeS})}}{K_{(\text{H}_2\text{S})} \cdot K_W^2}$$

или:

$$-4 \cdot \log a_{\text{H}^+} = -2 \cdot \log a_{\text{Me}^{2+}} + \log K_{SP(\text{Me}(\text{OH})_2)} + \log K_{SP(\text{MeS})} - \\ - \log K_{(\text{H}_2\text{S})} - 2 \cdot \log K_W$$

Според дефиницијата за pH , $pH = -\log a_{\text{H}^+}$, добиваме:

$$pH = -\frac{1}{2} \cdot \log a_{\text{Me}^{2+}} - \frac{1}{2} \cdot \log K_W - \frac{1}{4} \cdot \log K_{(\text{H}_2\text{S})} + \\ + \frac{1}{4} \cdot \log K_{SP(\text{Me}(\text{OH})_2)} + \frac{1}{4} \cdot \log K_{SP(\text{MeS})} \quad (9.45)$$

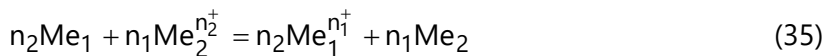
Табела 9-8 pH вредности на создавање сулфиди на некои метали и нивниот производ на растворливост, на 298 К

Метален сулфид	$K_{SP(\text{MeS})}$	pH	
		$a_{\text{Me}^{2+}} = 1$	$a_{\text{Me}^{2+}} = 0,001$
CuS	$8 \cdot 10^{-37}$	-1,5	0
PbS	$7 \cdot 10^{-29}$	-0,3	1,2
CdS	$1 \cdot 10^{-29}$	1,8	3,3
SnS	$1 \cdot 10^{-26}$	2,2	3,7
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-23}$	2,5	4,0
CoS	$5 \cdot 10^{-22}$	3,0	4,5
NiS	$3 \cdot 10^{-21}$	3,7	5,2
FeS	$4 \cdot 10^{-19}$	4,0	5,5
MnS	$7 \cdot 10^{-16}$	4,2	5,7

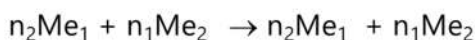
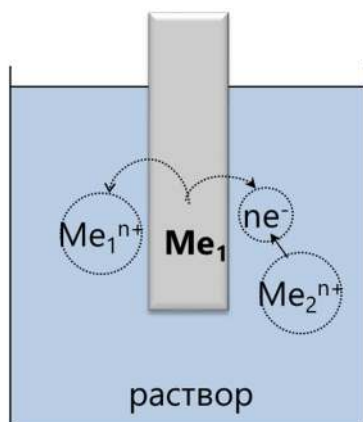
Од равенството (9.45) што го изведовме може да се види дека pH вредноста при која се таложат металните сулфиди зависи од повеќе фактори, како јонскиот производ на водата K_W , производите на растворливост на металниот сулфид $K_{SP(MeS)}$ и на металниот хидроксид $K_{SP(Me(OH)_2)}$, константата на рамнотежа на создавање H_2S , $K_{(H_2S)}$ и активноста на металните јони, чиј сулфид се таложува $a_{Me^{2+}}$. Во табела 9-8 се наведени pH вредности на образување некои метални сулфиди. Ако pH вредноста е помала од рамнотежната вредност, се добива растворлив метален сулфид, проследен со образување на H_2S , поради што расте и pH вредноста. Ако pH вредноста е поголема од рамнотежната вредност, се добива талог од нерастворлив метален сулфид, проследен со ослободување анјони на јака киселина, чија активност е поголема од онаа на H_2S , поради што pH вредноста се намалува.

Таложување метални примеси со цементација

Цементација претставува процес на таложување на попозитивен метал чии јони се наоѓаат во раствор од понегативен метал, кој во метална форма се внесува во растворот:



На пример, ако во раствор на бакарен сулфат (сина боја) внесеме метална цинкова прачка или прашок, по некое време растворот ќе стане безбоен, а прачката ќе потемни. Имено, цинкот се растворил, а бакарот во метална форма се исталожил на прачката. Растворот ја изгубил сината боја, бидејќи во него веќе нема Cu^{2+} јони, туку се присутни Zn^{2+} јони. Бакарот има попозитивен електроден потенцијал (+0,34 V) од цинкот (-0,76 V), за 1,1 V. Значи, цинкот може да го отстрани бакарот од неговите растворени соединенија. Слично, бакарот може да биде извлечен со кој било понегативен метал, на пример, со железото. Во пракса, цементацијата на бакар се изведува со отпадно железо, бидејќи тоа е едно од најевтините цементатори.



Слика 9-17 Шематски приказ на процес на цементација

Шематски приказ на процесот на цементација е даден на слика 9-17. Може да се заклучи дека цементацијата претставува електрохемиски процес во кој се одвиваат спонтани електродни процеси без надворешен извор на струја, за разлика од процесот на електролиза, каде што се одвиваат принудни електродни процеси под дејство на надворешен извор на струја (види погл. 10).

Температурата има силно влијание врз процесот на цементација. Со зголемување на температурата се зголемува брзината на дифузија на катјоните (бакарните јони кон цинковата прачка), а со тоа и брзината на вкупниот процес на цементација.

Колку е поголем односот на површината на цементирачкиот метал и волуменот на растворот, толку цементацијата се одвива побргу и поцелосно.

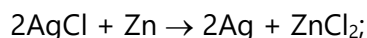
Во хидрометалургијата цементацијата се применува во следните случаи:

- извлекување метали од релативно сиромашни раствори, како, на пример, извлекување бакар од сулфатни раствори, извлекување олово од хлоридни раствори, извлекување злато или сребро од цијанидни раствори и др.;

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

- прочистување раствори на дадени метали од примеси, како, на пример, прочистување цинков раствор од бакар, кадмиум и др.;

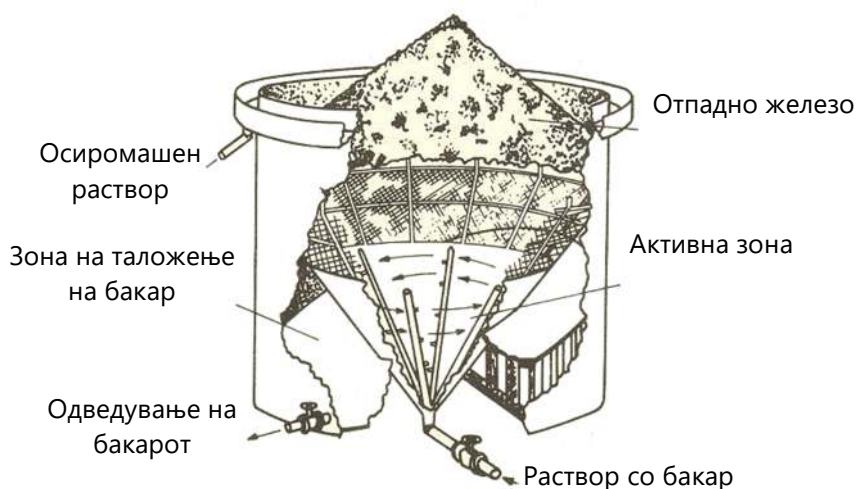
- извлекување метал од водена суспензија на негова сол, на пример:



- за разделување на два метала од раствор. На пример, раствор што содржи бакар и кобалт, бакарот се извлекува (цементира) со кобалтов прашок.

Цементацијата се изведува во апарати наречени цементатори, кои може да имаат најразлична конструкција: 1) коритести; 2) конусни; 3) ротирачки барабани; 4) механички агитатори и др.

Цементиращките средства (чисти метали), зависно од конструкцијата на цементаторот, може да бидат во вид на прашок, гранули, прачки или струготини.



Слика 9-18 Шематски приказ на конусен цементатор

На слика 9-18 е прикажан најчесто користениот – конусен цементатор, во кој се врши таложење на бакар со помош на отпадни железни струготини. Цементирањето на бакар е многу ефикасно со минимална потрошувачка на железо. Типичните димензии на ваков уред се: дијаметар

3,3 m, и висина 3,6 m. За 24 часа може да преработи 10 000 m³ раствор, а степенот на извлекување на бакарот е 98 %. За споредба, при цементација на бакар во коритести цементатори со ист волумен, степенот на извлекување на бакарот е само 90 %.

Последната фаза од хидрометалуршкото производство на металите е извлекување чист метал од растворот кој се добива по пат на лужење, а понатаму со некоја од постапките изнесени погоре се прочистува од присутните примеси, поточно нивната концентрација се сведува до минимални количества кои нема да го намалат квалитетот на извлечениот метал. Чист метал се извлекува најчесто по пат на електролиза или, пак, по пат на цементација. Принципите на цементација се истите кои беа објаснети во случај кога таа се користи за прочистување на растворот. Принципите на добивањето метали по пат на електролиза (електрометалургија) ќе бидат објаснети во поглавје 10.

Поглавје 10

Електрометалуршки процеси

Содржина:

- ✓ Дефиниција
- ✓ Електрохемиски аспекти
- ✓ Енергетски аспекти
- ✓ Електролиза во повеќекомпонентни системи
- ✓ Катодни процеси
- ✓ Анодни процеси
- ✓ Електродобивање и електрорафинација

Дефиниција

Електрометалургијата претставува научно-инженерска дисциплина која се занимава со добивање и рафинирање на металите со помош на електролиза. Исто така, во рамките на електрометалургијата спаѓаат и процесите на галванизација (нанесување тенки метални превлеку врз друг метал, заради заштита од корозија и/или подобрување на површинските и декоративните карактеристики) и електроформирање (добивање метални предмети по пат на електролиза). Во поново време, сè поинтензивно се развива електролитското добивање метални прашоци и легури.

Електролизата претставува основен начин за добивање на многу метали, а за некои, како, на пример, алуминиумот и единствен. По пат на електролиза се добива просечно 85 % од производството на цинкот, 75 % од производството на среброто и магнезиумот, 30 % од никелот итн.

Електрохемиски аспекти

Електролиза е процес во кој материјата принудно, од надворешен извор на струја, прима, односно отпушта електрони. Таа се одвива на допирната површина помеѓу две фази: најчесто помеѓу метал (редуцирана состојба) и раствор што содржи негови јони (оксидирана состојба). Притоа се троши струја и се менува хемиската природа на материјата. Менувањето на материјата може да биде, на пример, од метал да се добијат негови соединенија (соли, оксиди, хидроксиди) или обратно, од соединенија (растворени или растопени) да се добијат метали, гасови (O_2 , Cl_2 , F_2 , ...) или други соединенија. Со други зборови, електролизата претставува процес на претворба на електричната енергија во хемиска.

Бидејќи електролизата подразбира одвивање хетерогени хемиски реакции со размена на електрични полнежи (електрохемиски реакции), за нејзино разбирање е неопходно да се познаваат основните закониности на хемијата, електрохемијата, електрицитетот и слично. Затоа, во понатамошниот текст ќе бидат разгледани овие аспекти на електролизата.

Електрохемиски систем – електрода

Електрода се добива кога спроводник на електрони ќе воспостави контакт со средина што содржи јони. Притоа, доаѓа до размена на полнежи (електрони и јони) помеѓу двете фази. На пример, бакарна електрода се добива кога парче бакар ќе се потопи во воден раствор на бакарни јони ($CuSO_4$) или, пак, цинкова електрода се добива кога парче цинк ќе се потопи во воден раствор на цинкови јони ($CuSO_4$), како што е прикажано на слика 10-1. При размена на полнежи се јавува оксиден (Ox) и редуциран (Red) облик на реакциските учесници, така што во општ облик може да се напише:



каде што z е бројот на разменети електрони. Треба да се нагласи дека врз електродата истовремено се одвиваат два парцијални процеса:



Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

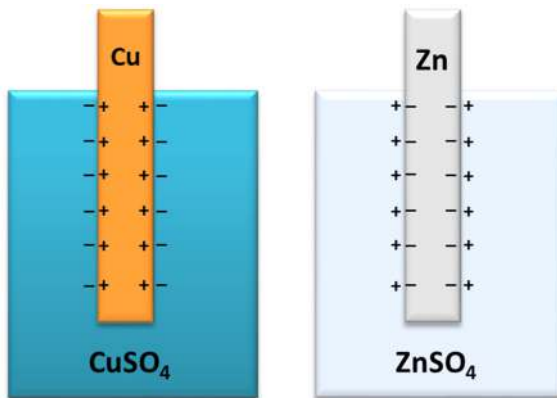
Во случај на потопување парче бакар во раствор на бакарни јони имаме:



а во случај на потопување парче цинк во раствор на цинкови јони:



Кога овие процеси се одвиваат со иста брзина електродата е во **рамнотежа**.



Слика 10-1 Распоред на полнежи врз бакарна и цинкова електрода

Да видиме како се воспоставува рамнотежа кога ќе се потопи парче бакар во раствор на бакарни јони. Веднаш по воспоставувањето контакт на бакарот со растворот почнува процес на таложење Cu^{2+} -јони врз бакарот. По некое време започнува и спротивниот процес – премин на бакарни јони од електродата во растворот. Многу брзо се воспоставува рамнотежа, т.е. колку Cu^{2+} јони се исталожиле – толку и се раствораат во исто време. Од слика 10-1 се гледа дека во рамнотежа бакарната електрода е позитивно наелектризирана, а околниот раствор е побогат со негативни полнежи. Позитивниот полнеж на бакарната електрода настанува поради тоа што до рамнотежа повеќе Cu^{2+} -јони се исталожиле отколку што се раствориле од електродата. Аналогно на ова, кај цинковата електрода на почетокот цинкот ќе се раство-

ра, а потоа започнува спротивниот процес – таложење, а по воспоставување на рамнотежа таа е негативно наелектризирана, а околниот раствор позитивно.

Како што може да се види од слика 10-1, на границата меѓу металот и електролитот се создаваат два слоја со спротивни електрични полнежи. Слично како кај електричен кондензатор, и овде постојат два пола со определена потенцијална разлика и електричен капацитет. Затоа и појавата е наречена **електричен двоен слој**. Потенцијалната разлика која се јавува помеѓу металот и електролитот се нарекува **електроден потенцијал**. Значи, електродниот потенцијал ја прикажува разликата во содржината на полнежите меѓу металот и електролитот во кој тој е потопен. Додека пред воспоставувањето контакт метал/електролит и двете компоненти биле електронеутрални (имале колку позитивни толку и негативни полнежи – јони, односно електрони), по контактот тие веќе не се поединечно неутрални – се здобиваат со одреден полнеж, а електронеутрална е целината **метал + електролит**, односно **електродата**. Во состојба на рамнотежа на електродата потенцијалот кој е воспоставен помеѓу металот и електролитот се нарекува **рамнотежен електроден потенцијал**.

Веќе видовме дека стандардниот рамнотежен електроден потенцијал E^0 е чисто термодинамичка големина и претставува посебен облик на стандардната слободна Гибсова енергија ΔG^0 , даден со равенството (9.12)

$$\Delta E^0 = -\frac{G^0}{z \cdot F} \quad (9.12)$$

Исто така, рамнотежниот потенцијал беше опишан со Нернстовата равенка (9.15):

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right) \quad (9.15)$$

Бидејќи во нашиот случај редуцираниот облик е метал во цврста состојба, тогаш $a_{\text{red}} = 1$, а активноста на оксидираниот облик може да ја изразиме со концентрацијата, $a_{\text{ox}} = C_{\text{ox}}$. C_{ox} е, всушност, концентрација на металните јони во растворот. Така, поедноставениот облик на Нернстовата равенка (9.16) добива облик:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log C_{\text{Me}^{n+}} \quad (10.1)$$

Првиот член E^0 во Нернстовата равенка претставува вредност на рамнотежниот потенцијал во стандардни услови, кога концентрацијата на оксидниот и на редуцираниот облик на учесниците во електродната реакција е еднаква на еден ($C = 1$), а температурата е 25°C (298 K) и се нарекува **стандарден електроден потенцијал**. Стандардниот електроден потенцијал ја искажува природата на материјата, односно афинитетот на електродната реакција да се одвива полесно во една или во друга насока. Колку рамнотежата $\text{Ox} + z\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ повеќе е поместена надесно (постабилен е редуцираниот облик метален Cu , а не Cu^{2+}), толку E^0 ќе има попозитивна вредност. Обратно, колку материјата е постабилна во оксиден облик (Zn^{2+} , а не Zn), толку E^0 ќе има понегативна вредност.

Со вториот член во Нернстовата равенка се изразува влијанието на концентрацијата на учесниците во електродната реакција.

Во поглавје 9 веќе рековме дека апсолутната вредност на стандардниот електроден потенцијал не може да се определи и по договор беше усвоено дека потенцијалот E^0 на водородната електрода (H^+/H_2) при единечна концентрација на водородните јони и стандардни услови е еднаков на $\pm 0,000\text{ V}$. Сите други потенцијали се наведуваа како разлика во однос на потенцијалот на оваа електрода.

Во табела 10-1 се наведени вредностите на E^0 на металите. Тие се поделени во 4 групи на стабилност во водени раствори.

Врз основа на вредноста на стандардниот рамнотежен потенцијал може да се предвиди:

- кои метали може да се добиваат, односно да се рафинираат со помош на електролиза во водени раствори;
- по кој редослед ќе се таложат металите ако во електролитот се присутни повеќе видови метални јони;
- по кој редослед ќе се раствораат металите на анодата.

Поглавје 10: Електрометалуршки процеси

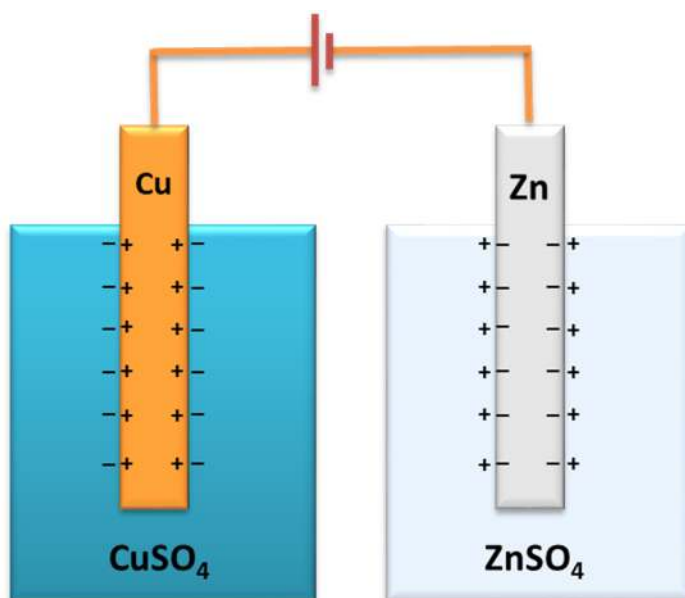
Табела 10-1 Стабилност на металите во согласност со вредноста на E^0 во однос на водородната електрода

I група најнестабилни метали $E^0 < -0,414 \text{ V}$		II група нестабилни метали $-0,414 \text{ V} < E^0 < 0 \text{ V}$		III група средно стабилни метали (полублагородни) $0 < E^0 < +0,815 \text{ V}$		IV група стабилни метали (благородни) $+0,815 \text{ V} < E^0$	
Метал	$E^0, \text{ V}$	Метал	$E^0, \text{ V}$	Метал	$E^0, \text{ V}$	Метал	$E^0, \text{ V}$
Li - e	-3,04	Cd - 2e	-0,40	Bi - 3e	+0,22	Hg - 2e	+0,85
K - e	-2,92	In - 3e	-0,34	Sb - 3e	+0,24	Pd - 2e	+0,99
Cs - e	-2,92	Tl - e	-0,34	Re - 3e	+0,30	Ir - 3e	+1,00
Ba - 2e	-2,90	Mn - 3e	-0,28	As - 3e	+0,30	Pt - 2e	+1,19
Ca - 2e	-2,87	Co - 2e	-0,28	Cu - 2e	+0,34	Au - 3e	+1,50
Na - e	-2,71	Ni - 2e	-0,25	Co - 3e	+0,42	Au - e	+1,68
Mg - 2e	-2,37	Mo - 3e	-0,20	Cu - e	+0,52		
Al - 3e	-1,66	Ge - 4e	-0,15	Rh - 2e	+0,60		
Zr - 4e	-1,53	Sn - 2e	-0,14	Tl - 3e	+0,72		
Mn - 2e	-1,18	Pb - 2e	-0,13	Pb - 4e	+0,79		
Zn - 2e	-0,76	W - 3e	-0,11	Hg - e	+0,79		
Fe - 2e	-0,44	Fe - 3e	-0,04	Ag - e	+0,80		

Електрохемиски систем – електрохемиска ќелија

Ако доведеме **во контакт две електроди** (метал + електролит), ќе добиеме **електрохемиска ќелија**. Поврзувањето на електродите се изведува на следниот начин: нивните електролити ги поврзуваме со електролитски мост, кој овозможува јонска спроводливост, а го спречува изедначувањето на составот на растворите во двата електродни сада. Од друга страна, металните спроводници ги поврзуваме преку извор

на истонасочна струја. На овој начин добиваме **ќелија за електролиза**.



Слика 10-2 Шематски приказ на ќелија за електролиза

Принципот на работа на ќелијата за електролиза ќе го илустрираме со примерот на ќелија составена од цинкова и бакарна електрода (слика 10-2), која во електрохемијата е попозната како Даниелова ќелија. Кога работи како ќелија за електролиза во неа се одвиваат следните процеси:

- на цинковата електрода преку надворешниот извор се донесуваат повеќе електрони отколку што одговара на нејзината рамнотежна состојба. Таа се спротивставува на ова трошејќи ги електроните за таложење цинкови јони од растворот;

- количеството електрони на бакарната електрода наспроти тоа опаѓа. Електродата ги компензира одземените електрони отпуштајќи соодветно количество бакарни јони во растворот.

Значи, електродните реакции се:

- на негативната електрода:



▪ на позитивната електрода:



Според тоа, сумарната промена во ќелијата за електролиза е:



Значи, и двете честички се натерани да ја напуштат својата вообичаена состојба на егзистирање: цинковиот јон станал атом, додека електропозитивниот бакар морал да се јонизира. Претворбите при електролизата се одигруваат под принуда на надворешниот извор на струја и со нив се зголемува енергетската содржина на продуктите на реакцијата.

Кога во ќелијата не се пушта струја од надворешниот извор по одредено време во неа нема да има одвивање сумарна реакција, односно на електродите се воспоставила состојба на рамнотежа. Тоа значи дека и ќелијата за електролиза е во рамнотежна состојба. Разликата на рамнотежните потенцијали помеѓу двете електроди во ќелијата за електролиза е наречена **теориски напон на разлагање на ќелијата, E_S** . На 25 °C тој претставува збир од рамнотежните електродни потенцијали на позитивната и негативната електрода:

$$E_S = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (10.2)$$

Рамнотежните потенцијали на електродите се дадени со следните равенства:

$$E_{(+)} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log C_{\text{Cu}^{2+}} \quad (10.3)$$

$$E_{(-)} = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log C_{\text{Zn}^{2+}} \quad (10.4)$$

Со замена на равенствата (10.3) и (10.4) во (10.2) се добива:

$$E_S = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + 0,0295 \cdot \log \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (10.5)$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Во согласност со вредностите на стандардниот електроден потенцијал E^0 за бакарна и цинкова електрода, при еднаква концентрација на бакарните и цинковите јони ($\log \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}} = 0$) се добива:

$$E_S = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ V} \quad (10.6)$$

Природата на процесот што се одигрува на една електрода е таа што го определува нејзиниот назив. **Анода** е онаа електрода на која се одвива **оксидација**, додека **катода** е електродата на која се врши **редукција**. Во ќелијата за електролиза анодата е позитивна, а катодата е негативна електрода.

Поларизација на ќелијата за електролиза (електрохемиска кинетика)

Течењето струја во една ќелија за електролиза е условено со преместување на напонот на ќелијата од неговата рамнотежна вредност E_S , односно со оддалечување на вредностите на потенцијалите на двете електроди. Колку е поголема промената на движечката сила (електричниот напон), толку е поинтензивно одвивањето на процесот предизвикан од неа. При одвивање електролиза настанува зголемување на разликата на потенцијалите на електродите.

Разликата помеѓу рамнотежниот потенцијал на ќелијата E_S (теорискиот напон на разлагање) и напонот U_I при течење струја со јачина I е наречена **поларизација** ΔU , на соодветната ќелија. Кај ќелијата за електролиза, поларизацијата е:

$$\Delta U = U_I - E_S \quad (E_S < U_I) \quad (10.7)$$

Поларизацијата по својата природа е сложена големина и претставува збир на падовите на напонот во сите елементи на струјното коло (електроди, електролит, метални спроводници) при течење струја со определена јачина. Во општ случај таа може да се прикаже со изразот:

$$\Delta U = |\eta_a| + |\eta_k| + \sum |\eta_d| + I \cdot R \quad (10.8)$$

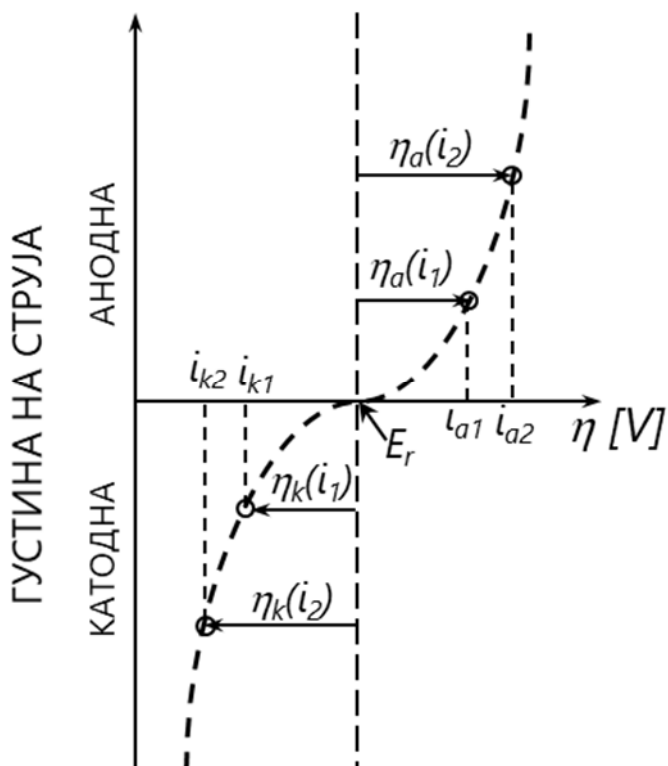
каде што η_a и η_k се пренапони за совладување на енергетските ограничувања за одвивање на реакциите на анодата, односно катодата, η_d е

дифузиски пренапон, т.е. дополнителна енергија потребна за совладување на дифузиските ограничувања и $I \cdot R$ е т.н. омски пад на напонот, односно компонента на напонот поради отпорноста на електролитот.

Поларизирањето на една електрода се нарекува **пренапон** и по дефиниција е еднакво на разликата помеѓу потенцијалот при течење струја (одвивање на процес на електролиза) и рамнотежниот потенцијал:

$$\eta = U_l - E_r \quad (10.9)$$

каде што E_r е рамнотежен потенцијал на електродата, а U_l е потенцијал на електродата при течење струја I низ надворешното коло.



Слика 10-3 Зависност на густината на струјата од потенцијалот

Големината на пренапонот зависи од јачината на струјата⁴, односно од густината на струјата⁵. При анодно поларизирање пренапонот има позитивна вредност, додека при катодно – негативна. Промената на густината на струјата со промената на пренапонот е прикажана на дијаграмот на слика 10-3. Појавата на пренапон е последица на нужноста за трошење поголема енергија кога сакаме електродниот процес да се одигрува со поголема брзина. Постојат повеќе причини за појавата на пренапон, па според тоа и повеќе видови пренапони.

Од основната равенка со која се дефинира структурата на напонот при електролизата (равенка 10.8) се гледа дека во него се застапени повеќе видови пренапон. Според тоа, запознавањето на видот и природата на пренапоните се неопходни за да можеме да ја намалуваме нивната вредност, а со тоа и напонот со кој се врши електролизата.

Зависно од причината што ги предизвикува, ги разликуваме следниве пренапони:

- пренапон на реакцијата на размена на полнежи,
- пренапон предизвикан од процесот на дифузија,
- пренапон на процесот на електрокристализација.

Заеднички за сите нив е дека пренапонот е толку поголем колку што е поголема јачината на струјата. Во својата суштина пренапонот претста-

⁴ Јачина на струјата кај електродните реакции претставува брзина на одвивање на електродните реакции. Да го појасниме ова: за една хемиска реакција брзината беше дефинирана како промена на реакциските учесници (изреагирани реагенти или добиени продукти) во единица време. Кај електродните реакции, реакциски учесници се електроните, па нивната брзина претставува број на разменети електрони во единица време. Од физиката, пак, знаеме дека бројот на електрони поминати за единица време претставува јачина на струјата I , изразена во ампери (A).

⁵ За споредба на брзините на одвивање на различни електродни реакции врз различни видови електроди се воведува специфична големина на струјата – густина на струјата, односно јачина на струја по единица електродна површина. Се означува со i , а најчесто се изразува во ампери по квадратни сантиметри ($A \cdot cm^{-2}$).

вува потреба потенцијалот да се зголемува сè повеќе и повеќе, колку повеќе сакаме да ја забрзуваме реакцијата (течењето струја).

Слично како и кај други процеси (на пример, потребата при поголема брзина на возилото да се троши повеќе гориво за ист изминат пат), и пренапонот претставува потреба за поголемо трошење енергија при поголема брзина на електролизата, без оглед што притоа се добива исто количество материја. Сепак, со оглед на различната природа на процесите што предизвикуваат пренапон (електроден процес, транспортен процес, кристализирање), нормално е дека се различни и начините за нивно отстранување, па и начините за намалување на пренапонот.

Така, причина за настанување **пренапон при размена на електрони** е потребата електроните да ја совладаат енергетската бариера на електронскиот облак на јонот – реактант.

При **дифузијата**, тоа е постоењето разлика во концентрацијата на јоните – реактанти меѓу масата на растворот и растворот непосредно до електродата, која настанува поради исцрпување на јоните – реактанти од приелектродниот простор, односно акумулирање на продуктите во тој простор.

Кај **електрокристализација** тоа е потребата за презаситување на површината на електродата со разелектризирани атоми, како предуслов за создавање центри на кристализација (нуклеуси) и/или раст на кристалите.

Енергетски аспекти

Фарадееви закони

Квантитативните аспекти на електролизата емпириски ги определил Мајкл Фарадеј уште во 1832 година. Неговите два закона, обединети во еден, гласат: количеството издвоена материја (m) е пропорционално на количеството пропуштена струја I и на електрохемискиот еквивалент на реактантот, q , а се прикажуваат со изразот:

$$m = I \cdot t \cdot q \quad (10.10)$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

каде што I е јачина на струјата, t е времетраење на електролизата, а q е електрохемиски еквивалент.

Електрохемискиот еквивалент може да се прикаже со равенката:

$$q = \frac{A}{z \cdot F} \quad (10.11)$$

каде што A и z се атомска маса и валентност на реактантот, а F е Фарадеева константа.

Табела 10-2 *Електрохемиски еквиваленти на некои електроди*

Електродна реакција	Атомска маса, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Електрохемиски еквивалент $\text{g}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	6,94	0,259
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	22,997	0,857
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	39,096	1,458
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	63,57	2,372
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	63,57	1,186
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	107,88	4,024
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	197,2	7,356
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	197,2	2,452
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	24,32	0,436
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	65,38	1,219
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	112,42	2,097
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	26,97	0,335
$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	114,76	4,281
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	114,76	1,427
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	58,94	1,099
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	58,69	1,095

Во табела 10-2 се прикажани вредностите на електрохемиските еквиваленти на некои поважни електродни реакции.

Фарадеевата константа претставува количество електричество што му припаѓа на 1 грам-еквивалент јони од која било материја. За подобро разбирање на значењето на Фарадеевата константа ќе се послужиме со следниот пример:



За исталожување на 1 атом бакар се потребни 2 електрона, додека за исталожување на 1 грам-атоми бакар се потребни $2 \cdot N$ електрони (каде што N е Авогадров број, односно $N = 6,023 \cdot 10^{23}$). Овој број електрони носи количество електрицитет од 96.485 A·s (ампер-секунди), односно 96.485 C (кулони). Значи, $F = 96.485 \text{ C}$ (кулони) се еквивалентни на 26,8 A·h (ампер-часови).

За илустрација, електрохемискиот еквивалент на бакарот е:

$$q_{\text{Cu}} = \frac{A_{\text{Cu}}}{z \cdot F} = \frac{63,57}{2 \cdot 96485} = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{A} \cdot \text{s})^{-1}$$

или:

$$q_{\text{Cu}} = \frac{A_{\text{Cu}}}{z \cdot F} = \frac{63,57}{2 \cdot 26,8} = 1,186 \text{ g} \cdot (\text{A} \cdot \text{h})^{-1},$$

што значи дека при пропуштање струја од 1 A за време од 1 h врз катодата ќе се издвојат 1,186 g бакар.

Во електрометалуршката пракса многу ретко се случува при електролиза да се добие само еден производ. Многу често се одвиваат и споредни реакции или струјата поинаку се губи од ќелијата за електролиза. За да се земат предвид овие загуби, воведен е коефициент на искористување на струјата, η_i . Конечно, изразот на Фарадеевиот закон добива облик:

$$m = I \cdot t \cdot \frac{A}{z \cdot F} \cdot \eta_i \quad (10.12)$$

Перица Пауновиќ – Теорија на металуршки процеси 2

Коефициентот на искористување на струјата, η_i , претставува однос на корисно потрошената и вкупно поминатата струја низ ќелијата за електролиза, односно:

$$\eta_i = \frac{I_{\text{Me}}}{I} \quad (10.13)$$

каде што I_{Me} е јачина на струјата со која се одвива реакцијата на таложење на саканиот метал, а I е вкупната јачина на струјата која поминува низ ќелијата за електролиза.

Самиот факт што вкупната струја при електролизата не се троши само за таложење на саканиот метал, значи дека реалната маса на металот што се исталожува врз катодата е помала од онаа кога на катодата би се таложел само саканиот метал (теоретски пресметаната маса со равенката 10.10). Според тоа, коефициентот на искористување на струјата, η_i може да го дефинираме и со следното равенство:

$$\eta_i = \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{теор.}}} \quad (10.14)$$

каде што m_{Me} е реалната маса на металот што се исталожува врз катодата, а $m_{\text{теор.}}$ е теоретски пресметаната маса на металот што се таложил од равенката 10.10.

Врз основа на равенствата 10.13 и 10.14, може да запишеме:

$$\frac{I_{\text{Me}}}{I} = \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{теор.}}} = \eta_i \quad (10.15)$$

Економичност на електролизата

За да може да се оствари заштеда во трошењето на електрична енергија, треба да се знае специфичната потрошувачка на струја при електролиза. Потрошувачката на струја, W , во секој електричен процес се изразува со производот:

$$W = U \cdot I \cdot t \quad (10.16)$$

каде што U е вкупен напон на ќелијата, I и јачина на струјата и t е време на течење на струјата, односно на одвивање на електролизата.

Во согласност со Фарадеевиот закон, количеството материја издвоена при електролиза беше дадено со равенката (10.12).

Специфичната потрошувачка на електрична енергија (kWh) по единица маса производ (1 t) на електролизата се определува со делење на равенката (10.12) со (10.10). Значи:

$$\frac{W}{m} = \frac{U \cdot I \cdot t}{I \cdot t \cdot q \cdot \eta_i} = \frac{U}{q \cdot \eta_i} \quad (\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}) \quad (10.17)$$

Според тоа, производот добиен со електролиза е толку поевтин колку што е помал напонот на ќелијата за електролиза, а поголеми се вредностите на електрохемискиот еквивалент и на коефициентот на искористување на струјата. Да го разгледаме влијанието на секој од овие фактори поединечно.

Електрохемискиот еквивалент q е константа чија вредност се менува само при промена на валентноста на јоните – реактанти. Нормално, помала потрошувачка на струја се постигнува кога се работи со најмалата валентност, т.е. со трошење најмалку електрони. Така, на пример, добивањето бакар со таложење на Cu^+ јонот треба да е 2 пати поекономично отколку она со таложење на Cu^{2+} јонот.

Искористувањето на струјата во процесот на електролиза зависи од природата на процесот на електролизата и од спречувањето струјата да се троши за споредни процеси или да се губи на друг начин. При индустриска изведба на електролизата искористувањето најчесто е 85÷95 %. Ефикасни заштеди се постигнуваат со зголемување на искористувањето над овие оптимални нормативи, но и со спречување тоа да не падне под нив.

Конечно, **напонот** е основниот параметар од чија вредност зависи економичноста на една електролиза. Колку е напонот на ќелијата за електролиза помал – помала е и специфичната потрошувачка на енергија. Меѓутоа, напонот не може бескрајно да се намалува. За секоја електролиза постои минимална вредност на напонот (теориски напон на разлагање, E_S).

Умешноста на економично вршење електролиза е процесот да се врши со напон кој е максимално можно близок до теорискиот напон на разлагање. Притоа не смее да се намалува јачината на струјата, затоа што од неа зависи колку маса ќе се добие со електролизата.

Напонот на ќелијата за електролиза може да се намали на следниот начин:

- **правилен избор на материјали за електродите**, врз кои реакцијата се одвива со најмал пренапон. Ова се постигнува како со зголемување на специфичната површина на електродите (рапавоста), така и со примена на материјали што го олеснуваат (забрзуваат) одвивањето на реакцијата, посебно анодната. Современите електродни материјали се со висока каталитичка активност и со други пожелни својства;

- **ефикасен дизајн на ќелијата за електролиза**, за да се намали падот на напонот низ електролитот. Тука спаѓа намалувањето на раздалеченоста меѓу електродите, олеснување на дотурот на реактантите до електродата, односно на продуктите од електродата. Со циркулирање и загревање на електролитот се интензивира дотурот на јоните – реактанти до електродите;

- **познавање на структурата на напонот**, односно на сите падови на напонот во струјното коло. Така, освен електрохемиските, во напонот се застапени и компоненти предизвикани со отпорот на електролитот, спроводниците и електродите, отпорот на контактите итн. Овие неелектрохемиски компоненти се наречени Омски пад на напонот и се дефинирани како производ на струјата I и отпорот R ($I \cdot R$).

Во табела 10-3 е даден пример за компонентите на напонот при електрорафинарање и електродобивање на бакарот. Електрорафинарањето се врши со многу помалку енергија отколку електродобивањето. Кај бакарот рафинарањето се врши со 7 пати помалку енергија. Главна причина за тоа е што при електрорафинарањето теорискиот напон на разлагање е нула, додека при електродобивањето тој изнесува 0,89 V. Имено, при електрорафинација на бакарот на анодата и катодата се одвиваат исти електродни реакции, но во спротивна насока (на анодата растворање бакар, а на катодата таложење), при што сумата од нивните рамнотежни електродни потенцијали е 0. Тоа значи дека нема сумарна хемиска претворба во системот. При електродобивање на ба-

карот на катодата се таложува бакар, а на анодата се развива гасен кислород и сумата од нивните рамнотежни електродни потенцијали изнесува 0,89 V. Во овој случај имаме хемиска претворба, односно бакарот од соединение (CuSO_4) преминал во метална форма.

Табела 10-3 Компоненти на напонот (V) при електрорафинација и електродобивање на бакарот

Компонента на напонот	Електро-рафинарање	Електродобивање
Теориски напон на разложување	0	0,89
Пренапон на: анодата катодата	0,01 0,08	0,60 0,05
Пад на напонот во електролитот ($I \cdot R$)	0,13	0,13
Пад на напонот во електродите и во шините	0,02	0,05
Пад на напонот во контактите	0,06	-
Вкупно	0,25	1,72

Електролиза во повеќекомпонентни системи

Познавањето на редоследот на реакциите врз катодата, односно врз анодата е важно за практиката. Во случаи кога е можна само една реакција проблем не постои – ќе се одвие таа реакција. Меѓутоа, во растворите за електролиза не е присутен само основниот метал кој сакаме да го добиеме, туку има и повеќе примеси, поради што се можни повеќе реакции. Затоа треба да го знаеме редоследот на нивното одвивање. Во согласност со енергетиката на електродните процеси, од повеќето можни, прва ќе се одигра реакцијата за која треба најмалку енергија. Енергијата потребна за одвивање на една електродна реакција се изразува преку електродниот потенцијал или преку промената на слободната Гибсова енергија ($\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0$). Според тоа, од

вредноста на електродниот потенцијал може да се процени која реакција прва ќе се одвие.

Во случај на катодата, тоа е реакцијата што во дадените услови има нај-позитивен електроден потенцијал.

Кај анодните реакции редоследот е обратен – најнапред се одвиваат оние со најнегативен електроден потенцијал во дадените услови.

Во пракса, поедноставно е процената на редоследот на реакциите да се врши не според стварниот електроден потенцијал E , туку според стандардниот електроден потенцијал E^0 . Предност на ваквата постапка е што не мора да се определува потенцијалот E , туку се користат табеларни вредности.

Термодинамички гледано, сите метали што се попозитивни од референтната водородна електрода може да се таложат врз катодата, односно да се добијат по пат на електродобивање или, пак, да се прочистат по пат на електрорафинација. Така, по пат на електролиза може да се таложат металите од третата и четвртата група во табела 10-1. Меѓутоа, и некои метали од втората група, кои се понегативни од водородната електрода, може да се исталожат врз катодата. Тоа се оние метали врз кои брзината на издвојување водород е многу мала, односно потребна е многу висока дополнителна енергија за развивање водород. Вакви метали се цинкот, кадмиумот, индиумот и др. Нивното електродобивање секогаш е проследено со создавање меурчиња водород врз исталожениот метал на катодата и негативно влијае врз неговите особини.

На анодата најпрво ќе се раствораат металите кои имаат понегативен рамнотежен електроден потенцијал.

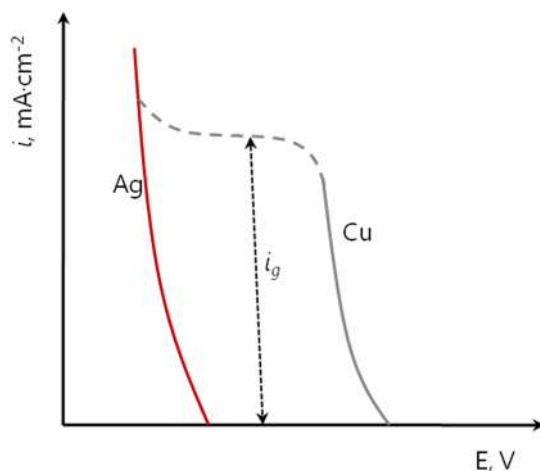
Редоследот на растворање на металите на анодата и нивното таложување на катодата го определува принципот на електрорафинација на металите. На пример, при електрорафинација на бакарот на анодата (пирометалуршки суров бакар во кој се содржани голем број примеси) се раствораат сите поелектронегативни примеси од бакарот и самиот бакар. Попозитивните примеси не се раствораат и паѓаат во анодниот мил. Сега, во електролитот се присутни бакарот и сите понегативни примеси. На катодата ќе се таложат најпозитивниот метал, односно ба-

карот, а понегативните примеси остануваат во електролитот, кој треба да оди на прочистување од нив. Значи, од суров бакар (анода) со голем број примеси добиваме катоден бакар со висок степен на чистота ($99,99 \div 99,999 \%$) со многу мала содржина на примеси.

Таложeње метали со различен електроден потенцијал

Ако во електролитот се присутни метални јони со различен електроден потенцијал, рековме дека на катодата ќе се таложат прво оние кои имаат попозитивна вредност на стандардниот електроден потенцијал. На пример, ако во електролитот имаме присутни Cu^{2+} и Ag^+ јони, на катодата ќе се таложат сребро ($E^0_{\text{Ag}} = +0,80 \text{ V}$, $E^0_{\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$). Ваквото предвидување го потврдува и праксата.

При електрорафинирање на сребро од закиселени нитратни раствори во електролитот со тек на време се насобираат бакарни јони (бакарот е присутен како нечистотија во среброт што се рафинира). Тој се раствора од анодата, не се таложат на катодата и концентрацијата во електролитот може да му порасне и до $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, а, сепак, на катодата да се добива чисто сребро. Меѓутоа, при уште поголема содржина на бакарни јони во електролитот треба да се внимава густината на струјата да не биде премногу голема, зашто постои ризик од таложeње и на бакарот, со што би се извалкало произведеното сребро.



Слика 10-4 Илустрација на појавите на катодата при електролиза на смеса на Ag^+ и Cu^{2+} јони

На дијаграмот на слика 10-4 се прикажани кривите потенцијал \div струја, за таложење од електролит што ги содржи и двата јона. Кога и двата јона се присутни во растворот, прв ќе почне да се издвојува попозитивниот метал – среброто. Тоа ќе се издвојува чисто сè додека го има во растворот. Но, доколку ја зголемиме густината на струјата или со исцрпување битно ја намалиме концентрацијата на Ag^+ јоните, може да се постигне таложење на среброто со гранична струја. Притоа, потенцијалот на електродата натаму се негативира и ќе достигне потенцијал при кој се издвојува и бакарниот јон. Врз дотогаш исталоженото чисто сребро ќе се таложи легура сребро-бакар, и тоа сребро со фиксна струја i_g , а бакар со струја што е сè поголема колку натаму се негативира потенцијалот. Според тоа, продуктот – легура може да се збогатува со бакар сè додека не се постигне и граничната струја на таложење на бакарот.

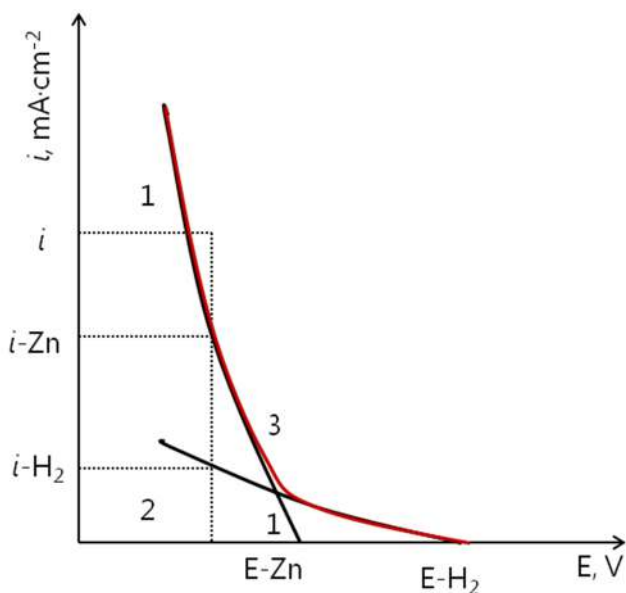
Таложење електронегативни метали во водени раствори

Хидрометалуршкото добивање цинк завршува со електролиза во која од раствор што содржи H_2SO_4 и ZnSO_4 врз катодата се таложи чист Zn со високо искористување на струјата (85÷95 %). Преостанатото количество струја се троши главно за издвојување H_2 . Во електролитот се присутни 2 конкурентни катјона H^+ и Zn^{2+} . Според правилото за редослед на реакциите врз катодата, прв треба да се редуцира H^+ јонот, чиј потенцијал е многу попозитивен од оној на Zn^{2+} јонот ($E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ V}$). Ова значи дека сè додека во растворот има водородни јони, издвојувањето на цинкот врз катодата е невозможно. Меѓутоа, во металуршката пракса во светот околу 80 % од цинкот се добива токму по пат на електролиза во водени раствори на киселини.

Оваа контрадикторност може да се објасни со дијаграмот на слика 10-5, на која се прикажани поларизациските криви за случаи на издвојување водород и цинк врз цинкова катода. Кривите 1 и 2 го прикажуваат индивидуалното издвојување на водород и цинк, додека кривата 3 го прикажува таложењето цинк во присуство на цинкови и водородни јони.

Од чисти раствори на H_2SO_4 , односно ZnSO_4 на катодата се издвојуваат само водород, односно само цинк, а струјата се менува како што е

прикажано со кривите 1 и 2. Од раствор кој истовремено содржи и H^+ и Zn^{2+} јони при мали густини на струја се издвојува само H_2 , како што и предвидува правилото. Маѓутоа, при поголеми густини на струја почнува да се таложи и цинк (крива 3). Имено, при негативирањето на потенцијалот прво се достигнува вредноста $E(H^+/H_2)$ кога почнува да се издвојува водород. Со натамошно негативирање се забрзува издвојувањето на водород. Кога потенцијалот ќе ја достигне вредноста на цинковата електрода $E(Zn/Zn^{2+})$, покрај водород ќе почне да се издвојува и цинк.



Слика 10-5 Поларизациски криви за издвојување водород и цинк при електролиза од нивни заеднички раствор

Пренапонот на издвојување водород при иста густина на струјата е многу поголем од оној на цинкот, што се гледа од наклонот на нивните криви. Поради тоа, цинкот се издвојува многу полесно отколку водородот. Токму ваквата разлика во брзините на двата електродни процеса овозможува цинкот да биде сè позастапен во продуктот колку се негативира електродниот потенцијал. При големи густини на струја, уделот на цинкот може да достигне и 85÷95 %, колку што и навистина е искористувањето на струјата при електролизата.

Треба да се нагласи дека правилото за редослед на можните реакции врз катодата важи и во овој случај, и покрај тоа што на катодата прв се

издвојува понегативниот реактант, цинкот. Имено, водородот е попозитивен од цинкот само при мали густини на струја. Оној момент кога пренапонот за развивање H_2 врз цинк ќе стане доволно голем за потенцијалот $E(H_2)$ да стане понегативен од $E(Zn)$, доминантен продукт врз катодата станува цинкот. Значи, реактант е оној што во дадените услови има попозитивен потенцијал. Бавната кинетика на реакцијата на издвојување H_2 врз Zn е причина за инверзијата што се забележува при неговото катодно издвојување.

Катодни процеси

Веќе рековме дека на катодата се одвиваат процеси на редукција и дека во случај на електролиза катодата е негативна електрода. Во металуршката примена на електролизата најчести катодни процеси се:

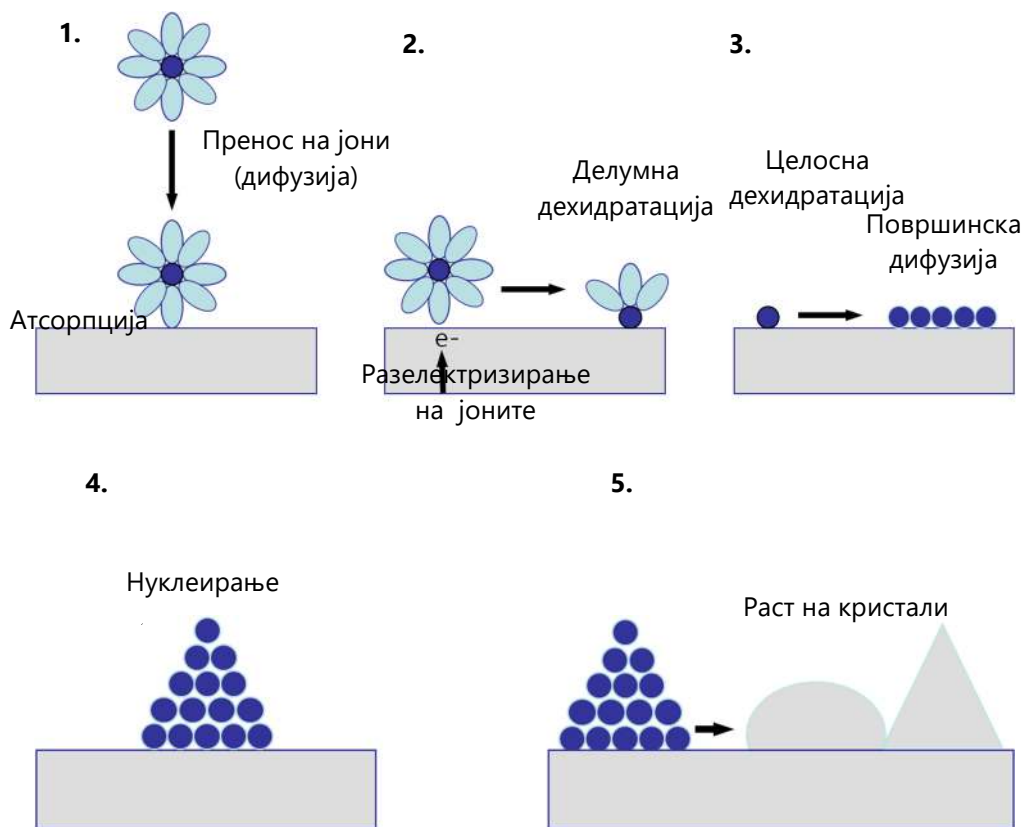
- таложење метали,
- таложење легури и
- издвојување водород.

И покрај сите настојувања, многу е тешко да се постигне издвојување на апсолутно само еден метал. Во катодниот продукт секогаш се застапени и примеси од други метали. Ова се должи на присуството на нивни јони во електролитот и на создавањето услови ваквите јони да се таложат врз катодата истовремено со основниот метал. Тој никогаш не е 100 % чист, туку, типично, 99,9÷99,99 %, иако не се ретки и чистоти под 99 %. Ваквото валкање на катодниот продукт е непожелно, бидејќи влошува некои негови својства, а со тоа и му ја намалува цената.

Таложење метали

Таложењето на металите врз катодата е еден од најмасовните процеси во електрохемиската индустрија воопшто. Тоа може да биде електро-рафинарање, електродобивање, галванизирање и електроформирање на металите.

На слика 10-6 е даден шематски приказ на процесот на таложење на металите по пат на електролиза.



Слика 10-6 Шематски приказ на процесот на таложење на металите

Како што се гледа, таложењето метали се одвива во повеќе етапи, и тоа:

1. транспорт на хидратирани метални јони од растворот кон електродата (дифузија),

2. делумно дехидратирање, па размена на полнежи меѓу јоните и електродата,

3. целосно дехидратирање и површинска дифузија на така создадените атоми по електродната површина, сè до местото на вградување во кристалната решетка или до местото каде што се создава нуклеус на металната фаза и

4. формирање центри на кристализација (нуклеуси) и раст на кристалите.

Прикажаниот редослед го претставува механизмот на реакцијата на таложее метали. Сите овие степени во механизмот се одвиваат со одредена брзина. Оној степен што се одвива со најмала брзина ја определува брзината на вкупниот процес на таложее на металите. Така, ако е најбавен процесот на пренос на металните јони до катодата (дифузија), велиме дека процесот на таложее метали е дифузиски контролиран. Ако, пак, е најбавен процесот на размена на електрони помеѓу катодата и металните јони, таложееето метали е електрохемиски контролирано. При најмала брзина на процесот на вградување на разелектризираните метални атоми во кристалната решетка на металот–подлога (катода), процесот е кристализациски контролиран.

Таложее легури

Таложееето легури е една од најсложените задачи на електрометалургијата. Добивање легури со строго определен состав и во тек на долго време е можно само ако во растворот се одржува константна концентрација на металните јони – компоненти на легурата.

Секогаш кога рамнотежните електродни потенцијали на два метала се доволно блиски еден до друг (разлика до $0,1 \div 0,2$ V), при таложееето врз катодата ќе се добива легура на тие два метала. Генерално, каков ќе биде составот на легурата зависи од вредностите на електродните потенцијали (врз катодата прв почнува да се таложии оној катјон кој во тие услови има попозитивен потенцијал). Во крајна линија, во легурата позастапен ќе биде оној метал што има попозитивен потенцијал при дадената густина на струјата на таложеее.

Во случаи кога потенцијалите на двата метала се многу оддалечени, се применува нивно „добрлижување“. Така, на пример, веќе видовме дека разликата помеѓу потенцијалите на цинковите и бакарните јони е околу 1,1 V и затоа тие од заеднички раствор не можат да се таложат истовремено. Меѓутоа, со додавање на некои анјони, металните прости јони се претвораат во комплексни анјони. Потенцијалите на таложеее на ваквите комплексни јони се разликуваат од оние на едноставните. На пример, во цијанидни раствори разликата помеѓу потенцијалите на

Zn^{2+} и Cu^{2+} станува само 0,2 V и при таложење од заеднички раствор се добива легура (месинг).

Сличен ефект (добивање легури од метали со голема разлика во електродните потенцијали) се постигнува и со примена на пулсирачка струја. Наизменично се пропуштаат два пулса со различен пренапон. Во текот на првиот пулс пренапонот е мал, така што се таложи само слој од поблагородниот метал. Вториот пулс е со многу поголем пренапон, така што попозитивниот метал целосно се исцрпува од прикатодниот електролит и почнува таложење на понегативниот метал. Се добива ламинарен депозит составен од слоеви на поблагородниот метал и на легура на двата метала.

Издвојување водород

Издвојувањето водород врз катодата истовремено со основниот метал е многу честа појава, особено кај металите со стандарден електроден потенцијал со негативен предзнак. Водородот може да потекнува како од водородните јони, така и од молекулите на водата.

Издвојувањето водород е непожелно поради тоа што:

- со него се намалува искористувањето на струјата за основниот процес (издвојувањето на метал) и со тоа поскапува производството,
- водородот предизвикува проблеми во погонот за електролиза, и тоа:
 1. создава магла од капки електролит што меурчињата гасен водород ги носат со себе. Капките електролит предизвикуваат корозија на опремата или на конструкцијата на халата и го загрозуваат здравјето на вработените во погонот;
 2. создава експлозивни смеси со кислородот од воздухот;
 3. може да се раствори во металот врз кој се издвојува и да ги влоши неговите својства. Кај челиците и кај некои други метали ова се манифестира со т.н. водородна кртост или, дури, и водородно прскање;

4. издвојувањето водород може да предизвика порозност на катодниот депозит ако меурчињата водород останат заробени во металот што се таложи,

5. издвојувањето гас ја смалува спроводливоста на електролитот поради фино диспергираните меурчиња, а со тоа го зголемува омскиот пад на напонот низ електролитот.

Анодни процеси

Заедничко за сите анодни процеси е што во нив настанува оксидација. Како што рековме, во случај на електролиза оксидирањето се одвива врз позитивната електрода.

Кај процесите на електролиза се одвиваат различни анодни процеси. Сепак, може да се изврши типизирање. Така, во електрометалуршката пракса, каде што анодите најчесто се од метал, основен аноден процес е оксидирањето на металот. Доколку со оксидирањето се добиваат растворливи продукти – соли на металот, тогаш зборуваме за **растворлива анода**. Доколку, пак, продуктите се нерастворливи, основен аноден процес е издвојувањето гас (најчесто кислород). Во такви случаи станува збор за **нерастворливи аноди**.

Електролиза со растворливи аноди се применува кај електрорафинирањето на металите, а со нерастворливи – кај електродобивањето на металите.

Оксидирањето на металот – анода е неизбежен процес, само што тоа се одвива во различен степен. Освен оксидирањето до растворлив продукт или до создавање дебел оксиден слој, при оксидирањето може да се добие и екстремно тенок оксиден филм со изолаторски својства. Во ваков случај зборуваме за **пасивирање на анодата**.

Кај металните аноди што се раствораат треба да се знае дека растворањето е условено од:

- кристалната состојба на анодата и
- присуството на примеси од други метали во неа.

Во случаи кога е можно создавање јони со различна валентност треба да се знае која валентност колку е застапена. При анодното растворање на метали што имаат повеќе валентни состојби, доминантно ќе биде застапена само една валентност. Од градбата на атомот зависи дали тоа ќе биде пониската или повисоката валентна состојба.

Така, бакарот се раствора, пред сè, со создавање бакар(II) јони, додека бакар(I) јоните се застапени многу малку. Кај железото е застапена пониската валентност, железо(II), додека железо(III) јоните се создаваат во занемарливи количества. По правило се создава постабилниот јонски облик.

Кај металите од главните групи на периодниот систем (p и s-метали), тоа е повисоката валентна состојба, додека кај оние од подгрупите (d-метали), постабилна е пониската валентност.

Исто така, треба да се знае и што настанува во случај на акумулирање јони во прианодниот слој. Јоните настанати со растворање на металот–анода се акумулираат во слојот електролит непосредно до анодата. Така, прианодниот слој натпросечно се збогатува со катјони Me^{n+} , но и со соединенија на тие катјони ($Me^{n+}A^{n-}$). Кога со акумулирање ќе се надмине границата на растворливост на соединението ($Me^{n+}A^{n-}$), вишокот материја ќе се исталожи. Се создаваат кристалчиња во растворот или тенок филм од нерастворлив продукт врз анодата. Ваквиот филм го менува текот на натамошното одвивање на анодниот процес. Тој ја блокира и ја изолира анодата од електролитот, но и го отежнува отстранувањето на настанатите катјони. Во секој случај, филмот претставува бариера за растворање на анодата. Филмот натаму може да претрпи трансформирање и да стане толку компактен и добро прилепен за анодата, што нејзиното растворање практично запира. Во ваков случај зборуваме за **пасивирање на анодата**, односно за намалување на брзината на нејзиното растворање во услови кога нормално се очекува таа интензивно да се раствора.

Електродобивање и електрорафинација

На почетокот видовме дека во металургијата електролизата се користи на различни начини и за постигнување различни цели. Така, електролизата во металургијата овозможува металот да се добие од негово соединеније (електродобивање), да се пречисти недоволно чист метал

(електрорафинација) или да се превлече со тенок слој од друг метал (галванизација). Првите два процеса имаат најголемо значење во електрометалургијата и екстрактивната металургија воопшто, па во ова поглавје ќе се запознаеме со нивните главни особености и меѓусебните разлики.

При **електродобивање**⁶ (англ. *electrowining*) низ ќелијата циркулира електролит со кој континуирано се внесуваат метални јони што се таложат врз катодата. Со тоа се **добива** метал.

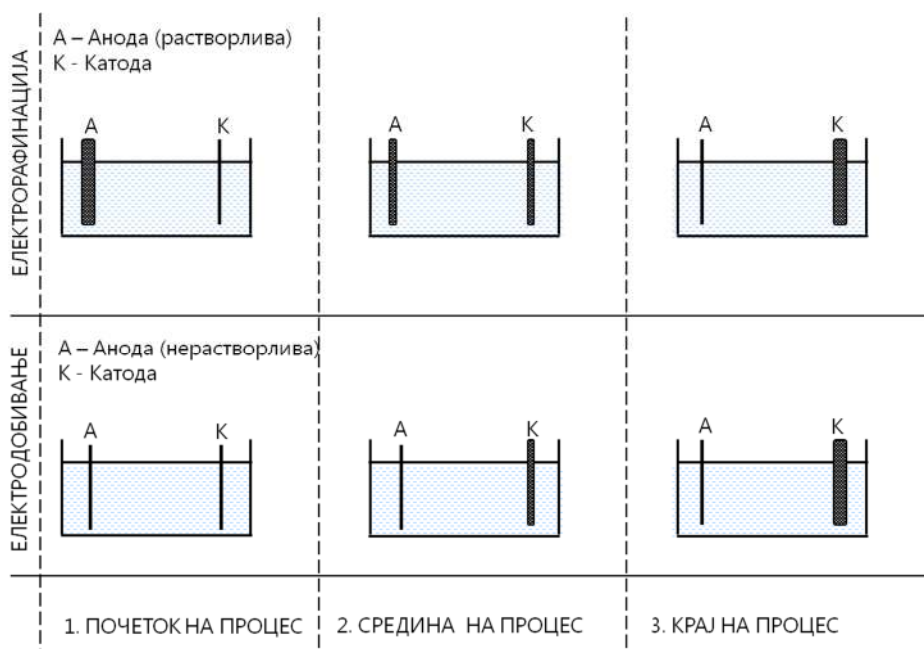
При **електрорафинирација** (англ. *electrorefinig*) во ќелијата се внесуваат аноди од недоволно чист метал. При електролизата анодите се раствораат, а врз катодата се таложат чист метал. Со тоа металот се **прочистува** до саканиот степен.

Зависно од видот на суровината со која се внесува металот во ќелијата, електролизата може да биде намената за добивање или за прочистување на металот.

На слика 10-7 е претставена шема на овие два процеса, од која се гледаат разликите меѓу добивањето и прочистувањето метали по пат на електролиза. Така, при електрорафинирањето во ќелијата се внесува веќе добиен метал (анода), кој само се ослободува од нечистотиите (што ги има околу еден процент). Во тек на електролизата анодата се раствора (растворлива анода) и се троши (слика 10-7, горе). Кога ќе остане 10 – 15 % од масата на влезната анода, процесот на електрорафинација запира и анодата се заменува со нова. При електродобивање, пак, се внесува соединение од кое со електролиза се добива метал. Во овој случај анодата е нерастворлива, а врз неа се одвива оксидација на хидроксилните анјони во електролитот до гасен кислород. Во тек на процесот таа не ги менува своите димензии (слика 10-7, долу). Значи, во првиот случај металот се внесува преку анодата, и тоа во метална состојба, а во вториот – преку електролитот, во вид на соединение. Во двата случаи катодите на почетокот претставуваат тенки листови (нај-

⁶ Додека терминот **електрорафинирање** е прифатен во нашиот јазик (прочистување на веќе добиен метал), терминот **електродобивање** е релативно нов. Со него се означува процес во кој металот се добива директно во фазата на електролиза од негово растворено (растопено) соединение.

често од металот што сакаме да го добиеме/рафинираме) и во тек на процесот нараснуваат.



Слика 10-7 Шематски приказ на процесот на електрорафинирање (горе) и електродобивање (долу) (A = анода; K = катода)

Друга битна разлика помеѓу овие два процеса е во количеството електрична енергија потребно за електролизата. Додека за електрорафинација се трошат релативно мали количества електрична енергија (на пример, $0,15 \div 0,25 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ катоден бакар или $0,7 \div 1,1 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ катодно сребро), при електродобивање се трошат и десетина пати повеќе енергија (на пр., $3,0 \div 3,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn или $2,0 \div 2,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd). Вака драстичната разлика во потрошената енергија се должи на различната природа на споредуваните електролизи. Во основа, во процесите на електрорафинирање нема хемиска претворба. Нема хемиска реакција (од анода со типично $98 \div 99 \%$ Cu се добива катода со $99,99 \%$ Cu), па нема ни трошење енергија за хемиска претворба.

При електродобивањето се врши хемиска претворба (на пр., од соединение ZnSO_4 се добива метал, Zn), за што е потребно да се вложи енергија. На слика 10-8 е прикажана шема на промените на енергијата при вршење на овие два вида електролиза.



Слика 10-8 Споредба на промената на содржината на енергија при електрорафинација и при електродобивање

Литература

1. C. Kumar Gupta, Chemical Metallurgy: Principles and Practice, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
2. J. J. Moore, Chemical Metallurgy, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1990.
3. T. Rosenqvist, Principles of extractive metallurgy, Tapir Academic Press, Trondheim, 2004.
4. A. Ghosh, H. Shanker Ray, Principles of extractive metallurgy, New Age International (P) Ltd., New Delhi, 2010.
5. A. Ghosh, Textbook of materials and metallurgical thermodynamics, Prentice-Hall of India Pvt.Ltd, New Delhi, 2003.
6. R. H. Parker, An Introduction to Chemical Metallurgy, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1978.
7. C.B. Alcock, Thermochemical Processes, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
8. B. Božić, Hemijska metalurgija gvožđa i čelika, Naučna knjiga Beograd, 1967.
9. Ž. Živković, V. Savović, Principi metalurške termodinamike, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 1997.
10. Ž. D. Živković, V. Savović, Teorija pirometalurških procesa, Tehnički fakultet u Boru Univerziteta u Beogradu, Bor, 1994.
11. Z. Z. Zavargo, R. N. Paunović, Osnovi hemijske termodinamike, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 1995.

12. K. C. Mills, Metallurgical Slags, in P. Richet et al. Eds., Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, Volume II, First Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2021.
13. L. Coudurier, D. W. Hopkins, I. Wilkomirsky, Fundamentals of metallurgical processes, Pergamon Press, Oxford, 1985.
14. S. Seetharaman Ed., Fundamentals of Metallurgy, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005.
15. N. M. Piatak, V. Ettler, Eds., Metallurgical Slags: Environmental Geochemistry and Resource Potential, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2021.
16. M. Binnewies, E. Mike, Thermochemical data of elements and compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
17. T. Havlik, Hydrometallurgy, principles and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2008.
18. D. Vučurović, M. Spasić, Teorija metalurških procesa, II deo, Hidrometalurgija pod normalnim i povišenim temperaturama i pritiscima, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1968.
19. A.N. Zelikman, G.M. Voldman, L.V. Belyevska, Theory of Hydrometallurgical Process, Metallurgii, Moscow, 1993.
20. N. Pacović, Hidrometalurgija, Bakar-Bor, 1980.
21. X. Василев Ѓорданов, Хидрометалургија на цветните метали, Техника, Софија 1980.
22. С. Хаџи Јорданов, П. Пауновиќ, Електролиза - Теорија и Технологија, учебник, Технолошко-металуршки факултет, Скопје (2008).
23. P. Paunović, Electrometallurgy: electrochemical, economic and environmental (3E) aspects, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 30 (2011) 75-83.

24. K. I. Popov i B. N. Grgur, Osnovi Elektrometalurgije, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2002.
25. S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, Elektrohemijsko inženjerstvo, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.

Ниту еден дел од оваа публикација не смее да биде репродуциран на било кој начин без

претходна писмена согласност на авторот

Е-издание:

http://www.ukim.edu.mk/mk_content.php?meni=53&glavno=41



Перица Пауновиќ е редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет при Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје. Негово поле на научен интерес е: примената на наноматеријали во водородната економија; добивање, карактеризација и примена на јаглеродни наноструктури; синтеза и примена на наночестички од TiO_2 ; наносензори. Наставни предмети: Теорија на металуршки процеси 1, Теорија на металуршки процеси 2, Корозија и заштита на металите и Вовед во инженерство на материјали.