

Проф. д-тн Георги Харалампиев

Доц. д-р Росица Паунова

ТЕОРИЯ НА МЕТАЛУРГИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ

ЧАСТ I.

ТЕРМОДИНАМИКА

София, 2008

ТЕОРИЯ НА МЕТАЛУРГИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ
Част I. ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник

Първо издание

Автори:

Проф. д-н Георги Харалампиев

Доц. д-р Росица Паунова

Предпечатна подготовка – УКЦ при ХТМУ

Печат – УКЦ при ХТМУ

ISBN 978-954-465-006-3

СЪДЪРЖАНИЕ

Глава 1. Металургията като наука и практика	9
1.1 Суровини за добиване на металите	10
1.2. Основни видове металургични процеси	12
Глава 2. Термодинамика на металургичните процеси	15
2.1. Общи положения	15
2.2. Изчисляване на изменението на изобарно изотермичния потенциал по метода на Тьомкин –Шварцман	17
2.3. Термодинамична оценка на процеса въз основа на стойностите на ΔG_T^0	26
2.4. Математичен модел на равновесното състояние	28
2.4.1. Общи положения	28
2.4.2. Формулиране на математичния модел на равновесното състояние	31
2.4.3. Степен на равновесно превръщане.	34
2.4.3.1. Изчисляване на степента на равновесно превръщане за единична реакция	36
2.5. Изчисляване на равновесните превръщания за система от множество реакции	39
2.5.1 Формулиране на алгоритъма за решаване на задачата за определяне на равновесния състав при протичане на множество реакции	41
Използвана литература	64
Глава 3. Елементи от термодинамиката на разтворите и приложението им в металургичните процеси	65
3.1. Видове разтвори	65
3.2. Начини за изразяване на концентрацията на разтворите	70
3.3. Парциални термодинамични величини	72
3.3.1. Изчисляване на парциални моларни величини	75
3.4. Закон на Раул	77
3.5. Закон на Хенри	83
3.6. Функции на смесване. Относителни величини	86
3.7. Ексес функции	91
3.8. Температура на кристализация на разтворителя и степен на дисоциация на разтвореното вещество	92

3.9. Разтворимост на водород, азот и кислород в металите. Закон на Сивертс	99
3.10. Приложение на уравнението на Гибс-Дюхем	101
3.11. Изчисляване на активността на компоненти в разтвор	107
3.11.1. Определение и основни понятия	107
3.11.2. Стандартно състояние	108
3.11.3. Коефициент на активност	113
3.11.4 Преминаване от едно стандартно състояние в друго.....	114
3.11.5. Параметри на взаимодействие	116
3.11.6. Методи за определяне на активността	123
3.11.6.1. Определяне на активности по данни за налягането на наситените пари	123
3.11.6.2. Определяне на активности по данни за разпределение на компонент между две несмесващи се фази.....	125
3.11.6.3. Определяне на активности по данни за равновесието на химична реакция	127
3.11.6.4.Определяне на активности чрез измерване електродвижещото напрежение на химични и концентрационни галванични елементи.....	128
3.11.6.5.Определяне на активност по данни от диаграмите на състояние	146
Използвана литература	150
Глава 4. Диаграми състав – свойство	151
4.1 Област на приложение	151
4.2. Методи за изобразяване на състава на трикомпонентни системи	152
4.2.1. Приложение на лостовото правило при трикомпонентни системи	154
4.3. Изобразяване на съставите на четирикомпонентни системи	157
4.4. Основни видове трикомпонентни диаграми на състоянието	159
4.4.1. Трикомпонентни системи с неограничена разтворимост на компонентите в течно състояние и пълна неразтворимост в твърдо състояние.....	160
4.4.1.1. Път на кристализация. Прилагане на лостовото правило	164
4.4.1.2. Политермични разрези и начин за построяването им.....	166
4.4.1.3. Изотермични сечения.	169

4.4.2. Трикомпонентни системи с устойчиви химични съединения	171
4.4.2.1. Трикомпонентни системи с повече от едно устойчиво химично съединение	174
4.4.3. Диаграма на състоянието на трикомпонентни системи с неустойчиви химични съединения	177
4.4.4. Диаграми с пълна разтворимост на компонентите в течно състояние и пълна или ограничена разтворимост в твърдо състояние	179
4.5. Диаграми на разтворимост на трикомпонентни системи	182
4.5.1. Изобразяване на система, съставена от вода и две соли с общ йон	183
4.5.2. Образуване на устойчиви и неустойчиви кристалохидрати в система $H_2O-AX-AY$...	185
4.5.3. Образуване на двойни соли в системата $H_2O-AX-AY$	187
4.6. Високо технологично приложение на диаграма на състояние	190
Използвана литература	196

Глава 5. Теоретични основи на пирометалургичните

химични рафинационни процеси	197
5.1. Термодинамика на окислителното рафиниране	197
5.1.1. Термодинамика на окислителното рафиниране на примесите в стоманата.	205
5.1.2. Термодинамика на окислителното рафиниране на черната мед и суровото олово	218
5.1.3. Ролята на шлаката при окислителното рафиниране	221
5.2. Откисляване на металите. Неметални включвания. Дегазиране	225
5.2.1. Теоретични основи на откисляването на металите	225
5.2.2. Образуване и отделяне на неметални включения	230
5.2.3. Термодинамични закономерности на разтваряне на азота и водорода. Дегазация	234
5.3. Химически активен флюс. Реагентно рафиниране на металите.	239
Използвана литература	241

ЗАМИСЪЛ НА ТОЗИ ТРУД

**Теорията, драги мой, е сива.
Зелено е дървото на живота!**

Мефистофел из Фауст от Гьоте

Когато бях студент трета година и бях понавлязъл в мистериите на химията, имах блестящ преподавател по физикохимия. Безупречна логика и умение да поднесе елегантни изводи на термодинамичните фокуси, умение да покори с културата на изложението и обноските си, умение да почувстваш духа на термодинамиката. Затова тогава го харесвах.

По-късно се сблъсках с необходимостта да използвам термодинамиката и изобщо физикохимията. Установих, че това знание не го владее! Не ми беше достатъчно общото разбиране на нещата и процесите. Трябваше ми ръководство за прилагане на знанието в моята работа. Трябваше ми ръководство не само за качествено, но и за количествено прогнозиране на резултатите от въздействията върху веществените системи, с които работех. Това беше важно икономически, екологически и много често от това зависеше и здравето на хора.

Задавах си въпроси, на които не можех да отговоря.

Мога ли, извън емпиризма и позоваването само на практиката, да предвидя колко ще оползотворя от скъпите суровини, колко ще изхарча и колко ще получа? Имах усещането, че отговор на този вид въпроси се съдържат в теорията на химията, но аз не умеех да я използвам в достатъчно действена форма.

Ето това ме е водило при събирането на материали за тази книга и при усилията ми да използвам разнообразни средства за постигане на целта, *с която искам да покажа, че теорията може да предвиди, а по метода на аналогията да даде и ръководство за действие в дебрите на химичните и металургични технологии.*

Доколко съм успял - остава да преценят тези, които решат да използват написаното. А да го използват могат както студентите от черна и цветна металургия – бакалаври и магистри, така и докторанти, млади научни работници и всички имащи пряко или косвено отношение към науката “Материалознание”.

В написването на тази книга взе активно участие и доц. д-р Росица Паунова, която понастоящем преподава дисциплината Теория на металургичните процеси на студентите-металурзи от ХТМУ-София.

Проф. д-н Георги Харалампиев

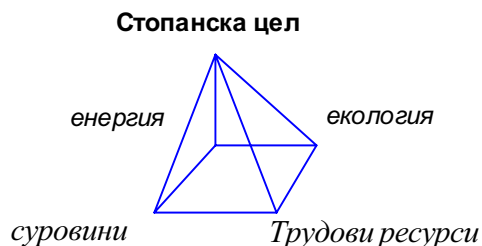
УВОД

*Ако ние виждаме толкова
надалече, то е защото сме
стъпили на раменете на
великани, живели преди нас.
Нютон*

Светът се придвижва към нови, по-високи и изпитани стандарти за промишлена практика и все по-налагащия се неин компонент - опазване на природната среда. Търсят се нови процеси за избягване на конфликтните контактни точки с околната среда, както и за нейното опазване и възпроизвеждане. Времето на пилеене с лека ръка на суровини и енергии отминава.

Всяка индустриална дейност, най-общо казано, се развива на основата на четири групи фактори: **суровинни, енергийни, трудови и екологични.**

Тези групи фактори следва да са в хармония с поставената стопанска цел, за да се постигне устойчиво развитие. Казаното може да се илюстрира с една четиристенна пирамида, както е показано на фигурата:



Върхът на тази пирамида изобразява поставената стопанска цел, а ребрата и стените са комплексите от теоретични и практически знания, които позволяват постигането на целта при дадената основа от четирите групи фактори.

Химията като наука за веществените преобразования заема съществен дял в така онагледения индустриален процес. Тя е един от главните консуматори на енергии и суровини и стремително се развива във все по-сложни направления. Химичните технологии са

основа на мощни индустриални клонове, един от които е и металургията. В задачите им се включват не само производствата на химикали и материали, но и пътищата за избягване, неутрализиране или рециклиране на отпадъците.

Сложността и комплектността на задачите изисква изпреварващо развитие на теоретичните знания, на *теорията на технологичните процеси, чиято основа са химията и физикохимията*.

Теорията на металургичните процеси е дял от теорията на химичната технология. Тя се занимава с изучаването на условията за добиване на метали от суровините, както и с условията за тяхното рафиниране и преработване до различни видове технически продукти. Основа и на тези химични знания е физикохимията, съчетана с особеностите на протичащите процеси в металургичните апарати, както и основите за създаване на тези апарати. Това налага на комплексите *процес-апарат* и условията за протичане на процесите в технологичните апарати да се разглеждат освен като физикохимия, но и като движение на материалите, протичане на топлообмена и масообмена в геометрично ограниченото пространство. Налага се известно отклонение от традиционното съдържание на курсовете по “Теория на металургичните процеси” (ТМП) и в това е зеленината на живота.

Развитието на средствата за изчисляване и автоматизация създава възможност за съчетаване на физиката и химията за оптимално конструиране и усъвършенстване на съществуващи процеси и апарати. Разкриват се възможности и за адаптиране на известни типове апарати към нови процеси и обратното. Това се дължи на творческото вникване в същността на комплекса *процес-апарат*.

ГЛАВА 1

Металургията като наука и практика

Металургията изучава научните основи и практическия опит за добиване и обработване на металите. Развитието на икономиката, науката и културата е немислимо без голямото разнообразие от изделия, произведени от различни метали и сплави. Неслучайно цели епохи в историята на човечеството носят имената медна, бронзова, желязна.

Около 80 % от елементите в периодичната система са метали. Те образуват две исторически обособили се групи - черни метали и цветни метали. Тези наименования нямат научна основа. Дори думите *черни* и *цветни* не отговарят на цветовите характеристики на представители на тези групи.

Към черните метали спадат желязото, манганът, хромът и силицият, доколкото последният може да се причисли напълно към металите. Към тях се отнасят и огромен брой сплави на желязна основа, в които участват повечето от химичните елементи.

Цветните метали се делят на тежки цветни, леки цветни, благородни, редки, разсеяни и радиоактивни.

Големият брой на металите и разнообразието в свойствата им се отразява и върху разнообразието на технологиите, а следователно и върху теоретичните основи на процесите за получаване на металите.

У нас се произвеждат основните желязни сплави (стомани), в които участват манганът, силицият, хромът и други легиращи компоненти. Добиват се и основните тежки цветни метали - мед, цинк, олово. Успоредно с тях се извличат и съпътстващите ги в рудите кадмий, антимон, бисмут, селен, телур, злато, сребро и др. Предпоставка за развитието на цветнометалургичната промишленост са находищата на медни и оловно-цинкови руди.

Редица нужди на стопанството се задоволяват чрез внос, например алуминий, магнезий, калций, никел, кобалт, волфрам, титан и др. Все по-голямо значение добива рециклирането на металите, така наречената вторична металургия. Тя има както икономическо, така и екологично значение. Така например в

редица страни степента на рециклиране на токсичното олово достига 80-90%.

Съвременното стопанство използва най-различни форми на металите - от свръхчисти метали и съединения до сложни многокомпонентни сплави и композиционни материали. В практиката са необходими както свръхтънки нишки, листове и покрития, така и многотонни отливки и ковашко-пресови изделия. Производството на толкова разнообразни продукти изисква задълбочени научни и практически знания.

1.1 Суровини за добиване на металите

Суровините, от които се добиват металите, се делят на *първични и вторични*. Към първичните спадат рудите, някои от които (предимно на цветните метали) се подлагат на предварително обогатяване за повишаване съдържанието на полезния метал преди металургичното преработване.

Вторичните суровини представляват амортизирани метални изделия, отпадъчни метали и сплави, получавани от металодобивните и металообработващите предприятия (обрезки, ленти, стружки, мъртви глави и др.), отпадъци от бита и строителството, от химическата и машиностроителната промишленост и др.

Много често рудите се подлагат на обогатяване, за да се отстрани ненужната скална маса преди металургичното преработване. Това е особено необходимо за рудите на цветните метали. При обогатяването им се получават концентрати. Представа за обогатяването, което се постига от руда до концентрат, дават следните стойности:

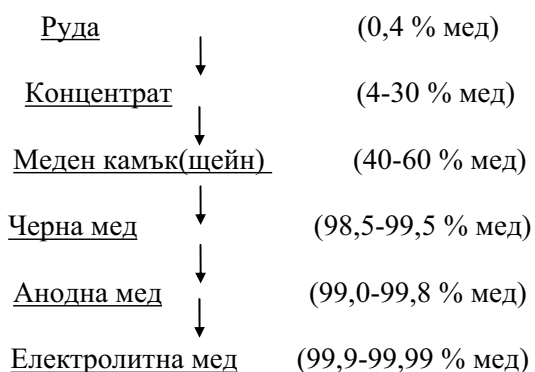
Съдържание на метал, %		
Метал	В рудата	В концентрата
Олово	2-10	45-75
Цинк	2-10	45-55
Мед	0,3-4,0	4-30

Металургичната оценка на железните руди се дава с техния химичен състав. Според него те се разделят на бедни и богати в зависимост от процентното съдържание на желязо в тях. Към богатите руди се отнасят магнетитовите и хематитовите руди, съдържащи над 45 - 48 % Fe и сидеритовите, съдържащи над 27 - 30 % Fe.

Долната граница на съдържанието на желязо, при която рудата може все още да бъде обогатена, е 14 - 16 %. В концентрата съдържанието на желязо варира в границите 45 – 60 %.

В железните руди се срещат много често както полезни примеси (Mn, Ni, Cr, V), така и вредни (S, P, As, Zn, Pb, Cu). Полезните примеси служат като легиращи елементи и подобряват съответно свойствата и качеството на чугуна и стоманата, а вредните трябва да се отстранят предварително. Например, сярата предизвиква т.нар. червена трошливост, която се изразява в образуването на евтектика между FeS и Fe с температура на топене 985 °C. При повишаване на температурата тя предизвиква разкъсване на метала при следващата му пластична обработка. Фосфорът предизвиква т.нар. студена трошливост. Той разширява областта между ликвидуса и солидуса в диаграмата на състояние Fe-P, в резултат на което при кристализация на стоманата протичат определени сегрегационни процеси. Получените крехки междузърнести прослойки с повишено съдържание на фосфор влошават пластичните свойства на стоманата, особено при ниски температури. Арсенът влошава заваряемостта, влошава физико-механичните свойства на метала и освен това е силно токсичен. Цинковите пари проникват в зидарията на топилните агрегати и предизвикват нейната ерозия.

Добиването на металите се извършва с поредица от операции, след всяка от които се постига концентриране (обогатяване) на полезния компонент в един от продуктите на операцията. Така например при преработването на медните руди се извършват редица процеси, чиято крайна цел е получаването на технически чиста мед. Представа за тази поредица от операции дава схемата на фиг.1.1.



Фиг1.1.Схема на процесите, водещи до обогатяване при добиване на мед.

Използваните процеси са физични, химични и комбинирани.

Условно се приема, че когато даден процес е физичен, той е обект на миннообогатителните технологии. Такъв процес не засяга химичната същност на минерала, който съдържа полезния компонент в рудата. Тук спадат механичното обогатяване на рудата (трошене и смилане) и обогатяването ѝ до получаване на концентрат.

Когато при даден процес на обогатяване протичат главно химични взаимодействия, той се нарича металургичен. Изходният материал претърпява в една или друга степен химични промени при металургичните процеси. По същество такива промени се извършват при пърженето на сулфидни концентрати, при спичане на суровини с подходящ реагент и др.

Металургичното преработване на суровините представлява сложна комбинация от механични, физични, химични и физикохимични процеси. За по-резултатното им протичане се въвеждат различни реагенти и се прилагат физични въздействия (нагряване, разбъркване, разтваряне, филтруване и др.).

1.2.Основни видове металургични процеси

Металургичните процеси се изразяват в целенасочено изменение на химичния състав или кристалохимичната структура на преработваните суровини. Това се постига в резултат на една или няколко химични реакции, на едно или няколко физикохимични превръщания и съчетание на химични реакции и физикохимични превръщания.

Така например извличането в разтвор на цинка от предварително окислени (изпържени) цинкови концентрати включва следните процеси:

а) Химична реакция



б) Няколко физикохимични процеса;

б₁/ дифузия на реагента H₂SO₄ към реакционната повърхност;

б₂/ хидратация на цинковите йони;

б₃/ дифузия на продуктите на реакцията в обема на разтвора.

в) Няколко физични процеса;

в₁/ нагряване на разтвора;

в₂/ разбъркване на пулпата;

в₃/ разделяне на разтвора от твърдите остатъци.

Основното в случая е *химичната реакция, т.е. химичното превръщане*. Изменението на веществения състав или на кристалохимичната форма на веществото е цел на металургичния процес. Химичните и физикохимични процеси са негови методи, а физико-механичните процеси са спомогателни средства за постигане на поставената цел.

Металургичните процеси се отличават с голямо разнообразие. Независимо от това съществуват групи, които притежават общи черти и позволяват общо изучаване. Това е предпоставка за въвеждане на класификация.

Едно целесъобразно разделяне е на основата на работната температура, използвана при провеждането на съответните процеси. По този признак металургичните процеси се делят на хидрометалургични и пирометалургични.

Пирометалургични са процесите, които се провеждат при високи температури (от няколкостотин до няколко хиляди градуса).

Хидрометалургични са процесите, протичащи при температури и налягания, в условията на които е възможно съществуването на кондензирана фаза от водни разтвори.

В зависимост от характера на реакционната среда пирометалургичните процеси се обособяват в две групи: *редукционни* и *окислителни* процеси, а според използвания агрегат процесите са *електропещни, конверторни, доменни* и др. Когато в една или друга степен за протичане на стопяването се използва **топлотворността** на самата суровина се обособяват така наречените *автогенни* процеси.

Към *хидрометалургичните* процеси се отнасят процесите на *мокро извличане, екстракция, йонообмен, цементация* и др.

Когато за тяхното протичане се използва външен източник на постоянен ток, се наричат *електролизни*. Те от своя страна са *пироелектролизни*, когато електролизният процес се провежда в среда на стопени соли и *хидроелектролизни*, когато електролизният процес се провежда в среда на водни разтвори.

Измеримите условия, които характеризират даден процес, се наричат параметри на процеса. Съвкупността от тези параметри се нарича *режим* на процеса. Съществено значение играят интензивните параметри - *температура, налягане и концентрация на реагентите (състав на суровината в това число)*.

Параметрите се делят на *независими* (управляващи) и *зависими*, чиято стойност се определя от независимите. Управлението на процесите се постига чрез въздействие върху стойността на

независимите параметри. Общият брой на независимите параметри се нарича *вариантност* на процеса или негови *степени на свобода*.

Изборът на един или друг процес или поредица от процеси за преработване на дадена суровина е сложна задача. Решението ѝ зависи от химичното естество, вида на суровината и възможния капацитет за захранване на производството. Съществена роля за избора играе нивото на използваната техника, наличието на определен производствен опит, квалификация на работната ръка и някои икономически фактори.

Последователността на металургичните процеси, насочени към оптимално използване на суровинните и енергийните източници и към получаване на продукт със зададени свойства, образува технологична схема.

Съвременна тенденция в металургичните производства е съвместяването на няколко процеса в един агрегат. С това се постига по-голяма компактност на производствата, намаляване на енергийните и трудовите разходи, както и *намаляване на количеството на технологичните газове*. С последното се постигат съществени благоприятни ефекти в опазване на околната среда. Това обаче изисква по-висока степен на управление на производството и на автоматизацията.

Всяко металургично производство е съставено от цял комплекс съоръжения (агрегати), които обслужват последователните технологични операции. Съоръженията се делят на *основни и спомагателни*.

Основни съоръжения са тези, чрез които се провеждат основните технологични операции. Това са технологичните апарати или реактори.

Технологичен апарат е онова съоръжение, в обема на което протичат химичните и физикохимичните превръщания. Тяхна основна характеристика е производителността им, измервана в продукция за единица време на даден характерен размер на апарата.

Спомагателни съоръжения са тези, които обслужват основните съоръжения. Такива са транспортните, комуникационните, газоочистните съоръжения и др.

ГЛАВА 2

Термодинамика на металургичните процеси

При излагането на въпросите в тази глава се разчита на познаване на материала от общия курс по физикохимия.

2.1. Общи положения

Решаването на всяка металургична задача е свързано с няколко групи въпроси.

а.) Кой химични и физикохимични процеси могат да са в основата на решението?

б.) Кой са условията за най-ефективно протичане на набелязаните химични и физикохимични процеси?

в.) Кой апарати и верига от апарати обслужват най-добре набелязаните решения.

Тези въпроси се поставят като комплекс, когато трябва да се изгражда ново производство или се усвоява нова суровина. Втората група въпроси излиза на преден план, когато съществува производство и изградена апаратурна схема.

Първата и втората група обхващат химичната и физикохимичната страни на задачата. Тя се разчленява по следния начин:

1. Възможно ли е протичането на желаното взаимодействие на конкретните вещества в дадени граници на параметрите на процеса? Например, ще протече ли реакцията



в температурния интервал 500 - 1200 °C?

2. Кой е равновесният състав на реакционната смес?

3. Какви са добивът и съставът на продуктите на реакцията?

4. Каква е скоростта на протичане на реакцията?

Отговор на първите три въпроса се получава, като се използват известните закони на химичната термодинамика и

термодинамичните характеристики на веществата, които участват в реакционната смес.

Отговор на четвъртия въпрос се получава, като се използват закономерностите и методите за изследване на химичната кинетика.

При термодинамичното разглеждане се оперира с термодинамичните закони и произтичащите от тях закономерности. Преди да се пристъпи към разглеждане на техни приложения, е целесъобразно да се припомнят техните формулировки.

Първият принцип на термодинамиката постановява съхранението на енергията, т.е. всяко изменение протича със запазване на общата енергия. Енергията на една изолирана система има постоянна стойност.

Вторият принцип въвежда ентропията като критерий за възможността за спонтанно протичане на даден процес. Ентропията на една изолирана система нараства при всеки естествен процес.

Изказани в шеговита форма, термодинамичните принципи гласят следното:

- съгласно първия принцип, не може да се спечели никога и в най-добрия случай може да се приключи с нулева загуба;
- съгласно вторият принцип, в най-добрия случай загубата може да е нулева само при условията на абсолютната нула;
- съгласно третия принцип абсолютната нула не може да бъде достигната.

Изложеното в тази част се ограничава върху приложението на термодинамиката в областта на металургията.

Един от най-важните въпроси при термодинамичното разглеждане е определяне на възможността и посоката на протичане на даден процес. От курса по физикохимия са известни редица характеристични функции на състоянието на дадена система, чрез които може да се стигне до решаване на въпроса. Това са така наречените термодинамични потенциали. Знакът и числовата стойност на изменението на тези потенциали при протичането на определен процес в системата дават информация за възможността и посоката на протичане на този процес. Следва да се избере подходящият термодинамичен потенциал за използване в конкретния случай на металургичните процеси.

Голяма част от процесите протичат в неизолирани системи. Работата на промишлените съоръжения и апарати е свързана с

топлообмен и изменение на обема. Ето защо не всички термодинамични потенциали могат да се използват при оценяване на възможностите за протичане на даден химичен процес в реални условия.

Изохорният потенциал F (енергия на Хелмхолц) се използва за изясняване на възможната посока за протичане на процеси в затворени апарати - $V=\text{const}$ (напр. в автоклави). Този потенциал може да се използва и при процеси в кондензирани системи, при които изменението на обема е пренебрежимо малко.

В металургичната практика е най-удобно да се използва изобарният потенциал G (енергия на Гибс), тъй като голямата част от металургичните физични и химични процеси протича при постоянно налягане. Разликата между изменението на изобарния и изохорния потенциал за процеси в кондензирани системи е пренебрежимо малка. Ето защо функцията G се предпочита при оценяване на равновесието и възможностите за спонтанно протичане на процеса.

2.2. Изчисляване на изменението на изобарно-изотермичния потенциал по метода на Тьомкин –Шварцман

Изчислителните уравнения по този метод се получават, като се излезе от изотермата на Вант Хоф

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (2.2)$$

и уравнението за изобарата на химичната реакция

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{H_T^0}{RT^2} \quad (2.3)$$

Съчетаването на тези две уравнения води до еквивалентната форма

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2}. \quad (2.4)$$