

IOAN CARCEA

COSTEL ROMAN

ROMEU CHELARIU

INGINERIA
PROCESELOR
METALURGICE

PREFAȚĂ

Lucrarea prezintă aspecte teoretice și practice din domeniul ingineriei procesării materialelor metalice, accentul fiind pus pe segmentul referitor la extragerea metalelor din minereuri și rafinarea avansată a acestora.

În prima parte sunt prezentate fluxurile tehnologice reprezentative pentru principalele metale utilizate în tehnică cu scopul unei înțelegeri logice a etapelor ce trebuie parcurse, precum și pentru a reține că o mare parte din aceste operații și procese se regăsesc la mai multe metale. Este posibil astfel, ca de la început să fie înțelese noțiunile de „Procese unitare” respectiv „Operații unitare”, pe baza cărora s-a structurat întreaga lucrare.

Partea a doua a lucrării este consacrată materiilor prime, proceselor de preparare a acestora, instalațiilor de procesare premetalurgică și pirometalurgică. Deosebit de importante sunt capitolele care tratează aspectele teoretice de termodinamică chimică, termodinamica soluțiilor, echilibrul chimic și cinetica chimică necesare înțelegerii pe baze riguroase științifice a proceselor și fenomenelor ce au loc în toate etapele procesării.

În partea a treia sunt prezentate principalele procese unitare care stau la baza fluxurilor tehnologice de extracție. Sunt prezentate atât din punct de vedere teoretic, dar și cu exemplificări practice procesele de reducere, de vaporizare, de extracție din sulfuri și de rafinare.

În ultima parte sunt tratate aspectele speciale ale extracției metalelor rare și reactive, ale hidrometalurgiei și electrometalurgiei.

Lucrarea se adresează studenților de la facultățile de Știința și Ingineria Materialelor, inginerilor care activează în domeniul preparării minereurilor, a extracției metalelor și valorificării acestora. Ea poate fi utilă celor care sunt interesați de evoluția tehnologiilor de extracție a metalelor, celor care au preocupări de perspectivă în acest domeniu, celor ce vor să valorifice sursele de deșeuri metalice existente, precum și celor pe care îi interesează aspectele de protecție și conservare a mediului.

Autorii sunt profund recunoscători tuturor cititorilor care vor transmite observații privind prezenta lucrare și sugestii pentru elaborarea în viitor a unei ediții îmbunătățite.

Publicarea lucrării a fost finanțată prin grant CNCSIS 78GR/2006, cod CNCSIS 91.

Autorii

CUPRINS

	PREFAȚĂ	1
	CUPRINS	3
Capitolul 1	INTRODUCERE	11
Capitolul 2	PROCESE ȘI PROCEDEE DE EXTRACȚIE A METALELOR	15
	2.1. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A FIERULUI	16
	2.2. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A CUPRULUI	19
	2.3. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A NICHELULUI	21
	2.4. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A PLUMBULUI	25
	2.5. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A ZINCULUI	27
	2.6. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A ALUMINIULUI	28
	2.7. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A MAGNEZIULUI	33
	2.8. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A TITANULUI	34
	2.9. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A WOLFRAMULUI	36
Capitolul 3	MATERII PRIME ȘI MATERIALE AUXILIARE ÎN METALURGIA EXTRACTIVĂ	39
	3.1. MATERII PRIME	39
	3.1.1. Minerale și minereuri	39
	3.1.2. Clasificarea minereurilor	39
	3.1.3. Condiții de calitate pentru minereuri	40
	3.1.3.1. Conținutul de metal	40
	3.1.3.2. Conținutul de elemente dăunătoare	41
	3.1.3.3. Compoziția chimico-mineralogică	42
	3.1.3.4. Granulația	42
	3.1.3.5. Umiditatea	43
	3.1.4. Minerale, minereuri și zăcăminte ale metalelor uzuale	43
	3.1.4.1. Minerale, minereuri și zăcăminte de fier	43
	3.1.4.2. Minerale, minereuri și zăcăminte de cupru	45
	3.1.4.3. Minerale, minereuri și zăcăminte de plumb și zinc	47
	3.1.4.4. Minerale, minereuri și zăcăminte de nichel	48
	3.1.4.5. Minerale, minereuri și zăcăminte de mangan	49
	3.1.4.6. Minerale, minereuri și zăcăminte de aluminiu	50
	3.1.4.7. Minerale, minereuri și zăcăminte de magneziu	51
	3.1.4.8. Minerale, minereuri și zăcăminte de titan	51
	3.1.4.9. Minerale, minereuri și zăcăminte de aur și argint	52
	3.1.4.10. Minerale, minereuri și zăcăminte de staniu	53
	3.1.4.11. Minerale, minereuri și zăcăminte de wolfram	53
	3.1.4.12. Minerale, minereuri și zăcăminte de molibden	54
	3.2. MATERIALE AUXILIARE	54
	3.2.1. Fondanți	54
	3.2.2. Combustibili	55
	3.3. MATERIALE REFRACTARE	56

Capitolul	TERMODINAMICA CHIMICĂ	57
4		
	4.1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE	57
	4.2. LEGEA I A TERMODINAMICII	59
	4.2.1. Energia internă	60
	4.2.2. Entalpia sau funcția căldurii	61
	4.3. VARIAȚIA ENERGIEI INTERNE ȘI A ENTALPIEI CU PARAMETRII TERMODINAMICI DE STARE	63
	4.4. VARIAȚIILE ENTALPIEI ȘI CĂLDURII DE REACȚIE CU TEMPERATURA	67
	4.5. VARIAȚIA ENTALPIEI ÎN REACȚIILE CHIMICE	68
	4.6. DETERMINĂRI CALORIMETRICE	72
	4.7. APLICAȚII INDUSTRIALE ALE BILANȚULUI ENTALPIEI	75
	4.8. LEGEA A II-A A TERMODINAMICII	77
	4.8.1. Entropia	80
	4.8.2. Energia liberă	82
	4.8.3. Entalpia liberă	83
	4.9. AFINITATEA CHIMICĂ	88
	4.10. POTENȚIALUL CHIMIC	91
	4.10.1. Potențialul de oxigen	93
	4.10.2. Potențialul de carbon	95
	4.11. FUGACITATEA	95
Capitolul	TERMODINAMICA SOLUȚIILOR, ECHILIBRUL CHIMIC ȘI CINETICĂ CHIMICĂ	99
5		
	5.1. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR ȘI TOPITURILOR	99
	5.1.1. Topituri pure	99
	5.1.2. Termodinamica soluțiilor	100
	5.1.3. Activitatea	102
	5.1.3.1. Soluții ideale. Legea lui Raoult	103
	5.1.3.2. Soluții neideale	104
	5.1.3.3. Funcții de exces	106
	5.1.3.4. Integrarea ecuației Gibbs-Duhem	106
	5.1.4. SOLUȚII DILUATE	108
	5.1.4.1. Legea lui Henry	108
	5.1.4.2. Schimbarea stării standard	109
	5.1.4.3. Solubilizarea gazelor în topiturile metalice	112
	5.1.5. TERMODINAMICA DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU FAZIC	113
	5.1.5.1. Sisteme de reacție eutectică	113
	5.1.5.2. Sisteme care formează compuși chimici	116
	5.1.5.3. Sisteme care formează compuși chimici nestoechiometrici	118
	5.2. ECHILIBRUL CHIMIC	120
	5.2.1. Legea acțiunii maselor	121
	5.2.2. Deplasarea echilibrului	124
	5.2.3. Echilibrul chimic în sisteme eterogene	127
	5.3. CINETICA REACȚIILOR	129
	5.3.1. Reacții omogene	130
	5.3.1.1. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție	134
	5.3.1.2. Difuzia	135
	5.3.1.3. Difuzia în gaze	139
	5.3.2. Reacții eterogene	140

CUPTOARE METALURGICE	144
6.1. INTRODUCERE	144
6.2. POSIBILITĂȚI DE TRANSFER TERMIC ÎNTR-UN CUPTOR	144
6.2.1. Conducția termică	145
6.2.2. Convecția termică	146
6.2.3. Radiația termică	147
6.3. BILANȚUL TERMIC AL CUPTOARELOR	149
6.4. CUPTOARE DE TOPIRE	150
6.4.1. Furnalul	150
6.4.2. Cuptorul Siemens-Martin	153
6.4.3. Cuptorul electric cu arc tip Hérault	156
6.4.4. Cuptorul electric cu arc tip Girod	157
6.4.5. Cuptorul de topire cu plasmă	158
6.4.6. Cuptorul electric cu inducție cu creuzet	158
6.4.7. Cuptorul electric cu inducție cu miez	160
6.4.8. Cuptorul rotativ cu flacăra	161
6.4.9. Cuptorul cu cuvă Watter-Jacket	162
6.4.10. Cuptorul de topire cu vatră	163
6.4.11. Cuptorul cu reverberație	164
6.4.12. Cuptorul de topire în suspensie	164
6.4.13. Cuptorul cu creuzet	165
6.5. CUPTOARE DE ÎNCĂLZIRE	166
6.5.1. Cuptorul de prăjire cu vatră mobilă	166
6.5.2. Cuptorul de prăjire cu vetre polietajate	167
6.5.3. Cuptorul de prăjire în strat fluidizat	168
6.5.4. Cuptorul de prăjire rotativ	168
6.5.5. Cuptorul de prăjire vertical cu cuvă	168
6.6. CUPTOARE DE USCARE	169
6.6.1. Cuptorul de uscare cu tambur rotativ	169
6.6.2. Cuptorul de uscare în strat fluidizat	170
6.6.3. Cuptorul de uscare-conveior	170
6.6.4. Cuptorul de uscare cu cameră	171
6.6.5. Cuptorul de uscare cu etajere	172
6.7. CUPTOARE DE ÎNCĂLZIRE A SEMIFABRICATELOR PENTRU DEFORMARE PLASTICĂ	172
6.7.1. Cuptorul adânc	173
6.7.2. Cuptorul cu propulsie	174
6.7.3. Cuptorul cu vatră pășitoare	174
6.7.4. Cuptorul cu vatră rotitoare (carusel)	174
6.7.5. Cuptorul cu cameră	175
SEPARAREA FAZELOR	177
7.1. INTRODUCERE	177
7.2. CONCASAREA ȘI MĂCINAREA	178
7.2.1. Concasarea minereurilor	178
7.2.2. Măcinarea minereurilor	181
7.3. ENERGIA NECESARĂ SFĂRÂMĂRII	183
7.4. CLASAREA	185
7.4.1. Importanța operațiilor de clasare	185
7.4.2. Clasarea gravimetrică (simptotică)	185
7.4.3. Clasarea volumetrică	188
7.5. CONCENTRAREA MINEREURILOR	191

	7.5.1.	Indicatori la concentrarea minereurilor metalifere	192
	7.5.1.1.	Calculul indicatorilor tehnico-economici în cazul obținerii unui singur concentrat	193
	7.5.1.2.	Calculul indicatorilor tehnico-economici în cazul obținerii a două concentrate	195
	7.5.2.	Concentrarea gravitațională	199
	7.5.2.1.	Concentrarea în medii dense	199
	7.5.2.2.	Concentrarea în curent ascendent de apă	200
	7.5.2.3.	Concentrarea prin zețaj	200
	7.5.2.4.	Concentrarea pe mese și jgheaburi	203
	7.5.3.	Concentrarea prin flotație	205
	7.5.4.	Concentrarea magnetică	209
	7.5.5.	Concentrarea electrică	211
	7.6.	SEPARAREA FAZEI SOLIDE DINTR-O SUSPENSIE	213
	7.7.	EPURAREA GAZELOR	216
Capitolul 8		PREGĂTIREA TERMICĂ A MINEREURILOR ȘI COMBUSTIBILILOR	222
	8.1.	PRĂJIREA (OXIDAREA) SULFURILOR	222
	8.1.1.	Termodinamica prăjirii	222
	8.1.2.	Cinetica prăjirii	229
	8.1.3.	Tehnologia prăjirii	230
	8.1.4.	Prajirea clorurantă	233
	8.1.5.	Sistemul calciu-sulf-oxigen	234
	8.1.6.	Alte tratamente aplicate gazelor rezultate de la prajirea sulfurilor	236
	8.2.	AGLOMERAREA MINEREURILOR	237
	8.2.1.	Brichetarea	237
	8.2.2.	Aglomerarea prin sinterizare	238
	8.2.2.1.	Aglomerarea pe bandă Dwight-Lloyd	239
	8.2.2.2.	Aglomerarea în cutii Greenwalt	243
	8.2.2.3.	Aglomerarea în strat fluidizat	243
	8.2.3.	Aglomerarea prin peletizare	244
	8.2.4.	Calitatea produselor aglomerate	245
	8.3.	COMBUSTIBILI	246
	8.3.1.	Cocsificarea	249
	8.3.2.	Gazificarea cocsului și cărbunelui	251
	8.3.3.	Arderea parțială a petrolului și a gazelor naturale	253
	8.3.4.	Alte reacții la temperaturi înalte	254
	8.3.5.	Reacții la temperatură joasă	255
	8.4.	USCAREA ȘI CALCINAREA	255
Capitolul 9		ZGURI ȘI PRODUSE REFRACTARE	262
	9.1.	ZGURI METALURGICE	262
	9.1.1.	Definiția și rolul zgurilor	262
	9.1.2.	Clasificarea zgurilor	262
	9.1.3.	Zguri obținute în furnal	264
	9.1.3.1.	Proprietățile fizice ale zgurilor	265
	9.1.3.2.	Influența zgurii asupra unor procese	269
	9.1.3.3.	Compoziții neoxidice în zgură	270
	9.1.4.	Zguri feroase	273
	9.1.5.	Alți compuși în zgurile feroase	276
	9.2.	PRODUSE REFRACTARE	276
	9.2.1.	Definirea materialelor ceramice refractare	276
	9.2.2.	Oxizi refractari	277

	9.2.3.	Produse refractare neoxidice	279
	9.2.4.	Clasificarea și simbolizarea materialelor ceramice refractare	280
		9.2.4.1. Refractivitate	280
		9.2.4.2. Compoziția chimico-mineralogică	281
		9.2.4.3. Forma geometrică	284
		9.2.4.4. Caracter chimic	287
	9.2.5.	Proprietățile materialelor ceramice refractare	287
		9.2.5.1. Proprietăți chimice ale materialelor refractare	287
		9.2.5.2. Proprietăți fizico-mecanice ale materialelor refractare	288
		9.2.5.3. Proprietăți fizice și termofizice ale produselor refractare	292
Capitolul		PROCESE DE REDUCERE	295
10			
	10.1.	TERMODINAMICA PROCESELOR DE REDUCERE	295
		10.1.1. Termodinamica reducerii cu carbon	297
		10.1.2. Termodinamica reducerii cu monoxid de carbon	301
		10.1.3. Termodinamica reducerii cu hidrogen	305
		10.1.4. Termodinamica reducerii metalotermice	309
	10.2.	MECANISMUL PROCESELOR DE REDUCERE	313
	10.3.	CINETICA PROCESELOR DE REDUCERE	315
	10.4.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE FIER	318
		10.4.1. Reducerea oxizilor de fier cu CO și H ₂	318
		10.4.2. Reducerea oxizilor de fier cu carbon	322
		PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR ELEMENTELOR	
	10.5.	ÎNSOȚITOARE DIN FONTĂ	323
	10.6.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE CROM	326
	10.7.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE VANADIU	327
	10.8.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE TITAN	328
	10.9.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE WOLFRAM	328
	10.10.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE MOLIBDEN	329
	10.11.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE NICHEL ȘI COBALT	330
	10.12.	REDUCEREA OXIZILOR DE ZINC ȘI PLUMB	330
	10.13.	PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE BOR, NIOBIU ȘI ZIRCONIU	330
Capitolul		PROCESE DE VAPORIZARE ȘI DISTILARE	331
11			
	11.1.	VAPORIZAREA METALELOR PURE	331
	11.2.	VAPORIZAREA ALIAJELOR ȘI COMPUȘILOR	333
	11.3.	REDUCEREA CU VAPORIZARE A OXIZILOR DE ZINC	337
		11.3.1. Considerații teoretice	337
		11.3.2. Cinetica reducerii oxizilor de zinc	341
		11.3.3. Condensarea vaporilor de zinc	341
	11.4.	INGINERIA PROCESĂRII ZINCULUI	343
		11.4.1. Procedee discontinue de extracție a zincului	343
		11.4.2. Procedee continue de extracție a zincului	344
		11.4.3. Rafinarea zincului prin distilare fracționată	347
	11.5.	REDUCEREA CU VAPORIZARE A OXIZILOR DE MAGNEZIU	350
Capitolul		PROCESE DE EXTRAȚIE DIN SULFURI	352
12			
	12.1.	MATA	352
	12.2.	TERMODINAMICA TOPIRII MATELOR	355
	12.3.	ACTIVITATEA Cu ₂ O ÎN ZGURĂ	358
	12.4.	TOPIREA INDUSTRIALĂ PENTRU MATA	359
	12.5.	CONVERTIZAREA MATEI	362
	12.6.	PROCEDEE SPECIALE DE EXTRAȚIE A CUPRULUI	364

	12.6.1.	Procedeul Worcra	364
	12.6.2.	Procedeul Noranda	364
	12.6.3.	Procedeul Mitsubishi	364
	12.6.4.	Procedeul topirii ciclonare	365
	12.7.	PROCEDEE DE EXTRACȚIE A NICHELULUI	366
	12.8.	SPEISS	368
Capitolul		PROCESE DE RAFINARE	369
13	13.1.	RAFINAREA PRIN METODELE CHIMICE	369
	13.1.1.	Rafinarea prin oxidare	369
	13.1.1.1.	Afinarea aliajelor feroase	374
	13.1.1.2.	Afinarea cuprului	382
	13.1.1.3.	Afinarea plumbului	383
	13.1.2.	Dezoxidarea	384
	13.1.2.1	Dezoxidarea prin precipitare	385
	13.1.2.2	Dezoxidarea prin difuzie	388
	13.1.2.3	Dezoxidarea în vid	389
	13.1.3.	Desulfurarea	390
	13.1.4.	Rafinarea cu reacții chimice specifice	393
	13.2.	RAFINAREA PRIN METODELE FIZICE	395
	13.2.1.	Rafinarea prin licuație	395
	13.2.2.	Rafinarea prin solidificare sau topire fracționată	396
	13.2.3.	Rafinare prin distilare	398
	13.2.4.	Rafinarea în vid	400
	13.2.4.1	Procese de degazare a metalelor și aliajelor în vid	401
	13.2.4.2	Mecanismul și cinetica proceselor de degazare în vid	402
	13.2.4.3	Procese de vaporizare la elaborarea aliajelor în vid	411
	13.2.5.	Rafinarea prin tratare cu fondați	413
	13.2.6.	Rafinarea prin filtrare	415
	13.2.7.	Rafinarea prin barbotare cu gaze	421
	13.2.7.1.	Dinamica bulelor de gaz în topiturile metalice	424
	13.2.7.2.	Rafinarea de incluziuni nemetalice prin barbotare cu gaze	425
	13.2.7.3.	Transferul de masă din topitură în bulele de gaz	428
	13.2.7.4.	Mecanismul și cinetica procesului de degazare prin insuflare de gaze	430
	13.2.8.	Rafinarea sub acțiunea vibrațiilor și a ultrasunetelor	435
	13.3.	RAFINAREA ELECTROLITICĂ	436
	13.3.1.	Considerații generale	436
	13.3.2.	Rafinarea electrolitică a cuprului	440
	13.3.3.	Rafinarea electrolitică a plumbului	441
	13.3.4.	Rafinarea electrolitică a nichelului	442
	13.3.5.	Rafinarea electrolitică a aluminiului	443
Capitolul		METALE RARE ȘI REACTIVE, FEROALIAJE	445
14	14.1.	FEROALIAJE	445
	14.1.1.	Procese specifice producerii feroaliajelor	445
	14.1.2.	Procedee de producere a feroaliajelor	448
	14.2.	REDUCEREA METALOTERMICĂ	455
	14.3.	REDUCEREA ÎN VID	460
	14.4.	PRODUCEREA DE METALE PURE	461
	14.5.	METALURGIA CLORURILOR	466
	14.5.1.	Prepararea halogenurilor	467

	14.5.2. Purificarea halogenurilor	469
	14.5.3. Reducerea halogenurilor	469
	14.6. TOPIREA BURETELUI METALIC	471
	14.7. REACȚII DE TRANSPORT	473
Capitolul 15	HIDROMETALURGIE	478
	15.1. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR APOASE	479
	15.2. REACȚII IONICE	482
	15.3. CINETICA SOLUBILIZĂRII ȘI PRECIPITĂRII	490
	15.4. APLICAȚII INDUSTRIALE	494
	15.5. SOLUBILIZAREA ȘI REDUCEREA SUB PRESIUNE	500
	15.6. SCHIMBUL DE IONI ȘI EXTRAȚIA SOLVENTULUI	504
Capitolul 16	ELECTROMETALURGIE	509
	16.1. CONDUCTANȚĂ ȘI TRANSFERANȚĂ	509
	16.2. TIPURI DE CELULE ȘI POTENȚIALE	514
	16.3. ELECTROCHIMIA SOLUȚIILOR APOASE	517
	16.4. FENOMENE IREVERSIBILE	521
	16.5. EFICIENȚA CURENTULUI ȘI ENERGIEI	525
	16.6. PROCESE ÎN MEDII APOASE	527
	16.6.1. Tehnici generale	527
	16.6.2. Procese de extracție în medii apoase	528
	16.6.3. Procese de rafinare în soluții apoase	529
	16.7. PROCESE ÎN SĂRURI TOPITE	531
	BIBLIOGRAFIE	537
	ANEXA 1	540
	ANEXA 2	545
	ANEXA 3	563

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE

Primele două mari descoperiri făcute de către om, focul și metalul, sunt probabil cele mai importante din întreaga istorie a umanității. Dacă folosirea focului a favorizat detașarea omului de strămoșul său preistoric, atunci cu siguranță utilizarea metalului a grăbit evoluția sa până în prezent. Confirmarea celor afirmate este evidentă dacă avem în vedere că în cei circa 10.000 ani de când utilizează metalul omul a evoluat enorm față de progresul realizat de *homo sapiens* în îndelungata sa istorie.

Este evident faptul că omul a utilizat mai întâi metalul pe care putea să-l găsească ca atare în imediata sa apropiere. Așa se explică de ce primele metale cunoscute sunt aurul și cuprul care se găsesc în stare nativă în scoarța terestră, sau aliajele Fe-Ni care provin din meteoriții căzuți pe pământ.

Modelarea acestora se putea face prin ciocănire la rece pentru obținerea unor obiecte de diferite forme și dimensiuni însă cu mult mai rezistente și tenace decât piatra. Utilizarea metalelor pentru producerea de unelte și ustensile a ușurat și rentabilizat activitatea omului. Simultan s-au produs și obiecte de luptă, iar mai târziu diverse tipuri de arme transformându-i pe unii în învingători, iar pe alții în victime. Deși nu sună umanitar se pare că lupta pentru înarmare a avut încă din cele mai vechi timpuri un mare rol în evoluția omului. Este un lucru bine știut că civilizațiile antice cele mai evaluate au fost acelea care dețineau metale și cunoșteau tehnica prelucrării acestora. Sunt multe exemple de războaie antice purtate pentru acapararea surselor de metal.

Desigur sursele de metale native sau din meteoriți erau extrem de reduse și nu satisfăceau nevoia tot mai mare de metal. Probabil că întâmplător, un strămoș al omului, făcând focul între niște bolovani mai deosebiți a constatat că aceștia se transformă prin încălzire într-un material moale de culoare roșiatică. Lovind această **“pepită de cupru”** cu piatra el constată că se deformează și se poate modela după propria dorință. O altă legendă spune că o tânără de rang înalt din somptuoasele palate ale faraonilor egipteni scapă în foc un bastonaș verde de malachit cu ajutorul

căruia își înfrumuseța pleoapele și în acest caz, în focul stins s-a găsit un material nou, necunoscut, de culoare roșie și ușor de deformat.

Adevăruri sau legende, cert este că în zona dintre Tibru și Eufrat, precum și în valea Nilului, metalul, respectiv cupru a fost obținut cu circa 7000 ani înainte de Hristos prin reducerea minereurilor oxidice cu carbonul din lemnul ars.

Noul material avea proprietăți de excepție față de ce cunoscuse omul până atunci: plasticitate, deformabilitate, rezistență la coroziune. Din el s-au confecționat cuie, săbii, vârfuri de lance, scuturi, obiecte de podoabă și de cult, bijuterii, tuburi, țevi, fâșii, table. În Egiptul antic și apoi în imperiul roman s-au folosit tuburi de cupru pentru aducțiunea de apă și tablă de cupru pentru consolidarea și protecția ambarcațiunilor fluviale și maritime.

Inconvenientul principal, și anume că metalul era mai moale decât piatra a fost eliminat din întâmplare. Atunci când printre bolovanii care conțineau oxizi de cupru s-au amestecat și bolovani cu oxid de staniu, materialul rezultat avea și duritatea pe care omul și-o dorea. Această banală greșeală a egiptenilor de a amesteca malachitul cu casiteritul și de a le reduce împreună a avut un impact enorm asupra umanității. Atunci, cu aproape 4000 de ani înainte de Hristos s-a încheiat epoca pietrei și a început epoca bronzului.

Mai bine de 2000 ani cele mai năstrușnice obiecte pe care omul și le-a dorit, le-a făcut din bronz. A fost o perioadă înfloritoare pentru multe popoare din Asia Mică, Egipt, China, India, Grecia.

Epoca bronzului începe să apună cu circa 1300 ani înainte de Hristos, când calibderii din sudul Caucazului și apoi hitiții stabiliți în podișul Anadoliei au pus la punct tehnica extragerii fierului din minereuri. Deși aceștia nu au apucat să producă cantități mari de fier, au reușit să stârnească interesul pentru acest nou metal, mai rezistent și mai dur decât bronzul. Se pare că primii care au profitat de această nouă descoperire au fost asirienii, care au creat o civilizație înfloritoare mai întâi cumpărând fier, iar mai apoi impunând un tribut în fier pentru toate popoarele cotropite. În palatele regilor asirieni s-au găsit după circa 2500 ani adevărate depozite de sute de tone de cupru, bronz și fier.

Metoda obținerii fierului a fost adusă în Europa de către greci, dar rolul cel mai important în dezvoltarea tehnicilor de extracție și prelucrare a acestuia au avut-o celții.

Până în Evul Mediu cuptoarele utilizate pentru reducerea oxizilor metalici din minereuri erau fie cu vatră deschisă și insuflarea aerului de combustie pe la partea superioară sau inferioară, fie verticale și cu tiraj natural [3]. În cuptoarele cu vatră la care arderea straturilor de mangal intercalate cu cele de minereu se făcea de sus în jos, temperaturile maxime erau mai mici de 1100°C, obținându-se burete de fier, adică un amestec de fier solid redus și steril. La cuptoarele cu tiraj sau la cele în care aerul produs de foale este insuflat pe la partea inferioară, temperaturile în anumite zone trec de 1100°C înregistrându-se topirea sterilului. Fierul redus era înglobat în masa de zgură, de unde se separa prin lovirea, spargerea și îndepărtarea acesteia. Produsul rezultat, denumit „**lupe**”, avea dimensiuni mici, circa 50mm la cuptoarele mai puțin performante, sau 300mm la cele cu regim termic mai ridicat. Buretele de fier era încălzit și ciocănit în repetate rânduri până când sterilul se îndepărta și se obținea fierul maleabil. Lupele curățate de zgură erau încălzite împreună și prin batere se sudau una de alta până când se obținea cantitatea dorită de metal.

Până către sfârșitul Evului Mediu nu s-au mai înregistrat evoluții semnificative în ceea ce privește tehnica extragerii metalelor din minereuri. În această perioadă se utiliza cu precădere vatra catalană, care era un cuptor vertical cu diametrul de maxim 0,5m și înălțimea mai mică de 1m. Acesta funcționa în contracurent, aerul de combustie fiind insuflat pe la partea inferioară, iar încărcătura coborând către vatră. Prin ardere, mangalul introdus în straturi succesive cu minereul, asigura temperatura necesară desfășurării proceselor de reducere a oxizilor cu carbonul.

Principiul reducerii cu carbon, în cuptoare verticale cu funcționare în contracurent stă și astăzi la baza concepției celor mai moderne tehnologii de extracție metalurgică.

În dorința de a obține mai mult metal topit proprietarii atelierelor metalurgice au mărit dimensiunile cuptoarelor de topire. Primele cuptoare mai înalte, numite **stückofen** au produs o mare dilemă în lumea metalurgiștilor. Într-adevăr producția a crescut numai că la un moment dat

produsul rezultat nu mai avea calitatea de a se deforma plastic. S-a obținut un alt tip de material, denumit “**piatra dracului**” de către popoarele germanice sau „**fier porcesc**” de către britanici, deoarece era casant și nu se putea modela.

Fonta, căci aceasta era noul material, a neliniștit lumea producătorilor de metal, a ridicat multe semne de întrebare și probabil că a contribuit la accelerarea investigațiilor științifice în acest domeniu în care secretele de fabricație se transmiteau din tată în fiu de mii de ani.

În acest sens este de remarcat faptul că în această perioadă apare prima lucrare de tehnologie chimică, “De la Pirotechnia” de italianul V. Biringuccio, tipărită în 1540, sau despre minerit și metalurgie “De re metallica” de germanul Georgius Agricola, apărută în 1556.

Anii care au urmat au produs transformări tehnice și tehnologice foarte importante, iar producția de metal a crescut spectaculos. Multe din inovațiile și invențiile secolelor XVIII și XIX au avut ca scop îmbunătățirea tehnologiilor de producere și prelucrare a metalelor și aliajelor. Despre aceste modificări deosebite apărute odată cu primele relații capitaliste de producție vom discuta și în capitolele următoare pe măsură ce vom analiza principalele procese și procedee de extracție a metalelor.

CAPITOLUL 2

PROCESE ȘI PROCEDEE DE EXTRAȚIE A METALELOR

Procesarea materialelor este una dintre cele mai vechi îndeletniciri ale omului și se poate afirma cu toată convingerea că și astăzi reprezintă una dintre preocupările cele mai importante ale umanității. Folosirea pietrei și a lutului în timpurile preistorice a avut un impact tot atât de mare asupra evoluției omului ca și fabricarea ceramicelor speciale, a porțelanurilor, sticlei sau a siliciului. Descoperirea cuprului, a aurului, a bronzului și apoi a fierului în mileniile premergătoare înfloritoarelor civilizații antice a fost la fel de importantă ca producerea superaliajelor, a aliajelor cu memorie, a materialelor compozite și a altor materiale noi și cu proprietăți speciale.

Metalurgia, o componentă de bază a științei materialelor, se ocupă de toate aspectele științifice și tehnologice ale producerii, prelucrării și caracterizării metalelor și aliajelor. Domeniul este vast, greu de înțeles și cunoscut dacă avem în vedere că până în prezent sunt descoperite 85 de metale. Analizând fluxurile tehnologice de extracție și prelucrare a metalelor constatăm că la multe dintre ele există combinații de procedee sau operații care sunt comune.

S-a convenit ca prin *“operații unitare”* să se înțeleagă acele etape comune care se definesc prin anumite caracteristici fizice. Astfel, sfărămarea, clasarea, transportarea sunt operații unitare tipice și se întâlnesc în fluxurile tehnologice de extracție ale celor mai multe metale.

Procesele unitare sunt denumite acele etape ce se caracterizează printr-o anumită reacție chimică. Astfel vom întâlni în fluxurile tehnologice de extracție ale metalelor procese de reducere, distilare, oxidare, prăjire, dizolvare, precipitare, sinterizare, calcinare, rafinare, etc.

Abordarea din acest punct de vedere a complexelor probleme ce apar în metalurgia extractivă ușurează înțelegerea fenomenelor și permite extrapolarea soluțiilor și la domenii nestudiate sau mai puțin cunoscute.

Extracția metalului din minereuri este dificilă și implică o multitudine de operații și procese dependente de nivelul de dezvoltare tehnologică, de calitatea materiilor prime, de sursele energetice accesibile,

de nivelul de calificare a personalului și chiar de influențele socio-politice. Totuși indiferent când și unde, extracția metalului implică o succesiune de operații și procese care să conducă la separarea metalului dintr-un material în care metalul este legat sub forma unui compus chimic mai mult sau mai puțin complex.

Funcție de natura materiilor prime și tehnologia aplicată există o succesiune de procese ce trebuiesc parcurse într-o ordine bine stabilită. Această combinație de procese, bine definită pentru un anumit caz, este convențional ilustrată sub forma unui **flux tehnologic**.

Sigur, la fiecare flux tehnologic standard mai pot fi adăugate sau eliminate anumite operații sau procese, funcție de condițiile specifice. Totuși există procese sau secvențe de procese care se regăsesc în fluxurile tehnologice ale metalurgiei mai multor metale. Din acest motiv se impune prezentarea și analizarea fluxurilor tehnologice reprezentative [1,2].

2.1. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A FIERULUI

Fierul, care reprezintă 4,7% din scoarța terestră, se găsește în aceasta numai legat chimic, principalele combinații fiind sulfurile și oxizii. Deoarece sulful este un element dăunător în aliajele fierului, iar prelucrarea sulfurilor presupune costuri suplimentare aferente etapelor de prăjire, tehnologia aplicată în toată lumea este aceea de valorificare a minereurilor oxidice. Acest lucru este explicabil dacă se are în vedere că globul pământesc dispune încă de resurse suficient de bogate de minereuri oxidice de fier. Există o excepție când minereurile de *pirită* FeS_2 care sunt utilizate la fabricarea acidului sulfuric se pot introduce în flux dacă s-a realizat o *prăjire* totală, iar prăjitul s-a aglomerat prin *peletizare* (procedeul *Montecatini*).

Schema fluxului tehnologic redată mai jos ține cont de calitatea materiei prime și procedeul de afinare aplicat. Peste 90% din producția mondială de aliaje Fe-C o reprezintă oțelul și de aceea este normal ca fluxul tehnologic să cuprindă și etapele de decarburare care conduc la transformarea fontei în oțel.

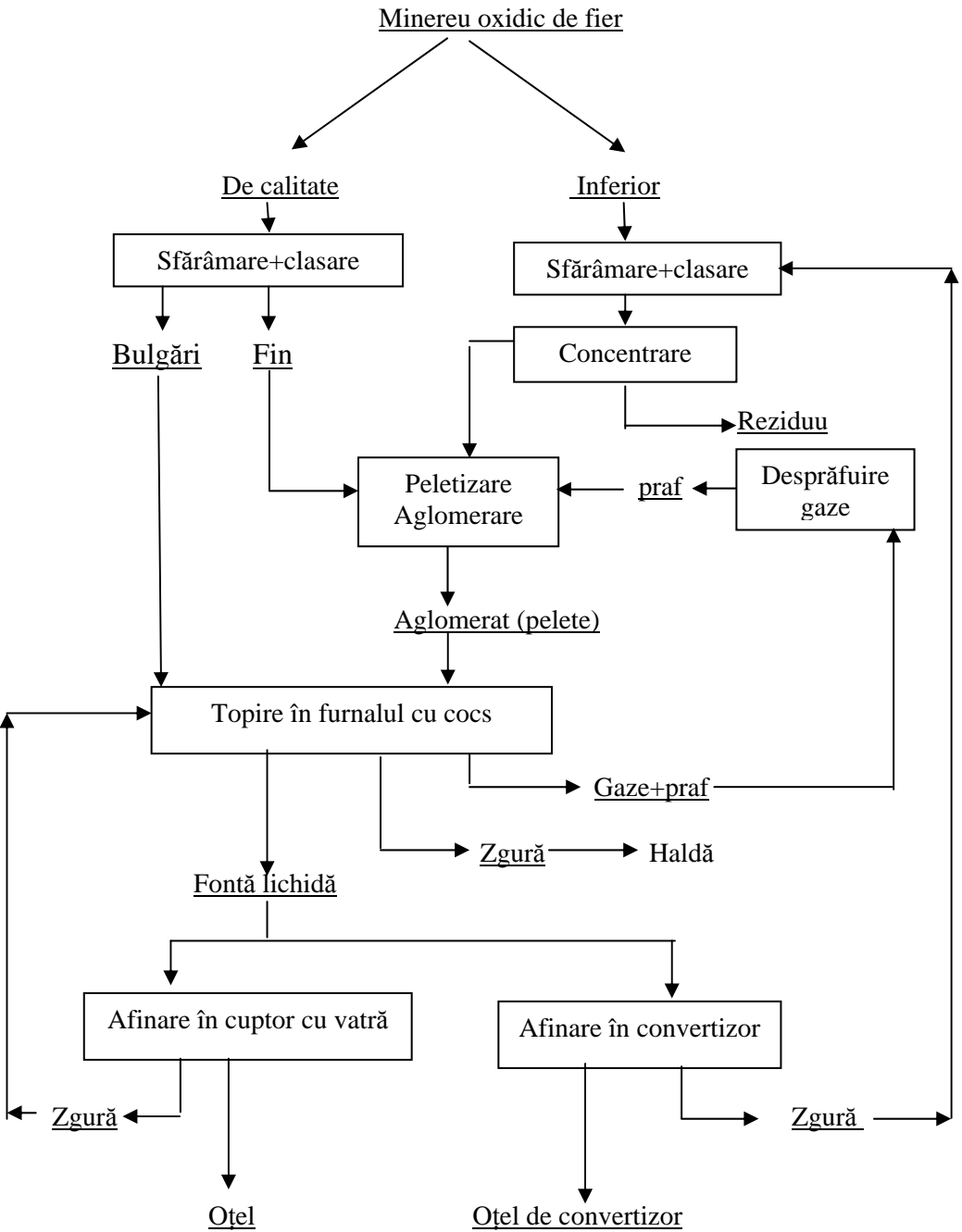


Figura.2.1. Fluxul de extracție a fierului din minereuri oxidice.

În principiu, acesta este fluxul utilizat în toate combinatele siderurgice din lume și el a apărut atunci când datorită măririi cuptoarelor peste o anumită limită, produsul rezultat nu mai era fierul redus și impurificat, ci un material dur și casant. Acest lucru s-a întâmplat datorită măririi timpului de contact dintre fierul redus și produsele carbonice de combustie, astfel încât se realizează o carburare avansată a fierului și o reducere a temperaturii de topire de la 1535°C la circa 1200°C. Aliajul obținut, numit **fontă**, poate fi utilizat pentru producerea de piese turnate, dar nu poate fi deformat plastic nici la cald și cu atât mai puțin la rece.

Au trecut zeci de ani, în care s-au făcut eforturi mari pentru a obține un material deformabil, până când s-a înțeles că prin reducerea conținutului de carbon se obține un alt aliaj al fierului, **oțelul**.

La început reducerea conținutului de carbon se obținea prin amestecarea “fierului” cu drugi metalici în creuzete ceramice încălzite din exterior. Mai târziu s-a dezvoltat procedeul prin *pudlaj*, care înseamnă tot o amestecare dar de data aceasta folosind și minereu oxidic de fier.

Un salt deosebit s-a realizat în 1856 când inventatorul englez *Bessemer* a pus în funcțiune convertizorul care îi poartă numele și a demonstrat că la trecerea unui curent de aer prin fonta lichidă aceasta se transformă în oțel.

În continuare lucrurile au evoluat rapid și în 1876 englezul *Thomas* utilizează un convertizor puțin modificat dar cu căptușeală bazică, ceea ce a favorizat desulfurarea și defosforarea oțelului. În aceeași perioadă, în 1865 la Sireuil francezul *Martin* aplică invenția lui *Siemens* de regenerare a căldurii și pune în funcțiune cuptorul cu vatră cu încărcătură formată din fontă, fier vechi și minereu de fier care produce un oțel de calitate superioară.

O realizare remarcabilă în domeniul tehnologiei de fabricație a oțelului s-a obținut în 1952 când la uzinele *Donawitz* din orașul *Linz* din Austria s-a pus în funcțiune convertizorul cu insuflare de oxigen pe la partea superioară. Acest lucru a condus la o creștere a productivității de neimaginat. Astfel există convertizoare care pot produce 400 tone de oțel în circa 50 minute.

Astăzi ponderea producției de oțel *Martin* este de sub 3% în timp ce aceea a oțelului de convertizor este de peste 70%. În ultimii ani a crescut

ponderea oțelului produs în cuptoare electrice cu arc la care încărcătura este formată din fier vechi.

În fluxul tehnologic de extracție a fierului apare ca o particularitate tratarea diferită a minereurilor în funcție de calitatea lor. Furnalul cu cocs este un agregat de dimensiuni foarte mari care poate utiliza în încărcătură minereu de calitate ca atare. Acest lucru nu se mai întâlnește în metalurgia extractivă. În toate cazurile sunt necesare complexe operații de preparare, tratamente termice și termochimice până când materia primă poate intra în procesul de extracție.

O altă particularitate este aceea că fluxul este foarte scurt. Practic există două agregate cheie în toată schema, furnalul, în care se realizează reducerea oxizilor de fier și apoi carburarea și convertizorul în care are loc afinarea în vederea reducerii conținutului de carbon.

2.2. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A CUPRULUI

Cuprul care reprezintă 0,01% din scoarța terestră se găsește sub formă de sulfuri, o mică parte sub formă de compuși oxidici și foarte puțin în stare nativă.

Deoarece extragerea cuprului din minereuri oxidice nu prezintă importanță industrială, iar fluxul tehnologic este mult mai simplu, ne vom rezuma la prezentarea fluxului tehnologic de prelucrare a minereurilor sulfuroase de cupru. În ceea ce privește extracția cuprului trebuie remarcat faptul că datorită progreselor mari făcute în domeniul preparării, astăzi este posibilă și valorificarea minereurilor cu un conținut de cupru mai mic de 1% precum și a celor polimetalice. Concentrarea prin *flotație* permite o îmbogățire de până la 25÷30% Cu, precum și o bună separare față de sulfurile altor metale grele (ex.: PbS, ZnS, FeS₂).

Prăjirea parțială este practic tot o etapă de concentrare deoarece prin această metodă se elimină în zgură oxizii altor elemente și în special oxizii de fier. Acest lucru este posibil deoarece cuprul are afinitatea față de oxigen mai mică decât cea a fierului, iar fierul are afinitatea față de sulf mai mică decât cea a cuprului.

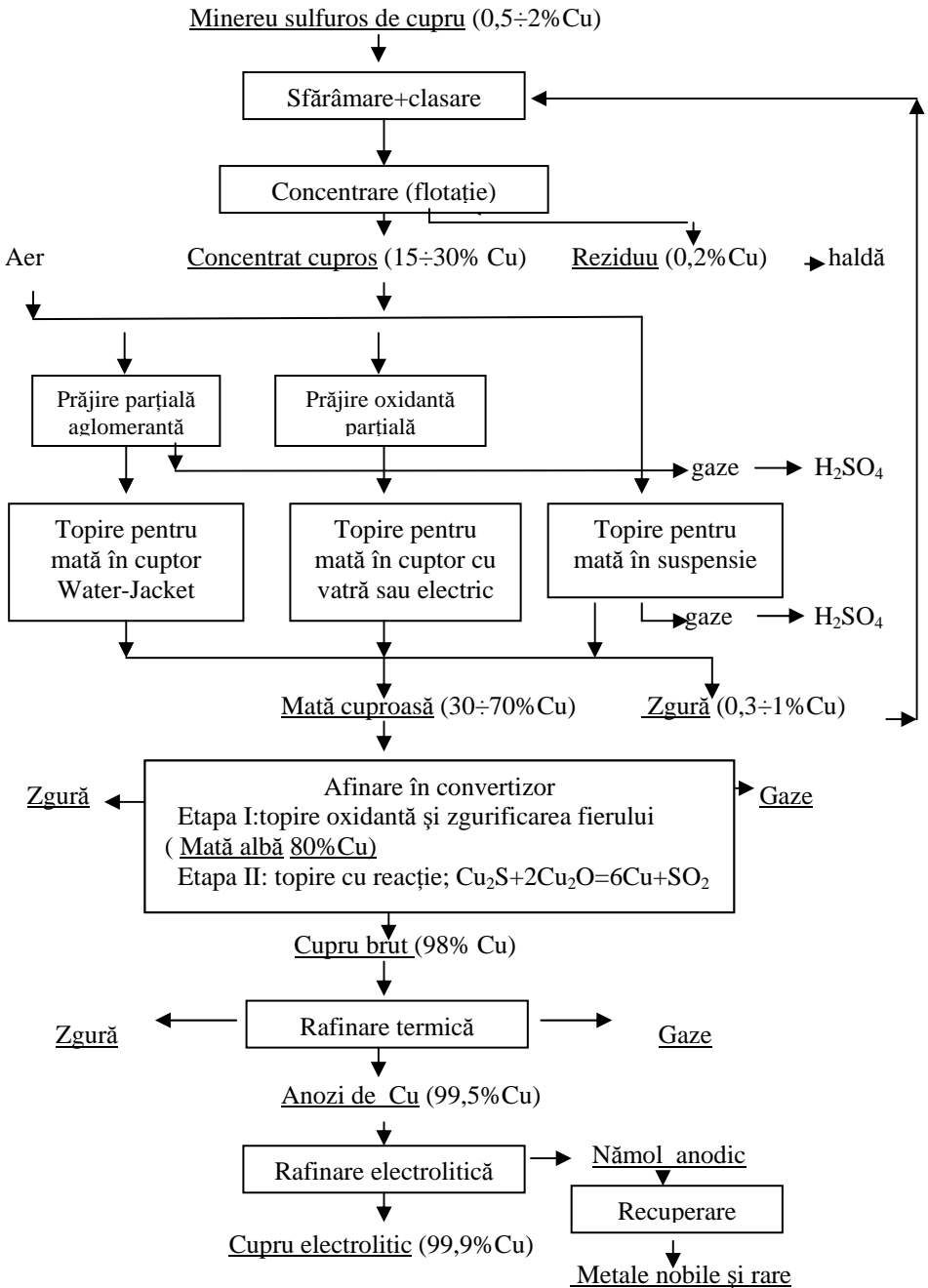
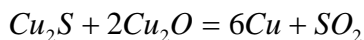


Figura.2.2. Fluxul tehnologic de extracție a cuprului dintr-un minereu de cupru sulfuros.

Mata cuproasă, care este o topitură de sulfuri, este supusă unei oxidări parțiale în convertizor pentru zgurificarea fierului iar în etapa a doua pentru desfășurarea reacției:



La *rafinarea termică* a cuprului brut se elimină: Fe, Si, Mn, Al, Sn, Zn, Co, S, etc, elemente care au afinitatea față de oxigen mai mare decât cea a cuprului. Cuprul rafinat termic se toarnă în plăci anodice pentru *rafinarea electrolitică*.

Nămolul anodic rezultat la electroliză conține metale nobile (Au, Ag, Pt) și metale rare (In, Se, Te, Ir), prin a căror recuperare se acoperă cheltuielile făcute la rafinarea electrolitică.

2.3. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A NICHELULUI

Nichelul se extrage atât din minereuri oxidice cât și din minereuri sulfuroase. În toate cazurile se urmărește obținerea unei mate bogate în nichel din care apoi se separă nichelul prin *procedee pirometalurgice* sau *hidrometalurgice*.

Mata albă se prelucrează pirometalurgic prin *procedeul Orford* și mai rar direct prin *procedeul Mond*. La procedeul Orford separarea nichelului de cupru se realizează încă din faza de sulfuri și se bazează pe faptul că la 1100°C sulfura de cupru are o solubilitate în sulfura de sodiu mult mai mare decât cea a sulfurii de nichel. Se vor separa astfel două straturi insolubile, unul superior bogat în Cu₂S și unul inferior bogat în Ni₃S₂. Stratul superior este recirculat și retopit pentru extragerea cuprului, iar stratul inferior este prelucrat în vederea extragerii nichelului.

Procedeul Mond se bazează pe faptul că Ni, Co și Fe au proprietatea de a interacționa cu monoxidul de carbon și formează carbonili volatili la anumite temperaturi. Astfel, se separă cuprul care nu reacționează și precipită, iar fierul precipită deoarece Fe(CO)₄ are temperatura de fierbere de 103°C, față de cea a Ni(CO)₄ care este de 43°C.

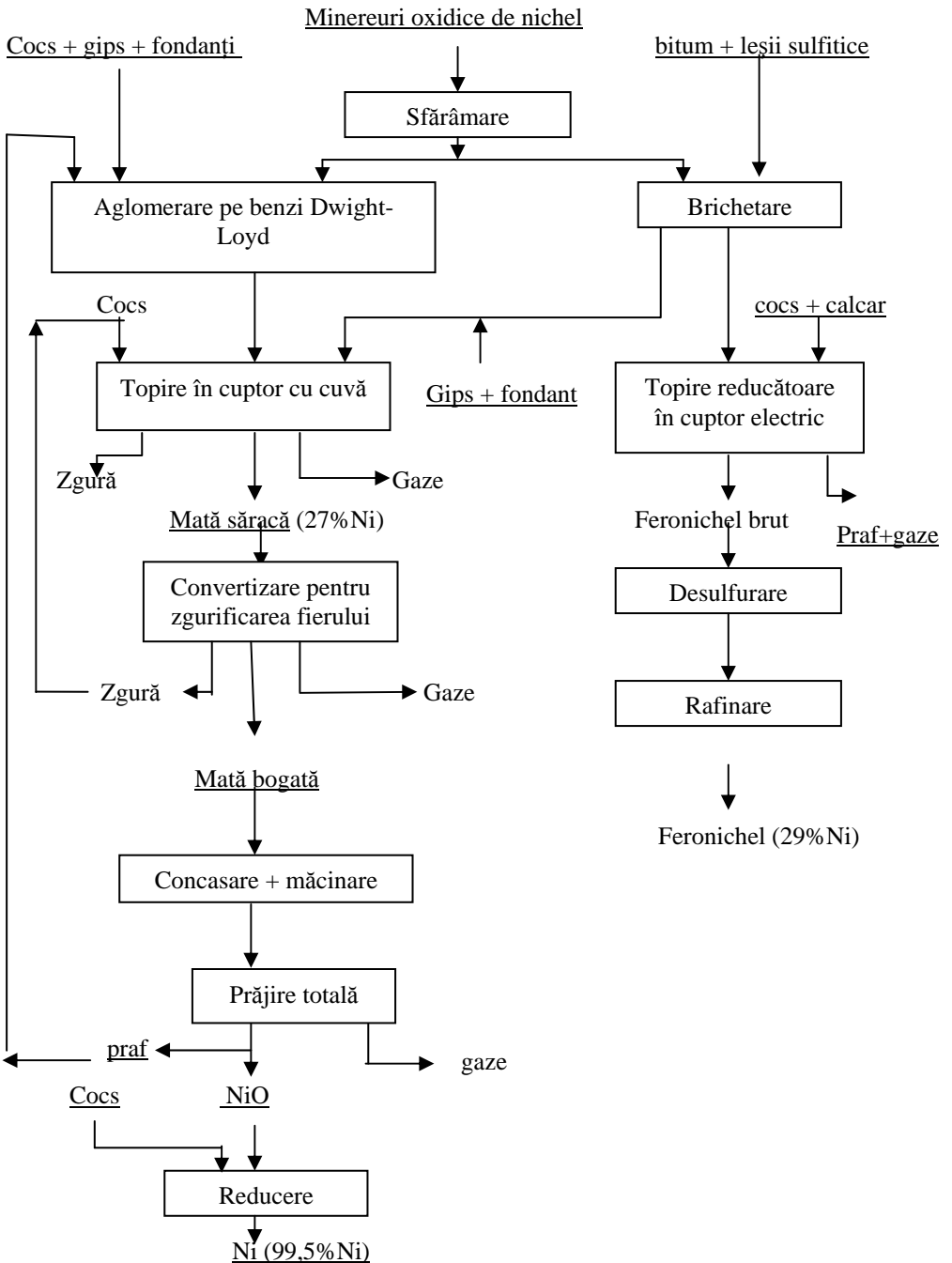


Figura 2.3. Fluxul tehnologic de extracție a nichelului din minereuri oxidice

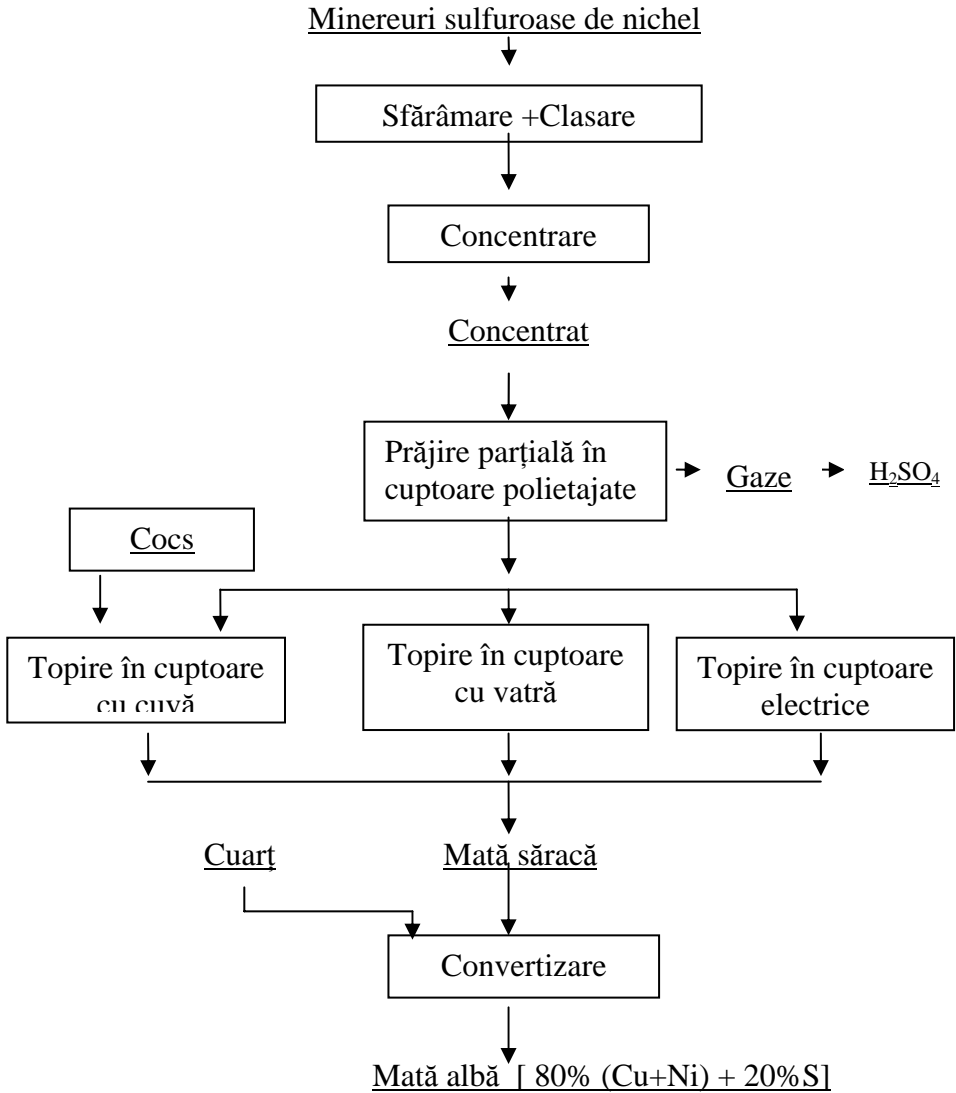


Figura 2.4. Fluxul de prelucrare a minereurilor sulfuroase de nichel pentru obținerea matei albe (Feinstein).

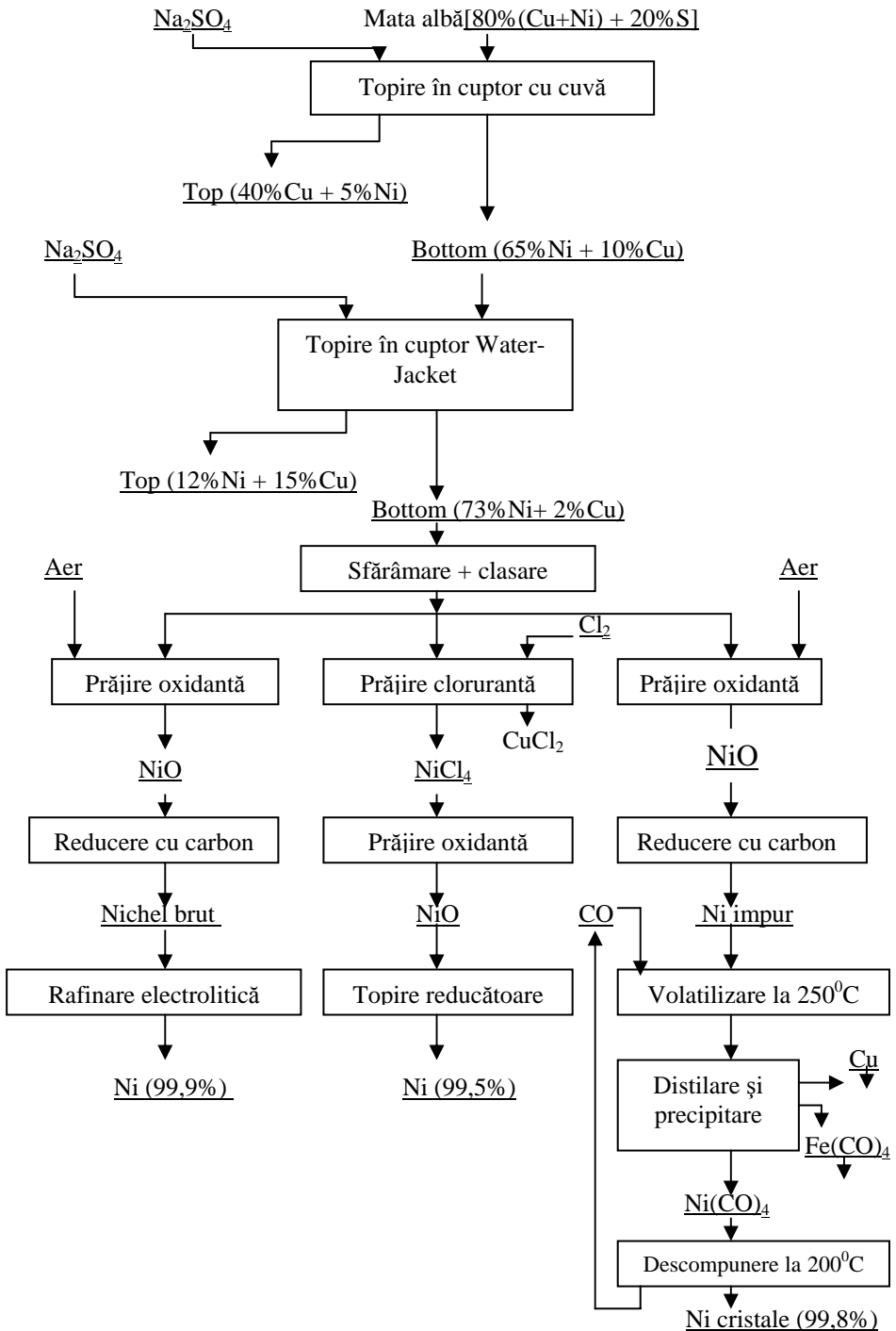
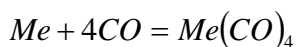


Fig.2.5. Fluxul de extracție a nichelului din mata albă prin procedeul Orford

Mata albă este prelucrată pirometalurgic pentru separarea sulfurii de cupru care va fi utilizată la extracția cuprului și a sulfurii de nichel care va fi supusă unei prăjiri totale în vederea extracției nichelului.

Prăjirea oxidantă a stratului inferior, urmată de reducerea carbotermică produce un nichel impur. Acesta se rafinează fie electrolitic, fie prin distilarea fracțională a carbonililor ce se formează în urma reacției:



Prăjirea clorurantă, deși conduce la o bună separare a clorurii de nichel față de clorurile celorlalte metale și în final la obținerea nichelului de puritate tehnică, este puțin utilizată datorită nocivității clorului. Și în cazul nichelului există câteva procedee hidrometalurgice de extracție ce vor fi analizate într-un capitol special.

2.4 FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A PLUMBULUI

Sursa principală de plumb o constituie minereurile sulfuroase de plumb sau cele polimetalice.

Deoarece *reducerea carbotermică* se realizează în cuptoare înalte cu cuvă, cum sunt cele de tip *Watter-Jacket*, este necesară aglomerarea concentratului în bucăți mai mari de 30-40 mm. Se recomandă ca prăjirea aglomerantă să se facă la temperaturi mai mari de 1100⁰C pentru a preveni formarea sulfaților de plumb care reduc randamentul de extragere a plumbului.

Dacă se prelucrează minereuri complexe și concentrate colective, atunci în afară de plumb și zgură se mai separă mata, o topitură de sulfuri și *speiss*-ul care este o topitură de sulfoarseniuri de fier, nichel și cobalt.

Deosebit de interesantă este schema de rafinare pirometalurgică a plumbului brut, cu etape distincte de tratament pentru eliminarea unuia sau a mai multor elemente. Toate acestea se bazează pe unele proprietăți speciale ale plumbului: afinitate chimică față de oxigen redusă, densitate mare,

solubilitate scăzută sau chiar insolubilitate pentru multe metale și temperatură mică de topire.

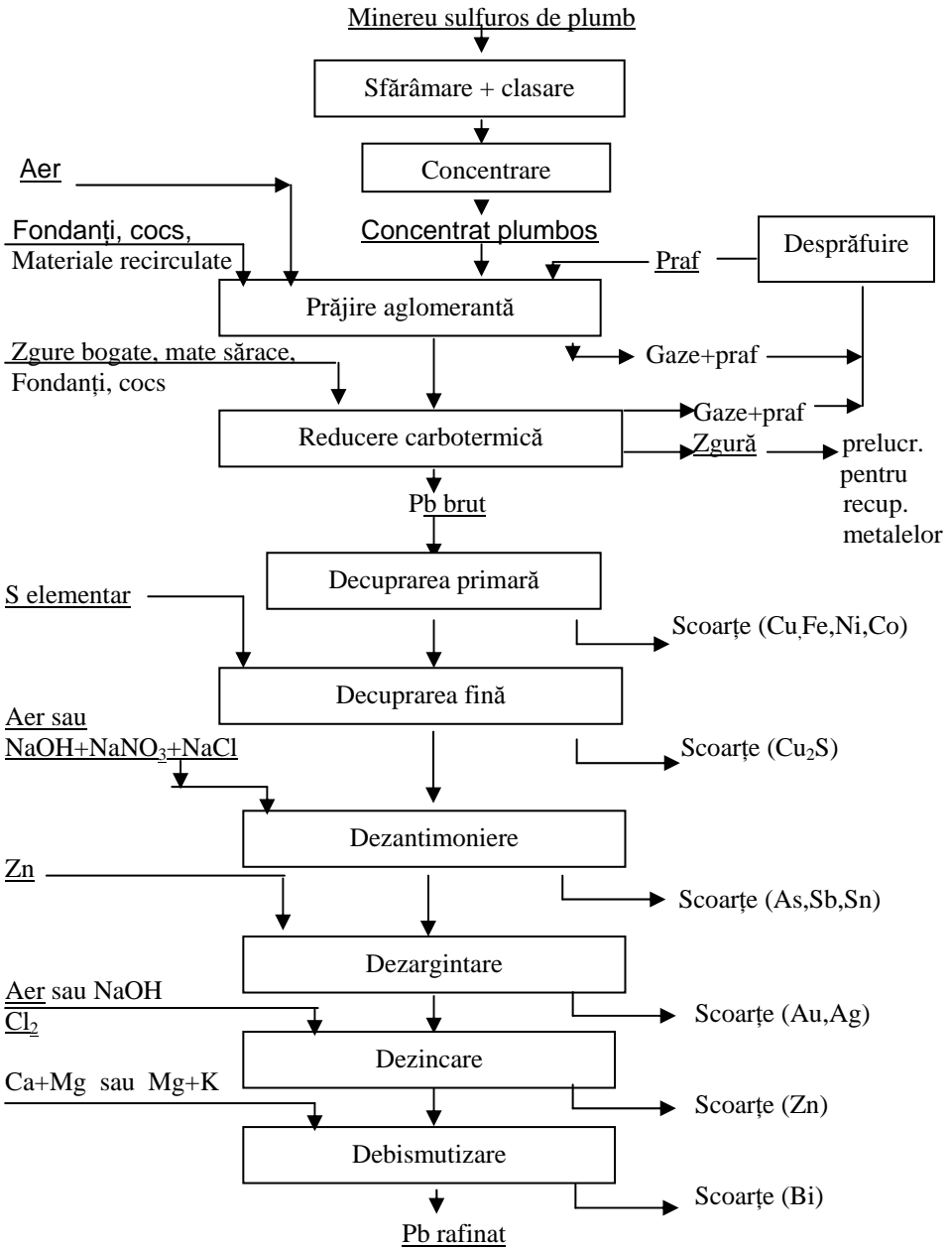


Figura 2.6. Fluxul tehnologic de extracție și rafinare a plumbului

2.5. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A ZINCULUI

Principalele surse de zinc sunt minereurile sulfuroase de blendă sau minereurile polimetalice.

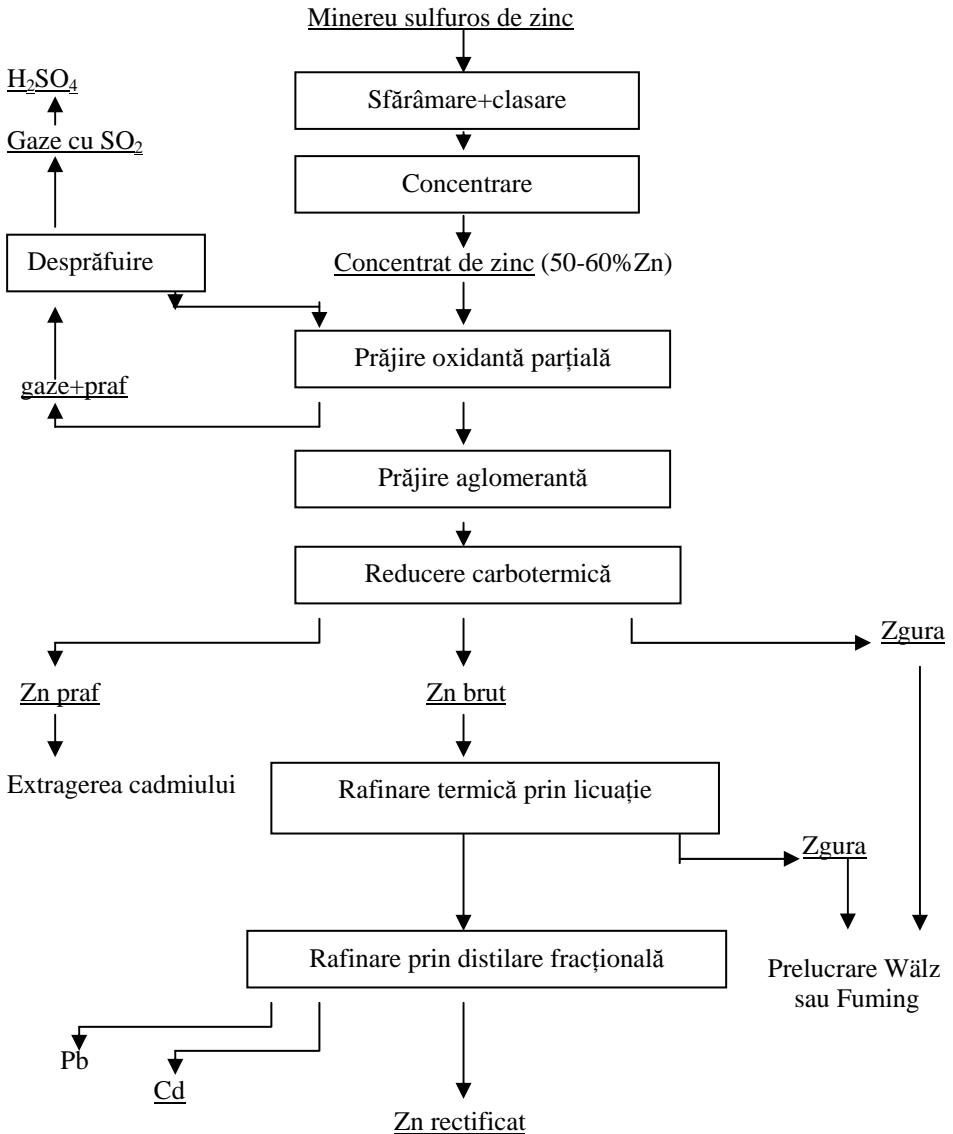


Figura 2.7. Fluxul de extracție a zincului din minereuri sulfuroase prin procedee pirometalurgice.

Prăjirea oxidantă parțială efectuată în cuptoare cu vetre protejate sau în strat fluidizat este astfel condusă încât în materialul prăjit să mai rămână suficient sulf (între 2-10% S). Prin arderea acestuia la prăjirea aglomerantă se realizează o importantă economie de combustibili și energie.

Pentru ca procedeul de aglomerare să devină autonom din punct de vedere energetic se introduce în încărcătură și concentrat crud astfel încât să se atingă concentrația de 7-9% S.

Reducerea carbotermică se realizează în condiții speciale deoarece reacția are loc la 1100-1200⁰C, temperatură la care zincul vaporizează.

Atât la vechile procedee, cu funcționare discontinuă, cât și la noile procedee continue, cel mai important lucru este de a se asigura temperatura necesară și atmosfera reducătoare care să prevină reoxidarea vaporilor de zinc. În absența contactului cu oxigenul, zincul lichefiază în condensatoare speciale de unde se recuperează în vederea rafinării.

Dacă rafinarea termică prin licuație mai este întâlnită și la alte metale, *rafinarea prin rectificare*, care se bazează pe distilarea fracționată, funcție de temperatura de vaporizare, este oarecum specifică zincului. Procedeul permite recuperarea plumbului și a cadmiului care însoțesc zincul până în această fază.

2.6. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A ALUMINIULUI

Aluminiul deși este cel mai răspândit metal din scoarța terestră, reprezentând 7,51% din aceasta, este descoperit târziu și are o istorie industrială puțin mai mare de un secol. Apariția atât de târzie a aluminiului este justificată de marea lui reactivitate, de extraordinara stabilitate a oxidului său și de necesitatea inventării unor tehnologii complet noi.

Primele încercări de extracție a aluminiului aparțin fizicianului englez *Davy* care în 1810 prin electroliza hidroxidului de aluminiu într-o pilă Volta cu anod de platină și catod de fier, a obținut un aliaj Al-Fe din care nu a putut separa aluminiul. În 1825 savantul danez *Örsted* anunță separarea aluminiului prin reducerea clorurii anhidre de aluminiu cu amalgam de potasiu. În realitate acesta obținuse aliajul K-Al. În 1827

savantul german *Wöhler* obține primele grame de bobite de aluminiu prin reducerea clorurii de aluminiu cu K metalic, iar mai târziu cu Na metalic.

În 1854 profesorul de chimie *Henri Sainte-Claire Deville* de la Școala Normală din Paris obține primele bucăți de aluminiu prin reducerea cu Na metalic a vaporilor de AlCl_3 obținuți prin reducerea oxidului cu carbon la temperaturi foarte înalte. În 2 ani el produce primele lingouri industriale la un preț de cost de 10 ori mai mic, dar încă enorm de mare pentru dezvoltarea unei producții industriale. Mai târziu Deville a încercat și separarea electrolitică prin trecerea unui curent electric produs de un dinam printr-o topitură de săruri de AlCl_3 și NaCl . Nici puterea sursei de curent și nici sărurile folosite nu au condus la rezultatele așteptate, însă au reprezentat o nouă cale de cercetat.

Din scurta istorie a existenței aluminiului ca metal trebuie remarcate două momente importante care s-au petrecut la sfârșitul secolului al XIX-lea.

La 23 februarie 1886 tânărul chimist american *Charles Hall* reușește să obțină câteva bobite de aluminiu metalic prin electroliza oxidului Al_2O_3 introdus într-o topitură de criolit. Fluorura dublă de aluminiu și sodiu $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ încălzită într-un creuzet de grafit la 1000°C desface legăturile dintre aluminiu și oxigen, iar curentul care circulă, separă aluminiul la catod și oxigenul la anod. Sprijinit financiar de Alfred Hent, în 1888 Hall implementează procedeul industrial de extracție a aluminiului prin electroliză în săruri topite și produce în numai 8 ani peste 2000 tone aluminiu la un cost de 50 de ori mai mic.

Dezvoltarea în continuare a producției de aluminiu ar fi intrat în impas dacă cercetătorul austriac *Karl Josef Bayer* nu ar fi reușit în 1887 să descopere metoda de obținere a aluminei pure. Zăcămintele de bauxită, chiar și cele mai bogate, conțin în afară de hidroxizi de aluminiu și 40-60% Fe_2O_3 ; 1-8% SiO_2 ; 2-4% TiO_2 , etc, ceea ce compromite procesul de electroliză și obținerea aluminiului pur. Bayer tratează bauxita cu sodă caustică (NaOH) într-un recipient închis la 5 atm și 170°C și obține aluminat de sodiu NaAlO_2 soluție și un precipitat roșu în care se regăsesc oxizii de Fe, Si și Ti. După separarea soluției prin decantare și filtrare o altă etapă importantă este aceea de descompunere a soluției. Bayer introduce alumina

calcinată în soluția agitată continuu și separă în condiții foarte ieftine Al_2O_3 de Na_2O . Aceste două invenții au fost hotărâtoare în dezvoltarea producției de aluminiu și au permis ca în anii ce au urmat să se aducă noi modernizări, iar costul metalului să scadă. De la cele câteva kilograme produse la mijlocul secolului XIX, când aluminiul mai era considerat metal nobil, până la cele peste 20 milioane tone cât se produc astăzi, este un drum lung parcurs într-un timp istoric scurt. Cu certitudine aluminiul a avut și are cea mai spectaculoasă evoluție în ceea ce privește producția și consumul.

Analizând fluxul tehnologic de extracție a aluminiului constatăm că cea mai mare parte din acesta o reprezintă prepararea aluminei. În acest caz prepararea materiei prime pentru extracția prin electroliză are o importanță deosebită deoarece puritatea aluminiului produs este strâns legată de puritatea aluminei. Științific și tehnologic s-a dovedit că este mult mai ieftin să realizăm o concentrare și rafinare cât mai avansată a aluminei decât să parcurgem mai multe etape de rafinare a aluminiului.

Datorită faptului că resursele de bauxite bogate nu sunt suficiente s-a dezvoltat un alt procedeu- *procedeul sinterizării*, de valorificare a bauxitelor sărace, a nefelinelor, a unor cenuși de termocentrală și chiar a unor caolinuri bogate în Al_2O_3 .

Noutatea pe care o aduce procedeul sinterizării este aceea că reacțiile se produc la cald, în stare uscată. Se asigură astfel blocarea unor impurități și trecerea în soluție a compușilor de aluminiu.

Deoarece materia primă conține procente mult mai mari de SiO_2 soluțiile obținute sunt supuse unui proces suplimentar de desiliciere.

Industria de aluminiu este mare consumatoare de materii prime. Pentru obținerea unei tone de alumină este nevoie de cel puțin 2 tone bauxită, iar pentru obținerea unei tone de aluminiu este nevoie de cca. 2 tone alumină. Deci pentru obținerea unei tone de aluminiu sunt necesare peste 4 tone materii prime. Dacă se iau în calcul consumurile energetice pentru fabricarea aluminei, electroliza aluminei (circa 20.000 kwh/t) și rafinarea aluminiului, atunci s-ar mai consuma circa 30 tone cărbuni. Rezultă că pentru 1 tonă aluminiu se consumă până la 40 tone materii prime și materiale auxiliare. Așa se explică de ce aluminiul nu este un metal ieftin deși sursele de materii prime sunt bogate și ieftine.

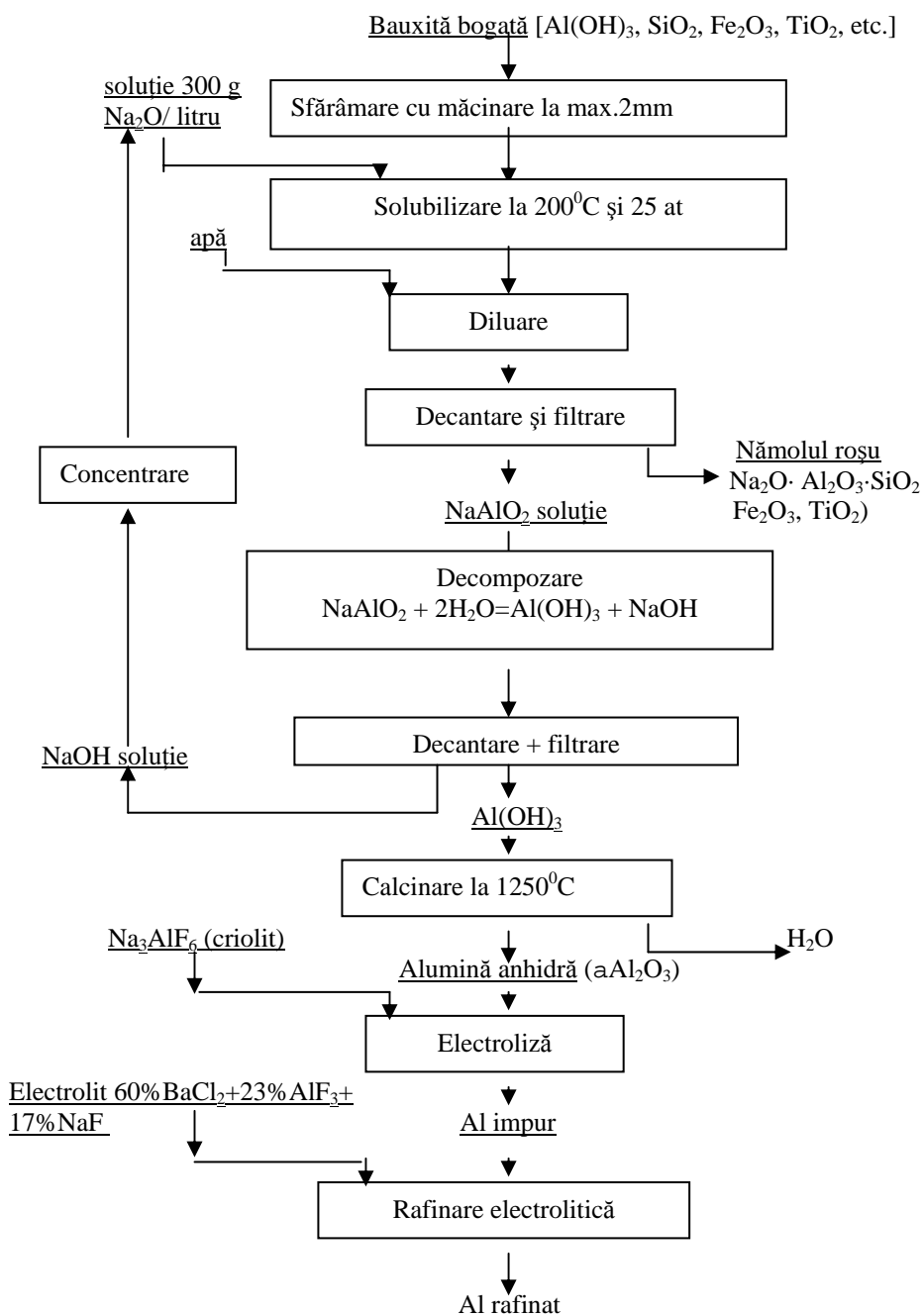


Figura 2.8. Fluxul tehnologic de extracție a aluminiului din bauxite bogate utilizând procedeul Bayer de preparare a aluminei.

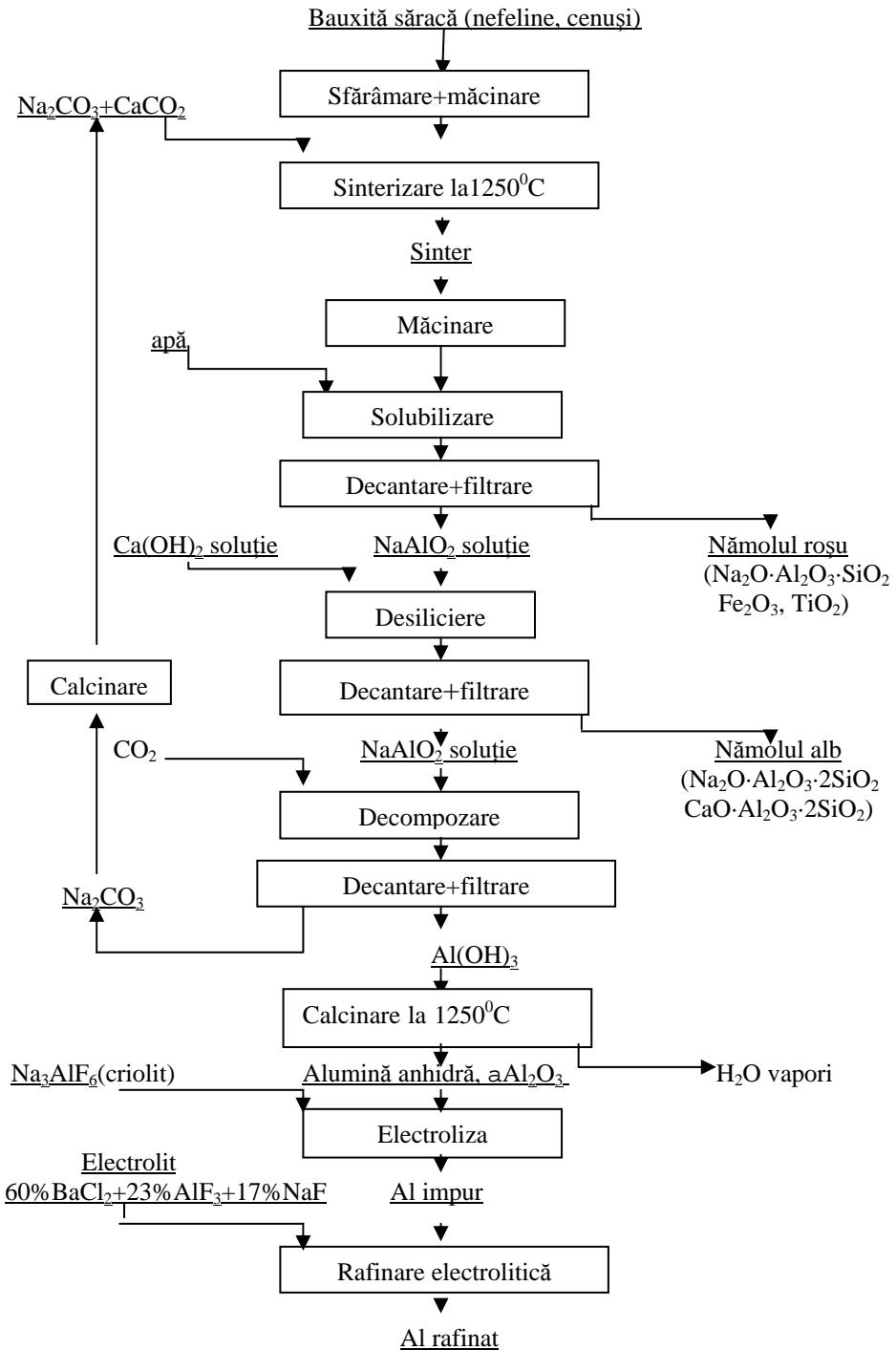


Figura 2.9. Fluxul tehnologic de extracție a aluminiului din bauxitele sărace și nefeline utilizând procedeul sinterizării pentru prepararea aluminei.

2.7. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A MAGNEZIULUI

Există două grupe mari de procedee de extracție a magneziului și anume electroliza clorurii anhidre în săruri topite, respectiv reducerea pirometalurgică a oxidului de magneziu.

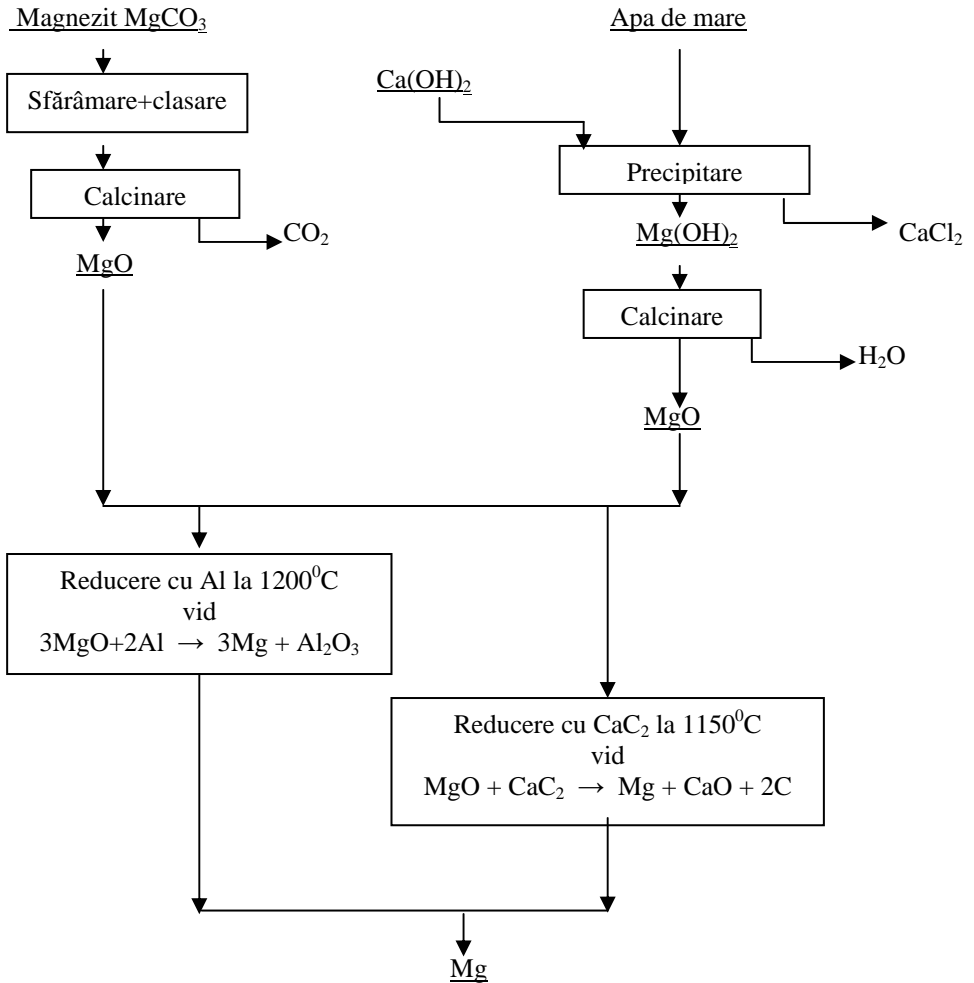
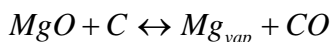


Figura 2.10. Fluxul tehnologic de extracție pirometalurgică a magneziului cu reducători ce formează oxizi nevolatili.

Prin calcinarea minereului de magnezit sau tratarea cu hidroxid de calciu a apei de mare se obține oxidul de magneziu, o combinație chimică foarte stabilă.

Reducerea carbotermică este greu de realizat practic, deoarece sunt necesare temperaturi mari la care magneziul trece în stare de vapori, iar la răcire are loc reformarea oxidului:



Pentru a preveni reacția inversă, în cuptorul electric cu arc în care are loc procesul, trebuie introdus hidrogen. Se creează cele mai favorabile premise de producere a unor explozii devastatoare. Din acest motiv se preferă folosirea reducătorilor care formează oxizi solizi sau lichizi. Deși metoda este scumpă, rezultate bune se obțin dacă reducerea se face cu aluminiu sau carbid. Vaporii de magneziu condensează pe un perete rece al cuptorului, de unde pulberea este colectată și supusă rafinării prin distilare în retorte de oțel vidate.

Datorită dificultăților de extracție precum și a unor proprietăți mai slabe, magneziul care reprezintă 1,94% din scoarța terestră, este mult mai puțin utilizat în tehnică decât alte metale cu un grad de răspândire mai redus.

2.8. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A TITANULUI

Titanul este considerat unul dintre metalele de mare perspectivă datorită proprietăților deosebite pe care la are și mai ales a celor pe care le imprimă aliajelor sale. Deși reprezintă 0,58% din scoarța terestră, titanul a fost descoperit în secolul al XIX-lea și extras pe cale industrială abia în secolul al XX-lea. Târzia lui apariție și producția relativ redusă se explică prin dificultățile de extracție și prelucrare.

Deși nu este o tehnologie facilă, clorurarea în cuptorul electric cu arc și distilarea fracționată a clorurilor rezultate permite o foarte bună separare a $TiCl_4$. Se realizează astfel o purificare avansată a materiei prime introduse în procesul de reducere cu magneziu sau cu sodiu.

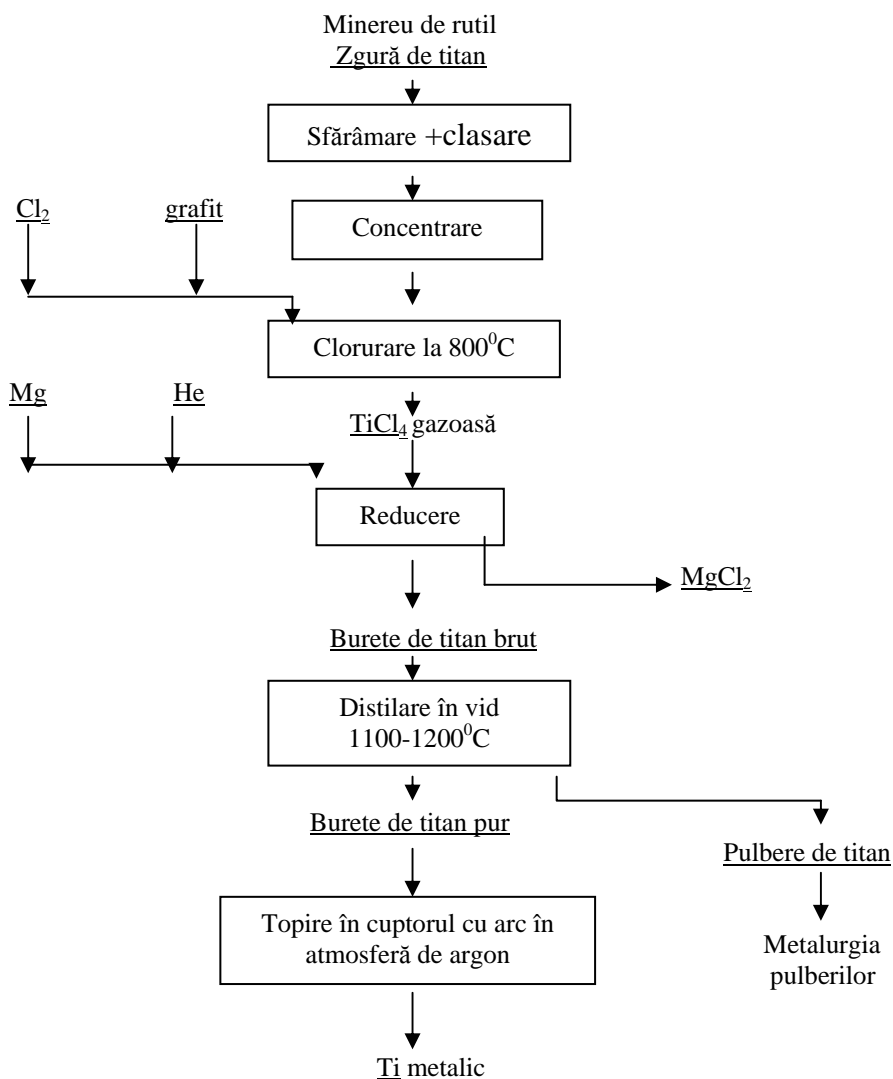


Figura 2.11. Fluxul tehnologic de extracție a titanului prin procedeul Kroll de reducere metalotermică.

Deoarece la 800°C , la cât are loc reducerea, titanul reacționează puternic cu oxigenul și azotul este necesar ca procesul să se desfășoare în retorte de oțel în atmosferă inertă de heliu sau argon. Clorura de magneziu

se evacuează pe la partea inferioară a retortei, iar masa buretoasă de titan se evacuează după răcire într-o atmosferă uscată. Printr-o distilare în vid la temperaturi înalte se elimină: Mg, Fe, Cl₂, O₂, C, N₂, H₂, etc, rezultând un burete pur de titan cu 99,5% Ti. Buretele de titan se topește în cuptoare electrice cu arc cu electrozi consumabili de Ti, sau neconsumabili de W sau grafit, în vid sau gaz inert.

Purificarea avansată a titanului se face prin tratarea cu iod, formarea TiI₄ volatilă și descompunerea acesteia pe un filament de W încălzit la 1300°C.

2.9. FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXTRACȚIE A WOLFRAMULUI

Wolframul care reprezintă doar 5×10^{-3} % din scoarța terestră, este un metal cu proprietăți de excepție: ductilitate în condițiile unei duriități mari, refractaritate, rezistivitate, rezistență la coroziune etc. Sunt domenii industriale și ale tehnicii de vârf în care wolframul sau aliajele sale sunt de neînlocuit. Există două tipuri importante de minereuri : *wolframit* și *scheelit* din care se poate separa oxidul wolframic pur ce stă la baza obținerii prin reducere a metalului.

În ambele cazuri principala problemă este aceea de separare premetalurgică a wolframului de impuritățile provenite din minereu. Din fluxurile tehnologice se observă că procesele de solubilizare, decantare, filtrare, precipitare, leșiere etc, se repetă astfel încât să se obțină acidul wolframic din care prin calcinare se obține WO₃. Din oxidul wolframic pur, prin reducere, se obține metalul pur fără a mai fi necesară rafinarea care este greu de aplicat și extrem de scumpă.

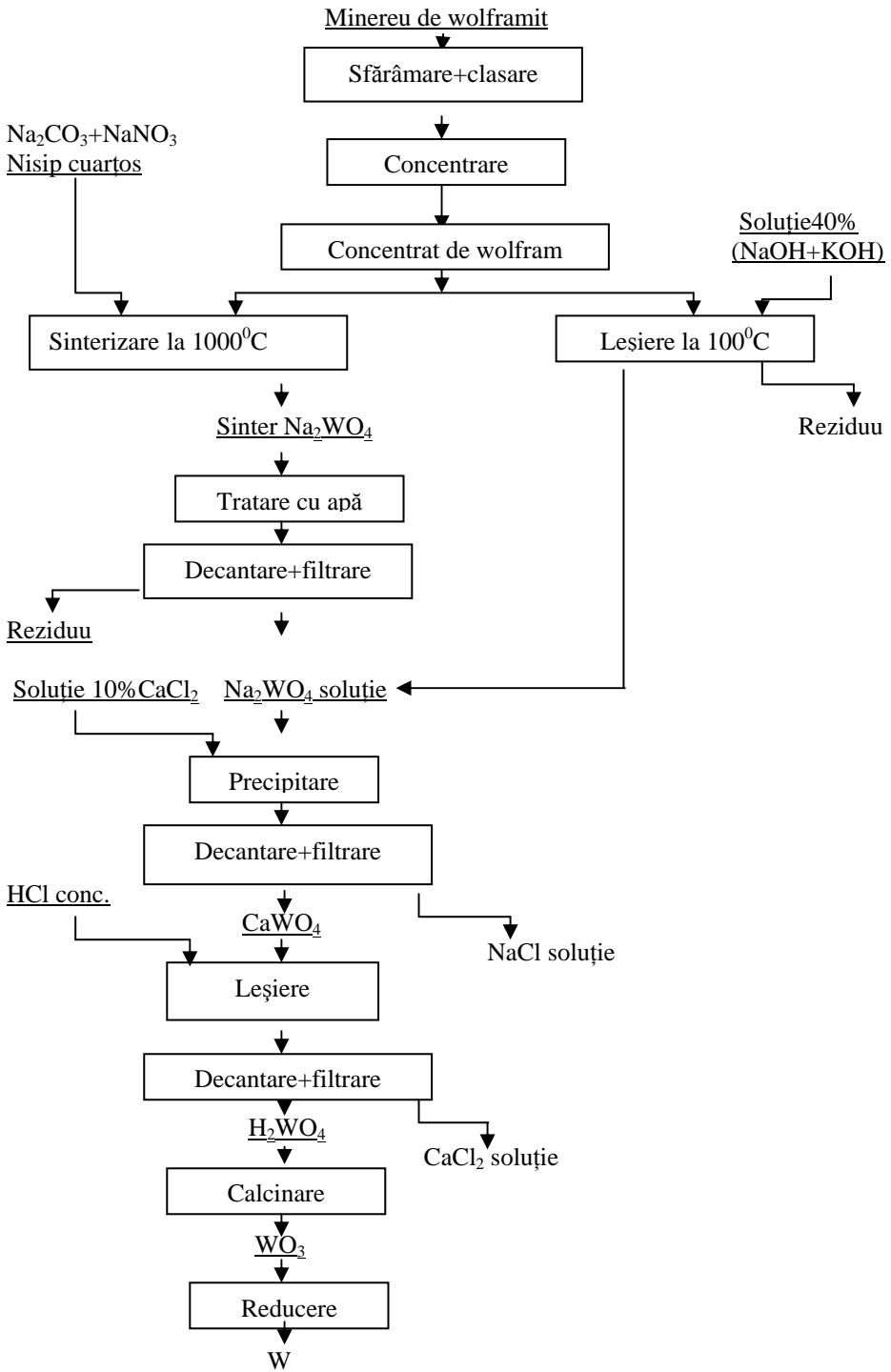


Figura 2.12. Fluxul tehnologic de extracție a wolframului din minereurile de wolframit.

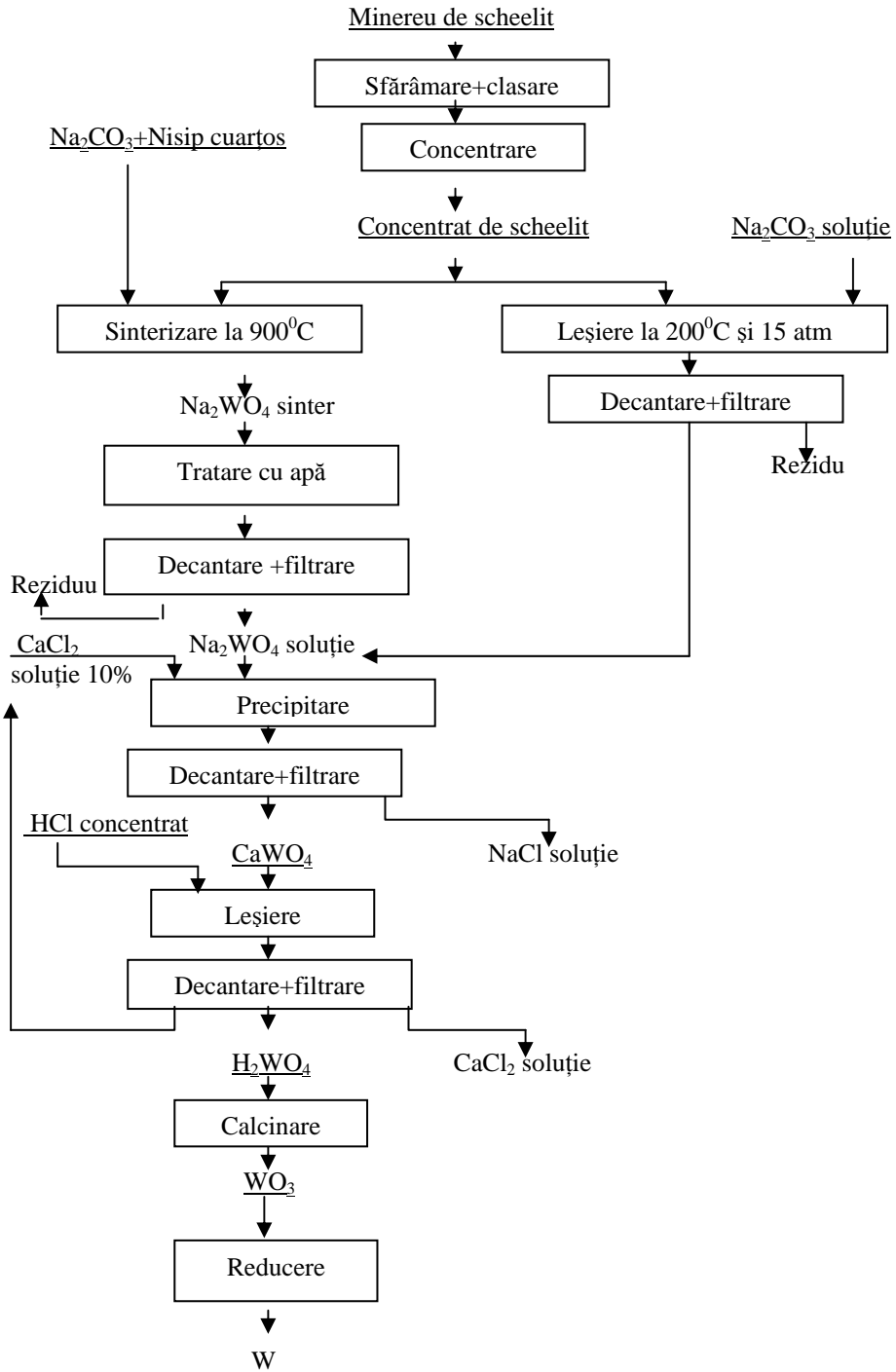


Figura 2.12. Fluxul tehnologic de extracție a wolframului din minereurile de scheelit

CAPITOLUL 3

MATERII PRIME ȘI MATERIALE AUXILIARE ÎN METALURGIA EXTRACTIVĂ

3.1. MATERII PRIME

Sunt acele materiale care introduse în procesul metalurgic de extracție a metalului sau aliajului se regăsesc în cea mai mare parte în produsul de bază al procesului. În metalurgia extractivă ca materii prime se utilizează minereurile și concentratele sfărâmate la anumite granulații sau transformate în bucăți prin aglomerare, peletizare sau brichetare.

3.1.1. MINERALE ȘI MINEREURI

Mineralele sunt corpuri naturale anorganice solide, lichide sau gazoase, cristalizate sau amorfe, formate în scoarța în urma proceselor fizico-chimice din aceasta. Majoritatea sunt combinații chimice de diferite elemente și foarte rar dintr-un element, denumit în acest caz nativ.

În scoarța terestră (litosferă) elementele sunt răspândite neuniform atât din punct de vedere spațial cât și al conținutului lor mediu. Repartiția unor elemente în procente de greutate, după Clark și Washington, este dată în Tabelul 3.1.

Minereurile sunt produse naturale rezultate din asocierea mineralelor utile cu mineralele de gangă, din care se pot extrage economic metalul sau metalele conținute. Se consideră mineral util, într-un minereu, cel care conține metalul sau metalele ce trebuiesc extrase, iar mineral steril sau gangă cel care nu este folositor, dar este asociat și însoțește utilul.

3.1.2. CLASIFICAREA MINEREURILOR

Minereurile se clasifică după următoarele criterii:

- după metalul extras (minereu de fier, minereu de cupru, minereu de zinc, minereu de nichel, etc;

Tabelul 3.1. Repartiția unor elemente în scoarța terestră

Elementul	%	Elementul	%	Elementul	%	Elementul	%
Oxigen	49,52	Carbon	0,087	Uraniu	$8 \cdot 10^{-3}$	Argint	$n \cdot 10^{-6}$
Siliciu	25,75	Mangan	0,08	Wolfram	$5 \cdot 10^{-3}$	Bismut	$n \cdot 10^{-6}$
Aluminiu	7,51	Sulf	0,048	Zinc	$4 \cdot 10^{-3}$	Aur	$n \cdot 10^{-7}$
Fier	4,70	Crom	0,033	Plumb	$2 \cdot 10^{-3}$	Platină	$n \cdot 10^{-7}$
Calciu	3,39	Zirconiu	0,023	Beriliu	$1 \cdot 10^{-3}$	Germaniu	$n \cdot 10^{-9}$
Sodiu	2,64	Nichel	0,018	Staniu	$n \cdot 10^{-4}$	Galiu	$n \cdot 10^{-9}$
Magneziu	1,94	Vanadiu	0,016	Molibden	$n \cdot 10^{-4}$	Radiu	$n \cdot 10^{-10}$
Hidrogen	0,88	Cupru	0,01	Antimoniu	$n \cdot 10^{-5}$		
Titan	0,58	Cobalt	0,01	Mercur	$n \cdot 10^{-5}$		

- după combinațiile chimice în care se găsește metalul (oxidice, de carbonați, de silicați, sulfuroase, sulfo-arsenioase, de compuși halogenați etc);
- după complexitate (minereuri simple sau monometalice și minereuri complexe sau polimetalice);
- după compoziția sterilului (acide când ganga este silicioasă, SiO_2 sau aluminoasă, Al_2O_3 și bazice când ganga este calcaroasă, CaCO_3 sau feruginoasă, Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

3.1.3. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU MINEREURI

Aprecierea calității minereurilor se face funcție de conținutul în metal, de conținutul în elemente dăunătoare, de compoziția chimico-mineralogică a utilului și a sterilului, de granulație, de umiditate și alte caracteristici care pot influența valoarea metalurgică a acestora [1].

3.1.3.1. Conținutul de metal

Este cel mai important criteriu de apreciere a calității minereului și a întregului zăcământ, deoarece influențează extracția metalurgică, consumul specific de combustibil și fondant, productivitatea și în final costul metalului extras. Punerea în exploatare a unui zăcământ este determinată de conținutul mediu minim, care reprezintă conținutul cel mai mic de metal în zăcământ la care minereul poate fi exploatat și valorificat economic. Conținutul mediu minim se stabilește funcție de costul de producție, randamentele realizate la

exploatare, preparare și extragere și costul metalului produs. Conținuturile medii minime pentru unele minereuri sunt date în Tabelul 3.2.

Prelucrarea minereurilor polimetalice și a celor care conțin elemente însoțitoare este mai complicată, pierderile metalice sunt mai mari, iar metalul extras este mai impur.

Tabelul 3.2. Conținutul mediu minim în componenți utili pentru unele minereuri

Minereu	Component util Principal	Conținutul mediu minim, % (g/t)	Componenți asociați principali
Aurifer	Au	2-3 g/t	Ag
Cuprifer	Cu	0,5-0,8	Au,Pb,S
Plumbos	Pb	2-4	Zn,Ag
Zincos	Zn	3-5	Pb,Cd,In,Ga
de Pb+Zn	Pb+Zn	3-4	Ag,Cu
de Fe	Fe	20-30	Mn,Ni,V,Ti
de Mn	Mn	25-35	Fe
de Mo	Mo	0,3	Cu
de Al	Al ₂ O ₃	30-50	V,Ti
de Ni	Ni	0,2-0,3	Cu,Pt
de Cr	Cr ₂ O ₃	30-32	Fe
de Ti	Ti	7-8	Zr
de U	U	0,02	Au,V,Co
de W	WO ₃	0,3	Mo
de Sn	Sn	0,3	Ge,In.,Ga
de Co	Co	0,2	Ag,Ni,Bi,U,Ra
de Hg	Hg	0,1	-
de V	V ₂ O ₅	0,2	Ti

3.1.3.2. Conținutul de elemente dăunătoare

Conținutul unor elemente în minereu se limitează la anumite valori maxime funcție de influența nefavorabilă pe care o au. Astfel, în Tabelul 3.3 se dau conținuturile maxime admisibile pentru unele elemente. În alte cazuri prezența unor elemente în încărcătură este dorită până la anumite limite. Astfel, în metalurgia fierului este favorabilă prezența a 1,2÷1,5% Mn; 0,2% V; 0,3% Ni; max. 1-2% Cr; max. 5-6% Ti.

Tabelul 3.3. Conținutul maxim admis pentru unele elemente dăunătoare

Metalurgia	Tehnologia	Conținut maxim, %									
		Zn	As	Bi	Pb	Cu	Fe	Sb	Sn	P	S
Plumbului	Water-Jacket	8	0,1	0,01	-	-	-	-	-	-	-
Zincului	Distilare retorte	-	-	-	1-2	1-2	5-6	-	-	-	-
Cuprului		-	-	0,1	1-2	-	-	2-3	-	-	-
Molibdenului		-	0,1	-	-	0,5-2	-	-	0,1	0,15	-
Fierului		0,5	0,02	-	0,5	0,1-0,2	-	-	-	0,5-1	0,5-1

3.1.3.3. Compoziția chimico-mineralogică

Alegerea tehnologiei de prelucrare metalurgică se face în funcție de combinația chimică în care se găsește metalul: oxizi, sulfuri, silicați, carbonați, arsenuri, halogenuri, etc.

Minerale ale aceluiași metal se comportă diferit la tratamentele metalurgice. Astfel, magnetitul (Fe_3O_4) este mai greu reductibil decât hematitul (Fe_2O_3) sau limonitul ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$).

Caracterul chimic al sterilului, care se apreciază prin indicele de bazicitate (3.1), influențează hotărâtor desfășurarea proceselor metalurgice:

$$B = \frac{\text{Continut de oxizi bazici}}{\text{Continut de oxizi acizi}} \quad (3.1)$$

Minerurile al căror steril au indicele de bazicitate apropiat de cel al zgurii ce trebuie să se formeze se numesc autofondante și sunt valorificate în condiții avantajoase.

3.1.3.4. Granulația

Influențează asupra vitezei de desfășurare a proceselor fizico-chimice, asupra permeabilității încărcăturii și a pierderilor prin antrenarea de praf în gaze. Pentru fiecare proces tehnologic și fiecare tip de minereu se recomandă o anumită granulație.

Obținerea granulației dorite se face prin sfărâmare și clasare sau prin operații de aglomerare, peletizare și brichetare.

3.1.3.5. Umiditatea

Influențează consumul de combustibil și energie, fiind limitată pentru minereuri la 4÷5%, iar pentru concentrate la 10÷15%.

3.1.4. MINERALE, MINEREURI ȘI ZĂCĂMINTE ALE METALELOR UZUALE

3.1.4.1. Minerale, minereuri și zăcăminte de fier

Fierul se găsește totdeauna combinat chimic cu alte elemente, formând: oxizi (anhidri sau hidrați), carbonați, sulfuri, silicați, tianați, fosfați, etc. de aici și existența a peste 170 de minerale care conțin fier.

Principalele minerale ale fierului sunt [1,4,5]:

- MAGNETIT (Fe_3O_4), care conține 72,4% Fe, cristalizează cubic, are duritatea $D = 5\div 6$, are culoarea neagră cu luciu semimetalic și proprietăți magnetice;
- HEMATIT (Fe_2O_3) conține 70% Fe, cristalizează rombic-trigonal, are duritatea $D=6\div 7$, culoare negru-roșietic cu luciu semimetalic sau roșu pământos;
- LIMONIT ($2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), conține 59,8÷63% Fe, cristalizează rombic, are $D=4\div 1$, culoare maro-gălbuie sau brună mat și proprietăți magnetice slabe;
- SIDERIT (FeCO_3), conține 48,2% Fe, este amorf coloidal, are $D=3\div 4$, culoare gălbui-albicios și proprietăți magnetice foarte slabe;
- PIRITA(FeS_2), conține 46,55% Fe, cristalizează cubic, are $D=6\div 7$,culoare galben bronz cu luciu metalic;
- PIROTINA(FeS), conține 63,5% Fe, cristalizează hexagonal, are $D=3\div 4$, culoare galben-bronz cu luciu metalic.

Alte minerale care conțin fier mai sunt:

- GOETHIT ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), conține 89,89% Fe_2O_3 , cristalizează rombic, are $D=5 \div 6$, culoare alb-cenușiu cu nuanțe albastrii;
- ANKERIT ($\text{CaFeMnMg}(\text{CO}_3)_2$), conține 46% Fe;
- CHAMOZIT ($3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), conține 33% Fe, cristalizează monoclinic, are $D=3 \div 4$, culoare verzui-cenușiu;
- THURINGIT ($3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgFeO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), conține 39,3% FeO, 25,1% Al_2O_3 , cristalizează monoclinic, are $D=2 \div 3$, culoare neagră-verzuie.

În minereuri aceste minerale se găsesc asociate cu mineralele de steril, oxizi acizi ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) și oxizi bazici (CaO, MgO), care determină caracterul chimic al acestora. Este preferabil ca indicele de bazicitate B să fie supraunitar pentru a limita consumul de calcar și de cocs. Importanța cantității și compoziției sterilului asupra valorii metalurgice a unui minereu rezultă din:

$$V_m = \frac{Fe + 0,5Mn}{1,00 + 0,02 \cdot (\text{SiO}_2 - \text{CaO})}, \quad \% \quad (3.2)$$

în care $Fe, Mn, \text{SiO}_2, \text{CaO}$, reprezintă conținutul acestora în minereu.

Fierul se extrage din minereuri oxidice. Minereurile sulfuroase sunt utilizate la fabricarea acidului sulfuric, iar prăjitul rezultat este valorificat în ultimul timp pentru producerea fontei prin procedeul *Montecatini* (Italia).

Principalele zăcăminte de fier existente în *România* sunt:

- Ocna de Fier–Dognecea - magnetit (42%Fe), hematit (40%Fe) cu pirotină și pirită;
- Munții Poiana Ruscă–Teliuc - 80% siderit, 15% ankerit, 5% limonit;
- Ghelari - siderit, hematit, magnetit, limonit;
- Lueta -zăcământ hidrotermal de siderit;
- Vașcău și Moneasa - zăcământ rezidual;
- Bouțari - magnetit (61%Fe).

Cele mai importante rezerve de minereu de fier în lume sunt în: Rusia, Ucraina (Krivoi Rog, Kerci), S.U.A., India (Ciaturi), Brazilia (Itabiri), China, Suedia, Canada, Liberia, Franța, Germania etc.

Minerurile ce conțin 50÷60% Fe se pot valorifica direct piro-metalurgic, în schimb cele cu 30÷35% Fe se supun unor operații de preparare în vederea îmbogățirii în fier. Minerurile cu minerale puternic magnetice (magnetit, pirotină) și cele slab magnetice prăjite magnetizant (hematit limonit, siderit) se concentrează prin separare magnetică, obținându-se concentrate cu 68÷70% Fe și sterilul cu 1÷4% Fe. Concentrarea minerurilor sulfuroase se realizează prin flotație, iar a minerurilor complexe folosind scheme combinate (procedee gravitaționale, separare magnetică și flotație). Concentratele sunt supuse unor operații de aglomerare sau peletizare pentru transformarea lor în bucăți de granulație optimă pentru furnal, corectându-se totodată compoziția chimică a sterilului prin adaos de oxizi bazici pentru obținerea caracterului autofondant.

3.1.4.2. Minerale, mineruri și zăcăminte de cupru

Cuprul este unul din primele metale cunoscute de către om, probabil și datorită faptului că el se găsește uneori sub formă de cupru nativ cu 95% Cu.

Principalele minerale de cupru sunt [1,4,5]:

- CALCOZINA(Cu_2S), conține 79,3 % Cu, cristalizează rombic, are $D=2\div3$ și culoarea cenușiu închis cu luciu metalic;
- COVELINA(CuS), conține 66,4% Cu, cristalizează hexagonal, are $D=1\div2$, are culoare albastru-albăstrui cu luciu metalic;
- BORNIT(Cu_5FeS_4), conține 63,3% Cu, cristalizează cubic, are $D=3$, culoare roz caracteristică, cu nuanțe roz-brun, violet sau gălbui cu luciu metalic;
- CALCOPIRITA(CuFeS_2), conține 34,5% Cu, cristalizează tetragonal, are $D=3\div4$, culoare galben-bronz cu luciu metalic;
- CUPRIT(Cu_2O), conține 88,8% Cu, cristalizează cubic, are $D=3\div4$, culoare alb-gri cu nuanțe albăstrui;
- TENORIT(CuO), conține 79,9% Cu, cristalizează monoclinic, are $D=3\div5$, culoare cenușiu – albicios cu nuanțe galben-verzui;
- MALACHIT($\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2$), conține 57,5% Cu, cristalizează monoclinic, are $D=3\div4$, culoare verde de smarald, aspect sticlos;

- AZURIT($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), conține 55,1% Cu, cristalizează monoclinic, are $D=3 \div 4$, culoarea în lumină reflectată este cenușie cu nuanțe roz sau albastru de azur;
- BROCHANTIT($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), conține 56,2% Cu, cristalizează în sistemul ortorombic.

Alte minerale ce conțin cupru sunt:

- ENARGIT($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5 \pm \text{Sb}$), conține 48,3% Cu, cristalizează rombic, are $D=3$, culoare cenușiu deschis cu nuanțe roz sau roz-brun;
- TETRAEDRIT($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), conține 45,8% Cu, cristalizează cubic, are $D=3 \div 4$, culoare cenușiu deschis;
- TENANTIT($\text{Cu}_{12}\text{As}_{13} \pm \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Fe}$), conține 51,6% Cu, cristalizează cubic, are $D=3 \div 4$, culoare cenușiu-verzui;
- BOURNONIT(PbCuSbS_3), conține 13% Cu, cristalizează rombic, are $D=2 \div 3$, culoare alb- cenușiu cu nuanțe verzui;
- ATACAMIT($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), conține 59,5% Cu;
- CHRISOCOL($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conține 36% Cu.

În minereuri aceste minerale sunt însoțite permanent de pirită și mai rar de pirotină și sunt asociate cu barită, sericit și cuarț.

Cele mai importante zăcămintele de cupru din România sunt în Maramureș (Baia Sprie, Căvnic, Nistru, Herja, Jereapăn) și în Munții Apuseni (Deva, Bălan, Baia de Aramă, Moldova Nouă).

Zăcămintele importante de cupru nativ se găsesc în SUA (Lacul Superior-Calumet, Hecla), Bolivia (Corocoro), Chile. În România cupru nativ se întâlnește la Moldova Nouă.

Peste 90% din producția mondială de cupru este asigurată prin exploatarea minereurilor sulfuroase. Zăcămintele sulfuroase importante sunt în SUA (calcopirita, calcozina, bornit), Chile, Africa de Sud, Rusia, Canada, Zair, Zambia. Concentrarea minereurilor de cupru se realizează prin flotație, obținându-se concentrate cu 20÷25% Cu; 30÷35% Fe; 28÷40% S; 3÷5% SiO_2 ; 2÷3% CaO; 0,004% Zn. Minereurile polimetalice se supun flotației selective, când se obțin concentrate pentru fiecare metal separat, sau flotației colective, când se concentrează simultan două (de obicei Cu și Pb) sau mai multe metale.

3.1.4.3. Minerale, minereuri și zăcămintele de plumb și zinc

Cele mai importante minerale de plumb sunt [1,4,5]:

- GALENA(PbS), conține 86,6% Pb, cristalizează cubic, are $D=2\div 3$, culoare alb-cenușiu cu luciu metalic;
- CERUZIT(PbCO₃), conține 77,5% Pb, cristalizează rombic, are $D=3\div 4$, culoare alb-cenușiu, incolor sau galben-brun;
- ANGLEZIT(PbSO₄), conține 68,3% Pb, cristalizează rombic, are culoare albă, galbenă sau verde.

Alte minerale care conțin plumb:

- BOURNONIT(PbCuSbS₃), conține 42,6% Pb și 13% Cu, cristalizează rombic, are $D=2\div 3$, culoare alb-cenușiu cu nuanțe verzui;
- CROCOIT(PbCrO₄), conține 68,9% PbO și 31,1% Cr₂O₃, cristalizează monoclinic, are $D=2\div 3$, culoare portocaliu sticlos;
- WULFENIT(PbMoO₄), conține 61,4% PbO și 36,8% MoO₃, cristalizează tetragonal-piramidal, are $D=2\div 3$, culoare galben-portocaliu;
- BOULANGERIT(Pb₅Sb₅S₁₁), conține 55,42% Pb, cristalizează monoclinic, are $D=2\div 3$, culoare cenușiu-alb cu tente albastrii.

Cele mai importante minerale de zinc sunt:

- BLENDĂ(ZnS), conține 67,1% Zn, cristalizează cubic, are $D=3\div 4$, culoare brun-negru sau galben-brun;
- WURTZIT(ZnS), conține 60,3% Zn și mult Cd, cristalizează hexagonal, are $D=3\div 4$, culoare negru-maron cu luciu gras;
- SMITHSONIT(ZnCO₃), conține 52,1% Zn, cristalizează romboedric, are $D=5$, culoare albă, gri, galbenă, verde și brună.

Alte minerale ce conțin zinc sunt:

- CALAMINA(2ZnO·SiO₂·H₂O), conține 67,5% Zn, cristalizează romboedric, are $D=5$, culoare albă, galbenă, roșie, brună, verde sau albastră;
- ZINCIT(ZnO), conține 80,3% Zn, cristalizează hexagonal, are $D=4\div 5$, culoare galbenă sau roșie;
- FRANCLINIT((ZnMn)O·Fe₂O₃), conține 10÷20% Zn.

În majoritatea cazurilor mineralele de plumb și zinc se găsesc asociate; cele mai importante zăcămintele, în România se găsesc la Baia Mare, Baia Sprie, Baia de Arieș, Baia Borșa, Băița Bihor, Zlatna, Rușchița, Nistru, Cavnic, Turț, Ocna de Fier, Rodna Veche, Rusca Montană.

Pe plan mondial cele mai mari zăcămintele se găsesc în Australia, S.U.A., Canada, Mexic, Rusia, Spania.

Concentrarea se face prin flotație colectivă, când se obține un concentrat comun Pb+Zn, valorificat prin tehnologia *I.S.P.*, sau prin flotație selectivă pentru extracția separată a plumbului și a zincului.

3.1.4.4. Minerale, minereuri și zăcămintele de nichel

Nichelul legat în sulfuri, arseniuri, sulfoarsenuri și silicați formează minerale ca [1,4,5]:

- PENTLANDIT($(\text{FeNi})_9\text{S}_8\pm\text{Co}$), conține 10÷40% Ni, cristalizează cubic, are $D=3\div4$, culoare alb-crem cu nuanțe brun;
- MILLERIT(NiS), conține 64,67% Ni, cristalizează romboedric, are $D=3\div4$, culoare alb cu nuanțe gălbui uneori cenușiu;
- NICHELINA(NiAs), conține 44% Ni, cristalizează hexagonal, are $D=5\div6$, culoare alb cu tente roz;
- GERSDORFIT($\text{NiAsS}\pm\text{Co,Fe,Sb}$), conține 35% Ni, cristalizează cubic, are $D=5$, culoare alb cu nuanțe gălbui;
- GARNIERIT ($(\text{NiMg})_6(\text{OH})_8\cdot(\text{Si}_4\text{O}_{10})$), conține 4÷30% Ni, are culoare alb cu nuanțe gălbui sau verde-albăstrui;
- CLOANTIT(NiAs_2), conține 8% Ni.

Principalul minereu din care se extrage nichelul este cel care conține pentlandit și care are peste 1% Ni. Sunt valorificate și zăcămintele de silicați.

În România mineralizații nichelifere se găsesc la Ciungani-Căzănești și în Munții Drocea, iar serpentine nichelifere cu 0,2÷0,3% Ni în Banat și Munții Sebeș.

Cele mai mari zăcăminte de nichel se găsesc în Canada (Ontario) unde conținutul de nichel este de 2÷4%, iar cel de cupru de 0,5÷3% și în Noua Caledonie.

Concentrarea se realizează prin flotație și în unele cazuri magnetic. La flotația colectivă se obține un concentrat Cu+Ni, iar la cea selectivă un concentrat de Cu și unul de Cu+Ni.

3.1.4.5. Minerale, minereuri și zăcăminte de mangan

Manganul însoțește în general fierul în oxizi și silicați. Minerale de mangan cu importanță industrială sunt [1,4,5]:

- PIROLUSIT(MnO_2), conține 63,2% Mn, cristalizează pătratic, are $D=2\div 6$, culoare cenușiu-negru cu luciu metalic;
- PSILOMELAN($kRO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$), conține 50% Mn, cristalizează monoclinic, are $D=5\div 6$, culoare neagră;
- MANGANIT($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), conține 62,4% Mn, cristalizează monoclinic, are culoarea cenușiu cu nuanțe brun și reflexe roșii sângerii;
- BRAUNIT($3MnO_3 \cdot MnSiO_3$), conține 69,6% Mn, cristalizează tetragonal, are $D=6\div 7$, culoare cenușiu cu nuanțe brune;
- RODOCROZIT($MnCO_3$), conține 47,8% Mn, cristalizează romboedric-trigonal, are $D=3\div 4$, culoare roz sticlos.

Minereurile exploatabile au min. 30% Mn; max. 20% SiO_2 ; max. 0,1÷0,3% P.

România are zăcăminte de mangan în Moldova, la Cârlibaba, la Iacobeni, la Vatra Dornei, la Sarul Dornei, la Broșteni, în Banat, la Delinești, în Munții Lăpuș, în Munții Drocea, în Sebeș.

Zăcăminte importante de mangan se găsesc în Rusia, India, Chile, Japonia, SUA, Brazilia, Australia și Suedia.

Minereurile de mangan se pot utiliza ca atare sau după o preparare care poate include separarea magnetică sau flotația selectivă.

3.1.4.6. Minerale, minereuri și zăcămintele de aluminiu

Există aproximativ 250 de minerale care conțin aluminiu. Dintre acestea amintim [1,4,5]:

- CORINDON(Al_2O_3), cu 100% Al_2O_3 , cristalizează romboedric, are $D=8\div 9$, culoare roșie, cenușie, verde, albastră, purpurie sau violet-roșu, toate cu luciu sticlos;
- BOEHMIT($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, cu 85 % Al_2O_3 , cristalizează monoclinic;
- DIASPOR($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), conține 85 % Al_2O_3 cristalizează monoclinic-bipiramidal;
- HIDRARGILIT($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), conține 65,4 % Al_2O_3 ;
- CIANIT($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), conține 63 % Al_2O_3 ;
- ANDALUZIT($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), conține 63% Al_2O_3 , cristalizează ortorombic, are $D=7,5$, culoare alb, roșu, gri sau violet;
- SILIMANIT($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), conține 63% Al_2O_3 , cristalizează ortorombic, are $D=6\div 7,5$, culoare galben, cenușiu și verzuie;
- NEFELIN($(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), conține 32,2÷36,0 % Al_2O_3 , are $D=5\div 6$, incolor, alb sau gri;
- LEUCIT($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$), conține 23,5 % Al_2O_3 ;
- CAOLINIT($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conține 39,5 % Al_2O_3 cristalizează monoclinic, are $D=1$, culoare albă, gălbuie sau incoloră;
- CRIOLIT($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$), conține 24,3% Al, cristalizează monoclinic, are $D=2\div 3$, culoare albă, gri gălbuie sau incoloră.

Ca minereu poate servi orice rocă care are conținut ridicat de alumina ce poate fi separată ușor din aceasta. Cele mai importante minereuri sunt: bauxitele, alunitele, nefelinele și caolinurile.

Bauxitele, care asigură peste 92 % din producția mondială de alumina, sunt formate în principal din hidroxizi de aluminiu precum și din alumino-silicați hidratați.

Cele mai importante zăcămintele de bauxită din România se găsesc în Bihor (Munții Pădurea Craiului) și Hunedoara (Ohaba Ponor), iar nefeline în Masivul Ditrău și la Orșova.

Zăcămintele importante de bauxită există în Franța, China, Brazilia, Jamaica, Surinam, Australia, Guineea, Ghana, Grecia, Italia, Ungaria, Turcia, iar de nefeline în Rusia, SUA, Canada, India, Groenlanda, Suedia, Norvegia, Scoția, Africa.

3.1.4.7. Minerale, minereuri și zăcămintele de magneziu

Principalele minerale de magneziu sunt [1,4,5]:

- MAGNEZIT($MgCO_3$), conține 29 % Mg, cristalizează romboedric, are $D=4\div 5$, culoare albă, gălbuie sau brun-negricios;
- DOLOMIT($MgCO_3\cdot CaCO_3$), conține 13 % Mg, cristalizează romboedric, are $D=3\div 4$, culoarea albă, verzui, roșietic sau brun;
- CARNALIT($MgCl_2\cdot KCl\cdot 6H_2O$), cristalizează ortorombic, are $D=1\div 2$, culoarea galben-gălbui sau roșu-roșiatic;
- TALC($3MgO\cdot 4SiO_2\cdot H_2O$), cristalizează monoclinic, are $D=1\div 2$, culoare galben-roșietic sau brun- maroniu cu luciu gras;
- BISOFIT($MgCl_2\cdot 6H_2O$), conține 12 % Mg;
- KISERIT($MgSO_4\cdot H_2O$), conține 17 % Mg, cristalizează monoclinic, are $D=3\div 4$, culoare albă, gri sau gălbuie.

Sunt valorificate minereurile ce conțin magnezit, dolomit sau carnalit. Magneziul se extrage și din apa oceanelor ($1,3\text{ kg Mg/m}^3$), a mărilor ($1,0\text{ kg Mg/m}^3$), a lacurilor sărate sau amare.

3.1.4.8. Minerale, minereuri și zăcămintele de titan

Se cunosc circa 70 de minerale ce conțin titan; cele mai răspândite sunt [1,4,5]:

- ILMENIT($FeTiO_3$), conține 31,6 % Ti, cristalizează trigonal, are $D=5\div 6$, culoare alb-cenușiu cu nuanțe maronii și proprietăți magnetice slabe;
- RUTIL($TiO_2\pm Fe$), conține 60 % Ti, cristalizează tetragonal, are $D=6\div 7$, culoare negru-roșietic cu luciu semimetalic;

- TITANIT($\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \pm \text{FeO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Ce}_2\text{O}_3$), cristalizează monoclinic-prismatic, are $D=5 \div 6$, culoare brună, gri, galbenă, neagră.

În afara minereurilor ce conțin minerale de titan, o sursă importantă o reprezintă reziduurile de la extracția bauxitei și zgurele metalurgice.

În România, rezerve de titan se găsesc în M-ții Drocea, în Masivul Ditrău, în aluviunile de pe valea Argeșului, la Caraorman, la Chituc. Zăcămintele primare există în Canada, Africa de Sud, SUA, Norvegia, Suedia, Rusia, iar nisipuri aluvionare în India, Australia, Brazilia, S.U.A. .

Concentrarea se face gravitațional, magnetic sau prin flotație, funcție de natura și granulația minereului.

3.1.4.9. Minerale, minereuri și zăcămintele de aur și argint

Aurul se întâlnește frecvent în stare nativă (40-49% Au), aliat cu Ag sau metale platinice, spre deosebire de argint care numai rareori se întâlnește necombinat. Principalele minerale sunt [1,4,5]:

- CALAVERIT($7\text{AuTe}_2 + \text{AgTe}_2$), conține 39,01% Au; 3,06% Ag și 57,93% Te;
- SILVANIT($(\text{AuAg})\text{Te}_4$), conține 24,2% Au și 13,3% Ag, cristalizează monoclinic, are $D=1 \div 2$, culoare alb-crem;
- CRENERIT($(\text{AuAg})\text{Te}_2$), conține 39,5% Au și 3,1% Ag;
- PETZIT($(\text{AuAg})_2\text{Te}$), conține 25,4% Au și 41,8% Ag, cristalizează cubic, are $D=2 \div 3$, culoare alb-cenușiu sau nuanțe violet;
- SACARIMBIT($(\text{Pb}_x\text{Au}_y\text{Cu})(\text{TeSbS})_z$), conține 6 ÷ 12% Au; 54 ÷ 63% Pb; 15 ÷ 32% Te;
- ARGENTIT(Ag_2S), conține 87% Ag, cristalizează cubic, are $D=2 \div 3$, culoare alb-cenușiu, gri, albastru, adesea negru;
- AMALGAM DE ARGINT($\text{Ag}_2\text{Hg}_2, \text{Ag}_2\text{Hg}_3$);
- ARGENTOPIRIT ($\text{Ag}_2\text{Fe}_6\text{S}_{10}$);
- DISKRASIT(Ag_2Sb), conține 64,3 ÷ 84,4 % Ag și 15,7 ÷ 35,6 % Sb, cristalizează rombic, are $D=3 \div 4$, culoare alb-argintie, uneori gri închis;

- KERARGIRIT(AgCl), conține 75,27% Ag, cristalizează cubic, are $D=1\div 2$, culoare albă, gri sau violet;
- HESSIT(AgTe), conține 62,86% Ag, cristalizează monoclinic, are $D=2\div 3$, culoare alb-cenușiu.

În România există zăcăminte de sulfuri polimetalice și de aur nativ în Maramureș, la Ilva, la Băița, la Valea Borcutului, la Săsar, la Băiuț, la Suior, iar telururi aurifere și aur nativ se găsesc în Munții Apuseni, la Baia de Arieș, Zlatna, Săcărâmb, Stănița.

Zăcăminte importante există în Africa de Sud (1596 milioane tone), Rusia, SUA, Canada, Mexic, Brazilia, Bolivia, Chile, Australia, Spania, Franța, Elveția, Germania, Suedia.

3.1.4.10. Minerale, minereuri și zăcăminte de staniu

Din cele 16 minerale ce conțin Sn, importanță practică prezintă [1,4,5]:

- CASITERIT($\text{SnO}_2\pm\text{Fe}$, Mn), conține 78,8% Sn, cristalizează tetragonal, are $D=6\div 7$, culoare galbenă, brună, roșie sau neagră;
- STANINA($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), conține 27,61% Sn, cristalizează tetragonal, are $D=4\div 5$, culoare cenușiu deschis cu nuanțe verzui.

Pentru extracția staniului sunt valorificate atât minereurile primare cât și cele aluvionare ce conțin minerale de casiterit și de stanină.

Zăcăminte de staniu sunt în : China, Indonezia, Malaezia, Vietnam, Bolivia, Nigeria, Congo-Brazaville, Spania, Rusia, Anglia. Concentrarea se realizează gravitațional și prin flotație.

3.1.4.11. Minerale, minereuri și zăcăminte de wolfram

Minerale importante sunt [1,4,5]:

- WOLFRAMIT($n\text{FeWO}_4\cdot n\text{MnWO}_4$), conține circa 64% W, cristalizează monoclinic, are $D=5\div 6$, culoare negru semimetalic;
- SCHEELIT(CaWO_4), conține circa 64% W, cristalizează tetragonal, are $D=4\div 5$, culoare alb, galben, verzui sau roșiatic, uneori incolor;

- FERITUNGSTIT($\text{Fe}_2(\text{WO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Zăcămintele importante de minereuri de W există în: China, Birmania, Malaezia, Coreea, Australia, SUA, Mexic, Spania, Portugalia.

Concentrarea se realizează prin procedee gravitaționale, prin flotație, electrostatic sau electromagnetic.

3.1.4.12. Minerale, minereuri și zăcămintele de molibden

Principalele minerale sunt [1,4,5]:

- MOLIBDENIT(MoS_2), conține 60 % Mo, cristalizează hexagonal, are $D=1\div 2$, culoarea cenușiu-albastru cu luciu metalic;
- WULFENIT(PbMoO_4), conține 26 % Mo, cristalizează tetragonal, are $D=2\div 3$, culoare galben-oranj, brun, roșu, alb sau incolor;
- POWELIT(CaMoO_4), conține 58,5 % MoO_3 , formează cristale tetragonale galbene-verzui, are $D=3,5$.

Peste 90% din producția mondială de molibden se obține prin valorificarea zăcămintelor de molibdenit. Minereurile oxidice necesită o preparare mult mai complexă ceea ce explică utilizarea lor mai redusă.

Mineralizații hidrotermale ce conțin Mo se găsesc la Băița Bihorului, în Munții Drocea, în Banat. Zăcămintele bogate de Mo există în SUA-Colorado (Climax).

3.2. MATERIALE AUXILIARE

3.2.1. FONDANȚI

Fondații sunt substanțe minerale naturale sau sintetice care se adaugă în încărcătura cuptoarelor metalurgice de elaborare a metalelor și aliajelor, pentru a ușura separarea sterilului de mineralele utile sau de topitura metalică, prin formarea unei zgure fluide cu punct de topire scăzut. După caracterul chimic al acestor minerale fondații se clasifică în:

- *fondanți acizi*, al căror componentă principală este silicea (SiO_2); se folosesc la topirea minereurilor bogate în alumină și în procedeele acide de elaborare a metalelor și aliajelor;
- *fondanți amfoteri*, a căror componentă principală este bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); se folosesc la topirea minereurilor de fier;
- *fondanți bazici*, a căror componentă principală este CaO sau MgO , întâlnite în natură sub formă de carbonați: calcar (CaCO_3), magnezit (MgCO_3) și dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$); se folosesc în procedeele bazice de elaborare a metalelor și aliajelor sau în metalurgia extractivă.

Cei mai utilizați fondanți sunt:

- calcarul (piatra de var), de culoare albă, uneori cu nuanțe cenușii, funcție de impuritățile conținute, cristalizat sub cele două forme: aragonit și calcit;
- dolomitul, de culoare alb-cenușiu și un conținut de 30% CaO și 18% MgO

În România, acești fondanți se extrag de la carierele Voslăbeni-Harghita, Crăciuneasa-Hunedoara etc. Alți fondanți folosiți în metalurgia extractivă sunt: fluorina (CaF_2) și unele zgure rezultate din procesele metalurgice.

3.2.2. COMBUSTIBILI

Combustibilii sunt materiale organice sau anorganice naturale sau artificiale, solide, lichide, sau gazoase care prin ardere degajă energie dar în metalurgie se întrebuințează atât ca sursă de căldură cât și pentru desfășurarea unor procese fizico-chimice. Combustibilul cel mai utilizat în metalurgie este cocsul metalurgic, produs artificial, rezultat din pirogenarea unor sorturi de cărbune la temperaturi înalte și în absența aerului.

Caracteristici medii pentru cocsul de furnal și de turnătorie sunt date în Tabelul 3.4:

Tabelul 3.4. Caracteristici medii ale cocsului

Caracteristici	Cocs de furnal	Cocs de turnătorie
Carbon fix, %	79-82	70-80
Cenușă (maximum), %	10-14	8-10
Umiditate (maximum), %	4	1
Sulf (maximum), %	2	-
Rezistență la tobă (minimum), %	65-70	75-80
Putere calorică (minimum), kcal/kg	6400-6800	6200-7200

Alți combustibili utilizați în metalurgia extractivă sunt: huila, gazele naturale, gazul de cocserie, păcura, smoala, etc.

3.3. MATERIALE REFRACTARE

Materialele refractare sunt produse naturale sau artificiale care se folosesc în industria metalurgică pentru căptușirea agregatelor de încălzire și topire precum și a altor instalații termice la care încălzirea se face la temperaturi înalte. Tratatrea aprofundată a tuturor aspectelor teoretice și practice referitoare la produsele refractare utilizate în metalurgie este făcută în secțiunea 9.2.

CAPITOLUL 4

TERMODINAMICA CHIMICĂ

Termodinamica este știința care studiază transformările cantitative de energie, efectele energetice și posibilitățile de desfășurare spontană a proceselor fizice sau chimice. Primul enunț al termodinamicii a apărut atunci când la punerea în funcțiune a motorului cu aburi a trebuit explicitată relația dintre căldură și lucrul mecanic. Pentru chimie și metalurgie o aplicabilitate deosebit de importantă o au relațiile dintre căldură, temperatură, presiune și compoziția chimică.

Această componentă a termodinamicii, denumită termodinamică chimică ia în considerare numai stările inițiale și finale ale sistemului și nu se ocupă de drumul parcurs, de viteza de reacție sau de compușii intermediari.

4.1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE

Pentru buna înțelegere a principiilor și legilor termodinamicii este necesară definirea câtorva noțiuni fundamentale:

- *sistem material* – reprezintă o porțiune din spațiu constituit din unul sau mai multe corpuri, care este delimitată de o suprafață bine definită;
- *sistem termodinamic* – reprezintă o porțiune din universul material la nivelul căruia au loc fenomene de schimb de căldură și lucru mecanic.

În termodinamica chimică unde sistemele sunt formate dintr-un număr foarte mare de molecule sau atomi pot exista următoarele cazuri:

- *sistem termodinamic închis* – prin suprafața limită a sistemului nu se face schimb de substanță, dar se poate face schimb de căldură sau de lucru mecanic.
- *sistem termodinamic izolat* – prin suprafața limită nu se face schimb de substanță, căldură sau lucru mecanic.
- *sistem termodinamic deschis* – prin suprafața limită se face schimb de substanță și de energie cu exteriorul.

- *sistem termodinamic omogen* – este constituit dintr-o singură fază și prezintă în orice punct proprietăți macroscopice identice.
- *sistem termodinamic eterogen* – este format din două sau mai multe faze separate între ele prin suprafețe bine definite la nivelul cărora proprietățile variază brusc.

Faza este porțiunea omogenă de materie care prezintă în toată întinderea sa proprietăți macrofizice identice (duritate, presiune, indice de refractaritate etc).

Procesele termodinamice se pot clasifica astfel:

- *cvasistatic* – stările succesive de transformare a sistemului sunt stări de echilibru
- *adiabatic* – în sisteme izolate
- *izoterm* – la temperatură constantă
- *izocor* – la volum constant
- *izobar* – la presiune constantă
- *reversibil* – sistemul poate fi readus la starea inițială pe aceeași cale deoarece nu s-au făcut modificări ale mediului exterior
- *ireversibil* – readucerea la starea inițială nu se poate face fără modificări ale mediului înconjurător
- *ciclic* – după schimb de căldură și lucru mecanic cu exteriorul, sistemul revine la starea sa inițială.

Echilibrul termodinamic este starea unică spre care se postulează că tinde orice sistem, în condiții exterioare date (T, P, câmp magnetic, câmp electric) și care se caracterizează prin lipsa oricărei modificări în timp.

Variabile de stare sau parametri de stare sunt mărimi fizice măsurabile care servesc la caracterizarea sistemului. Parametrii de stare termodinamică sunt mărimi scalare.

Parametrii extensivi sau factori de capacitate sunt mărimi ce depind de cantitatea de substanță din sistem [(masa (kg); numărul de moli; volumul(m^3))].

Parametrii intensivi sau factori de intensitate sunt mărimi care nu depind de cantitatea de substanță din sistem (volum molar, volum specific, temperatură, presiune, concentrație etc).

Funcțiile de stare termodinamică sunt mărimi derivate din parametrii de stare (energia internă, entropia, etc).

Ecuatia de stare este relația care leagă parametrii de stare a unui sistem termodinamic.

În termodinamică cel mai important parametru intensiv este temperatura. Aceasta este o măsură a intensității agitației termice a particulelor.

Măsurarea cantitativă a temperaturii se poate realiza prin determinarea variației monotone cu temperatura a unei anumite proprietăți. Astfel, se poate măsura variația volumului unui gaz sau lichid la presiune constantă, variația rezistenței electrice, variația forței termoelectrice, variația intensității radiației.

Temperatura este o măsură a mișcării termice moleculare sau atomice. Conform principiului zero al termodinamicii, două sau mai multe corpuri izolate diatermic sunt în echilibru termic dacă au temperaturile egale.

4.2. LEGEA I A TERMODINAMICII

Într-un sistem izolat, cantitatea totală de energie este constantă. Dacă dispare o anumită cantitate de energie în locul ei apare o cantitate echivalentă dintr-o altă formă de energie.

Energia nu poate fi creată din nimic și nu poate fi anihilată. Energia din univers este constantă.

Se postulează că între toate formele de energie există o unitate perfectă, toate se pot transforma în lucru mecanic. Între lucru mecanic și căldură există un raport fix:

$$\frac{L_1}{Q_1} = \frac{L_2}{Q_2} = \dots = \frac{L_i}{Q_i} = \dots = 4,1868 \text{ J/cal} \quad (4.1)$$

Energia internă a unui sistem este funcția de stare care depinde de temperatură, presiune și numărul de moli:

$$U = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (4.2)$$

Dacă energia internă se împarte la numărul de moli se obține conținutul de energie molară U_M , care este o funcție doar de T și P . Deoarece în termodinamica chimică se operează în mod obișnuit cu proprietăți molare, indicele M este adesea omis.

Conținutul de energie internă a unui sistem se poate schimba ca rezultat al schimbului de căldură și lucru mecanic cu mediul înconjurător.

Dacă notăm cu Q căldura absorbită din mediul înconjurător și cu L lucrul mecanic efectuat asupra mediului înconjurător, atunci la o variație infinitezimală:

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (4.3)$$

Deoarece conținutul de energie este o funcție de stare, simbolul dU este folosit pentru a exprima diferențiala totală exactă, care poate fi integrată independent de traiectorie. Căldura și lucrul mecanic nu sunt funcții de stare și simbolurile δQ și δL sunt utilizate pentru a exprima diferențiale inexacte.

La trecerea de la starea 1 la o altă stare 2, cantitatea de energie internă schimbată, este:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = Q - L \quad (4.4)$$

Semnul Δ este folosit la schimbările izoterme și se referă la proprietatea stării finale, iar semnul minus este aplicat proprietății stării inițiale a proceselor care au loc cu schimbări de temperatură.

4.2.1. ENERGIA INTERNĂ

Energia internă este suma tuturor energiilor de mișcare de translație și de rotație a moleculelor și de vibrație a atomilor, precum și a energiilor potențiale de interacțiune a atomilor și moleculelor. Deoarece energia internă este o funcție termodinamică de stare, variația energiei interne nu depinde de calea pe care se realizează procesul, ci depinde numai de starea inițială și cea finală a sistemului. Atât cantitatea de căldură cât și cantitatea de lucru mecanic schimbate de un sistem termodinamic depind de drumul parcurs, însă suma lor este independentă de drum.

Nu se poate da o valoare absolută a conținutului de energie al unui sistem, dar se poate determina variația energiei funcție de temperatură, presiune, volum sau schimbările asociate unor reacții chimice. Aceste variații pot fi determinate pentru sistemele închise deoarece orice adăugare sau îndepărtare de material implică mărirea sau micșorarea conținutului de energie pentru care noi nu avem o măsură absolută.

Lucrul mecanic efectuat asupra mediului înconjurător poate fi de mai multe feluri:

$$\delta L = \delta L_{vol} + \delta L_{mec} + \delta L_{electr} + \delta L_{magn} \quad (4.5)$$

Dintre acestea cel mai important este lucrul mecanic volumic ceea ce înseamnă extinderea volumică a sistemului împotriva unei presiuni externe P ;

$$\delta L_{vol} = P \cdot dV \quad (4.6)$$

sau după integrare:

$$L_{vol} = \int_1^2 P \cdot dV \quad (4.7)$$

Dacă de exemplu, procesele au loc la presiunea atmosferică, atunci lucrul mecanic se produce la presiune constantă:

$$L_{vol} = P \cdot \int_1^2 dV \quad (4.8)$$

Dacă expansiunea este neaccelerată și fără frecări, diferența dintre presiunea internă și cea externă este infinitezimală, atunci lucrul mecanic este reversibil. Concret acesta este cazul expansiunii termice a unui solid, lichid sau gaz într-un cilindru cu un piston fără frecări.

$$dU = \delta Q - P \cdot dV - \delta L' \quad (4.9)$$

în care cu $\delta L'$ s-au notat toate celelalte lucruri mecanice cu excepția celui volumic. Dacă sistemul este păstrat la volum constant și nici un alt lucru mecanic nu mai este exersat asupra mediului înconjurător, atunci:

$$dU = \delta Q \quad (4.10)$$

iar după integrare:

$$\Delta U_v = Q_v \quad (4.11)$$

4.2.2. ENTALPIA SAU FUNCȚIA CĂLDURII

În metalurgie majoritatea proceselor chimice se desfășoară la presiune constantă și nu la volum constant.

$$\delta Q = dU + P \cdot dV = d(U + P \cdot V)_p \quad (4.12)$$

Se definește mărimea:

$$H = U + P \cdot V \quad (4.13)$$

care este o nouă funcție de stare denumită **entalpie**.

Prin diferențiere:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP = \delta Q - P \cdot dV - \delta L' + P \cdot dV + V \cdot dP \quad (4.14)$$

$$dH = \delta Q + V \cdot dP - \delta L' \quad (4.15)$$

În condițiile în care presiunea este constantă și în afara lucrului mecanic volumic nu se efectuează nici un alt fel de lucru mecanic.

$$dH = \delta Q \quad (4.16)$$

iar după integrare

$$\Delta H_p = Q_p \quad (4.17)$$

În concluzie, căldura primită de un sistem termodinamic servește la creșterea energiei sale interne în cazul proceselor izocore și la creșterea entalpiei în cazul proceselor izobare. Dacă se ia în considerare cazul unui gaz aflat într-un corp de pompă atunci încălzirea sa de la T_1 la T_2 se poate face:

a) *la volum constant*, $Q_v = \Delta U$, când întreaga cantitate de căldură este utilizată pentru mărirea energiei interne a sistemului;

b) *la presiune constantă*, când pentru a obține aceeași variație de temperatură $\Delta T = T_2 - T_1$ se va cheltui o cantitate de căldură $Q_p > Q_v$; o parte din căldura Q_p este utilizată pentru a mări energia internă a sistemului, iar o altă parte, $P \cdot \Delta V$, pentru a face un lucru mecanic de volum.

În cazul gazelor ideale, dacă temperatura este constantă atunci U este independentă de V , iar H este independentă de P .

La gazele reale dependența energiei și entalpiei de volum, respectiv presiune, este mică și pe măsură ce presiunea se apropie de zero energia și entalpia se apropie de valori constante. Pentru substanțele condensate efectul presiunii este mic. Deoarece în cazul proceselor metalurgice au loc variații mari de temperatură și variații mici de presiune este evident că în aceste cazuri efectul presiunii asupra entalpiei este neglijabil. Presiunea poate avea o influență semnificativă asupra entalpiei doar în cazul substanțelor cu coeficienți mari de expansiune la anumite transformări cum ar fi de exemplu schimbările structurale.

Deoarece energia și entalpia sunt funcții de volum și presiune este necesar să definim energiile și entalpiile molare standard, corespunzătoare unei presiuni standard alese sau a unei stări standard. Aceste funcții standard

notate U° și respectiv H° sunt funcții numai de temperatură și, ca o regulă generală, sunt acelea de la presiunea de 1atm ($1,013 \times 10^5 \text{Pa}$). Pentru cele mai multe gaze energia și entalpia standard diferă nesemnificativ de cele de la presiunea atmosferică și cum efectul presiunii este mic pentru toate substanțele, indicele superior este adesea omis în calculele metalurgice.

4.3. VARIAȚIA ENERGIEI INTERNE ȘI A ENTALPIEI CU PARAMETRII TERMODINAMICI DE STARE

Energia internă $U = f(T, V)$ și entalpia $H = f(T, P)$ sunt funcții termodinamice de stare și variațiile lor elementare sunt diferențiale totale exacte:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV \quad (4.18)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dP \quad (4.19)$$

În absența oricărui lucru mecanic din ecuațiile (4.9) și (4.18) se deduce:

$$dU = \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \cdot dT \quad (4.20)$$

iar din ecuațiile (4.15) și (4.19) rezultă:

$$dH = \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT \quad (4.21)$$

Se fac următoarele notații:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v \quad (4.22)$$

în care C_v reprezintă *capacitatea calorică molară izocoră*.

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (4.23)$$

în care C_p reprezintă *capacitatea calorică molară izobară*.

Termodinamica nu dă nici o informație despre valoarea numerică a capacităților calorice sau despre variația lor cu temperatura. Chiar dacă în termodinamica statistică și în mecanica cuantică există bază de calcul pentru

capacitățile calorice, se preferă determinarea experimentală prin calorimetrie. *Capacitatea calorică a unui sistem este cantitatea de căldură necesară mării temperaturii acestuia cu un grad.*

Considerăm că într-un calorimetru în care se găsește o masă m_{H_2O} de apă, la temperatura T_{H_2O} , se introduce un metal cu masa m_{Me} aflat la temperatura T_{Me} . Între apă și metal va avea loc un schimb de căldură până când temperatura acestora se va uniformiza la valoarea T .

$$Q = m_{Me} \cdot c_{Me} \cdot (T_{Me} - T) = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot (T - T_{H_2O}) \quad (4.24)$$

în care

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (4.25)$$

este *căldura specifică medie* pe intervalul de temperatură ΔT și reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de substanță cu un grad.

$$c = \frac{\delta Q}{m \cdot dT} \quad (4.26)$$

este căldura specifică absolută sau reală.

În general, capacitatea calorică variază cu temperatura ca în Figura 4.1. La presiune constantă și mărirea temperaturii de la T_1 la T_2 entalpia crește cu o cantitate:

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad (4.27)$$

corespunzătoare porțiunii hașurate din Figura 4.1.

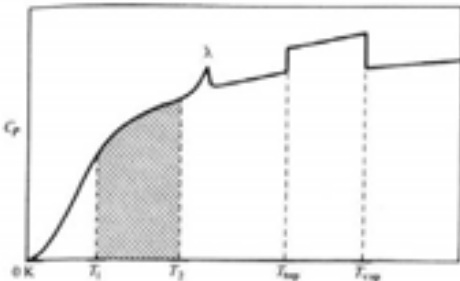


Figura 4.1. Variația capacității calorice molare cu temperatura; creșterea entalpiei între T_1 și T_2 este dată de aria hașurată [6].

Când substanța este încălzită peste un punct de transformare, entalpia crește cu o cantitate dată de entalpia de transformare ΔH_{trf} . Dacă

căldura de transformare este absorbită la o temperatură constantă, atunci căldura specifică este infinită la acea temperatură. Aceasta este numită o **transformare de ordinul întâi**. De această natură sunt transformările precum: topirea și fierberea la temperatură constantă, precum și toate transformările cristalografice.

Există câteva cazuri, precum transformările magnetice sau reacțiile ordine-dezordine la care căldura de transformare poate fi absorbită într-un domeniu finit de temperatură. Aceasta conduce la o mărime anormală, însă finită, a capacității calorice. Asemenea transformări sunt numite **transformări de ordin secundar sau înalt**. Datorită formei curbei capacității de căldură acestea mai sunt numite și transformări λ . În acest caz mărirea entalpiei poate fi obținută prin integrarea curbei capacității calorice, dar de obicei se realizează prin prezumarea unei curbe line a capacității de căldură și prin adăugarea căldurii rămase ca fiind căldura de transformare.

Pentru diferența totală a entalpiei la două temperaturi și presiunea standard se poate scrie:

$$H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + \sum \Delta H_{trf} \quad (4.28)$$

Deoarece variația presiunii are efect nesemnificativ se poate renunța la indicele superior și prescurtat se poate scrie $H_{T_1}^{T_2}$.

Creșterea entalpiei cu temperatura pentru diverse calcule metalurgice presupune definirea unei temperaturi de referință și anume $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$. Creșterea entalpiei la o temperatură oarecare mai mare decât temperatura de referință este uneori numită conținutul de căldură al substanței. Pe un anumit interval de temperatură capacitatea calorică molară este exprimată aritmetic prin expresia:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots + e \cdot T^{-2} \quad (4.29)$$

Aceste relații prezintă avantajul că pot fi integrate pe un anumit interval de temperatură,

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT = a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3) + \dots - e \cdot (T_2^{-1} - T_1^{-1}) = H_{T_1}^{T_2} \quad (4.30)$$

Asemenea expresii sunt aproximativ variabile într-un anumit interval de temperatură, abaterile fiind cu atât mai mari cu cât ne îndepărtăm de acesta. Creșterea entalpiei funcție de temperatură poate fi ori tabelată, ori reprezentată grafic. Valorile tabelate sunt cele mai precise fiind publicate în diverse lucrări de specialitate (Anexa 1), însă mai intuitive și utile sunt reprezentările grafice (Anexa 2).

În Figura 4.2 sunt prezentate curbele creșterii entalpiei (atomice) molare a sulfului și fierului funcție de temperatură. Entalpia fierului crește continuu și uniform cu temperatura cu excepția punctelor de transformare. Astfel, la temperatura Curie de $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ are loc o transformare de ordinul 2, iar la temperaturile de transformare $\alpha \rightarrow \gamma$ la $910\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma \rightarrow \delta$ la $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ și solid – lichid la $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$, transformările sunt de ordinul 1 și entalpia crește discontinuu. Așa cum se observă entalpia de fuziune este mult mai mare decât entalpiile de transformare în stare solidă.

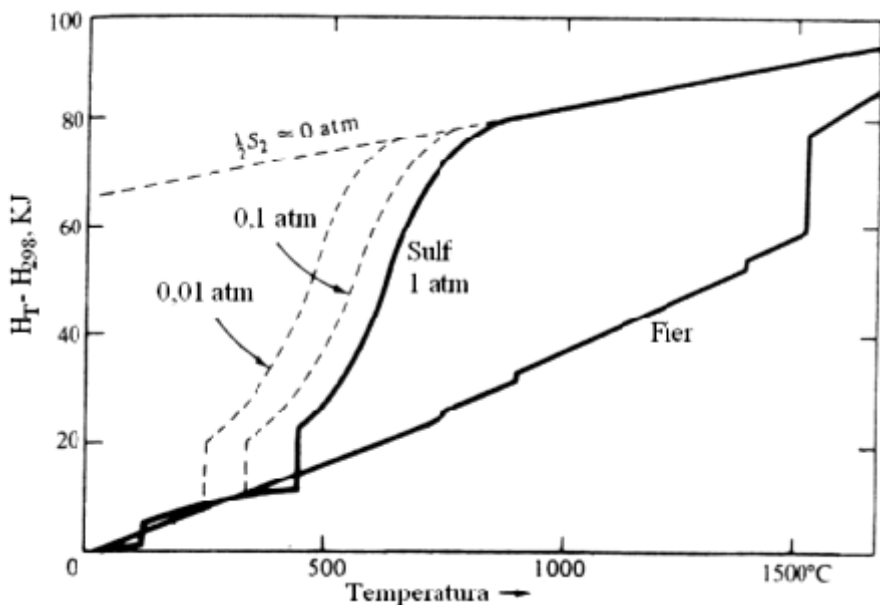


Figura 4.2. Variația entalpiei molare a fierului și sulfului în funcție de temperatură [6].

În diagramă nu este vizibilă variația entalpiei la transformarea sulfului ortorombic în sulf monoclinic la $96\text{ }^{\circ}\text{C}$, dar se observă creșterea de la punctul de topire de la $119\text{ }^{\circ}\text{C}$. La $445\text{ }^{\circ}\text{C}$ sulful lichid trece în stare de vapori, entalpia crescând brusc cu aproximativ 8 kJ. Între $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

capacitatea calorică a vaporilor de sulf crește foarte mult ca urmare a disocierii graduale a moleculelor de S_8 în S_6 și în cele din urmă în S_2 . La peste 1000°C vaporii de sulf sunt în marea lor majoritate de S_2 și capacitatea calorică are o valoare normală pentru gazele biatomice.

Variația considerabilă a entalpiei cu presiunea în cazul vaporilor de sulf, așa cum este ilustrat la 1 atm, 0,1 atm și 0,01 atm, este un caz întâlnit la foarte puține substanțe.

La temperaturi de circa 600°C entalpia crește cu descreșterea presiunii ca urmare a intensificării disocierii moleculelor. Aceasta înseamnă că vaporii de sulf au un coeficient termic de expansiune foarte mare ceea ce înseamnă o abatere considerabilă a comportamentului său față de aceea a unui gaz ideal. La micșorarea presiunii entalpia se apropie de o limită care este reprezentată de curba din zona superioară din Figura 4.2. Aceasta este entalpia standard pentru o jumătate de mol de gaz S_2 . La peste 1000°C această curbă coincide cu curba vaporilor de sulf la presiunea de 1 atm, ceea ce înseamnă că la aceste temperaturi vaporii de sulf se comportă ca un gaz ideal. La o presiune foarte joasă și temperaturi mai înalte are loc disocierea sulfurului în vapori monoatomici. Entalpia standard de sublimare a sulfurului ortorombic $S_{(ort)} = \frac{1}{2}S_{2(g)}$, la 25°C este de 64,9 kJ cât are curba entalpiei standard pentru $\frac{1}{2}S_2$ la 25°C .

4.4. VARIĂȚIILE ENTALPIEI ȘI CĂLDURII DE REACȚIE CU TEMPERATURA

Conform ecuației (4.19) entalpia ca o funcție termodinamică de stare va avea variația elementară la transformarea izobară

$$dH_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT = C_p \cdot dT \quad (4.31)$$

conform ecuației (4.23). Dacă integrăm pe intervalul de temperatură pe care are loc transformarea, atunci:

$$\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad (4.32)$$

Variația cu temperatura a efectului termic al unei reacții chimice se obține prin derivarea lui ΔH funcție de temperatură la presiune constantă.

$$\Delta H = \sum v_i' \cdot H_i' - \sum v_i \cdot H_i \quad (4.33)$$

în care: v_i sunt coeficienții stoechiometrici ai reactanților, v_i' sunt coeficienții stoechiometrici ai produșilor de reacție, H_i reprezintă entalpia reactanților, iar H_i' este entalpia produșilor de reacție.

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \sum v_i' \cdot \left(\frac{\partial H_i'}{\partial T} \right)_p - \sum v_i \cdot \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \sum v_i' \cdot C_{pi}' - \sum v_i \cdot C_{pi} = \Delta C_p \quad (4.35)$$

deci:

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p \quad (4.36)$$

Ecuția (4.36) reprezintă expresia diferențială a variației entalpiei și căldurii de reacție cu temperatura, cunoscută și sub numele de *legea lui Kirchhoff*.

În urma integrării între T_1 și T_2 se obține:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad (4.37)$$

forma integrată a legii lui Kirchhoff.

În practica metalurgică se pot întâlni cazurile indicate în Figura 4.3.

4.5. VARIAȚIA ENTALPIEI ÎN REACȚIILE CHIMICE

Dacă reacțiile au loc la presiune constantă și în absența oricărui lucru mecanic entalpia de reacție este egală cu cantitatea de căldură schimbată cu mediul înconjurător. Astfel la reacțiile endoterme ΔH_T este pozitiv, în timp ce la reacțiile exoterme ΔH_T este negativ. Dacă atât reactanții cât și produșii de reacție se găsesc în stările lor standard, atunci și entalpia de reacție este standard, ΔH_T^0 . Pentru majoritatea calculelor metalurgice se aproximează entalpia standard de reacție și la presiuni ușor diferite de o atmosferă.

Entalpia de reacție pentru un amestec de gaze este suma entalpiilor de reacție pentru toți constituenții în proporțiile în care ei sunt prezenți. Dacă pe intervalul de temperatură luat în considerare au loc diferite procese

de transformare (topire, vaporizare, dizolvare, etc) atunci ecuația (4.37) devine:

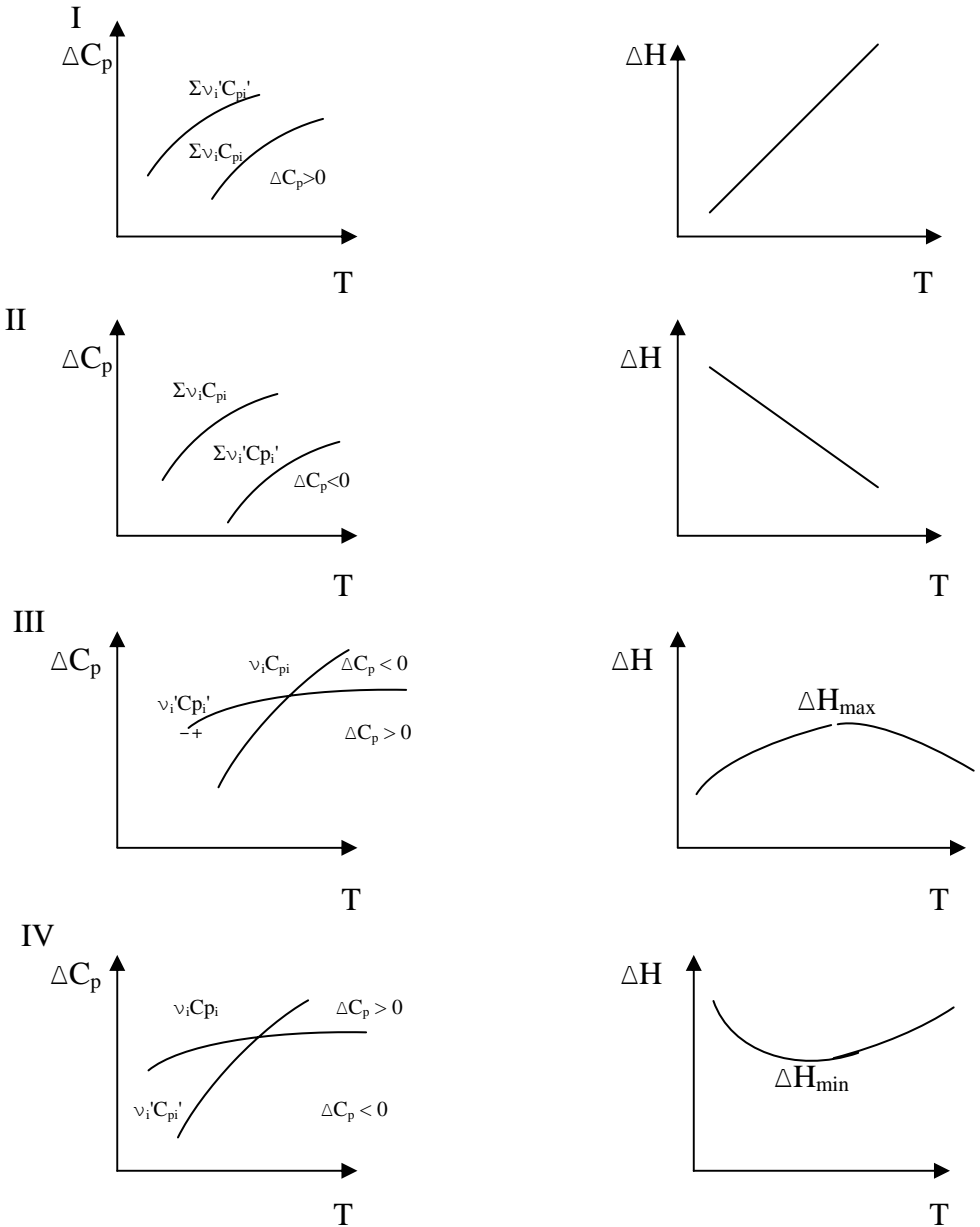


Figura 4.3. Corelația dintre modul de variație a capacităților calorice ale reactanților și produșilor de reacție funcție de temperatură și variația cu temperatura a efectului termic de reacție.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + \sum \Delta H_{trf} \quad (4.38)$$

Dacă ΔC_p se exprimă aritmetic conform ecuației (4.29) atunci în absența transformărilor de fază rezultă:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot T^3 - \frac{\Delta e}{2} \cdot T^{-1} \quad (4.39)$$

în care ΔH_0 este o constantă de integrare compusă din: ΔH_{298} și $\Delta a \cdot (298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (298)^2$, etc.

Ilustrarea grafică a legii lui Kirchhoff pentru cazul particular al reacției $Fe + S = FeS$ este dată în Figura 4.4.

Curba din partea superioară a diagramei dă suma entalpiilor standard pentru fier și sulf, iar curba de la partea inferioară este entalpia standard pentru sulfura de fier. Conform curbelor din Figura 4.4, entropia sulfurii față de cea a amestecului fier + sulf este:

- la 25 °C $Fe + S_{(orth)} = FeS_{(s)} \quad \Delta H_{298}^0 = -98 \text{ kJ}$
- la 1000 °C $Fe + 1/2S_2 = FeS_{(s)} \quad \Delta H_{298}^0 = -151 \text{ kJ}$
- la 1200 °C $Fe + 1/2S_2 = FeS_{(l)} \quad \Delta H_{298}^0 = -113 \text{ kJ}$

Unii autori consideră că la elementele aflate în starea lor stabilă la 25°C = 298 K, entalpia este zero. Conform acestei convenții entalpia tuturor acestor elemente va fi pozitivă la peste 25°C și negativă la temperaturi sub 25°C. Compușii chimici formați în condiții adiabatică vor avea entalpia egală cu zero, cei formați la temperaturi mai mici (reacții exoterme) vor avea entalpia negativă și egală cu ΔH_{298}^0 la 25°C, iar cei formați la temperaturi mai mari decât cea adiabatică (reacții endoterme) vor avea entalpia pozitivă.

Entalpia unui compus este o proprietate de stare fiind independentă de metoda și calea prin care acesta a fost preparat.

Conform *legii lui Hess* căldura de reacție (Q_v sau Q_p) nu depinde de drumul reacției, adică de stadiile ei intermediare, ci numai de natura și starea reactanților și a produșilor de reacție.

Cu ajutorul legii lui Hess se pot calcula călduri de reacție greu de determinat experimental, cum sunt spre exemplu reacțiile foarte lente, reacțiile foarte rapide, reacțiile la temperaturi și presiuni mari, folosind datele disponibile ale unor reacții ce pot fi determinate experimental.

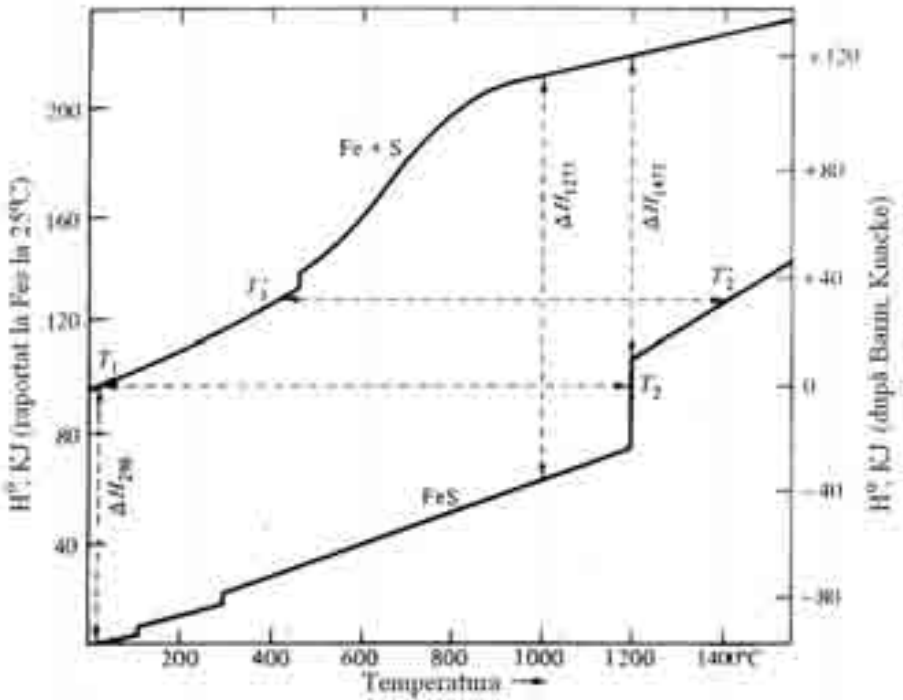
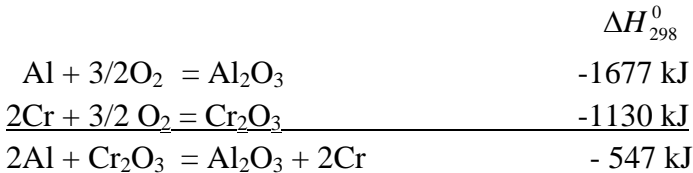


Figura 4.4. Variația relativă cu temperatura a entalpiei molare a amestecului sulf plus fier față de sulfura de fier [6].

Astfel, dacă entalpia reacției de reducere a trioxidului de crom cu aluminiu este greu de determinat sau calculat, atunci aceasta se poate calcula prin scăderea entalpiei de formare a oxizilor din elemente:



Dacă diferiții reactanți au temperaturi inițiale diferite, atunci în balanța de calcul a entalpiei trebuie să luăm în considerare variația entalpiei fiecărui reactant. Dacă reactanții conțin material inert care este încălzit odată cu producția de reacție atunci creșterea entalpiei acestuia trebuie adăugată la creșterea entalpiei produșilor de reacție.

Un exemplu elocvent este arderea combustibililor cu aer, caz în care azotul trebuie să fie încălzit la temperatura flăcării. Dacă combustia se face cu oxigen pur temperatura flăcării va fi mai mare deoarece capacitatea calorică a produșilor de reacție este mai mică decât la arderea cu aer. De asemenea, dacă reacția este incompletă sau dacă se utilizează reactanți în exces atunci entalpia cantităților în exces până la valoarea stoechiometrică trebuie adăugată la entalpia produșilor de reacție.

Deoarece căldura se transmite numai de la o temperatură înaltă la una joasă este necesar ca temperatura produșilor de ardere care părăsesc un cuptor metalurgic să fie mai mare decât aceea necesară topirii încărcăturii. Temperatura cea mai coborâtă la care producția de ardere pot părăsi zona de reacție se numește **temperatură critică** a procesului. Frațiunea căldurii totale de ardere care este disponibilă peste o anumită temperatură critică, crește cu mărirea temperaturii adiabatice. Temperatura adiabatică pentru arderea cu aer la 25⁰C, pentru majoritatea carburanților este de aproximativ 2100⁰C. Orice abatere de la necesarul stoechiometric, surplus sau deficit de aer, determină o temperatură adiabatică mai mică. Așa se explică de ce topirea oțelului în cuptorul cu vatră deschisă la aproximativ 1600⁰C este aproape imposibilă dacă combustia se realizează cu aer rece. Căldura disponibilă se poate mări prin folosirea aerului preîncălzit, a cărui entalpie se adaugă la entalpia produșilor de reacție, sau a aerului îmbogățit în oxigen.

Căldura disponibilă este folosită parțial pentru desfășurarea proceselor metalurgice și parțial pentru acoperirea pierderilor de căldură. Pierderile de căldură se pot calcula dacă se cunoaște temperatura în cuptorul de reacție, conductivitatea termică și coeficientul de transfer de căldură al materialelor ce alcătuiesc căptușeala cuptorului.

4.6. DETERMINĂRI CALORIMETRICE

Măsurarea diverselor cantități de căldură precum capacitățile calorice, căldurile de transformare, căldurile de reacție, căldurile de ardere, căldurile de dizolvare etc, se poate face experimental prin calorimetrie. Aceasta se realizează prin măsurarea creșterii temperaturii unei substanțe cu o capacitate calorică cunoscută, numită calorimetru. Calorimetrele trebuie să fie calibrate și izolate termic pentru a preveni pierderile de căldură.

Măsurătorile calorimetrice au două obiective principale:

- măsurarea capacităților calorice și a variațiilor entalpiei;
- măsurarea căldurilor reacțiilor chimice.

În primul caz măsurătoarea se realizează prin încălzirea substanței până la o temperatură dată T_2 , după care aceasta este introdusă în calorimetru care este păstrat la temperatura T_1 . După stabilizarea temperaturii din calorimetru se măsoară creșterea de temperatură ΔT , care ar trebui să fie mult mai mică decât diferența $T_2 - T_1$. Cantitatea de căldură degajată de substanță se calculează din creșterea temperaturii și capacitatea calorică a calorimetrului. Dintr-un număr de determinări este obținută creșterea entalpiei ca o funcție de temperatură și prin diferențierea acestei curbe se poate obține capacitatea calorică.

Pentru temperaturi joase și determinări de mai mare precizie măsurarea directă a capacității calorice se poate face prin producerea unei cantități cunoscute de căldură, de exemplu, prin încălzirea electrică a unei substanțe păstrate într-un container izolat.

Referitor la determinarea calorimetrică a căldurilor de reacție, un exemplu important îl constituie combustia carburanților.

Reacția are loc într-o incintă de oțel care conține combustibil și oxigen la presiune înaltă. Incinta este scufundată într-un calorimetru cu apă, iar aprinderea are loc cu ajutorul curentului electric. Căldura de reacție se obține prin măsurarea creșterii de temperatură în calorimetru la egalizarea cu temperatura produșilor de reacție.

Trebuie făcută o corectare pentru energia electrică utilizată pentru inițiere. Deoarece combustia s-a produs la volum constant încălzirea determină o variație ΔU , iar entalpia reacției se determină din

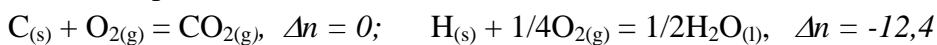
$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V)$. Deoarece produsul $P \cdot V$ are valori mult mai mari în cazul gazelor decât în cel al fazelor condensate, se vor lua în considerare numai componenții gazoși.

Pentru o reacție la temperatură constantă $\Delta(P \cdot V) = \Delta(n \cdot R \cdot T)$, în care Δn este creșterea numărului de moli ai gazului în timpul reacției.

La arderea cărbunilor $C + O_2 = CO_2$, $\Delta n = 0$ și $\Delta H = \Delta U$. În cazul combustibililor care conțin hidrogen, cum sunt hidrocarburile, după răcirea produșilor de reacție se formează apă, deci $\Delta n < 0$ și $\Delta H < \Delta U$. În majoritatea proceselor industriale metalurgice, gazele rezultate în zona de ardere au temperatura mai mare decât punctul de condensare al apei și deci căldura de condensare a apei nu este implicată. Prin scăderea din căldura totală de ardere a căldurii de vaporizare a apei formate prin ardere și a celei existente în combustibil, se obține puterea calorică netă. Pentru exemplificare să considerăm că într-un calorimetru are loc arderea completă a 1 g de cărbune care conține 80 % C, 5 % H, 5 % apă și 10 % cenușă.

Aprinderea s-a făcut cu ajutorul curentului electric folosindu-se 1500 W·s, iar temperatura calorimetrului după ardere a crescut de la 24°C la 26°C. Calorimetrul a fost calibrat cu ajutorul unei lămpi electrice când după introducerea a 18000 W·s, temperatura a crescut cu 1°C. Se pot determina următoarele:

- capacitatea calorică a calorimetrului este 18000 J/°C, deoarece alimentarea de calibrare de 18000 W·s = 18000 J.
- puterea calorică totală la volum constant sau căldura de ardere la volum constant se obține prin scădere din cei $2 \times 18000 \text{ J} = 36000 \text{ J}$ cât corespunde creșterii temperaturii cu 2 °C, a 1500 W·s = 1500 J, care este energia pentru aprindere, deci $\Delta U = 34500 \text{ kJ/kg}$ cărbune.
- puterea calorică totală la presiune constantă se determină astfel: 1kg cărbune conține: 800 g carbon = 66,7 moli carbon, 50 g hidrogen = 49,6 moli hidrogen, 50g apă = 2.8 moli apă; pentru:



$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V) = \Delta U + \Delta nRT, \text{ deci } \Delta H = 34500$$

$$\text{kJ} + (-12,4 \times 8,3144 \times 298) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 34500 \text{ kJ} - 30 \text{ kJ} = 34470 \text{ kJ/kg.}$$

- puterea calorică netă la presiune constantă se obține prin scăderea din puterea calorică totală la presiune constantă a căldurii de vaporizare a apei formate prin ardere și a celei existente în cărbune: $34470 \text{ kJ} - (24,8 + 2,8) \text{ moli} \times 44 \text{ kJ/mol} = 33256 \text{ kJ/kg}$ cărbune.

Calorimetrele de soluție se bazează pe diferența dintre căldura degajată la dizolvarea substanței compuse și căldura degajată la dizolvarea constituenților acesteia într-un solvent, de exemplu, un acid. Precizia determinărilor prin această metodă este destul de mică deoarece căldurile soluțiilor au valori mari spre deosebire de căldura de formare a substanței compuse. Pentru compușii intermetalici acidul poate fi înlocuit cu un metal cu punct de topire scăzut și care dizolvă compusul. Deoarece căldura de solubilizare într-un metal este mai mică decât într-un acid, precizia măsurării căldurii de formare se îmbunătățește. Similar pentru compușii ce conțin oxizi, cum sunt silicații ca solvent se poate utiliza o zgură cu temperatură de topire scăzută.

4.7. APLICAȚII INDUSTRIALE ALE BILANȚULUI EN TALPIEI

Deoarece pentru un proces metalurgic dat căldura furnizată este necunoscută, bilanțurile entalpiei sunt în general denumite bilanțuri de căldură. Entalpia reacției ΔH_{T_0} se poate determina ca fiind diferența dintre entalpia de formare a tuturor produșilor de reacție și entalpia de formare a tuturor reactanților. În practică, partea stângă care reprezintă partea de intrare, înseamnă termenii negativi, iar partea dreaptă care înseamnă ieșirea, înseamnă termenii pozitivi. Partea de intrare conține creșterile de entalpie peste temperatura de referință a tuturor reactanților ca și entalpiile negative de formare a produșilor de reacție. Partea de ieșire conține creșterile de entalpie peste temperatura de referință a tuturor produșilor de reacție și entalpia negativă de formare, adică entalpia de disociere a tuturor reactanților. Dacă entalpiile de formare a unor produși sau reactanți sunt pozitive ele vor fi listate și însemnate pe partea opusă. Același lucru este

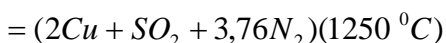
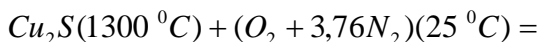
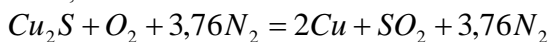
valabil și în cazul creșterii entalpiei dacă temperatura unui anumit reactant sau produs este mai scăzută decât temperatura inițială.

O grupare similară se aplică pentru căldură și lucru mecanic. Astfel, valorile pozitive ale lui Q , adică căldura furnizată de mediul înconjurător și lucrul mecanic creat de mediu, spre exemplu energia electrică, sunt listate în partea intrării, în timp ce pierderile de căldură și lucru mecanic către exterior sunt listate pe partea ieșirii.

O metodă mai exactă dar mult mai greu de aplicat în practică este aceea de a calcula entalpia reacțiilor care au loc. În acest caz entalpiile reacțiilor apar cu propria lor valoare, mai exactă decât cea obținută prin diferența dintre două cifre mari. Datorită complexității proceselor metalurgice aplicarea acestei metode în multe agregate industriale este aproape imposibilă.

Temperatura de referință aleasă este de $25^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$, temperatură la care sunt raportate majoritatea entalpiilor de formare și la care se poate ignora creșterea entalpiei reactanților introduși la temperatura camerei. Chiar dacă se alege altă temperatură de referință rezultatul este același deoarece, conform legii lui Hess, bilanțul entalpiei este determinat numai de starea finală și de cea inițială. Pentru exemplificare se alege cazul convertizării matelor albe de cupru. În sulfura de cupru topită aflată în convertizor la 1300°C , se insuflă aer la temperatura de 25°C și rezultă produși de reacție la 1250°C .

Reacția totală este:



În Tabelul 4.1. a și b este indicat bilanțul entalpiei reacției la două temperaturi de referință diferite [6].

Se observă că în cazul a) creșterile entalpiei tuturor reactanților și produșilor de reacție sunt pozitive și apar în bilanț pe partea de intrare, respectiv de ieșire. În cazul b) temperaturile aerului și a produșilor de reacție sunt mai coborâte decât temperatura de referință și creșterile lor de entalpie apar pe partea ieșirii și respectiv a intrării.

Tabelul 4.1. Bilanțul entalpiei de formare

a) Temperatura de referință 25°C = 298 K

Intrare		kJ	Ieșire		kJ
Cu ₂ S _(l)	H_{298}^{1537}	125,6	2Cu	H_{298}^{1523}	95,4
O ₂ +3,76N ₂	H_{298}^{298}	0,0	SO ₂		63,2
			3,76N ₂		147,7
S _(orth) +O ₂ =SO ₂	$-\Delta H_{298}^0$	297,0	Cu ₂ S=2Cu+S _(orth)	ΔH_{298}^0	82,0
Surplusul de căldură					34,3
Total intrări		422,6	Total ieșiri		422,6

b) Temperatura de referință 1300°C = 1573 K

Intrare		kJ	Ieșire		kJ
2Cu	H_{1523}^{1537}	3,3	O ₂	H_{298}^{1537}	43,1
SO ₂		3,0	3,76N ₂		154,0
3,76N ₂		6,3			
1/2S ₂ +O ₂ =SO ₂	$-\Delta H_{1573}^0$	360,5	Cu ₂ S=2Cu+1/2S _{2(g)}	ΔH_{1573}^0	141,7
Surplusul de căldură					34,3
Total intrări		373,1	Total ieșiri		373,1

Diferențele semnificative apar între căldurile de formare a Cu₂S și SO₂ din sulf ortorombic cum este cazul a), respectiv din sulful gazos diatomic ca în cazul b). Deși diferențele între cazul a) și b) sunt mari, se observă că surplusul de căldură de 34,3 este același în ambele cazuri. Acest lucru se explică prin aceea că entalpiile de formare la 1300 °C se pot determina conform legii lui Kirchoff, ecuația (4.37), din entalpiile de formare la 25 °C.

În general, într-un astfel de bilanț, pierderile de căldură sunt acoperite de către surplusul de căldură. Aceste bilanțuri pot conduce la determinarea unor necunoscute cum ar fi: temperatura produșilor de reacție, surplusul de căldură, etc.

Referitor la arderea carburanților care conțin hidrogen trebuie subliniată următoarea problemă. Dacă se utilizează căldura netă a combustiei la 25°C, atunci creșterea entalpiei apei din gazele de ardere trebuie să fie relativă la vaporii de apă la 25°C. Dacă se utilizează căldura totală de combustie atunci creșterea entalpiei trebuie să fie relativă la apa lichidă la 25°C. Cum diferența dintre căldura netă și căldura totală a combustiei este căldura de vaporizare a apei, rezultatul final va fi același în ambele cazuri. În majoritatea cazurilor agregatele industriale metalurgice sunt instalații complexe în interiorul cărora există variații mari de

temperatură și din acest motiv pentru efectuarea unor calcule mai precise este bine ca bilanțurile entalpiei să se facă la nivelul unor zone tehnologice mai restrânse.

4.8. LEGEA A II-A A TERMODINAMICII

În întregul univers și în orice sistem termodinamic au loc transformări spontane în sensul atingerii echilibrului, situație în care funcțiile termodinamice de stare au valori maxime sau minime. Transformările energetice în care este implicată căldura sunt ireversibile deoarece transformarea acesteia în orice altă formă de energie nu se poate face decât parțial.

Primul enunț al principiului II al termodinamicii aparține lui Sadi Carnot care în 1824 studiind ciclul de funcționare al unei mașini termice în patru timpi, stipulează: **trecerea căldurii de la un corp rece la unul cald nu se poate face fără consum de lucru mecanic**. Acest enunț a fost confirmat în 1850 când Clausius a spus: **în mod spontan căldura trece întotdeauna de pe corpurile calde pe cele reci**.

Aprofundând problematica funcționării motoarelor termice, în 1851 Kelvin emite postulatul: **o mașină termică nu poate funcționa periodic, efectuând nelimitat lucru mecanic, prin preluarea căldurii de la una și aceeași sursă, fără a o completa pe aceasta cu energie termică**.

Dacă ne referim la procese fizico-chimice atunci se poate spune că **într-un sistem izolat orice reacție chimică are loc numai în sensul în care sistemul cedează lucru mecanic sau reacția chimică are loc dacă în sistem are loc micșorarea energiei libere, adică a acelei părți din energie care poate să efectueze lucru mecanic**.

Se consideră o mașină termică în patru timpi cu două surse de căldură: Q_1 căldura primită la temperatura T_1 și Q_2 căldura cedată la temperatura T_2 . Deci $T_1 > T_2$; $Q_1 > Q_2$, iar $L = Q_1 - (-Q_2)$.

Randamentul mașinii:

$$\eta = L/Q = (Q_1 + Q_2)/Q_1 \quad (4.39)$$

Analizând diagrama din Figura 4.5. constatăm că au loc 2 transformări izoterme (la temperatura T_1 are loc dilatarea de la A la B cu o mărire de volum de la V_1 la V_2 , iar la temperatura T_2 are loc comprimarea de

la C la D cu o reducere de volum de la V_3 la V_4) și 2 transformări adiabate (detenta de la B la C cu absorbție de căldură Q_1 și comprimarea de la D la A cu cedare de căldură Q_2 către mediul înconjurător).

Dacă se combină ecuația (4.6.) cu legea generală a gazelor, $PV=nRT$, rezultă că lucrul mecanic izoterm este:

$$-L_1 = Q_1 = R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

respectiv,

$$L_3 = -Q_2 = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}$$

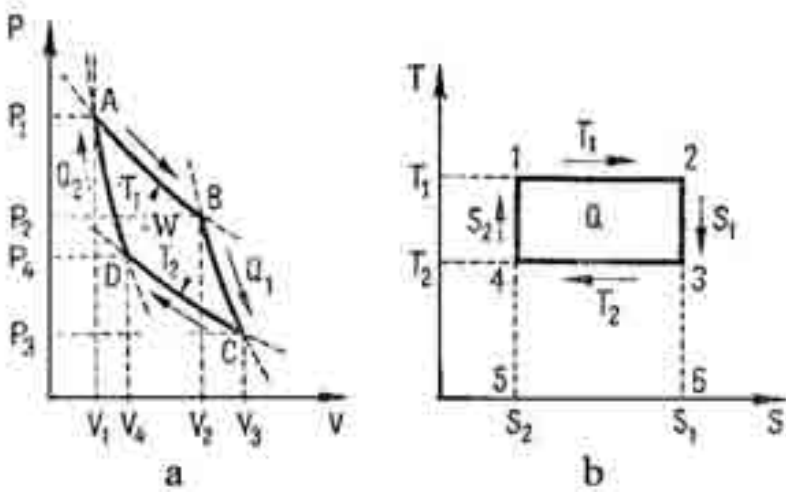


Figura 4.5. Ciclul Carnot. Diagrama Clapeyron [7].

Pentru transformările adiabate când $dQ = 0$, combinând ecuațiile (4.4), (4.9) și (4.21) rezultă:

$$-L_2 = -C_v \cdot (T_2 - T_1) \quad , \quad L_4 = C_v \cdot (T_1 - T_2)$$

Dacă în cazul ideal, substanță ideală și instalație ideală, se aplică ecuația adiabatei cunoscută și sub numele de ecuația lui Poisson: $PV^\gamma = const.$, atunci :

$$\eta_{ideal} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} - R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}}{R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4.40)$$

În condițiile în care considerăm lucrul mecanic reversibil, deci și comprimările sau dilatățile sunt reversibile, se poate demonstra că chiar dacă etapele ciclului sunt altele decât 2 izoterme și 2 adiabate, iar gazul nu este ideal, totuși randamentul este același.

Se poate concluziona că randamentul teoretic maxim al unei mașini termice nu depinde de etape și de condițiile de lucru ci numai de temperatura inițială și finală.

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{sau} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

4.8.1 ENTROPIA

Pentru o variație infinitezimală a căldurii la temperatură constantă se poate scrie:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS \tag{4.41}$$

În care cu S s-a notat entropia, o funcție termodinamică de stare care permite aprecierea sensului de evoluție spontană a proceselor.

Într-un proces izobar:

$$\frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} \leq dS \tag{4.42}$$

iar într-un proces izocor:

$$\frac{\delta Q_v}{T} = \frac{dU}{T} \leq dS \tag{4.43}$$

Prin combinarea cu relațiile (4.12) și (4.15) rezultă:

$$T \cdot dS \geq dU + P \cdot dV \tag{4.44}$$

sau

$$T \cdot dS \geq dH - V \cdot dP \tag{4.45}$$

Într-un sistem izolat în care U , V , H și P sunt constante, entropia crește la desfășurarea proceselor ireversibile și se menține constantă în cazul proceselor reversibile.

Dacă folosim ecuațiile (4.18) și (4.22) respectiv (4.19) și (4.23) atunci la o variație între T_1 și T_2 se obține :

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} \cdot dT, \quad (4.46)$$

pentru procese izocore și:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT, \quad (4.47)$$

pentru procese izobare.

Spontan procesele chimice evoluează spre starea de probabilitate maximă ceea ce presupune modificarea distribuției particulelor și creșterea gradului de dezordine.

Conform termodinamicii statistice entropia se poate exprima și ca măsură a probabilității:

$$S = \frac{R}{N} \cdot \ln W = k \cdot \ln W \quad (4.48)$$

în care: R - este constanta universală a gazelor;

N - numărul lui Avogadro;

k - constanta universală a lui Boltzmann;

W - probabilitatea de distribuție microscopică a particulelor pentru realizarea unei stări fizice macroscopice.

Entropia crește la sistemele care tranzitează de la ordine la dezordine și scade la cele care tranzitează de la dezordine la ordine. Astfel, entropia crește la vaporizare sau sublimare, la dizolvarea unui solid într-un lichid, la creșterea masei moleculare și a complexității compoziției chimice. Entropia scade pe măsura creșterii tăriei legăturilor dintre atomi ca de exemplu la dizolvarea unui gaz într-un lichid sau la combinarea atomilor în molecule.

Entropiile molare standard sunt mai mari la gaze decât la lichide, iar acestea sunt mai mari decât la solide.

Entropia în stare standard a unei reacții chimice se poate calcula ca diferență dintre entropiile standard de formare a produșilor puri de reacție și reactanții puri, la temperatura standard stabilită.

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_p \nu_p \cdot S_{298(p)}^0 - \sum_r \nu_r \cdot S_{298(r)}^0 \quad (4.49)$$

în care: ν este numărul de moli, S_{298}^0 este entropia standard stabilită la temperatura de 298K și presiunea $1,013 \cdot 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, p reprezintă indicele pentru produșii de reacție, r este indicele pentru reactanți.

Dacă se cunoaște entropia de reacție la temperatura T_0 atunci entropia de reacție la o temperatură oarecare T se poate calcula cu relația:

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (4.50)$$

De obicei se determină ΔS_{298}^0 din tabelele de date termochimice [9] și dacă se cunosc coeficienții pentru rezolvarea ecuației (4.29) la temperatura dată, atunci cu ajutorul relației de mai sus se poate calcula entropia de reacție la această temperatură.

Dar conform postulatului lui Planck, care reprezintă cel de-al treilea principiu al termodinamicii, **la temperatura de zero absolut entropia oricărei substanțe solide cristaline pure și stabile este nulă.**

Deci:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (4.51)$$

Aceasta înseamnă că se poate calcula în mod absolut entropia oricărui corp solid pe baza măsurătorilor de călduri specifice extrapolate până la zero absolut. Entropia lichidelor și gazelor se va calcula în mod corespunzător, incluzând entropiile de transformare aferente.

Pe baza celor afirmate mai sus și ținând cont de faptul că în relația (4.51.) entropia de la zero absolut este nulă în stare condensată, se poate calcula entropia cu formula:

$$S = \int_0^{T_{top}} \frac{C_{p(s)}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{top}}{T} + \int_{T_{top}}^{T_{vap}} \frac{C_{p(l)}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{vap}}{T} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_{p(g)}}{T} \cdot dT \quad (4.52)$$

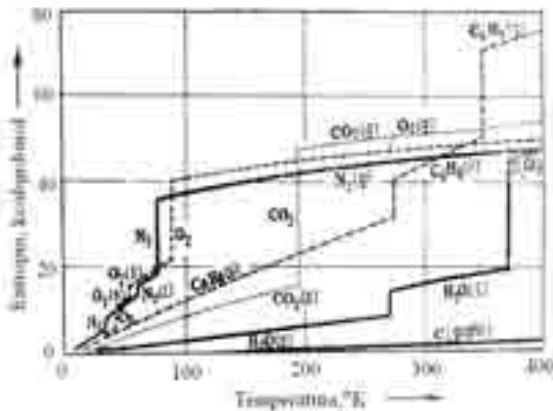


Figura 4.6. Variația cu temperatura a entropiei unor elemente și compuși chimici [7].

în care T_{top} și T_{vap} reprezintă temperaturile absolute de topire, respectiv vaporizare, ΔH_{top} și ΔH_{vap} reprezintă variațiile entalpiei la topire, respectiv la vaporizare, $C_{p(s)}$, $C_{p(l)}$, $C_{p(g)}$ reprezintă căldura specifică la presiune constantă pentru faza solidă, lichidă și gazoasă.

În Figura 4.6 sunt reprezentate variațiile entropiei unor substanțe în funcție de temperatură. Entropia crește lent cu temperatura, prezentând salturi bruște la temperatura de topire și cu mult mai mari la temperatura de fierbere.

4.8.2. ENERGIA LIBERĂ

Aprecierea spontaneității unui proces prin folosirea variației entalpiei libere $(dS)_{u,v} \geq 0$ este posibilă doar pentru sistemele izolate. Deoarece în cazurile de interes practic, unde sistemele sunt neizolate, acest criteriu nu se poate aplica, se impune găsirea altor funcții termodinamice de stare.

Pentru procesele care se desfășoară la temperatură și volum constant, combinând ecuația $\delta Q = dU + \delta L$ cu ecuația $\delta Q/T \leq dS$, rezultă $T \cdot dS \geq dU + \delta L$ sau $-\delta L \geq dU - T \cdot dS$, respectiv $-\delta L = d(U - T \cdot S)_T$.

Se face notația:

$$U - T \cdot S = F \tag{4.53}$$

în care F este energia liberă a sistemului denumită și potențialul termodinamic izoterm-izocor sau energia liberă Helmholtz.

Pentru energia liberă avem $dF_T \leq -\delta L$ sau pentru un proces finit $\Delta F_T \leq -L$. În cazul proceselor izocore $dF_{T,V} \leq 0$ sau $\Delta F_{T,V} \leq 0$.

Procesele izoterme și izocore se desfășoară spontan numai în sensul micșorării energiei libere a sistemului. Totdeauna energia liberă va avea la echilibru valoarea minimă.

La procesele reversibile și izoterme, $\Delta F_T = -L_{max}$, lucrul mecanic maxim efectuat de sistem este egal cu scăderea energiei sale libere.

La procesele izoterme, ireversibile, $\Delta F_T < -L$, lucrul mecanic efectuat de sistem este mai mic decât scăderea energiei sale libere.

Energia liberă este cea parte a energiei interne a sistemului care într-un proces poate fi transformată în lucru mecanic. Deoarece, $U = F + T \cdot S$, înseamnă că $T \cdot S$ reprezintă energia legată, ce nu poate fi transformată în

lucru mecanic și pe care sistemul o poate schimba cu mediul înconjurător sub formă de căldură.

4.8.3. ENTALPIA LIBERĂ

În cazul proceselor care se desfășoară la temperatură și presiune constantă dacă se combină ecuația $\delta Q = dH - V \cdot dP$ cu $\delta Q/T \leq dS$, atunci rezultă $V \cdot dP \geq dH - TdS$ sau $V \cdot dP \geq d(H-T \cdot S)_T$.

Se notează:

$$H-TS = G \quad (4.54)$$

în care G este entalpia liberă, potențialul termodinamic izoterm-izobar sau potențialul Gibbs.

Deoarece $dG_T \leq V \cdot dP$, înseamnă că la $P = \text{const.}$, $dG_{T,P} \leq 0$.

Rezultă că în condiții izoterme și izobare decurg spontan numai acele procese la care entalpia liberă scade. Procesele naturale, deci și reacțiile chimice decurg în sensul micșorării entalpiei libere. La echilibru, entalpia liberă G are valoarea minimă. Pentru un proces finit:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{T,P} - T \cdot \Delta S_{T,P} \quad (4.55)$$

Entalpia liberă standard se calculează cu relația:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (4.56)$$

Prin derivarea ecuației (4.54) și înlocuirile corespunzătoare se obțin ecuațiile variației entalpiei libere în funcție de parametrii de stare.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_T = V$$

Dacă înlocuim în ecuația (4.55) se obține:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{T,P} + \frac{\partial \Delta G}{\partial T} T$$

Pentru determinarea variației entalpiei libere cu temperatura în condiții izobare, se împarte ecuația de mai sus la T^2 , iar după rearanjare se obține ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (4.57)$$

Din relațiile de mai sus rezultă că la zero absolut, când $T = 0$, se obține: $\Delta G_{T,P} = \Delta H_{T,P}$.

NERNST a constatat că la transformările substanțelor cristaline pure această egalitate se respectă și la temperaturi mai ridicate. Reprezentarea grafică a variației acestor funcții cu temperatura arată că între curbele $\Delta G_{T,P}$ și $\Delta H_{T,P}$ este un contact de ordin superior, tangenta lor comună fiind paralelă cu axa temperaturilor.

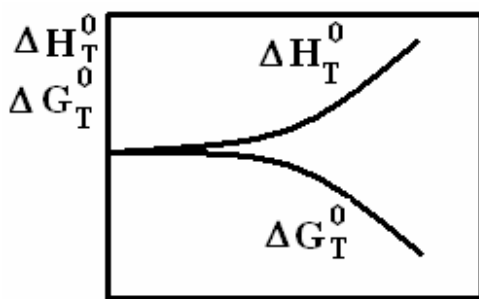


Figura 4.7. Variația cu temperatura a funcțiilor ΔH_T^0 și ΔG_T^0 aproape de $T=0$,

Teorema calorică a lui Nernst stipulează că în vecinătatea temperaturii de zero absolut ΔH_T^0 și ΔG_T^0 sunt egale, iar derivatele lor parțiale în funcție de temperatură sunt nule.

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta G / \partial T)_p = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta H / \partial T)_p = 0 \quad (4.58)$$

În acest caz:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_{T,P} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0$$

Deci, la zero absolut entropia oricărui proces, inclusiv al reacțiilor chimice, este zero.

Orice sistem termodinamic oricât de complex, chiar și sistemele chimice formate dintr-un număr mare de moli sunt caracterizate de variația entalpiei libere ΔG . Pentru orice reacție, cu coeficienți întregi sau fracționari, calculul lui ΔG ne indică sensul de desfășurare al proceselor.

În Figura 4.8. sunt prezentate curbele de variație cu temperatura ale entalpiilor libere pentru reacțiile de oxidare ale unor metale.

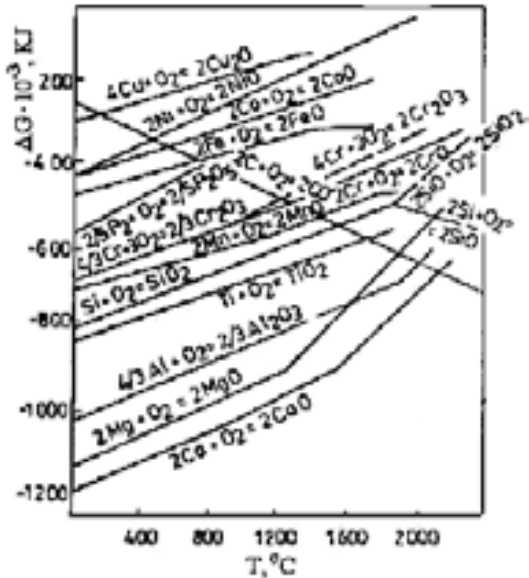
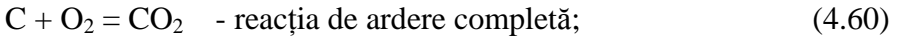
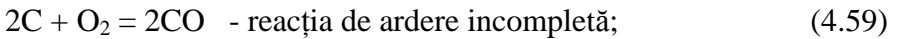


Figura 4.8. Variația cu temperatura a entalpiei libere ΔG pentru câțiva oxizi [8].

În metalurgie, carbonul, indiferent de proveniență: cocs, cărbune mineral, cărbune de lemn, gaz de apă, gaz metan, diverse hidrocarburi, este utilizat atât ca și combustibil cât și ca reducător. În sistemul C-O întâlnit în cea mai mare parte din agregatele metalurgice de extracție au loc următoarele reacții:



În Figura 4.9. sunt prezentate curbele de variație cu temperatura ale entalpiei libere standard pentru reacțiile din sistemul C-O, ceea ce ne permite să determinăm sensul și intensitatea lor de desfășurare. La creșterea temperaturii, ΔG_T^0 pentru reacția (4.59) scade, ceea ce conduce la concluzia că reacția se va desfășura de la stânga la dreapta cu atât mai intens cu cât temperatura este mai mare decât 973K. Reacția (4.60) se desfășoară de la stânga la dreapta aproximativ cu aceeași intensitate pe tot domeniul de temperatură deoarece ΔG_T^0 aproape că nu își schimbă valoarea. Reacția (4.61) este cu atât mai intensă cu cât temperaturile sunt mai coborâte, deci afinitatea chimică a CO față de oxigen este mai mare. La temperaturi mai

mari de 973K variația entalpiei libere standard a reacției (4.62) este pozitivă ceea ce înseamnă că reacția este puternic deplasată de la dreapta la stânga.

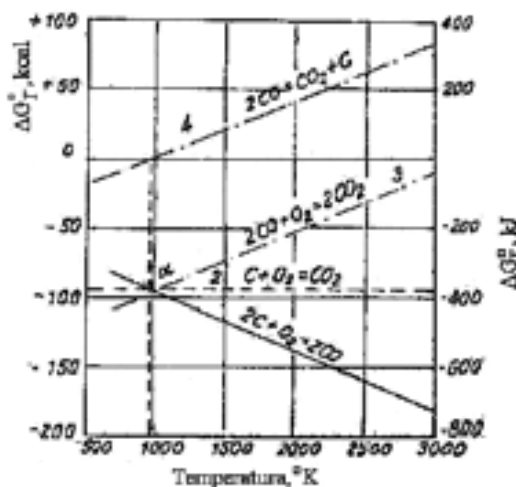
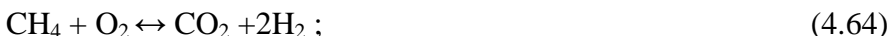


Figura 4.9. Variația cu temperatura a entalpiei libere standard pentru reacțiile din sistemul C-O [9].

Teoretic, în prezența carbonului, la temperaturi mai mari de 973 K se formează numai oxidul inferior, CO. Practic, randamentul reacției este influențat și de alți factori, dar concentrația de CO va fi cu atât mai ridicată cu cât temperatura va fi mai mare față de 973K.

Deosebit de importante pentru metalurgie sunt reacțiile de oxidare și conversie a metanului cu oxigen, bioxidul de carbon sau apă:



În Figura 4.10, unde se prezintă variația cu temperatura a entalpiei libere standard a reacțiilor de mai sus, se vede că reacțiile (4.66), (4.67) și (4.68) au loc la temperaturi mai mari de circa 800 K. Intensitatea acestor reacții se mărește cu temperatura în mod identic. La mărirea temperaturii intensitatea reacției (4.64) crește ușor, cea a reacției (4.63) foarte mult, iar la reacția (4.65) scade. În Anexa 3 sunt prezentate graficele de variație ale energiei Gibbs standard de formare, ΔG^0 , funcție de temperatură pentru un număr mare de compuși de interes metalurgic[6].

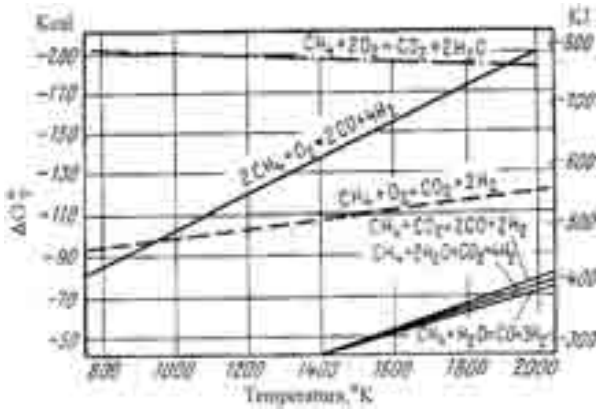


Figura 4.10. Variația cu temperatura a entalpiei libere standard ale reacțiilor de oxidare și conversie a metanului [9].

4.9. AFINITATEA CHIMICĂ

La fel ca și în cazul energiei libere,

$$\Delta G_{T,P} \leq -L_{\max} \quad (4.69)$$

Descreșterea entalpiei libere este mai mare (în cazul proceselor ireversibile) sau egală (în cazul proceselor reversibile) cu lucrul mecanic util maxim.

Funcția termodinamică de stare G este un criteriu de apreciere a spontaneității proceselor și o măsură a lucrului mecanic util pe care îl dezvoltă un sistem termodinamic. Acest lucru este considerat factorul motor al proceselor termodinamice izoterm-izobare și se numește *afinitate chimică*.

$$\Delta G_{T,P} = -A \quad (4.70)$$

Așadar, afinitatea de reacție este variația stoichiometrică a entalpiei libere. Procesele chimice au loc spontan atunci când $\Delta G_{T,P} \leq 0$ și $A > 0$.

Afinitatea ca expresie a lucrului mecanic util este o caracteristică de proces și nu de sistem și de aceea se vorbește de afinitatea de reacție și nu de cea a unei anumite substanțe. Așa cum valorile entalpiei libere sunt strict dependente de parametrii procesului, așa și valoarea afinității este strict legată de condițiile în care are loc transformarea. Există cazuri când anumite transformări inverse, în care entalpia liberă crește, iar afinitatea $A < 0$, pot avea loc dacă se intervine din exterior cu un transfer de lucru util.

În metalurgie marea majoritate a proceselor nu se desfășoară spontan. De exemplu procesele de reducere a oxizilor metalici nu se produc de la sine prin punerea în contact a oxidului cu reducătorul. Dacă asupra sistemului facem un transfer de lucru, practic un transfer de căldură până la atingerea anumitor temperaturi, atunci entalpia liberă crește pe baza lucrului primit de sistem, iar afinitatea devine pozitivă. În funcție de condițiile realizate, reducerea continuă până la atingerea echilibrului când $\Delta G = 0$ și $A = 0$. Dacă se cunosc valorile afinității chimice la anumite temperaturi se poate stabili cu exactitate care reacții sunt termodinamic posibile și se poate aproxima influența temperaturii asupra reacțiilor chimice.

În Figura 4.11. este prezentată variația afinității chimice cu temperatura a unor oxizi mai importanți pentru industria metalurgică. Astfel, se constată că în timp ce afinitatea față de oxigen se reduce la creșterea temperaturii pentru majoritatea metalelor, la carbon, aceasta crește ușor la formarea de CO_2 și foarte mult la formarea de CO . Rezultă că la temperaturi ridicate carbonul este capabil să reducă oxizii metalici cei mai stabili și să formeze CO .

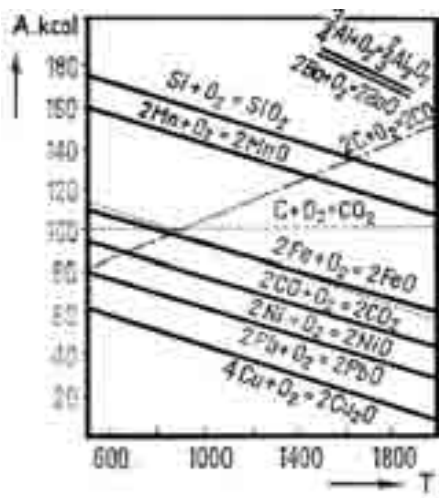


Figura 4.11. Influența temperaturii asupra afinității de formare a unor oxizi [7].

Se observă că dreapta corespunzătoare formării oxidului feros din elemente, aproape se suprapune peste cea de formare a bioxidului de carbon din CO și O_2 . Aceasta dovedește că reacția:



este incompletă și niciodată oxidul de fier nu va fi redus total cu CO .

În urma contactului direct cu carbonul a metalului solid sau lichid obținut în urma reducerii, au loc procese de carburare favorizate de solubilizarea carbonului în metale și de formare a carburilor stabile.

În Figura 4.12. sunt prezentate curbele de variație a afinității metalelor față de carbon în funcție de temperatură [9].

Determinarea practică a afinității se poate face în cazul reacțiilor electrochimice care au loc într-un element galvanic reversibil în care se poate măsura forța electromotoare a pilei. Lucrul electric util reversibil într-o pilă Daniell-Iacobi de tipul (-)Zn/ZnSO₄//CuSO₄/Cu(+) este:

$$L_{util} = Z \cdot F \cdot E \tag{4.70}$$

în care $Z = 2$, reprezintă numărul de electroni schimbați, $F = 96500 \text{ A}\cdot\text{s}$, iar $E = 1,1\text{V}$ reprezintă forța electromotoare. Pentru cazul ales, afinitatea are valoarea $A = -\Delta G = L_{util} = 50800 \text{ calorii}$.

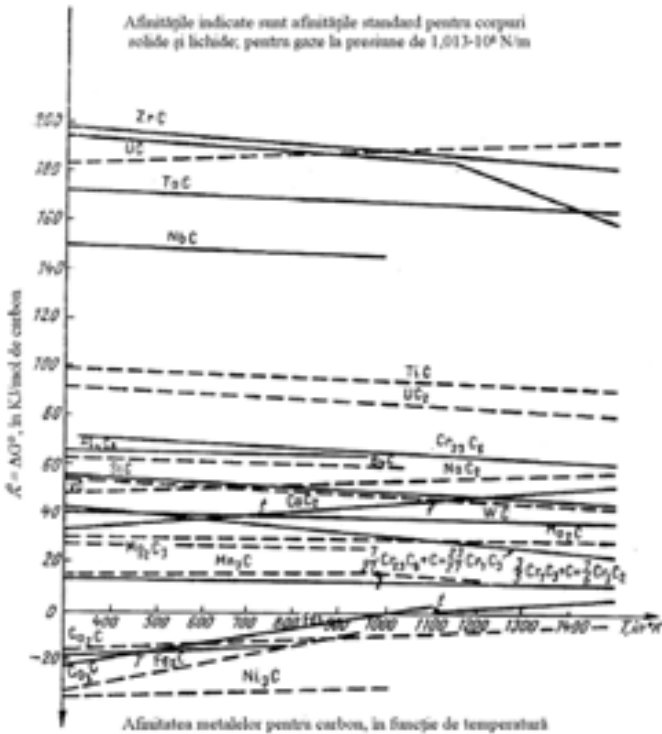


Figura 4.12. Afinitatea metalelor pentru carbon în funcție de temperatură (sunt prezentate afinitățile standard pentru elemente în stare solidă, lichidă sau gazoasă la presiunea de $1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$).

4.10. POTENȚIALUL CHIMIC

În metalurgie cazurile de sisteme închise în care conținutul de substanță rămâne neschimbat sunt foarte rare, cele mai frecvente fiind cele compuse, la care compoziția variază în timpul procesului. Astfel, în timpul scurgerii fierului redus printre bucățile de cocs din furnal, compoziția cocsului rămâne constantă, dar fierul se îmbogățește în carbon până la atingerea echilibrului obținându-se fonta. În toate procesele de topire și aliere compoziția unor faze rămâne constantă până la epuizare, iar a altora se modifică continuu până la omogenizare.

Din acest motiv, pentru fazele deschise în care cantitatea componentelor poate varia independent, expresiile diferențiale ale mărimilor termodinamice extensive trebuie completate cu termeni dependenți de cantitatea de substanță. Dacă pentru o substanță pură entalpia liberă depinde numai de presiune și temperatură, în cazul amestecurilor ea depinde și de compoziție:

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (4.71)$$

sau prin derivare :

$$\begin{aligned} dG = & (\partial G / \partial T)_{P, n_1, \dots, n_m} \cdot dT + (\partial G / \partial P)_{T, n_1, \dots, n_m} \cdot dP + (\partial G / \partial n_1)_{P, T, n_2, \dots, n_m} \cdot dn_1 + \\ & \dots + (\partial G / \partial n_i)_{P, n_1, \dots, n_m} \cdot dn_i + (\partial G / \partial n_m)_{P, n_1, \dots, n_{m-1}} \cdot dn_m \end{aligned} \quad (4.72)$$

Variația entalpiei libere cu concentrația a unui component oarecare i reprezintă entalpia liberă molară parțială a acestuia la presiune și temperatură constantă, la compoziția dată și se numește potențial chimic.

$$(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_1, \dots, n_m} = \mu_i \quad (4.73)$$

Potențialul chimic μ , introdus în termodinamică de Gibbs, are o mare importanță în efectuarea calculelor termodinamice. În procesele izoterm-izobare, la P și T constante, primii doi termeni din ecuația (4.72) se anulează, iar ceilalți termeni care conțin potențialele chimice reprezintă lucrul mecanic util izoterm reversibil ce arată variația cantităților de substanță în fazele sistemului. În aceste condiții se poate afirma că entalpia liberă depinde de compoziție:

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 + \dots + \mu_i \cdot dn_i + \dots + \mu_m \cdot dn_m \quad (4.74)$$

Integrând între 0 și G , respectiv între 0 și n , obținem:

$$G = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot \mu_2 + \dots + n_i \cdot \mu_i + \dots + n_m \cdot \mu_m \quad (4.75)$$

Deoarece dG este o diferențială totală exactă, rezultă:

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1 + n_1 \cdot d\mu_1 + \dots + \mu_i \cdot dn_i + n_i \cdot d\mu_i + \dots + \mu_m \cdot dn_m + n_m \cdot d\mu_m \quad (4.76)$$

Dacă scădem ecuația (4.74) din ecuația (4.76), rezultă că :

$$n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + \dots + n_i \cdot d\mu_i + \dots + n_m \cdot d\mu_m = 0 \quad (4.77)$$

sau

$$\sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (4.78)$$

cunoscută sub numele de ecuația Gibbs-Duhem.

Împărțind fiecare termen al ecuației (4.77) la $\sum_i n_i$ se obține:

$$x_1 \cdot d\mu_1 + x_2 \cdot d\mu_2 + \dots + x_i \cdot d\mu_i + \dots + x_m \cdot d\mu_m = 0 \quad (4.79)$$

unde cu x_i s-a notat fracția molară.

Asemănător ecuației (4.78) se poate scrie:

$$\sum x_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (4.80)$$

Pentru un amestec de gaz ideal în care componentul i are presiunea parțială P_i , la $T = \text{const}$. Se poate scrie:

$$\frac{d\mu_i}{dP} = V_i \quad \text{sau} \quad d\mu_i = V_i \cdot dP \quad (4.81)$$

în care V_i reprezintă volumul molar parțial.

Prin integrarea între $P = 1 \text{ at}$ și P_i , în care presiunea normală a fost considerată de referință, se obține:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \int_1^{P_i} V_i \cdot dP \quad (4.82)$$

în care μ_i^0 reprezintă potențialul chimic normal, la presiunea de referință de 1 at .

În cazul amestecurilor ideale de gaze perfecte, când prin amestecare nu se produc interacțiuni între componenți, se poate aplica legea generală a gazelor ($V = RT/P$) și ecuația (4.82) devine:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \int_1^{P_i} \frac{R \cdot T}{P} \cdot dP \quad (4.83)$$

sau

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln p_i \quad (4.84)$$

care dă valoarea potențialului chimic funcție de presiunea parțială a componentului i . Dacă în ecuația (4.84) adunăm și scădem $R \cdot T \cdot \ln P$, în care P reprezintă presiunea totală, atunci:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln P + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_i}{P} \quad (4.85)$$

Deoarece presiunea totală P este constantă și termenul $R \cdot T \cdot \ln P$ este constant și poate fi inclus în μ_i^0 . Dacă $p_i/P = x_i$, atunci:

$$\mu = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (4.86)$$

în care μ_i^0 reprezintă potențialul chimic pentru concentrația $x_i = 1$.

Deoarece starea de referință a fost aleasă pentru gazul pur la temperatura și presiunea totală corespunzătoare amestecului, rezultă că μ_i^0 depinde de P și T dar nu depinde de compoziție.

Ecuația (4.86) este valabilă pentru acele amestecuri de gaze, lichide sau solide realizate în condiții ideale.

4.10.1. POTENȚIALUL DE OXIGEN

Aprecierea oxidabilității sau reductibilității unui amestec gazos dintr-un agregat metalurgic se face cu ajutorul unei mărimi termodinamice denumită **potențial de oxigen**. Acesta se obține ca o diferență între potențialul chimic al oxigenului în stare standard (adică la $P=1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ și $T=298 \text{ K}$) și potențialul chimic al oxigenului la presiunea parțială dată, p_{O_2} .

$$p_{O_2} = \Delta\mu = \mu_{O_2}^0 - \mu_{O_2} \quad (4.87)$$

Potențialul de oxigen p_{O_2} se determină ca variație a entalpiei libere la trecerea izotermă a unui mol de oxigen de la presiunea standard la presiunea parțială p_{O_2} .

$$\Delta G_T^0 = p_{O_2} = -R \cdot T \cdot \ln p_{O_2} \quad (4.88)$$

Într-un proces metalurgic oarecare, reacția generală de oxidare a unui metal



își va deplasa echilibrul de la stânga la dreapta și invers, în funcție de condițiile termodinamice date. Dacă la început în sistem întâlnim oxigen

atmosferic, mai târziu putem regăsi oxigen rezultat din disocierea oxidului anterior format. Potențialul de oxigen minim la care se produce oxidarea metalului este egal cu potențialul de oxigen corespunzător presiunii parțiale a oxigenului rezultat din disocierea oxidului. Procesul de oxidare este un proces reversibil care tinde spre echilibru.

Dacă se cunoaște potențialul de oxigen al atmosferei gazoase $p_{O_2(g)}$, potențialul de oxigen al oxidului metalic $p_{O_2(MeO)}$ și dependența acestora cu temperatura, se poate stabili pentru o anumită temperatură dacă atmosfera este oxidantă, reducătoare sau neutră, față de metal.

Dacă :

- $p_{O_2(g)} > p_{O_2(MeO)}$ atmosfera este oxidantă și reacția (4.89) se desfășoară de la stânga la dreapta;
- $p_{O_2(g)} < p_{O_2(MeO)}$ atmosfera este reducătoare și reacția (4.89) se desfășoară de la dreapta la stânga cu disocierea oxidului;
- $p_{O_2(g)} = p_{O_2(MeO)}$ atmosfera este neutră și reacția (4.89) este la echilibru.

Pe baza diferențelor ce există între potențialele de oxigen ale oxizilor metalici la aceeași temperatură s-au pus la punct procedee tehnologice de rafinare. Astfel, afinarea este procedeul metalurgic de purificare care se bazează pe diferența dintre potențialele de oxigen ale oxizilor diferitelor metale, aflați în aceeași topitură, la aceeași temperatură. Cazul cu cea mai mare notorietate este acela al transformării fontei în oțel prin oxidare. Cel mai ieftin și eficient procedeu de reducere a conținutului de carbon din fonte este acela de oxidare a carbonului și a altor impurități cu oxigen gazos insuflat în topitură, cu oxigen atomic solubilizat sau cu oxigen introdus sub formă de minereu oxidic de fier. Toate elementele care în condițiile date au afinitatea față de oxigen mai mare decât cea a fierului, respectiv potențialul de oxigen al oxidului mai mic decât cel al oxidului feros, se pot îndepărta din fonta lichidă separându-se în zgură sub formă de oxid. Afinarea se aplică și în metalurgia metalelor neferoase. Astfel, rafinarea termică a cuprului brut de convertizor se face prin afinare deoarece se pot ușor întruni următoarele condiții:

$$p_{O_2(g)} > p_{O_2(CuO_2)} > p_{O_2(XO)} \quad (4.90)$$

în care cu X s-a notat impuritatea.

4.10.2. POTENȚIALUL DE CARBON

Aprecierea potențialului carburant sau decarburant al unei atmosfere gazoase formată din $\text{CO} + \text{CO}_2$ sau CH_4 se face cu ajutorul mărimii termodinamice numite **potențialul de carbon**.

Potențialul de carbon p_C reprezintă diferența dintre potențialul chimic al carbonului în starea sa de referință (grafit cu activitatea $a_{C(\text{grafit})} = 1$) și starea considerată (solidă, lichidă sau gazoasă) în care activitatea $a_{C(\text{grafit})} \neq 1$.

$$p_C = \Delta\mu = \mu_C^0 - \mu_C \quad (4.91)$$

Variația entalpiei libere ΔG_T^0 a sistemului la trecerea izotermă a unui mol de carbon de la activitatea $a_C = 1$ la $a_C \neq 1$ este :

$$\Delta G_T^0 = \mu_C^0 - \mu_C = -R \cdot T \cdot \ln a_C \quad (4.92)$$

și, în consecință:

$$p_C = \Delta G_T^0 = \mu_C^0 - \mu_C = -R \cdot T \cdot \ln a_C \quad (4.93)$$

Potențialul de carbon are valori foarte diferite funcție de starea solidă sau lichidă în care se găsește metalul în procesul de carburare.

4.11. FUGACITATEA

Ecuatiile termodinamice de stare prezentate până acum se bazează pe ecuația $P \cdot V = R \cdot T$ specifică gazului ideal care nu posedă decât energie termică (fără interacțiuni moleculare) și are un volum molecular propriu neglijabil față de volumul total ocupat de el. Gazele reale nu respectă aceste ipoteze simplificatoare și ecuațiile de stare trebuie să conțină mărimi prin intermediul cărora să se țină seama de interacțiunile moleculare și de volumul real al moleculelor. Pentru rezolvarea acestei probleme există două posibilități:

- a) deducerea expresiilor funcțiilor termodinamice pe baza ecuațiilor de stare a gazelor reale, luându-se în considerare factorul de compresibilitate:

$$Z = P \cdot V / R \cdot T \quad (4.94)$$

- b) la gazul ideal $Z = 1$; la gazul real $Z \neq 1$.
- c) utilizarea expresiilor funcțiilor termodinamice deduse pentru gazul ideal și adaptarea acestora pentru gazul real.

Varianta b) este mult mai ușor de aplicat, adaptarea constând în înlocuirea presiunii P cu fugacitatea f . Noțiunea de fugacitate a fost introdusă de Lewis în 1901 având semnificația unei presiuni corectate în așa fel încât legile gazelor perfecte să se aplice și la gazele reale.

$$f = \varphi \cdot P \quad (4.95)$$

în care $\varphi = f / P$ este coeficientul de fugacitate.

Prin definiție, la presiuni foarte mici când $P \rightarrow 0$, fugacitate $f \rightarrow P$, ceea ce înseamnă că fugacitatea gazului ideal este egală cu presiunea, iar coeficientul de fugacitate este egal cu unitatea.

Dacă $\varphi > 1$ avem abateri pozitive de la idealitate, iar dacă $\varphi < 1$ avem abateri negative de la idealitate.

O metodă simplă de evaluare a fugacității se bazează pe izoterma de compresibilitate a gazului real.

Entalpia liberă molară a gazului real este:

$$G = G^* + R \cdot T \cdot \ln f \quad (4.96)$$

în care G^* este entalpia liberă molară a gazului în starea de referință, corespunzător unei fugacități $f = 1$.

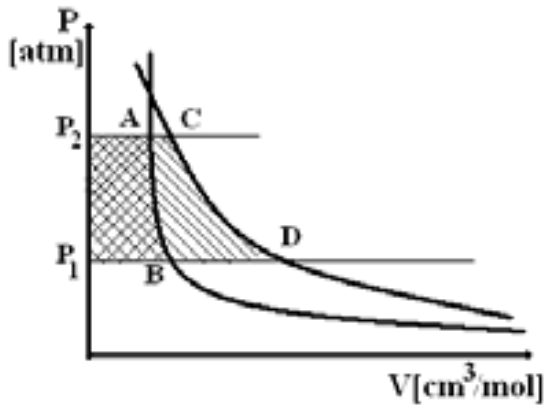


Figura 4.13. Izoterma de compresibilitate a unui gaz real comparativ cu cea a gazului ideal (curba cu linie întreruptă reprezintă izoterma gazului ideal la care fugacitatea este egală cu presiunea).

Deoarece $(\partial G / \partial P)_T = V$, dacă derivăm ecuația (4.96), rezultă:

$$\left(R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = V$$

Dacă se integrează, rezultă:

$$R \cdot T \cdot \int d \ln f = \int V \cdot dP \quad (4.97)$$

Prin integrarea definită între P_1 și P_2 :

$$R \cdot T \cdot \ln f_2 / f_1 = \int_{P_1}^{P_2} V \cdot dP \quad (4.98)$$

care reprezintă suprafața P_2ABP_1 pentru gazul real și

$$R \cdot T \cdot \ln P_2 / P_1 = \int_{P_1}^{P_2} V_{ideal} \cdot dP \quad (4.99)$$

care reprezintă suprafața P_2CDP_1 pentru gazul ideal.

Din figura (4.13.) se observă că la presiuni mici, când $P_1 \rightarrow 0$ atunci $f_1 \rightarrow P_1$ și se pot considera egale. În aceste condiții dacă scădem ecuația (4.99) din ecuația (4.98) rezultă:

$$R \cdot T \cdot \ln f_2 / P_2 = \int_{P_1}^{P_2} (V - V_{ideal}) \cdot dP \quad (4.100)$$

Membrul drept al ecuației (4.100) reprezintă aria suprafeței dintre punctele ACDB și o notăm cu A^* . Atunci:

$$\ln f_2 = \ln P_2 + \frac{A^*}{R \cdot T} \quad (4.101)$$

Deci $f_2 < f_1$ ceea ce înseamnă că $\phi < 1$ și sistemul prezintă abateri negative de la idealitate.

Dacă se scade potențialul molar al gazului ideal din cel al gazului real, se obține:

$$G_{real} - G_{ideal} = \int_0^P \left(V_{real} - \frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot dP \quad (4.102)$$

Introducând factorul de compresibilitate Z , rezultă:

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{Z-1}{P} \cdot dP \quad (4.103)$$

Dacă putem determina valoarea lui $Z = f(P)$ din măsurători experimentale, din diagrama de compresibilitate sau din diagrame generalizate, atunci putem calcula valoarea fugacității f în funcție de presiune dacă temperatura este constantă.

Dacă în ecuația (4.85) înlocuim $p_i = f$, atunci potențialul chimic este:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln f / P \quad (4.104)$$

și

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \varphi \quad (4.105)$$

Coeficientul de corecție al fugacității are dimensiunile unei presiuni și poate fi utilizat la calculul potențialului chimic al unor componenți ai gazului real.

CAPITOLUL 5

TERMODINAMICA SOLUȚIILOR, ECHILIBRUL CHIMIC ȘI CINETICĂ CHIMICĂ

5.1. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR ȘI TOPITURILOR

Cele mai importante transformări în procesele industriale metalurgice au loc în fazele lichide obținute prin încălzire la temperaturi superioare celei de topire sau prin dizolvare. În majoritatea cazurilor se urmărește concentrarea metalului în una din faze și separarea acesteia de fazele în care se acumulează elementele nedorite. Astfel, în toate procesele pirometalurgice de extracție se formează o topitură bogată în metalul dorit, complet distinctă și bine delimitată de faza ceramică topită în care se acumulează componenții nedorți. Există și cazuri când separarea se realizează între topitura metalică și diverse faze solide sau chiar faze gazoase, cum se întâmplă la rafinarea prin decantare, distilare sau degazare.

5.1.1. TOPITURI PURE

La punctul de topire, entalpia liberă a fazei solide este egală cu entalpia liberă a lichidului. Variația cu temperatura a entalpiei libere de topire este $(\partial G / \partial T)_p = -S$, iar a entropiei $\Delta S_{top} = \Delta H_{top} / T_{top}$.

Pentru cele mai multe metale entropia molară de topire are valori cuprinse între 8 J/K și 12 J/K. Se poate deduce o relație aproximativă între entalpia liberă de topire și temperatura de topire: $\Delta H_{top} \approx 9 \cdot T_{top}$, relație cunoscută sub numele de legea lui Richard.

În procesul de topire dezordinea atomică crește și de la o structură de împachetare cu numărul de coordinație 12 se ajunge la o structură cu numărul mediu de coordinație 11. Metaloidii precum Bi sau Si, precum și apa au o structură complexă în stare solidă și de aceea entropia de topire are valori mari, 17÷25 J/K. Pentru compușii ionici, cum sunt sărurile, entropia de topire oscilează în jurul valorii de 13 J/K, ceea ce arată că și în acest caz schimbarea ordinii la topire este scăzută. Valori deosebit de mici ale entropiei de topire se întâlnesc la silicați, $\Delta S_{top} = 4$ J/K, ca urmare a faptului

că la topire rețeaua tetragonală a silicaturului se deformează foarte puțin și la unii compuși precum Ag_2S și Ag_2SO_4 , care au deja structura puternic deformată în stare solidă.

În apropierea punctului de topire, entropia de topire variază cu temperatura conform relației:

$$d\Delta S_{top} = \Delta C_p \cdot d \ln T \quad (5.1)$$

în care ΔC_p este variația capacității calorice la topire.

Prin integrare se obține:

$$\Delta S_{top} = \int_{T_{top}}^T \Delta C_p \cdot d \ln T + \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} \quad (5.2)$$

Aceasta dă posibilitatea calculării izobare a ΔG_{top} în funcție de temperatură:

$$\Delta G_{top} = \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} \cdot (T_{top} - T) - \int_{T_{top}}^T \Delta C_p \cdot d \ln T \cdot dT \quad (5.3)$$

Capacitatea calorică a lichidului este de obicei mai mare decât cea a solidului, dar pentru temperaturi apropiate punctului de topire al doilea termen din ecuația (5.3) este în mod normal mic și poate fi neglijat.

5.1.2. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR

Soluțiile sau amestecurile pot fi descrise de funcții termodinamice integrale și parțiale. Aceste funcții sunt: entalpia, entropia, entalpia Gibbs sau volumul. Într-un sistem care conține n_1 moli de component 1, n_2 moli de component 2 etc, orice funcție extensivă X este dependentă de temperatură, presiune și număr de moli.

$$X = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (5.4)$$

La temperatură și presiune constantă:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2, \dots, n_m} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1, n_3, \dots, n_m} \cdot dn_2 + \dots \quad (5.5)$$

Derivata parțială $\left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2, \dots, n_m} \cdot dn_1$ este denumită funcția molară parțială a componentului 1 în soluție și o simbolizăm cu X_1 . Concret vom nota: \bar{V} – volumul molar parțial; \bar{H} – entalpia molară parțială; \bar{S} – entropia molară parțială; \bar{G} – entalpia liberă molară parțială.

Trebuie reținut faptul că entalpia liberă G mai este cunoscută și sub numele de *energie Gibbs* sau *potențial chimic* μ . Din ecuația (5.4) rezultă funcțiile molare parțiale. Pentru componentul 1 reprezintă creșterea acestor funcții ale soluției când se adaugă un mol de component 1 la o mare cantitate de soluție, menținând constante presiunea, temperatura și cantitatea celorlalți componenți.

Dacă pentru entropie și volumul total putem atribui valori absolute, \bar{H} și \bar{G} pot fi exprimate numai în termeni de diferențe. Aceste diferențe față de o stare standard aleasă sunt denumite funcții molare parțiale relative:

$$\Delta\bar{X} = \bar{X} - X^0$$

în care X^0 este funcția molară pentru component într-o stare standard aleasă, care în mod uzual este componentul pur, la aceeași temperatură și presiune ca și soluția. Pot fi alese și alte stări standard deși se observă că mărimea lui $\Delta\bar{X}$ depinde de starea standard aleasă. În timp ce funcția termodinamică totală X este o proprietate extensivă a sistemului, adică proporțională la numărul total de moli, funcțiile molare parțiale \bar{X} și $\Delta\bar{X}$ sunt proprietăți intensive și sunt funcții numai de compoziția soluției.

Dacă considerăm că sistemul a fost edificat prin adăugări infinitezimale a diferitor componenți în așa fel încât raportul dintre elemente să se mențină constant, deci la compoziție constantă, atunci funcția totală X , sau funcția integrală, după ce s-a adăugat numărul total de moli din fiecare component, este:

$$X = n_1 \cdot X_1 + n_2 \cdot X_2 + \dots + n_m \cdot X_m \quad (5.6)$$

Dacă împărțim la numărul total de moli se obține funcția molară integrală:

$$X_M = \frac{X}{n_{tot}} = N_1 \cdot \bar{X}_1 + N_2 \cdot \bar{X}_2 + \dots + N_m \cdot \bar{X}_m \quad (5.7)$$

în care $N_i = n_i/n_{tot}$ este fracția molară a componentului i .

Funcția molară integrală relativă este egală cu diferența dintre funcția molară integrală și suma aceleași funcții pentru fiecare component în starea sa de echilibru:

$$\Delta X_M = X_M - (N_1 \cdot X_1^0 + N_2 \cdot X_2^0 + \dots + N_M \cdot X_m^0) \quad (5.8)$$

sau

$$\Delta X_M = N_1 \cdot \Delta\bar{X}_1 + N_2 \cdot \Delta\bar{X}_2 + \dots + N_m \cdot \Delta\bar{X}_m \quad (5.9)$$

Funcția integral molară relativă se poate calcula dacă se cunosc toate mărimile parțial molare relative și compoziția chimică a sistemului.

Deoarece funcția integrală X este o funcție de stare, înseamnă că ecuația (5.6) poate fi diferențiată total:

$$dX = \bar{X}_1 \cdot dn_1 + n_1 \cdot d\bar{X}_1 + \bar{X}_2 \cdot dn_2 + n_2 \cdot d\bar{X}_2 \dots + \bar{X}_m \cdot dn_m + n_m \cdot d\bar{X}_m \quad (5.10)$$

Dacă în ecuația (5.5) înlocuim $(\partial X / \partial n_1)_{T,P,n_2,\dots,n_m} \cdot dn_1 = \bar{X}_1$ și scădem ecuația (5.10) din ecuația (5.5) atunci :

$$n_1 \cdot d\bar{X}_1 + n_2 \cdot d\bar{X}_2 + \dots + n_m \cdot d\bar{X}_m = 0 \quad (5.11)$$

După împărțirea cu n_{tot} , se obține forma cea mai uzuală:

$$N_1 \cdot d\bar{X}_1 + N_2 \cdot d\bar{X}_2 + \dots + N_m \cdot d\bar{X}_m = 0 \quad (5.12)$$

Același tip de relație este valabil și pentru mărimile parțial relative:

$$N_1 \cdot d\Delta\bar{X}_1 + N_2 \cdot d\Delta\bar{X}_2 + \dots + N_m \cdot d\Delta\bar{X}_m = 0 \quad (5.13)$$

Ecuatiile (5.12) și (5.13) sunt forme diferite ale ecuației Gibbs-Duhem, care este una dintre cele mai importante relații din termodinamica soluțiilor. Ea face posibil calculul funcției parțial molare a unui component dacă sunt cunoscute funcțiile parțial molare ale celorlalți componenți. Acest lucru este valabil pentru orice funcție termodinamică care respectă ecuația (5.6), deci orice funcție extensivă: entalpia, entropia, volumul. Ecuația Gibbs-Duhem nu se poate aplica la funcțiile intensive: presiune, temperatură.

5.1.3. ACTIVITATEA

Pentru calcularea echilibrului chimic suntem interesați în mod deosebit de entalpia liberă parțial relativă. Pentru determinarea echilibrului este mult mai convenabil de utilizat activitatea chimică a , care se poate defini cu relația:

$$\Delta\bar{G} = R \cdot T \cdot \ln a$$

Ca și $\Delta\bar{G}$ valoarea activității a depinde de alegerea stării de echilibru și are o valoare unitară pentru starea standard. La diluție infinită când $\Delta\bar{G}$ tinde la minus infinit, activitatea are valoarea zero. Activitatea prezintă avantajul că poate fi introdusă direct în constanta de echilibru în

care aceasta are aceeași semnificație ca presiunea parțială a unui gaz ideal. O altă semnificație o reprezintă legătura sa cu presiunea parțială a componentului din soluție. La echilibru între o soluție și vaporii săi entalpia liberă molară parțială a fiecărui component este aceeași în soluție ca și în vapori.

Deoarece în vapori $\bar{G} = G_{(g)}^0 + R \cdot T \cdot \ln f$ în care $G_{(g)}^0$ este entalpia liberă standard, iar f este fugacitatea componentului în vapori, înseamnă că:

$$R \cdot T \cdot \ln a = R \cdot T \cdot (\ln f - \ln f^0) \quad (5.14)$$

în care f^0 este fugacitatea vaporilor de deasupra stării standard alese pentru componentul din soluție. Rezultă că : $a = f / f^0$.

Pentru cele mai multe metale presiunea de vapori este suficient de scăzută pentru a face gazul să se comporte ca un gaz ideal și în consecință fugacitatea poate fi înlocuită prin presiunile parțiale, adică $a = p / p^0$, în care cu p^0 s-a notat presiunea vaporilor deasupra stării standard. Prin introducerea activității în ecuația (5.13) se obține:

$$N_1 \cdot d \ln a_1 + N_2 \cdot d \ln a_2 + \dots + N_i \cdot d \ln a_i + \dots + N_m \cdot d \ln a_m = 0 \quad (5.15)$$

5.1.3.1 Soluții ideale. Legea lui Raoult

Dacă activitatea a_1 a componentului pur 1, ales ca stare atandard, este egală cu fracția molară N_1 la toate temperaturile și presiunile, atunci se spune că soluția este ideală. Înlocuind în ecuația (5.15), pentru o soluție binară, se obține:

$$N_1 \cdot d \ln a_1 + N_2 \cdot d \ln a_2 = 0 \quad (5.16)$$

Deoarece $N_1 = 1 - N_2$ și $N_1 \cdot d \ln N_1 = dN_1 = -dN_2 = -N_2 \cdot d \ln N_2$ rezultă că $a_2 = N_2$.

Deci, dacă o soluție binară este ideală în raport cu un component, ea este ideală de asemenea în raport și cu celălalt component. Pentru cazurile când potențialul chimic al dizolvantului în soluție este egal cu potențialul chimic al dizolvantului în stare de vapori, în ecuația (5.14) se înlocuiește fugacitatea cu presiunea și activitatea cu fracția molară și rezultă:

$$\frac{P}{P^0} = N_1 \quad (5.17)$$

Dar $N_1 = 1 - N_2$ și se obține:

$$\frac{(P^0 - P)}{P^0} = N_2 \quad (5.18)$$

Pentru soluții diluate legea lui Raoult stipulează că tensiunea de vapori P a soluției este totdeauna mai scăzută decât cea a solventului pur P^0 , scrisă sub forma :

$$\frac{\Delta P}{P^0} = N_2 \quad (5.19)$$

Rezultă că scăderea ΔP a tensiunii de vapori a unei soluții sau a unui aliaj este proporțională cu fracția molară a substanței dizolvate. În orice soluție, componentul care se află într-o concentrație mult mai mare decât ceilalți componenți se consideră *dizolvant*, iar ceilalți se numesc *substanțe dizolvate*. La micșorarea concentrației substanțelor dizolvate la un moment dat se obține soluția diluată ideală în care atomii de substanță dizolvată se găsesc la distanțe așa de mari unul față de altul încât interacțiunile dintre ei se pot neglija, luându-se în considerare doar interacțiunile dintre atomii dizolvantului și cei ai substanței dizolvate.

Activitatea solventului la aceeași temperatură variază la modificarea cantității de substanță dizolvată. Fugacitatea și activitatea solventului sunt proporționale cu fracția molară, iar constanta de proporționalitate γ se numește *coeficient de activitate*.

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1} \quad (5.20)$$

Legea lui Raoult este valabilă atât pentru soluțiile ideale la care $a_1 = N_1$ și $\gamma_1 = 1$, cât și pentru starea standard la care $N_1 = 1$, $a_1 = 1$, deci și $\gamma_1 = 1$.

5.1.3.2. Soluții neideale

Cele mai multe soluții deviază de la comportarea ideală. Măsura abaterii soluțiilor reale de la idealitate este dată de valoarea coeficientului de activitate. Soluțiile care au $\gamma_1 < 1$ prezintă abateri negative de la legea lui Raoult (Figura 5.1), iar soluțiile care au $\gamma_1 > 1$ manifestă abateri pozitive de la legea lui Raoult (Figura 5.2).

Există cazuri când soluția se supune legii lui Raoult numai pe anumite domenii de concentrație sau numai pe anumite intervale de temperatură. În general deviația are același semn pe tot domeniul de compoziție însă există și cazuri când soluțiile prezintă abateri pozitive pe un anumit domeniu de concentrație și negative pe altul [9].

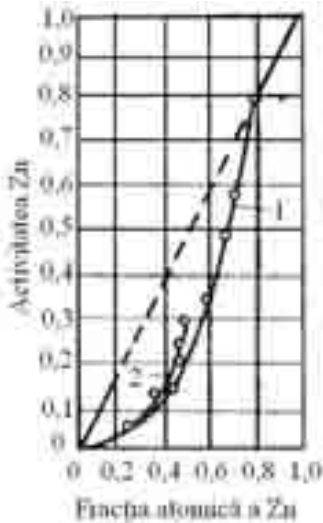


Figura 5.1. Variația activității zincului în cupru în funcție de concentrație:
1 -700 °C, 2 -727 °C.

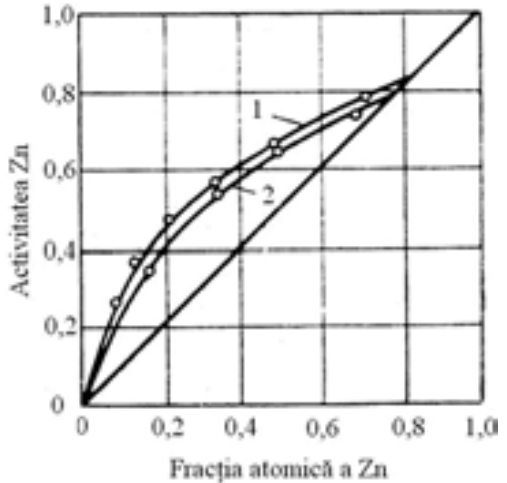


Figura 5.2. Variația activității zincului în aluminiu în funcție de concentrație:
1-600 °C, 2 -800 °C.

Dacă în ecuația Gibbs-Duhem introducem coeficientul activității, atunci pentru o soluție binară:

$$N_1 \cdot d \ln \gamma_1 + N_2 \cdot d \ln \gamma_2 = 0 \tag{5.21}$$

Ecuația 5.21 permite calculul activității unui component dacă se cunoaște activitatea celuilalt component. Coeficientul de activitate este o funcție de temperatură ceea ce înseamnă că la mărirea temperaturii valoarea lui γ se apropie de unitate, deci soluția se apropie de idealitate.

Entropia parțială molară ΔS poate fi mai mare sau mai mică decât cea a unei soluții ideale. Dacă este egală cu valoarea pentru o soluție ideală, adică cu $-R \cdot \ln N$, atunci se spune că soluția este regulată. Rezultă că la soluțiile regulate $\Delta H = R \cdot T \cdot \ln \gamma$. În practica metalurgică foarte puține soluții au o comportare regulată și acest lucru este posibil doar pentru soluțiile care au componenți apropiați.

Kubaschewski și colaboratorii săi care au studiat un număr mare de soluții metalice au constatat că o entalpie pozitivă de amestecare este de obicei asociată cu o entropie mai mare decât cea ideală, iar entalpia negativă este asociată cu o entropie mai mică decât cea ideală. Se poate afirma că soluțiile metalice regulate sunt aproape la fel de rare ca și cele ideale.

5.1.3.3. Funcții de exces

Abaterile de la comportarea ideală sunt exprimate prin așa numitele *funcții de exces* care reprezintă diferența dintre funcțiile soluțiilor reale și funcțiile corespunzătoare soluțiilor ideale. Ținând cont că pentru o soluție ideală $\Delta H = 0$, rezultă că funcțiile de exces integral relative sunt:

$$\Delta S_M^E = \Delta S_M + R \cdot (N_1 \cdot \ln N_1 + N_2 \cdot \ln N_2) \quad (5.22)$$

$$\Delta H_M^E = \Delta H_M \quad (5.23)$$

$$\Delta G_M^E = \Delta G_M - R \cdot T \cdot (N_1 \cdot \ln N_1 + N_2 \cdot \ln N_2) \quad (5.24)$$

iar funcțiile de exces parțial relative vor fi:

$$\Delta \bar{S}_1^E = \Delta \bar{S}_1 + R \cdot T \cdot \ln N_1 \quad (5.25)$$

$$\Delta \bar{H}_1^E = \Delta \bar{H}_1 \quad (5.26)$$

$$\Delta \bar{G}_1^E = \Delta \bar{G}_1 - R \cdot T \cdot \ln N_1 = R \cdot T \cdot \ln \gamma_1 \quad (5.27)$$

Toate proprietățile funcțiilor molare totale sunt valabile și pentru funcțiile de exces.

5.1.3.4. Integrarea ecuației Gibbs-Duhem

Tentativele de integrare a ecuației (5.15) sunt obstructionate de faptul că atunci când concentrația unui component tinde la zero, logaritmul natural al activității acelui component tinde la minus infinit. Dacă pentru un sistem binar, rearanjăm ecuația (5.21), atunci integrarea se poate face astfel:

$$\int_1^2 d \ln \gamma_1 = - \int_1^2 \frac{N_2}{N_1} \cdot d \ln \gamma_2 \quad (5.28)$$

Limita inferioară de integrare este fixată aici de către componentul pur 1, adică pentru $N_2/N_1 = 0$ și $\ln \gamma_1 = 0$. Integrarea grafică ca în Figura

5.3, valabilă pentru $\ln \gamma_2 > 0$, corespunde cazului când componentul 2 prezintă o deviație pozitivă de la idealitate.

La scăderea valorii lui N_2 , deci și a raportului N_2/N_1 , $\ln \gamma_2$ se apropie de limita finită $\ln \gamma_2^0$.

Este deci posibilă măsurarea suprafeței de sub curbă pornind de la $N_2/N_1 = 0$ și terminând la orice raport N_2/N_1 . Această suprafață dă valoarea lui $-\ln \gamma_1$. De notat că măsurând către stânga ca în Figura 5.3 aria de sub curbă are semn negativ corespunzând lui $\ln \gamma_1$ pozitiv ceea ce înseamnă că componentul 1 are o deviație pozitivă de la idealitate.

$$\frac{N_2}{N_1}$$

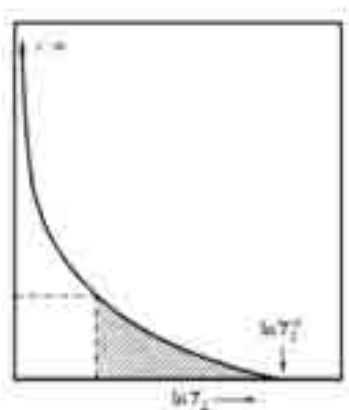


Figura 5.3. Integrarea grafică a ecuației Gibbs-Duhem [6]. (Suprafața hașurată care este negativă, este egală cu $-\ln \gamma_1$ pentru orice valoare N_2/N_1)

Invers, măsurând către dreapta se obțin valori negative pentru $\ln \gamma_1$. În unele sisteme rare, $\ln \gamma_2$ poate să se modifice de la negativ la pozitiv. În astfel de cazuri valoarea netă pentru $\ln \gamma_1$ este egală cu diferența dintre ariile negative și pozitive de sub curbă. Conform figurii 5.3. atunci când N_1 tinde la zero, raportul N_2/N_1 tinde la infinit și aria de sub curbă nu mai poate fi măsurată. Totuși dacă $\ln \gamma_1$ este determinat pentru un anumit raport N_2/N_1 , atunci partea ce rămâne poate fi ușor obținută prin extrapolare.

De obicei ecuația Gibbs-Duhem este utilizată la calculul activității unui component pe baza activității celuilalt component. Pentru aceasta activitatea cunoscută este convertită în coeficient de activitate, iar pentru integrare coeficientul de activitate obținut este convertit pentru obținerea activității dorite. La concentrații mici poate apare o mică incertitudine privind valoarea celui de-al doilea coeficient.

5.1.4. SOLUȚII DILUATE

5.1.4.1. Legea lui Henry

Dacă coeficientul de activitate γ_2 este tratat ca o funcție de compoziție, atunci empiric se poate demonstra că la creșterea diluției acesta se apropie de o valoare finită γ_2^0 . Astfel, la concentrații mici activitatea poate fi exprimată cu aproximație prin relația $a_2 = \gamma_2^0 \cdot N_2$, cunoscută sub denumirea *legea lui Henry*. Legea lui Henry este respectată numai dacă solvatul este prezent în soluție cu aceleași specii moleculare sau atomice ca și în starea standard. Cu alte cuvinte legea lui Henry nu este valabilă pentru componentii care suferă procese de asociere sau disociere în soluție.

Deoarece în domeniul de diluție avansată $d \ln \gamma_2$ are o valoare finită, atunci conform ecuației 5.21 dacă raportul N_2/N_1 tinde la zero și $d \ln \gamma_1$ va tinde spre zero. Deoarece la concentrații scăzute ale componentului 2, $N_1 = 1$, iar $\gamma_1 = 1$, rezultă că $da_1 = dN_1$.

În concluzie, dacă legea lui Raoult este valabilă pentru solvent, atunci legea lui Henry este valabilă pentru solvat. Legea lui Raoult pentru solvent este respectată mai strâns decât legea lui Henry pentru solvat. Astfel, curba de variație a activității a_1 cu concentrația are aproape aceeași pantă ca cea dată de legea lui Raoult.

În Figura 5.4., unde este prezentată variația cu concentrația a activității siliciului în fier, se observă că pentru $N_2 = 1$ valoarea lui γ_2^0 corespunde intersecției dreptei lui Henry cu această ordonată.

Pentru soluții infinit diluate, starea standard a substanței dizolvate la presiunea de o atmosferă corespunde raportului $a_2/N_2 = \gamma_2^0$ pentru care la $N_2 = 1$ rezultă $a_2 = \gamma_2^0$.

Aceasta este o soluție ipotetică ale cărei proprietăți se obțin prin extrapolarea comportării solvatalui din domeniul în care concentrația sa tinde spre zero ($X_2 \rightarrow 0$) la concentrații mari ($X_2 \rightarrow 1$). Dacă curba activității urmează dreapta lui Henry, atunci abaterea de la această dreaptă se apreciază prin coeficientul de activitate Henry (γ_2). La concentrații mici abaterea de la dreapta Henry este mică, prin urmare $\gamma_2 = 1$, iar $a_2 = N_2$.

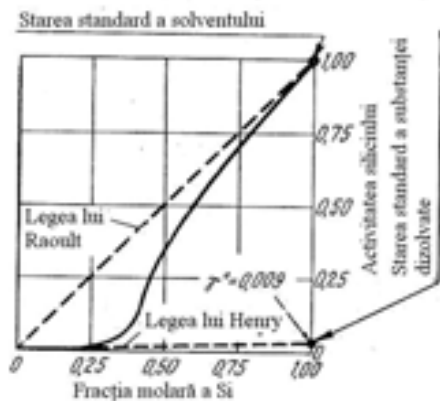


Figura 5.4. Variația cu concentrația a activității siliciului în fier [9].

5.1.4.2. Schimbarea stării standard

În cazul multor procese metalurgice prezența unor elemente chiar și în proporție redusă poate influența semnificativ parametrii de desfășurare a acestora. Astfel, în procesele de rafinare cele mai multe impurități nu depășesc fracția molară de o sutime. În acest caz coeficienții activității γ_0 referitor la solvatul pur ca stare standard, pot diferi de unitate prin câteva ordine de mărime. Din această cauză se consideră că este mult mai convenabil ca în astfel de cazuri să introducem o nouă stare standard mai potrivită pentru calculul echilibrului în domeniul de diluție dat. Luându-se ca bază noua stare standard, activitatea devine egală cu concentrația exprimată în aceleași unități convenționale la diluție infinită.

În mod normal pentru soluțiile metalice concentrația se exprimă în procente de greutate, iar pentru soluțiile apoase din hidrometalurgie, concentrația se exprimă în soluții molale.

Pentru o topitură metalică în care cu A s-a notat metalul de bază, iar cu B impuritatea, activitatea relativă la noua stare standard este:

$$a'_B = \gamma'_B \cdot [\% B] \quad (5.29)$$

în care cu γ'_B s-a notat un nou coeficient de activitate cu valori foarte apropiate de unitate la diluție infinită și care nici nu deviază foarte mult de la unitate în cazul unui conținut moderat de solvent B. Dacă coeficientul activității rămâne egal cu unitatea până la o concentrație de 1% B, atunci noua activitate va fi egală cu unitatea la această concentrație. În acest caz

soluția cu 1% B va fi noua stare standard. Dacă coeficientul activității deviază de la unitate la concentrații ale lui $B < 1\%$, în greutate, atunci starea standard va fi o soluție ipotetică de 1% B cu același coeficient de activitate ca și la diluția infinită. În Figura 5.5 sunt trasate figurativ curbele de variație cu concentrația a activității componentului B , conform legii lui Raoult sau a legii lui Henry, precum și schimbarea stării standard.

În cazul soluțiilor puternic diluate este bine ca starea standard să se aleagă în așa fel încât activitatea să fie egală cu procente de greutate ale lui B într-o soluție infinit diluată. Această stare este reprezentată în Figura 5.5 prin punctul C , care corespunde concentrației de 1% pe dreapta ce unește originea 0 cu punctul B și constituie de asemenea o nouă stare ipotetică.

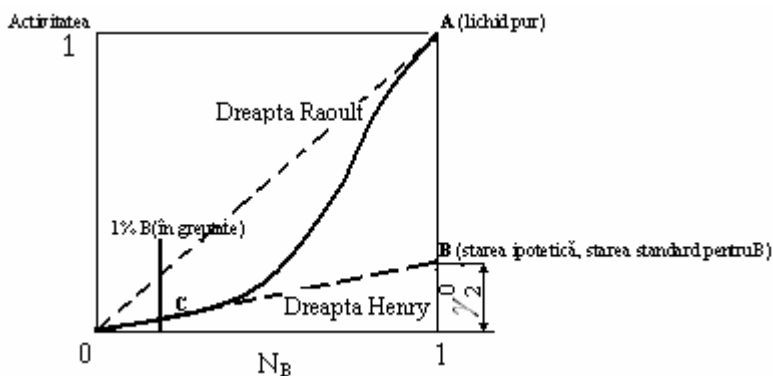


Figura 5.5. Reprezentarea schematică a trecerii de la o stare standard la alta [9].

Dacă notăm entalpia liberă a lui B în noua stare standard cu $G_{B(1\%)}^0$ și cea a solvatului pur cu G_B^0 , atunci variația entalpiei libere $\Delta G_B^0 = G_{B(1\%)}^0 - G_B^0$ poate fi exprimată în funcție de γ_B^0 . Pentru a demonstra acest lucru se scad cele două entalpii libere din entalpia liberă parțială \bar{G}_B .

$$\bar{G}_B - G_B^0 = R \cdot T \cdot \ln a_B = R \cdot T \cdot \ln \gamma_B \cdot N_B \quad (5.30)$$

$$\bar{G}_B - G_{B(1\%)}^0 = R \cdot T \cdot \ln a'_B = R \cdot T \cdot \ln \gamma'_B \cdot [\%B] \quad (5.31)$$

Dacă scădem ecuația (5.31) din (5.30), rezultă:

$$\Delta G_B^0 = G_{B(1\%)}^0 - G_B^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{\gamma_B \cdot N_B}{\gamma'_B \cdot [\%B]} \quad (5.32)$$

Această relație se aplică pentru orice concentrație și prin urmare și pentru diluția infinită când $\gamma_B = \gamma_B^0$; $\gamma_B' = 1$ și $N_B = [\%B] \cdot M_A / (100 \cdot M_B)$, în care M_A și M_B sunt masele moleculare ale lui A, respectiv B. Rezultă că:

$$\Delta G_B^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{\gamma_B^0 \cdot M_A}{100 \cdot M_B} \quad (5.33)$$

Conform ecuației (5.33) dacă se cunoaște γ_B^0 atunci ΔG_B^0 poate fi ușor calculat. Din multitudinea de astfel de cazuri întâlnite în metalurgie vom exemplifica cu un caz din siderurgie.

La afinarea oțelurilor are loc reacția:



Variația entalpiei libere a acestei reacții:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_{Fe}')^2 \cdot a_{SiO_2}'}{a_{Si}' \cdot (a_{FeO}')^2} \quad (5.35)$$

în care cu a' s-au notat activitățile inițiale ale reactanților, respectiv ale produșilor de reacție.

La echilibru $\Delta G_T = 0$, iar

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_{Fe}')^2 \cdot a_{SiO_2}'}{a_{Si}' \cdot (a_{FeO}')^2} \quad (5.36)$$

Deoarece oțelul este o soluție diluată a siliciului în fier se poate scrie $a_{Fe} \approx X_{Fe} \approx 1$, $a_{Si} = \gamma_{Si}^0 \cdot [\%Si]$, iar

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{SiO_2}}{(a_{FeO})^2} \cdot \frac{1}{[\%Si]} \cdot \frac{1}{\gamma_{Si}^0} \quad (5.37)$$

Constanta $k = -\frac{a_{SiO_2}}{(a_{FeO})^2} \cdot \frac{1}{[\%Si]}$ se poate determina pe baza relației

lui Nernst:

$$\lg k = -\frac{1}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (5.38)$$

În acest caz, dacă se determină activitățile a_{SiO_2} și a_{FeO} pe baza datelor experimentale referitoare la echilibrul dintre oțel și zgura care conține SiO_2 și FeO , se poate determina concentrația siliciului în oțel la sfârșitul afinării. Din literatura de specialitate reiese că o soluție Fe-Si cu 1% Si la $1600^\circ C$ are $\gamma^0 = 10^{-3}$, deci conform ecuației 5.33 rezultă că:

$$\Delta G_{1873}^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{55,8 \cdot 10^{-3}}{28 \cdot 100} = -168600 \text{ [J]}$$

5.1.4.3. Solubilizarea gazelor în topiturile metalice

Gazele care în mod frecvent se găsesc în atmosfera agregatelor de elaborare: H_2, O_2, N_2 sunt solubile într-o măsură mai mare sau mai mică în topiturile metalice. În soluție gazele sunt prezente în stare atomică și de aceea ele se aseamănă mult cu elementele de aliere. Dacă considerăm că solvatul B este un gaz biatomic atunci $B_{2(g)} = 2[B]_{(l)}$.

În faza diluată, adică pentru $f_B = 1$, constanta de echilibru $K = [\% B]^2 / p_{B_2}$, iar concentrația gazului dizolvat este:

$$[\% B] = K^{1/2} \cdot \sqrt{p_{B_2}} \quad (5.39)$$

Relația (5.39) este cunoscută sub numele de legea lui Sieverts și este ilustrată în Figura 5.6 în care se prezintă corelația dintre presiunea parțială și concentrația azotului solubilizat în oțelul lichid.

Legea lui Sieverts, în cazul oxigenului, se aplică numai până la o presiune parțială a acestuia de aproximativ 10^{-3} Pa când se formează o nouă fază lichidă de oxid de fier. Asemănător și solubilitatea azotului poate fi limitată dacă topitura conține elemente precum Zr și Ti care formează nitruți stabili cu punct înalt de topire.

În cazul când forțele chimice dintre atomii de metal și cei de gaz sunt relativ slabe așa cum se întâmplă la solubilizarea azotului și hidrogenului în fierul lichid, procesul este endoterm și solubilitatea crește cu temperatura. Dacă forțele sunt puternice ca în cazul soluțiilor de azot în titan sau zirconiu, atunci procesul este exoterm și solubilitatea scade la creșterea temperaturii. La concentrații mai mari apar abateri de la legea lui Sieverts. Astfel în sistemul Cr-N abaterile apar la mai mult de 1% N, ajungându-se ca la 5% N, presiunea N_2 să fie de circa 10 ori mai mare decât cea dată de legea lui Sieverts.

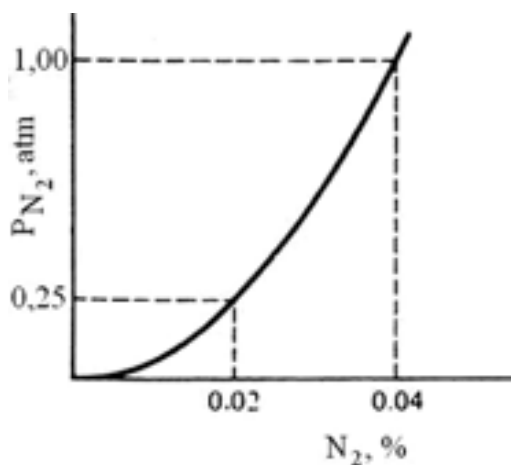


Figura 5.6. Dependența dintre presiunea parțială a azotului din atmosfera agregatului de elaborare și concentrația azotului atomic dizolvat în topitura de oțel [6].

5.1.5. TERMODINAMICA DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU FAZIC

5.1.5.1. Sisteme cu reacție eutectică

Entalpia liberă a oricărui component este aceeași în toate fazele de echilibru ale sistemului. În Figura 5.7 este prezentată corelația dintre entalpia integrală molară relativă cu compoziția pentru sistemele binare care formează o diagramă de fază eutectică simplă. Dacă cele două lichide pure sunt alese ca stare standard, curba entalpiei libere la temperatura T_1 pentru soluția lichidă este reprezentată de curba I. Dacă ne raportăm la aceeași stare standard pentru o temperatură T_2 a cărei valoare este cuprinsă între temperaturile de topire ale componentilor puri și temperatura eutectică, entalpia liberă a celor două faze solide este ilustrată de curbele II și III.

La scăderea temperaturii se ajunge ca la o temperatură T_2 curba entalpiei libere pentru faza lichidă să intersecteze ambele curbe ale entalpiei libere a soluțiilor solide α și β . Astfel, la temperatura T_2 aliajele care au compoziția cuprinsă între A și m constau din soluția solidă α , cele de compoziție $n-p$ sunt o soluție lichidă, iar cele din domeniul $q-B$ constau din soluția solidă β . Aliajele din gama de compoziții $m-n$ sunt bifazice constând din amestecuri de cristale α și soluție lichidă, iar cele din domeniul $p-q$ din amestec de soluție lichidă și cristale β .

Prin trasarea unui număr infinit de curbe la temperaturi sub T_l se obține diagrama de fază din Figura 5.7(b).

Diagrame asemănătoare care să prezinte solubilitatea totală în stare solidă ca și faze intermediare pot fi trasate dacă se cunosc entalpiile libere ale fazelor. Se poate spune că dacă se cunoaște variația entalpiei libere funcție de compoziție și temperatură, atunci se poate construi diagrama de echilibru fazic pentru orice sistem. Dacă diagramele de fază sunt cunoscute atunci se pot deduce proprietățile termodinamice. Astfel, entalpia liberă a componentului A în soluția lichidă unde compoziția molară este $N_A = 1 - N_B$, este egală cu cea a lui A în solid, iar în absența solubilității în stare solidă aceasta este egală cu cea a solidului pur:

$$\bar{G}_{A(l)} = G_{A(s)}^0 \quad (5.40)$$

Entalpia liberă a lui A într-un lichid superrăcit este:

$$\bar{G}_{A(l)}^0 = G_{A(l)}^0 + RT \ln a_A \quad (5.41)$$

în care $\bar{G}_{A(l)}^0$ este entalpia liberă a lichidului pur superrăcit, iar a_A activitatea relativă la lichidul pur superrăcit ales ca stare standard.

Combinând ecuația (5.41) cu ecuația (5.3) se obține:

$$R \cdot T \cdot \ln a_A = \left(\Delta H_{top} / T_{top} \right) \cdot (T - T_{top}) + \int_{T_{top}}^T \Delta C_p \cdot d \ln T \cdot dT \quad (5.40)$$

Dacă se consideră că ΔC_p este independent de temperatură atunci:

$$R \cdot T \cdot \ln a_A = \left[\left(\Delta H_{top} / T_{top} \right) - \Delta C_p \right] \cdot (T - T_{top}) + \Delta C_p \cdot T \cdot \ln(T / T_{top}) \quad (5.43)$$

în care ΔH_{top} este variația entalpiei în punctul de topire T_{top} , iar ΔC_p variația capacității calorice la topire.

Pentru temperaturi nu prea îndepărtate de punctul de topire al doilea termen al ecuației (5.43) este mic și poate fi neglijat. La concentrații mici ale lui B în A se poate spune că $a_A \approx N_A$ și $\ln N_A \approx (N_A - 1) = -N_B$. Dacă considerăm că $T_{top} \approx T$, atunci obținem relația dintre coborârea punctului de solidificare $T_{top} - T = \Delta T$ și concentrația componentului B în acest punct:

$$\frac{\Delta T}{N_B} \approx \frac{RT^2}{\Delta H_{top}} \quad (5.44)$$

Ecuția (5.44) este valabilă numai dacă se poate aplica legea lui Raoult pentru solvent fiind cu atât mai exactă cu cât concentrația lui B se apropie de zero.

Dacă se consideră că A prezintă solubilitatea în stare solidă atunci ecuația (5.41) devine:

$$\overline{G}_{A(l)}^0 = G_{A(l)}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_A / a_A^*) \quad (5.45)$$

în care a_A^* este activitatea lui A în soluția solidă saturată relativă la solidul pur A.

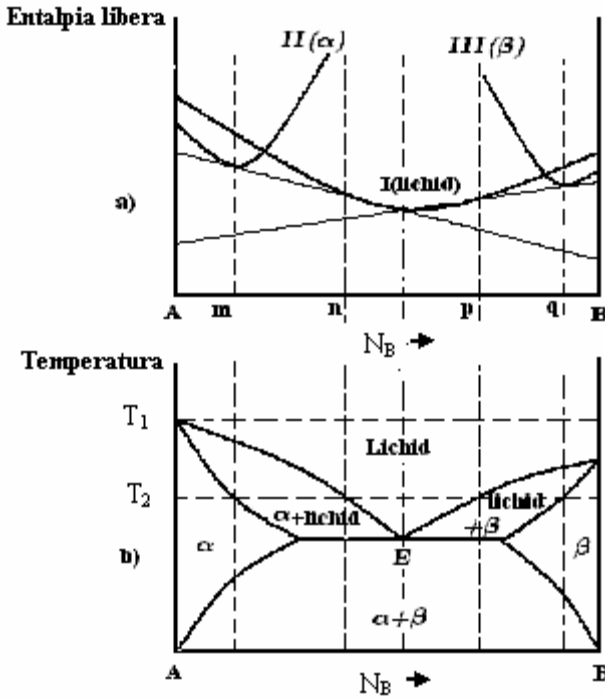


Figura 5.7. Corelația dintre curbele de variație ale entalpiei libere cu compoziția și diagrama de echilibru fazic a unui sistem cu reacție eutectică și solubilitate limitată în stare solidă: a) Variația entalpiei libere integral molare și a fazei lichide și solide pentru T_2 ; b) Diagrama de echilibru fazic a sistemului A-B

Dacă solubilitatea în stare solidă este relativ mică, atunci legea lui Raoult pentru soluția solidă este valabilă, chiar dacă nu se poate aplica la lichid. În aceste condiții ecuația (5.44) devine:

$$\frac{\Delta T}{N_B - N_B^*} \approx \frac{RT^2}{\Delta H_{top}} \quad (5.46)$$

în care N_B^* este solubilitatea lui B în faza solidă.

Ecuția de mai sus arată că dacă se cunoaște diagrama de fază atunci este posibilă calcularea activității lui A în lungul liniei lichidus. Ca să obținem curba activității la câteva temperaturi constante trebuie să cunoaștem dependența temperaturii de activitate. Aceasta nu poate fi dedusă din diagrama de fază. Dacă se presupune că topitura se comportă ca o soluție regulată atunci $R \cdot T \cdot \ln \gamma_A = \Delta H_A$.

Deoarece ΔH_A este independent de temperatură, expresia se poate folosi la calcularea lui γ_A la orice temperatură. După cum am constatat în 5.1.3.2 soluțiile regulate sunt tot atât de rare ca și cele ideale.

În concluzie, dacă diagramele de fază pot fi obținute când se cunoaște termodinamica sistemului, reciproca nu este totdeauna valabilă.

5.1.5.2. Sisteme care formează compuși chimici stoechiometrici

Compușii intermetalici de forma $A_x B_y$ rezultați în urma unor reacții stoechiometrice de forma $x A_{(s)} + y B_{(s)} = A_x B_{y(s)}$ au entalpia liberă standard:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{A_x B_y}}{(a_A)^x \cdot (a_B)^y} \quad (5.47)$$

În ecuația (5.47) activitățile se referă la solidele pure și la compusul solid stoechiometric luate ca stare standard. Presupunând că nu există solubilitate în stare solidă, pentru eutecticul format între A și $A_x B_y$, ambele activități a_A și $a_{A_x B_y}$ sunt egale cu unitatea. Rezultă că dacă ne raportăm la solidul B, atunci $\ln a_B = \Delta G^0 / (y \cdot R \cdot T)$, iar pe intervalul $A_x B_y$ și B ne raportăm la solidul A, atunci $\ln a_A = \Delta G^0 / (x \cdot R \cdot T)$.

De regulă sistemele care conțin faze solide intermediare, în topitură prezintă abateri negative de la idealitate.

La compoziția stoechiometrică activitatea compusului chimic $A_x B_y$ este egală cu unitatea. La fel ca și la activitatea componentelor pure activitatea compusului chimic în soluție, relativ la compusul pur superrăcit, poate fi dedusă din forma curbei lichidus și căldura de topire a compusului. Totuși, dacă activitatea compusului $A_x B_y$ este legată de activitatea lui A și

B prin ecuația (5.47), activitățile lui A și B în soluție sunt legate între ele prin ecuația (5.15) În topitura stoechiometrică $N_A = x/(x + y)$, iar $N_B = y/(x + y)$, deci:

$$x \cdot d \ln a_A + y \cdot d \ln a_B = d \ln a_{A_x B_y} = 0 \tag{5.48}$$

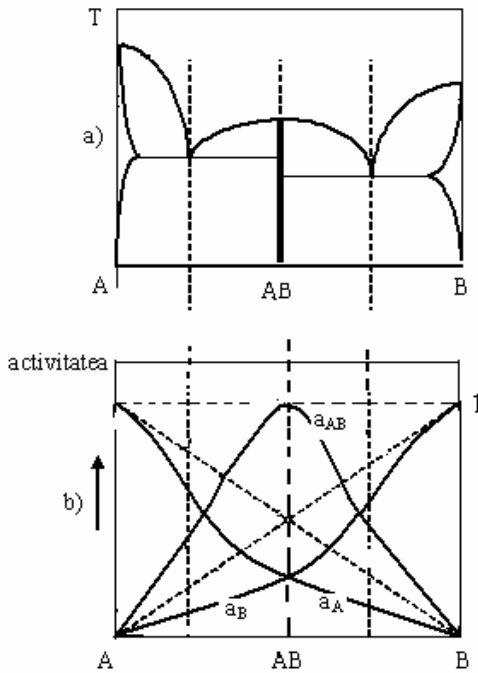


Figura 5.8. Corelația dintre variația activității cu concentrația și diagrama de echilibru fazic pentru un sistem binar cu un compus intermetalic stoechiometric [6].

Se poate afirma că la compoziția stoechiometrică activitatea compusului $A_x B_y$ nu se schimbă la mici adaosuri de A sau de B . Curba activității are de aceea o tangentă orizontală, iar ca o consecință și curba lichidus va avea și ea o tangentă orizontală la compoziția stoechiometrică. Aceste considerații sunt valabile numai pentru compușii care se topesc pentru a forma un amestec de atomi de A și B . Dacă compusul este complet nedisociat în stare lichidă, sistemul binar format de compus și oricare dintre cei doi componenți poate fi tratat ca oricare alt sistem binar simplu.

5.1.5.3. Sisteme care formează compuși chimici nestoechiometrici

În metalurgie se întâlnesc și cazuri de formare a unor compuși chimici nestoechiometrici cum este wustita $Fe_{1-x}O$, sau pirotina $Fe_{1-x}S$, care în principiu, trebuie să fie tratată ca oricare altă soluție solidă sau lichidă. Entalpia lor liberă molară relativă totală sau parțială, precum și activitățile componentelor pot fi măsurate și trasate grafic în funcție de compoziție. În Figura 5.9 este prezentată variația logaritmică a presiunii oxigenului și a activității fierului funcție de concentrația oxigenului într-un anumit domeniu din sistemul fier-oxigen la $1200^{\circ}C$.

Domeniul ales în Figura 5.9 nu include compoziția stoechiometrică FeO. Deoarece activitățile se regăsesc în expresii la echilibru stoechiometric, atunci cea mai potrivită entitate pentru starea standard este FeO stoechiometric. Și în acest caz putem alege fie FeO stoechiometric cu compoziția instabilă sau cazul când FeO este dizolvat în wustita saturată în fier. Această diferență apare în partea de jos a Figurii 5.9, unde expresia $2 \cdot \log a_{Fe} + \log p_{O_2}$ variază funcție de compoziție. Entalpia liberă de formare a 2 moli de FeO este:

$$\Delta G^0 = R \cdot T \cdot (2 \cdot \ln a_{Fe} + \ln p_{O_2} - 2 \cdot \ln a_{FeO}) \quad (5.49)$$

Valoarea ΔG^0 depinde de alegerea stării standard pentru FeO. Dacă alegem FeO stoechiometric, curba pentru $2 \cdot \log a_{Fe} + \log p_{O_2}$ poate fi extrapolată la compoziția stoechiometrică unde panta curbei este zero. Aceasta conduce pentru reacția :



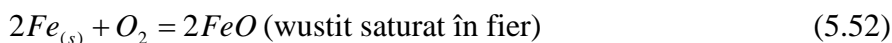
la

$$\Delta G_{(5,50)}^0 = R \cdot T \cdot (2 \cdot \ln a_{Fe} + \ln p_{O_2}) \quad (5.51)$$

Ținând cont că termenul din paranteză, dacă schimbăm baza de logaritmare, are valoarea de $2,30258 \cdot (-11,84)$, atunci:

$$\Delta G_{(5,50)}^0 = 8,3143 \cdot 1473 \cdot 2,30258 \cdot (-11,84) = -333,9 \text{ [kJ]}$$

Dar și pentru wustitul saturat în fier $a_{FeO} = 1$,



iar

$$\Delta G_{(5,52)}^0 = 8,3143 \cdot 1473 \cdot 2,30258 \cdot (-11,87) = -333,7 \text{ [kJ]}$$

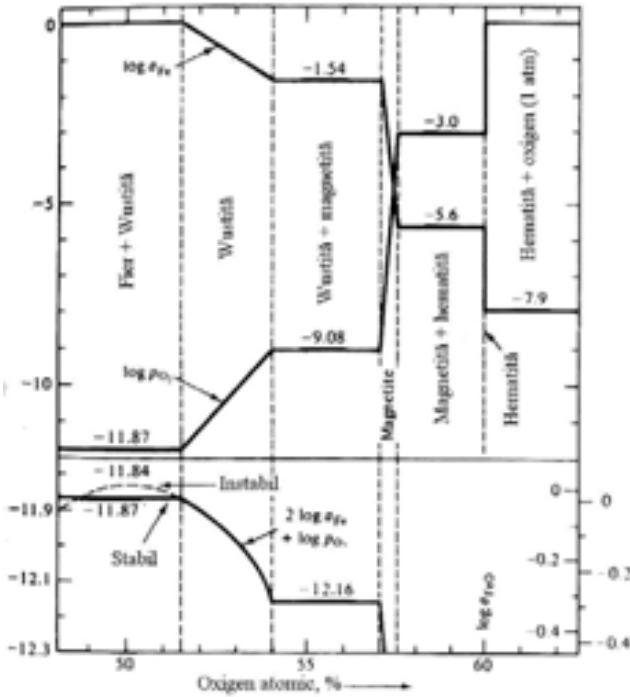
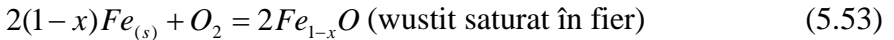


Figura 5.9. Variația $\log a_{Fe}$, $\log p_{O_2}$ și $\log a_{Fe} + \log p_{O_2}$ cu compoziția sistemului Fe-O₂ la 1200°C. Scala din partea dreaptă redă comparativ a_{FeO} la starea standard FeO stoichiometric, respectiv soluția de wustită saturată în fier [9].

Deoarece pentru reacția $Fe_{(s)} = Fe$ (wustit saturat în fier) entalpia liberă schimbată este zero, atunci $\Delta G_{(5,52)}^0$ este valabil și pentru reacția:



Peste punctul de topire al wustitei starea standard este FeO dizolvat în topitura de wustit saturat în fier. Activitatea FeO, relativă la cele două stări standard alese poate fi citită din scala din dreapta a figurii 5.9. Se constată că cele două activități diferă printr-un factor de aproximativ 1,04. Pentru FeO dizolvat în zgura lichidă activitatea se referă în mod normal la topitura de wustit saturat în Fe luată ca stare standard. În toate cazurile este vorba de activitatea entității stoichiometrice FeO și în nici un caz al celei nestoichiometrice $Fe_{1-x}O$. Dacă se dorește calcularea entalpiei libere de formare din elemente a oxizilor superiori, de exemplu Fe₃O₄, atunci pentru reacția:



$$\Delta G_3^0 = R \cdot T (3/2 \ln a_{Fe} + \ln p_{O_2} - 1/2 \ln a_{Fe_3O_4}) \quad (5.55)$$

La 1200 °C pentru zona fazelor wustit + magnetit activitatea $a_{Fe_3O_4} = 1$, iar entalpia liberă a reacției (5.54) este:

$$\Delta G_{(5,54)}^0 = 8,3143 \cdot 1473 \cdot 2,30258 \cdot (-3/2 \cdot 1,54 - 9,08) = -312,2 \text{ [kJ]}$$

În domeniul relativ îngust al magnetitei la saturația cu hematit activitatea va fi foarte puțin mai mică decât unitatea.

5.2. ECHILIBRUL CHIMIC

Un sistem se află în stare de echilibru dacă are aceeași temperatură și presiune în toate punctele și nu își modifică compoziția chimică decât sub influența unor perturbații exterioare. Sistemele în stare de echilibru fizic (fără reacție între componenți) sau chimic (cu reacția între componenți) au entalpia liberă constantă, deci sunt invariante pentru condiții exterioare constante. Sistemele la echilibru au caracter dinamic, procesele desfășurându-se în sens contrar cu viteză egală, iar la încetarea acțiunilor exterioare perturbatoare revin spontan la starea inițială.

Reacțiile care decurg simultan în ambele sensuri până la atingerea echilibrului în condițiile date se numesc reversibile, iar reacțiile care decurg într-un singur sens, până la transformarea totală a reactanților în produși finali se numesc reacții ireversibile. În cazul proceselor reversibile concentrația fiecărui reactant scade până la atingerea unei valori corespunzătoare echilibrului, iar cea a produșilor de reacție crește până se atinge o valoare maximă constantă, specifică condițiilor care asigură acest echilibru. La echilibru, concentrațiile reactanților și produșilor rămân constante deoarece reacția se desfășoară cu viteze egale în ambele sensuri.

Din punct de vedere termodinamic este posibilă prevederea sensului de desfășurare a reacției chimice la presiunea și temperatura dată, precum și a compoziției chimice a sistemului la echilibru. La echilibru termodinamic într-un proces izoterm și izobar, entalpia liberă a reacției este constantă și minimă, Figura 5.10.

Din orice punct al curbei reacția evoluează spre ΔG_{minim} , care în cazul dat este $\Delta G = 0$, corespunzător echilibrului.

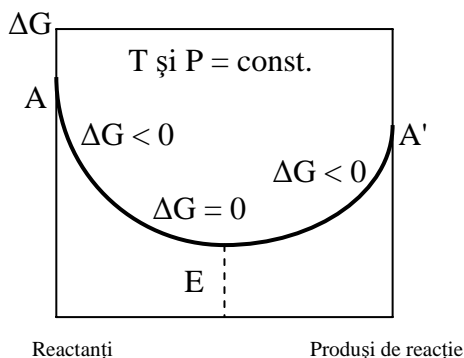
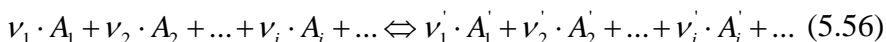


Figura 5.10. Izoterma reacției reversibile generale[8]: A – în sistem există numai reactanți; A' – în sistem există numai produși de reacție; E – compoziția corespunde echilibrului.

5.2.1. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

În condiții izoterm – izobare o reacție chimică reversibilă într-un mediu omogen se va desfășura în sensul scăderii entalpiei libere. În reacția generală:



în care $A_1, A_2, \dots, A_i, \dots$ sunt reactanții, $A'_1, A'_2, \dots, A'_i, \dots$ sunt produși de reacție, $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \dots$ sunt coeficienții stoichiometrici ai reactanților $\nu'_1, \nu'_2, \dots, \nu'_i, \dots$ sunt coeficienții stoichiometrici ai produșilor de reacție.

Dacă notăm cu $G_1, G_2, \dots, G_i, \dots$ entalpiile reactanților, $G'_1, G'_2, \dots, G'_i, \dots$ entalpiile produșilor de reacție, $dn_1, dn_2, \dots, dn_i, \dots$ variația numărului de moli ai reactanților, $dn'_1, dn'_2, \dots, dn'_i, \dots$ variația numărului de moli ai produșilor de reacție, atunci:

$$(dG)_{T,P} = (G'_1 \cdot dn'_1 + G'_2 \cdot dn'_2 + \dots + G'_i \cdot dn'_i) - (G_1 \cdot dn_1 + G_2 \cdot dn_2 + \dots + G_i \cdot dn_i) \quad (5.57)$$

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots = \frac{dn'_i}{\nu'_i} = d\lambda$$

în care λ este avansarea reacției, și are valoarea $0 \leq \lambda \leq 1$.

La momentul inițial $\lambda = 0$, iar atunci când toți reactanții s-au consumat și în sistem nu avem decât produși de reacție $\lambda = 1$.

$$(dG)_{T,P} = \sum_i G_i' \cdot dn_i' - \sum_i G_i \cdot dn_i \quad (5.58)$$

sau

$$(dG)_{T,P} = \left[\sum_i \nu_i' \cdot G_i' - \sum_i \nu_i \cdot G_i \right] \cdot d\lambda \quad (5.59)$$

Așa cum s-a specificat anterior, la echilibru variația elementară a entalpiei libere este nulă:

$$\frac{(dG)_{T,P}}{d\lambda} = \sum_i \nu_i' \cdot G_i' - \sum_i \nu_i \cdot G_i = \Delta^r G_{T,P} = 0 \quad (5.60)$$

în care cu $\Delta^r G_{T,P}$ s-a notat variația stoechiometrică a entalpiei libere a reacției.

Conform celor menționate în paragraful 5.1.3:

$$G_i = G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i$$

Deci

$$\Delta^r G_{T,P} = \sum_i \nu_i' \cdot (G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i') - \sum_i \nu_i \cdot (G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i)$$

sau

$$\Delta^r G_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i' \cdot G_i^{0'} - \sum_i \nu_i \cdot G_i^0 \right) + R \cdot T \cdot \left(\sum_i \nu_i' \cdot \ln a_i' - \sum_i \nu_i \cdot \ln a_i \right)$$

adică

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\prod_i (a_i')^{\nu_i'}}{\prod_i (a_i)^{\nu_i}} \right) \quad (5.61)$$

în care cu \prod s-a simbolizat produsul activităților.

La echilibru:

$$\Delta^r G_{T,P} = 0 \quad \text{și} \quad \Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\prod_i (a_i')^{\nu_i'}}{\prod_i (a_i)^{\nu_i}} \right)$$

$$\text{La } T = \text{const.}, \Delta G_T^0 = \text{const.} \quad \text{și} \quad \ln \left(\frac{\prod_i (a_i')^{\nu_i'}}{\prod_i (a_i)^{\nu_i}} \right) = \text{const.}$$

sau

$$\frac{(a_1')^{v_1} \cdot (a_2')^{v_2} \cdot \dots \cdot (a_i')^{v_i}}{(a_1)^{v_1} \cdot (a_2)^{v_2} \cdot \dots \cdot (a_i)^{v_i}} = k_a \quad (5.62)$$

în care k_a este *constanta termodinamică de echilibru chimic*.

Ecuția (5.62) reprezintă expresia matematică a legii acțiunii maselor care stipulează că raportul dintre produsul activităților substanțelor care ies din reacție ridicate la puteri egale cu coeficienții lor stoechiometrici și produsul activității substanțelor care intră în reacție, ridicate la puteri egale cu coeficienții lor stoechiometrici reprezintă constanta de echilibru chimic. În aceste condiții variația entalpiei libere standard, mărime care depinde de caracterul chimic al substanțelor, este:

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln k_a \quad (5.63)$$

Dacă înlocuim în ecuația generală (5.61), atunci pentru o stare dată, în afara echilibrului:

$$\Delta' G_{T,P} = -R \cdot T \cdot \ln k_a + R \cdot T \cdot \ln \frac{\prod_i (a_i')^{v_i}}{\prod_i (a_i)^{v_i}} \quad (5.64)$$

Notăm $Q_a = \frac{\prod_i (a_i')^{v_i}}{\prod_i (a_i)^{v_i}}$ pentru o stare „cu restricție” pe care sistemul

o atinge la un moment dat. Q_a este cu atât mai mare cu cât ponderea produșilor de reacție este mai ridicată față de cea a reactanților.

$$\Delta' G_{T,P} = -R \cdot T \cdot \ln k_a / Q_a \quad (5.65)$$

Ecuția (5.63) dă indicații asupra poziției echilibrului într-o reacție dată, respectiv proporția dintre produși și reactanți în amestecul de echilibru. Când $\Delta G_T^0 < 0$, constanta de echilibru $k_a > 1$, deci la echilibru există o proporție mai mare de produși de reacție decât de reactanți. Dacă $\Delta G_T^0 > 0$, atunci $k_a < 1$ ceea ce înseamnă că amestecul de la echilibru este mai bogat în reactanți.

Ecuția (5.65) corelată cu (5.60), adică

$$\Delta' G_{T,P} = (\partial G / \partial \lambda)_{T,P} = R \cdot T \cdot \ln Q_a / k_a$$

dă informații asupra evoluției sistemului de la starea cu restricție Q_a către starea de echilibru propriu-zisă, k_a . Dacă $Q_a < k_a$, atunci $\Delta^r G_{T,P} < 0$ și $(\partial G / \partial \lambda)_{T,P} < 0$, ceea ce înseamnă că reacția va decurge de la stânga la dreapta sau de la reactanți către produși. Din contră, la $\Delta^r G_{T,P} > 0$ înseamnă că reacția decurge spontan de la dreapta la stânga adică de la produșii de reacție la reactanți până la atingerea echilibrului. Când $Q_a = k_a$, $\Delta^r G_{T,P} = 0$ și $(\partial G / \partial \lambda)_{T,P} = 0$ ceea ce corespunde echilibrului chimic, vitezele de desfășurare fiind egale în cele două sensuri contrare.

În cazul unui sistem reprezentat de un amestec de gaze, expresia legii acțiunii maselor este:

$$k_p = \frac{(p_1')^{v_1'} \cdot (p_2')^{v_2'} \cdot \dots \cdot (p_i')^{v_i'}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \cdot \dots \cdot p_i^{v_i}} \quad (5.66)$$

în care cu p_i și p_i' s-au notat presiunile parțiale ale gazelor reactante, respectiv ale produșilor de reacție. Având în vedere că $p_i = N_i \cdot P$, în care P este presiunea totală, rezultă că:

$$k_p = k_N \cdot P^{\Delta v} \quad (5.67)$$

în care k_N este *constanta de echilibru* exprimată prin fracții molare.

5.2.2. DEPLASAREA ECHILIBRULUI

Factorii exteriori au o mare influență asupra echilibrului chimic și fizic, modificarea lor poate să conducă la schimbarea constantei de echilibru. Conform principiului Le Chatelier, atunci când un factor exterior cum ar fi presiunea sau temperatura exercită o acțiune perturbatoare asupra unui sistem în echilibru, sistemul suferă o transformare care îi permite să se opună cauzei care o produce.

Creșterea temperaturii va favoriza totdeauna deplasarea echilibrului în sensul desfășurării reacțiilor endoterme, iar scăderea temperaturii favorizează desfășurarea reacțiilor exoterme.

Înlocuind variația entalpiei libere standard din ecuația Gibbs-Helmholtz (4.57) cu expresia din ecuația (5.63) se obține:

$$\frac{d \ln k_a}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (5.68)$$

ecuație cunoscută sub numele de izobara de reacție a lui Van't Hoff.

Deoarece în ecuația (5.68) derivata funcției $\ln k_a$ are același semn cu căldura de reacție ΔH , rezultă că în cazul reacțiilor endoterme, când $\Delta H > 0$, creșterea temperaturii conduce la creșterea constantei de echilibru. În acest caz punctul de echilibru se deplasează către produșii de reacție, vezi Figura 5.11. În cazul reacțiilor exoterme, când $\Delta H < 0$, creșterea temperaturii deplasează punctul de echilibru către reactanți (vezi Figura 5.12).

Se poate aproxima că într-un interval de temperatură dat, căldura de reacție $\Delta H = \text{const.}$ și deci $\Delta C_p = 0$. Prin integrarea definită a izobarei de reacție Van't Hoff se obține:

$$\ln \frac{k_{a(T_2)}}{k_{a(T_1)}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.69)$$

Pentru aceeași condiție $\Delta H = \text{const.}$ integrând indefinit, rezultă:

$$\ln k_a = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + I \quad (5.70)$$

sau

$$\log k_a = -\frac{\Delta H}{4,57} \cdot \frac{1}{T} + I \quad (5.71)$$

în care I este constanta de integrare.

În Figura 5.13 este reprezentată grafic variația logaritmică a constantei de echilibru cu inversul temperaturii.

Variația constantei de echilibru cu presiunea

Conform ecuației (5.67) se poate afirma că:

$$k_N = k_p \cdot p^{-\Delta \nu}$$

sau după logaritmare:

$$\ln k_N = \ln k_p - \Delta \nu \cdot \ln P$$

Dacă se derivează în funcție de presiune:

$$\frac{d \ln k_N}{dP} = \frac{d \ln k_p}{dP} - \frac{\Delta \nu}{P}$$

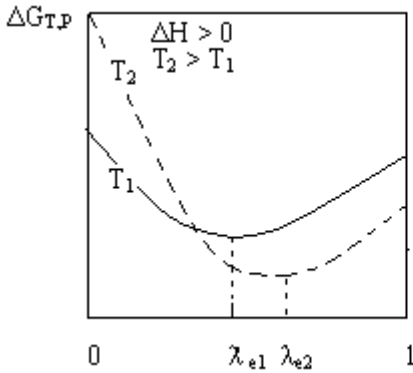


Figura 5.11. Deplasarea echilibrului cu temperatura în cazul reacțiilor endoterme

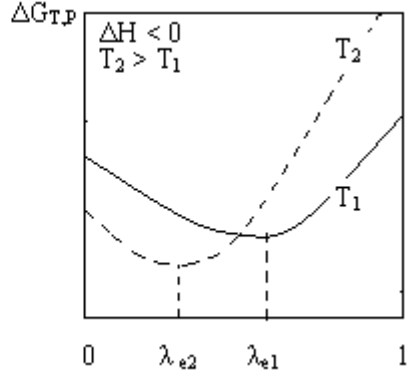


Figura 5.12. Deplasarea echilibrului cu temperatura în cazul reacțiilor exoterme.

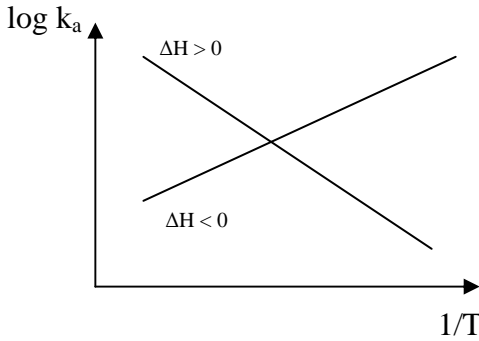


Figura 5.13. Reprezentarea grafică a ecuației (5.71).

constanta k_p nu depinde de presiune și $d \ln k_p / dP = 0$, astfel încât:

$$\frac{d \ln k_N}{dP} = -\frac{\Delta v}{P} \quad (5.72)$$

Dacă $P = R \cdot T / V$, atunci :

$$\frac{d \ln k_N}{dP} = -\frac{V \cdot \Delta v}{R \cdot T} \quad (5.73)$$

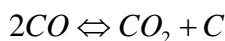
În cazul gazelor ideale variația valorii constantei de echilibru se apreciază funcție de Δv .

Dacă:

- $\Delta v < 0$ înseamnă că reacția este însoțită de o micșorare de volum, iar creșterea presiunii conduce la mărirea valorii k_N , reacția desfășurându-se în sensul consumării reactanților și formarea de produși.
- $\Delta v = 0$ înseamnă că presiunea nu are nici un efect asupra mărimii constantei de echilibru.
- $\Delta v > 0$ reacția are loc cu o creștere de volum, ceea ce înseamnă că la creșterea presiunii are loc o micșorare a valorii constantei de echilibru și reacția se desfășoară în sensul reformării reactanților.

5.2.3. ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SISTEME ETEROGENE

În practică, toate procesele pirometalurgice se desfășoară în sisteme eterogene și reacțiile decurg după legile echilibrului eterogen. Un exemplu reprezentativ îl constituie reacțiile din sistemul carbon – oxigen. Carbonul sub formă de cocs, cărbune mineral, mangal, etc este utilizat în metalurgie drept combustibil dar și ca reducător. Principala reacție este așa numita *reacție Belle – Boudouard*:



Conform legii fazelor:

$$V = C - F + 2 \tag{5.74}$$

în care V este varianța sistemului, numărul de moduri independente în care poate varia sistemul sau numărul de parametri invariabili (P, T, C) care trebuiesc fixați pentru caracterizarea stării de echilibru:

- C este numărul de componente independente egal cu numărul minim de specii moleculare cu care se poate exprima compoziția unui sistem;
- F este faza, reprezintă o regiune omogenă din sistem cu proprietăți caracteristice și care este separată prin interfețe de restul sistemului.

Sistemul este format din doi componenți independenți și două faze având deci două grade de libertate.

La echilibrul reacției de formare a gazului reducător CO, constanta este:

$$k_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot p_C} \quad (5.75)$$

Dar p_C este constantă și se include în k_p ,

$$k_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \quad (5.76)$$

Dacă amestecul gazos format din CO și CO₂ conține $x\%$ CO atunci el va conține și $(100-x)\%$ CO₂. La un volum total de 100% , presiunile parțiale ale CO și CO₂, când presiunea totală este P , sunt:

$$p_{CO} = \frac{x}{100} \cdot P \quad \text{și} \quad p_{CO_2} = \frac{100-x}{100} \cdot P$$

Constanta de echilibru a fazei gazoase ce conține la echilibru $x\%$ CO, va fi:

$$k_p = \frac{x^2}{100 \cdot (100-x)} \cdot P \quad (5.77)$$

În Figura 5.14 sunt prezentate curbele de variație a echilibrului reacției Bell-Boudouard în funcție de temperatură și presiune. La creșterea temperaturii echilibrul reacției se deplasează în sensul formării de CO, iar la scăderea temperaturii echilibrul reacției se deplasează în sensul formării de CO₂. La temperaturi mai mari de 1100°C, în prezența carbonului reacția este total deplasată la stânga încât CO₂ aproape că dispăre din sistem. Din contră la temperaturi mai mici de 400°C, CO devine instabil și se descompune total în C + CO₂.

Punctului a din diagramă îi corespunde mai mult CO decât cel corespunzător echilibrului și de aceea acesta se descompune până când compoziția gazului corespunde poziției de echilibru de pe curbă.

Corespunzător punctului b în faza gazoasă există mai puțin CO decât cel corespunzător compoziției de echilibru și atunci CO₂ va interacționa cu C și se va forma CO până când se ajunge la compoziția de echilibru de pe curbă. La temperaturi ridicate, în cuptoarele metalurgice se creează atmosfere reducătoare, iar la temperaturi coborâte se separă negru de fum.

Un alt exemplu de echilibru eterogen este cel al reacțiilor de descompunere termică, cum ar fi disocierea carbonatului de calciu:



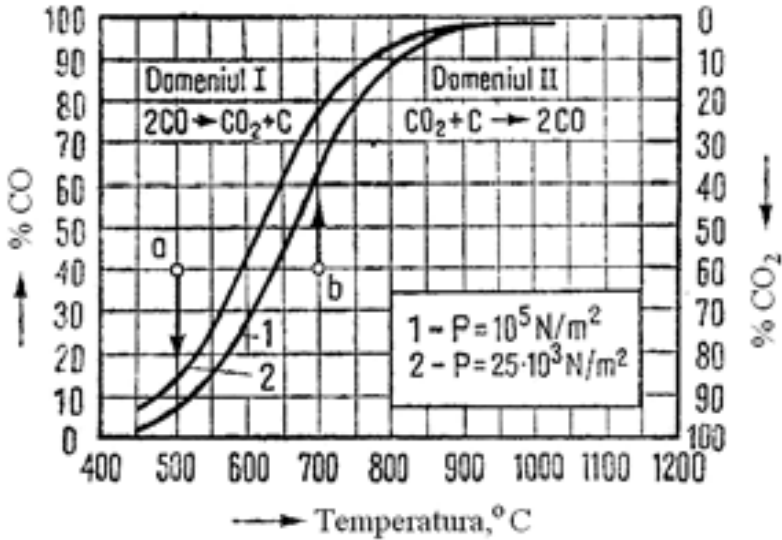


Figura 5.14. Curbele de echilibru în funcție de T și P pentru reacția Belle – Boudouard [7].

Numărul gradelor de libertate, după legea fazelor, este:

$$V = 2 - 3 + 2 = 1 \tag{5.79}$$

în sistem existând trei faze și doi componenți independenți (CaO și CO₂).

Deoarece din cele 3 faze doar una este gazoasă, constanta de echilibru este: $k_p = p_{CO_2}$.

În concluzie, într-un sistem eterogen gaz-solid se aplică legea echilibrului fazei gazoase fără să se țină cont de faza solidă.

5.3. CINETICA REACȚIILOR

Conform celor menționate mai sus starea de echilibru finală pentru o reacție oarecare poate fi prezisă, dar din punct de vedere termodinamic nu se poate obține nici o informație despre viteza de atingere a acestei stări. La temperatura camerei multe reacții sunt foarte încete ceea ce explică de ce marea majoritate a metalelor de bază pot fi utilizate în aer. Cinetica reacțiilor influențează atât procesele metalurgice de extracție a metalelor cât și durata de viață în exploatare a acestora.

În majoritatea cazurilor, în procesele metalurgice de extracție, se dorește o viteză de reacție cât mai mare, atât pentru creșterea productivității cât și pentru reducerea pierderilor energetice pe unitatea de produs. Dacă unele reacții posibile din punct de vedere termodinamic, au viteze atât de mici încât nu sunt sesizabile, altele, cum sunt cele de precipitare, sau reacțiile ionice, se produc instantaneu.

Aceleași reacții în condiții diferite de temperatură și presiune decurg cu viteze diferite, deci ele urmează un mecanism de reacție specific care trebuie studiat și cunoscut.

Cinetica chimică se ocupă de studiul vitezei și al mecanismului reacției, precum și de etapele intermediare sau factorii de influență. Deoarece producerea reacției chimice presupune ruperea unor legături și formarea altora trebuiesc luate în considerare reactivitățile chimice ale substanțelor, structura moleculară, energia legăturilor chimice, starea de agregare și toți ceilalți factori care influențează mecanismul și viteza de reacție.

O mare influență asupra cineticii o are tipul reacției:

- reacții omogene, care se desfășoară în interiorul unei singure faze, cum ar fi între atomii unui gaz sau ai unei soluții;
- reacții eterogene, care se desfășoară între atomii mai multor faze, cum sunt cele dintre gaze și solide ca în cazul prăjirii și reducerii, între solide și lichide ca la topire sau solidificare sau între două faze lichide ca în cazul reacțiilor dintre topitura metalică și zgură.

Deși reacțiile omogene sunt de mică importanță pentru metalurgie ele constituie un model folositor pentru discutarea aprofundată a reacțiilor eterogene.

5.3.1. REACȚII OMOGENE

Dacă într-o fază de volum V dat, există n_A moli de A, n_B moli de B și n_C moli de C, atunci concentrația molară a celor trei specii este:

$$C_A = n_A/V; \quad C_B = n_B/V; \quad C_C = n_C/V$$

Reacția care are loc între cele trei specii este:

$$lA + mB = nC \quad (5.80)$$

și are viteza :

$$v_c = \frac{dn_c}{V \cdot dt} = \frac{dC_c}{dt} = -\frac{n}{l} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{n}{m} \cdot \frac{dC_B}{dt} \quad (5.81)$$

unde t reprezintă timpul.

Viteza poate fi privită ca fluxul de atomi din moleculele A și B spre reacție, pe unitatea de volum și timp. Experimental s-a stabilit că viteza este o funcție a concentrațiilor A, B și C, precum și a temperaturii. Suntem tentați să spunem că reacția este rezultatul coliziunii simultane a l molecule de A și m molecule de B pentru a forma n molecule de C sau, în sens contrar, la ciocnirea a n molecule de C se formează l molecule de A și m molecule de B. În acest caz viteza depinde de compoziție astfel:

$$v_c = \frac{dC_c}{dt} = k_1 \cdot C_A^l \cdot C_B^m - k_2 \cdot C_C^n \quad (5.82)$$

k_1 și k_2 sunt constantele de viteză pentru reacția de la stânga la dreapta, respectiv de la dreapta la stânga și sunt mărimi dependente de temperatură. La echilibru cele două viteze sunt egale, iar viteza netă a reacției este zero.

$$\frac{(C_C^*)^n}{(C_A^*)^l \cdot (C_B^*)^m} = \frac{k_1}{k_2} = K_C \quad (5.83)$$

în care C_A^* , C_B^* și C_C^* reprezintă concentrațiile la echilibru, iar K_C este constanta de echilibru pentru exprimarea reacției în termeni de concentrație. Constantele k_1 și k_2 se consideră independente de concentrație, ceea ce înseamnă că $k_1 = k_2 \cdot K_C$ la orice concentrație.

Exponenții l , m și n se numesc ordine de reacție cu privire la A, B și C. Ordinul total în direcția înainte este dat de $l + m$ și de n în direcție inversă. În câteva cazuri, cum ar fi pentru reacția $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI$, experimentele arată că viteza de reacție poate fi descrisă de ecuația (5.82), unde ordinul este egal cu molecularitatea. Aceasta confirmă ipoteza că reacția are loc prin coliziunea unei singure molecule de H_2 și a alteia de I_2 și este reversibilă prin ciocnirea a două molecule de HI .

În alte cazuri, cum ar fi pentru reacția $H_2 + Br_2 \Leftrightarrow 2HBr$ și în special pentru reacțiile unde participă un număr mare de molecule, ordinul de reacție nu este egal cu molecularitatea. Acest lucru nu trebuie să

surprindă dacă realizăm că ciocnirea simultană la un număr mare de molecule este o coincidență foarte rară. Se constată, că în general, ordinul de reacție este mai mic decât molecularitatea, foarte rar mai mare de trei și frecvent un număr fracțional. Pentru a înțelege acest lucru trebuie să acceptăm că fiecare reacție avansează prin mai multe etape intermediare. Astfel, pentru reacția $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$, viteza totală se obține din ecuația:

$$v_c = \frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{k \cdot C_{H_2} \cdot (C_{Br_2})^{1/2}}{m + C_{HBr}/C_{Br_2}} \quad (5.84)$$

în care k și m sunt constante.

Ordinul reacției în raport cu Br_2 este mai mic decât unu și ordinul în raport cu HBr este o mărime variabilă. Ecuația (5.84) este justificată de următorul mecanism de reacție:

1. $Br_2 = 2Br$
2. $Br + H_2 = HBr + H$
3. $H + Br_2 = HBr + Br$
4. $H + HBr = H_2 + Br$

Reacția 4) este simplul revers al reacției 3), iar pentru reacțiile 2) și 3) presupunem că avem o viteză constantă și de mărime apropiată. Pe de altă parte se presupune că reacția 3) are constanta de echilibru foarte mare ceea ce face ca reacția reversibilă să fie ne semnificativă.

Viteza de formare a HBr va fi:

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = k_2 \cdot c_{Br} \cdot c_{H_2} + k_3 \cdot c_H \cdot c_{Br_2} - k_4 \cdot c_H \cdot c_{HBr} \quad (5.85)$$

în care k_2 , k_3 , k_4 sunt constantele vitezelor reacțiilor 2, 3 și 4.

Mai mult, dacă concentrația hidrogenului monoatomic H este foarte mică,

$$\frac{dH}{dt} = k_2 \cdot c_{Br} \cdot c_{H_2} - k_3 \cdot c_H \cdot c_{Br_2} - k_4 \cdot c_H \cdot c_{HBr} = 0 \quad (5.86)$$

În sfârșit, se poate presupune că constanta de viteză pentru reacția 1 este mult mai mare decât pentru alte reacții din cauza faptului că permanent Br monoatomic se găsește în echilibru cu Br_2 molecular.

$$(c_{Br})^2 \rightleftharpoons (k_c)_1 \cdot c_{Br_2} \quad (5.87)$$

în care $(k_c)_1$ este constanta de echilibru pentru reacția 1.

Înlocuind C_H și C_{Br} obținute din ecuațiile (5.86), respectiv (5.87) în ecuația (5.85), rezultă:

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{\left[2 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot (k_c)_1^{1/2} / k_4\right] \cdot c_{H_2} \cdot (c_{Br_2})^{1/2}}{k_3 / k_4 + c_{HBr} / c_{Br}} \quad (5.88)$$

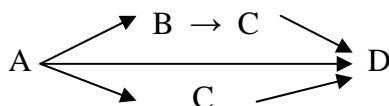
Dacă înlocuim $\left[2 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot (k_c)_1^{1/2} / k_4\right] = k$ și $k_3 / k_4 = m$ se obține ecuația empirică (5.84).

În general putem considera o reacție $A \rightarrow D$ în care A reprezintă toți reactanții, iar D toți produșii de reacție, care se desfășoară într-un număr de etape:



în care B și C - reprezintă produșii reacțiilor intermediare, k_1 , k_2 și k_3 reprezintă viteza de înaintare a reacțiilor pentru cele trei etape, iar K_1 , K_2 și K_3 reprezintă constantele corespunzătoare echilibrului.

Viteza fiecărei etape va fi dată de constanta sa de viteză, de molaritatea sa, de concentrația reactanților și produșilor înainte și după fiecare etapă. Din punct de vedere material nu este posibilă acumularea unei cantități prea mari de produși între etapele intermediare deoarece aceștia se consumă pe măsură ce se formează. Dacă constanta de viteză pentru o etapă intermediară este semnificativ mai mică decât pentru altele, acestea vor fi în echilibru chimic, iar viteza totală a reacției va fi determinată de constanta vitezei mai mici. Etapa cu viteza cea mai mică oferă cea mai mare rezistență la reacție. Uneori pot exista mai multe căi pentru a ajunge de la reactanți la produși.



În acest caz reacția preponderentă se va desfășura pe calea care oferă rezistența minimă. Experimental s-a obținut expresia empirică a vitezei. Deoarece mecanisme diferite pot avea aceeași expresie a vitezei nu este totdeauna posibil ca prin experiment să decidem fără dubiu care mecanism are loc în realitate.

5.3.1.1. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

S-a dovedit că la creșterea temperaturii, constantele de viteză k_1, k_2, \dots se măresc. După chimistul suedez *Svante Arrhenius* această creștere poate fi descrisă de ecuația:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (5.90)$$

în care k_0 este numit factor de frecvență, E este energia de activare, putându-se determina din panta curbei de variație a logaritmului constantei de viteză ($\log k$) funcție de $1/T$.

Ecuația (5.90) este analogă izobarei de reacție *Van't Hoff* care conform ecuației (5.68) reprezintă dependența constantei de echilibru de temperatură.

Plecând de la supoziția că într-o reacție simplă $A \rightarrow B$ se formează un compus intermediar activat A^* , *Eyring* propune o expresie puțin diferită de cea a lui *Arrhenius*. Deoarece compusul activat este în echilibru chimic cu reactantul A rezultă că $a_{A^*} = k^* \cdot a_A$, în care a_{A^*} și a_A sunt activitățile chimice ale lui A^* , respectiv A și sunt proporționale cu concentrațiile lor, iar k^* este constanta de echilibru pentru reacția $A \rightarrow A^*$. Transformarea lui A^* în B are loc la o viteză universală, independentă de natura reacției și dependentă numai de concentrația lui A^* .

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot c_{A^*} \quad (5.91)$$

în care h este constanta lui Plank, iar N numărul lui Avogadro. Întrucât $c_{A^*} = c_A \cdot \exp(-\Delta G^*/R \cdot T)$, în care ΔG^* este entalpia liberă standard pentru reacția $A \rightarrow A^*$, atunci viteza reacției generale $A \rightarrow B$ este:

$$\frac{dc_A}{dt} = c_A \cdot \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{-\Delta G^*/RT} \quad (5.92)$$

Dacă viteza este constantă atunci:

$$k = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} = k_0 \cdot T \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \quad (5.93)$$

în care $\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$, $(R/N \cdot h) \cdot \exp(\Delta S^*/R) = k_0$ și ΔH^* este independentă de temperatură.

Variația logaritmului constantei de viteză cu inversul temperaturii este asemănătoare cu cea din figura 5.13 referitoare la constanta de

echilibru. Principala diferență dintre expresia lui Arrhenius și cea a lui Eyring este adăugarea unui termen liniar cu temperatura. Deoarece majoritatea măsurărilor cinetice sunt făcute pe un domeniu prea mic de temperatură detectarea diferenței dintre cele două expresii este greu de făcut practic.

Energia de activare diferă mult pentru diferite tipuri de reacții, dar pentru majoritatea reacțiilor chimice variază între 50 și 500 kJ. Fenomene fizice precum curgerea vâscoasă sau difuzia depind de temperatură conform expresiilor de mai sus în care energia de activare este mai mică de 100 kJ. În cazul unor reacții în serie care au energii de activare diferite pentru diverse etape, etapa cu cea mai scăzută energie de activare va controla viteza întregului proces, iar în cazul reacțiilor paralele etapa cu cea mai ridicată energie de activare va domina întregul proces la creșterea temperaturii.

5.3.1.2. Difuzia

Difuzia este un proces de transfer de masă la scară atomică sau moleculară care are loc într-o fază în care există un gradient de concentrație în sensul uniformizării acesteia. Mai ales în gaze și lichide dar chiar și în solide atomii își schimbă poziția datorită oscilației termice sărind într-o poziție vacantă sau interstițială. Deplasarea preferențială într-o anumită direcție a unei specii de particule se explică prin aceea că în regiunea în care concentrația lor este mai mare ele se vor mișca mai ușor către zona în care concentrația lor este mai coborâtă decât în sens contrar. Deși la scară atomică difuzia pare un fenomen ciudat, la scară macroscopică ea poate fi exprimată ca o simplă relație între gradientul de concentrație și fluxul particulei printr-o unitate de suprafață perpendiculară pe gradientul de concentrație. Experimental s-a dovedit, la gazele ideale aflate la concentrații joase, o variație liniară a concentrației în regim staționar, astfel încât viteza de difuzie se poate exprima:

$$J_A = \text{masa care difuzează} / \text{timp} = dn_a / dt = -D_A \cdot S \cdot (dC_A / dy) \quad (5.94)$$

în care J_A este fluxul molar în direcția gradientului, D_A - coeficientul de difuzie sau difuzivitatea speciei A, S este suprafața de difuzie perpendiculară pe direcția difuziei, C_A - concentrația speciei A în două

puncte diferite aflate la distanța y unul de altul, dC_A / dy – gradientul de concentrație în direcția y .

Aceasta este denumită *legea I a lui Fick*, iar sensul minus arată că fluxul este pozitiv în direcția descreșterii concentrației. Legea I a lui Fick stipulează: *cantitatea de substanță difuzată în unitatea de timp prin unitatea de suprafață perpendiculară la direcția de difuzie este proporțională cu gradientul de concentrație*. Deoarece fluxul J_A se măsoară în $\text{mol/s} \cdot \text{m}^2$, iar concentrația în mol/m^3 , rezultă că difuzivitatea D se măsoară în m^2/s . Pentru determinarea experimentală a lui D_A este necesară crearea unei stării staționare ceea ce se poate obține prin alimentarea continuă cu particule de A în zona concentrațiilor ridicate și îndepărtarea lor cu aceeași viteză din domeniul concentrațiilor scăzute. Astfel s-a determinat difuzivitatea hidrogenului prin paladiu interpunând o folie de paladiu între două atmosfere care au concentrația în hidrogen diferită și constantă.

Dacă elementul care difuzează nu este alimentat în zona bogată sau nu este îndepărtat din zona săracă, gradientul de concentrație se modifică în timp datorită difuziei însăși.

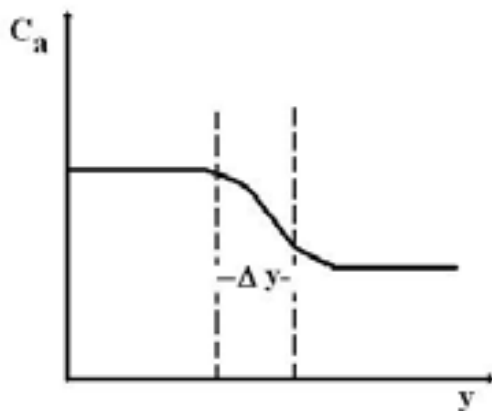


Figura 5.15. Variația concentrației componentului A cu distanța de difuziune [6].

Cum se vede în Figura 5.15 pentru un element de volum cu secțiunea egală cu unitatea și grosimea Δy , fluxul de intrare va fi $-[D_A \cdot (dc_A / dt)]_y$, iar fluxul de ieșire este $-[D_A \cdot (dc_A / dt)]_{y+\Delta y}$. Diferența dintre cele două fluxuri este creșterea în cantitate a lui A în elementul de volum.

$$\frac{dn_A}{dt} = \Delta y \cdot (dc_A / dt) = -D_A \cdot (dc_A / dy)_y + D_A \cdot (dc_A / dy)_{y+\Delta y} \quad (5.95)$$

Când $\Delta y \rightarrow 0$, se obține:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{d}{dy} [D_A \cdot (dc_A / dy)] \quad (5.96)$$

Aceasta este *legea a II-a a lui Fick* și reprezintă viteza transferului de masă unidirecțional în absența curenților convectivi și a reacțiilor chimice. În cazul în care coeficientul de difuzie D_A este independent de y , ecuația (5.96) devine:

$$\frac{dc_A}{dt} = D_A \cdot \left(\frac{d^2 c_A}{dy^2} \right) \quad (5.97)$$

Dependența de concentrație a coeficientului de difuzie a fost pusă în evidență printr-un experiment care a constat în crearea unui cuplu de difuzie prin punerea în contact a două bare de oțel care au aproximativ același conținut de carbon. Una din bare a avut conținutul de siliciu de 3,8%, mult mai mare decât în cealaltă bară.

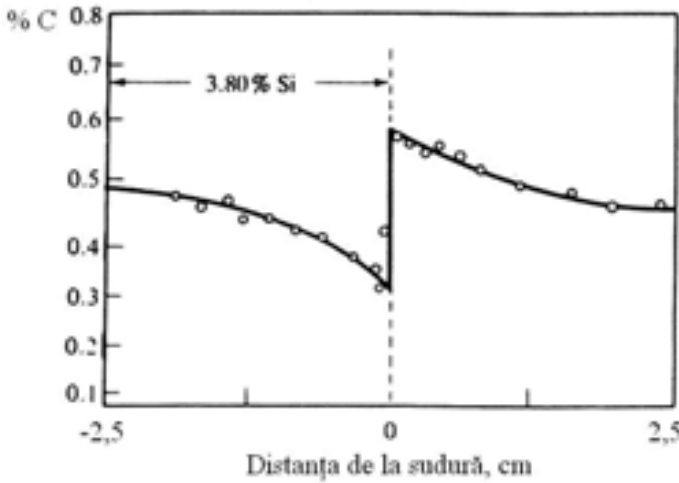


Figura 5.16. Difuzia greoaie a carbonului din aliajul Fe-Si-C cu 3,8 % Si în oțel după o menținere în contact la 1050°C timp de 13 zile [6].

Deși aparent nu a existat gradient de concentrație a carbonului, concentrația acestuia fiind egală în cele două bare, după un timp s-a constatat un transfer de carbon din oțelul cu siliciu în oțelul obișnuit. Difuzia a avut loc împotriva gradientului de concentrație a carbonului creat ca urmare a difuziei. Acest fenomen este atribuit potențialului chimic al

carbonului în oțelul cu siliciu care este mult mai mare decât a celui din oțelul carbon ceea ce ne face să credem că forța conducătoare în procesele de difuzie este entalpia liberă.

Deși exprimarea coeficienților de difuzie în termeni de gradient de activitate chimică ar sublinia mai bine natura forțelor conducătoare în difuzie s-a constatat că, chiar și în acest caz coeficienții de difuzie sunt funcție de compoziție. Deoarece interacțiunile interatomice afectează viteza de difuzie, iar convertirea concentrațiilor în activități îngreunează exprimarea s-a menținut varianta de exprimare în termeni de concentrație.

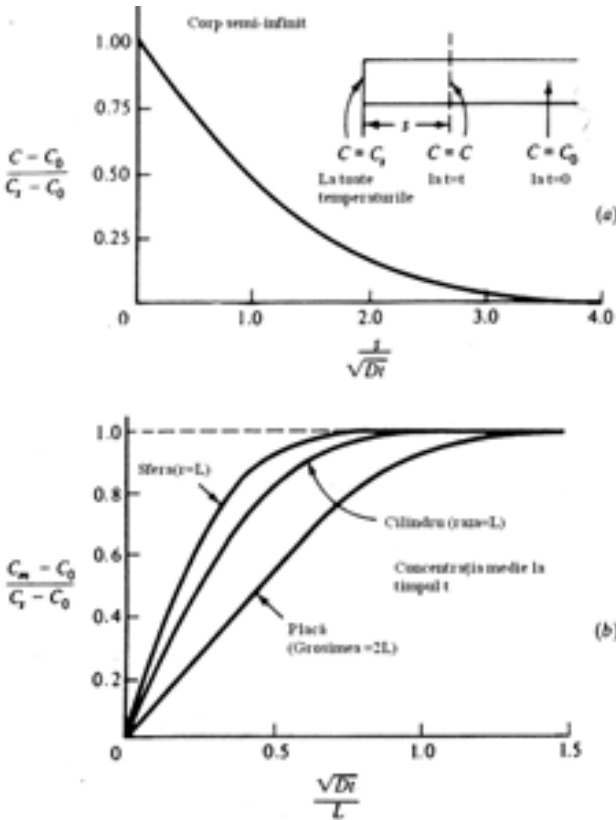


Figura. 5.17: a) Curbele de penetrație pentru difuzia unidimensională în corpuri semi-înfinite; b) Concentrația fracționată medie în placă, cilindru și sferă la concentrația inițială c_0 și concentrația suprafeței c_s . [6]: c_0 – concentrația uniformă inițială, c_y – concentrația suprafeței constantă, c – concentrație variabilă, y – distanța de la suprafață, t – timpul;

Dacă se cunoaște variația lui D_A cu concentrația sau dacă D_A este constant, *legea a II-a a lui Fick* poate fi în principiu integrată pentru a arăta compoziția în orice moment și în orice loc din corpul considerat. Întrucât legile lui Fick se referă la secțiuni transversale egale cu unitatea, integrarea depinde de relația dintre secțiunea transversală și distanța y , adică de

geometria corpului. În Figura 5.17 sunt prezentate profilele variației concentrației în timp pentru câteva forme geometrice tipice[6].

5.3.1.3. Difuzia în gaze

Dacă două gaze A și B difuzează unul în altul, atunci fluxul lui A într-o direcție trebuie să fie egal cu fluxul lui B în direcție opusă. În cazul în care cele două fluxuri nu sunt egale se crează un gradient de presiune care va cauza curgerea în așa fel încât să se stabilească egalitatea între fluxurile opuse de A și de B.

Conform primei legi a lui Fick:

$$J_A = -J_B = -D_{AB} \cdot (dc_A / dy) = D_{AB} \cdot (dc_B / dy) \quad (5.98)$$

în care D_{AB} este difuzivitatea lui A în B și viceversa. Concentrațiile sunt date în moli pe unitatea de volum și sunt legate de presiunile parțiale prin expresia $c_A = p_A / R \cdot T$, corespunzătoare comportamentului unui gaz perfect.

Conform teoriei cinetice a gazelor:

$$D_{AB} = (K_{AB} / p_{tot}) \cdot T^{3/2}$$

în care K_{AB} este o constantă independentă de p și T .

$$p_{tot} = p_A + p_B$$

Dacă introducem aceste expresii în ecuația (5.97) atunci:

$$J_A = -J_B = -\frac{K_{AB}}{R \cdot p_{tot}} \cdot T^{1/2} \cdot (dp_A / dy) \quad (5.99)$$

Deoarece, de obicei, compoziția gazului este exprimată în presiuni parțiale, această expresie este mult mai utilizată decât ecuația (5.98). Conform ecuației (5.99) viteza de difuzie este proporțională cu gradientul presiunii parțiale și rădăcina pătrată a temperaturii absolute. Din acest punct de vedere difuzia în gaze diferă de cea din solide sau lichide unde viteza de difuzie crește exponențial cu temperatura conform ecuației lui Arrhenius. Relația (5.99) dă o dependență de temperatură mult mai mică decât cea corespunzătoare difuziei în solide sau lichide. Constanta K_{AB} este o funcție de proprietățile gazelor și din determinări empirice s-a dedus următoarea relație:

$$K_{AB} = \frac{0,0043}{\left(v_A^{1/3} + v_B^{1/3}\right)^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2} \quad (5.100)$$

în care M_A și M_B sunt masele molare ale componentilor A și respectiv B , iar v_A și v_B sunt volumele molare ale lui A și B în stare condensată.

La reacțiile chimice de la interfața dintre două faze reactanții vor fi transferați la interfață, iar produșii de reacție vor fi îndepărtați de aceasta. În gaze și lichide transportul de masă are loc în principal prin convecție și turbulență. Totuși, la interfață, într-un strat limită de grosime δ , se consideră că are loc curgerea laminară a fluidului. În acest caz fluxul prin difuzie pe unitatea de suprafață este:

$$J_A = \frac{D_A}{\delta} \cdot (c_A - c_A^*) \quad (5.101)$$

sau pentru difuzia în gaze :

$$J_A = \frac{D_{AB}}{\delta \cdot R \cdot T} \cdot (p_A - p_A^*) \quad (5.102)$$

în care c_A și p_A reprezintă concentrația, respectiv presiunea parțială la interfață, c_A^* și p_A^* sunt concentrația și presiunea din afara stratului limită.

Deoarece aprecierea grosimii stratului limită δ este dificilă se preferă expresiile:

$$J_A = K_g \cdot (c_A - c_A^*) = K_g' \cdot (p_A - p_A^*) \quad (5.103)$$

în care K_g și K_g' sunt coeficienți de transfer de masă în termeni de concentrație, respectiv presiune parțială și depind de proprietățile fizice ale fluidului și de grosimea stratului limită.

Coeficientul K_g' este dependent de viteza gazului paralelă cu suprafața și de geometria și dimensiunile suprafeței.

5.3.2. REACȚII ETEROGENE

Majoritatea proceselor metalurgice decurg în sisteme heterogene așa că principalele transformări chimice au loc la limita interfazică. Cinetica acestor procese este condiționată de transportul reactantului la limita interfazică și a produșilor de reacție de la interfață în volum. În concluzie, etapele pe care trebuie să le parcurgă un proces cu reacție eterogenă sunt:

- transportul reactantului în direcția de curgere a fluidului;
- difuzia reactantului la interfață;
- reacția la interfață – adsorbția reactanților:
 - reacția propriu-zisă;
 - desorbția produșilor.
- difuzia produșilor de reacție de la interfață;
- îndepărtarea produșilor în direcția curgerii fluidului.

Aceste etape ale procesului eterogen operează în serie și de aceea în principiu, ele pot fi tratate ca o înșiruire de reacții omogene consecutive. În același timp toate cele 5 etape sunt cuplate și pot fi tratate ca o singură reacție. Viteza reacțiilor pentru etapele 2, 3 și 4 poate fi exprimată în termeni de concentrație sau activitate chimică înainte sau după fiecare etapă și constante de reacție pentru reacția de la stânga la dreapta sau invers. Pentru etapele de difuzie constanta de reacție este înlocuită de coeficientul de transfer de masă. Deoarece în oricare din etapele intermediare acumularea de material nu poate fi semnificativă, înseamnă că fluxul trebuie să fie același prin toate etapele. Dacă se cunoaște mecanismul pentru fiecare etapă atunci se poate găsi o expresie a vitezei în care concentrațiile din etapele intermediare sunt eliminate. Aceasta, exprimă viteza reacției totale în termeni de concentrație a reactanților și a produșilor finali, constante de reacție și molecularitate a diferitelor etape așa cum s-a arătat la reacțiile omogene.

Se constată că dacă etapele au constante de viteză de mărime apropiată atunci este greu de calculat viteza totală. De cele mai multe ori una dintre etape are constanta de viteză semnificativ mai mică decât a celorlalte și aceasta va fi etapa care va controla viteza întregului proces.

Dacă din Figura 5.18 în care sunt prezentate câteva tipuri de reacții eterogene alegem cazul reacției a) când $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, etapa de control depinde de viteza curgere a gazului și de temperatură. La o viteză de curgere foarte mică, pentru o temperatură dată, viteza totală va fi controlată de transportul de CO_2 de către gazul care curge. Rezultă că difuzia la și de la suprafața carbonului precum și reacția chimică la suprafață sunt suficient de rapide încât să aducă gazul uzat în echilibru cu carbonul.

La viteze mari de curgere, difuzia la și de la suprafața carbonului nu poate fi atât de mare încât să asigure transferul total al gazului necesar sau al produșilor de reacție rezultați. Totuși la creșterea vitezei de curgere a reactantului, crește și coeficientul de transfer de masă ceea ce în final conduce la o creștere a consumului de carbon, corespunzător domeniului II din figura 5.19.

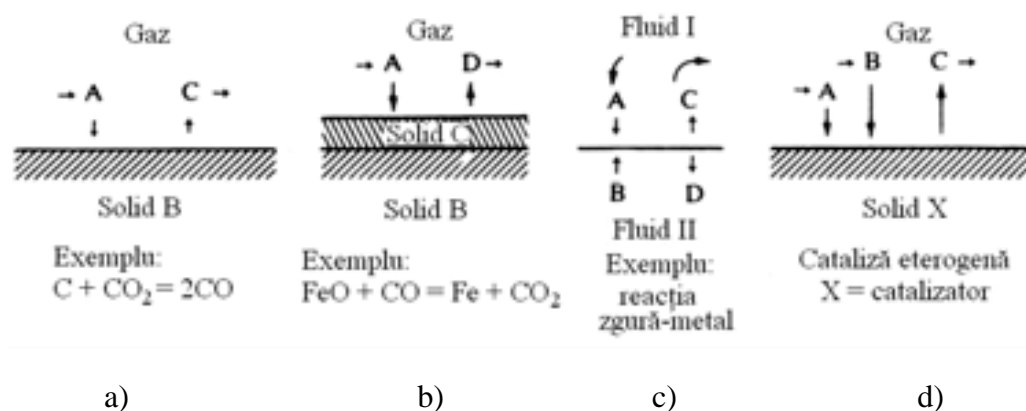


Figura 5.18. Tipuri de reacții eterogene [6]: a) reacții: solid + gaz \rightarrow gaz, b) reacții: solid + gaz \rightarrow solid + gaz, c) reacții: lichid+lichid \rightarrow lichid, d) reacții: gaz + gaz + catalizator \rightarrow gaz.

În acest caz, viteza de reacție sau consumul de carbon în unitatea de timp este proporțional cu viteza de curgere a gazului. Această situație corespunde domeniului I din Figura 5.19.

La creșterea în continuare a vitezei de curgere a gazului, difuzia devine atât de lentă încât reacția chimică pe suprafață nu poate fi atât de mare încât să mențină echilibrul chimic. În acest caz viteza reacției de la suprafață controlează viteza întregului proces și este independentă de viteza de curgere a gazului, corespunzător domeniului III din figura 5.19.

Constantele de viteză au coeficienți de temperatură diferiți pentru etape diferite. Astfel viteza reacției chimice crește mult mai repede cu temperatura decât difuzia la și de la suprafața de reacție.

Deci, la temperaturi înalte, la o viteză de curgere a gazului dată, difuzia va controla viteza întregului proces. Pentru reacțiile de acest tip se consideră că ele au loc pe punctele active ale suprafeței solidului.

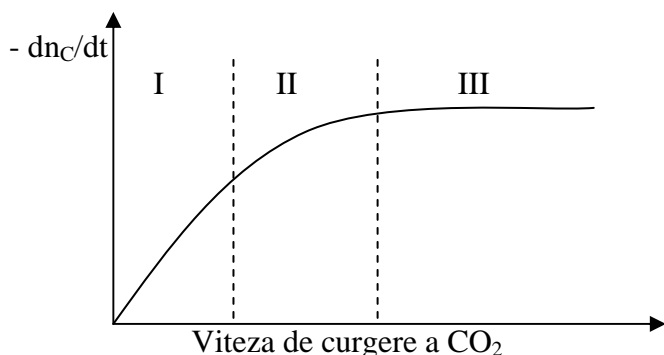


Figura 5.19. Variația vitezei reacției eterogene funcție de viteza de curgere a fluidului

Deci, cu cât crește densitatea acestor puncte cu atât va crește și viteza reacției. Reacția propriu – zisă parcurge următoarele etape:

- adsorbția gazului reactant pe punctele active ale solidului;
- reacția cu solidul și formarea de produși adsorbiți;
- desorbția produșilor de reacție de pe suprafața solidului.

Pentru studiul vitezelor reacției este necesar să acționăm asupra vitezelor de curgere a gazului pentru a obține aceeași compoziție atât la suprafața solidului cât și în interiorul curentului de gaz. Faptul că între vitezele de reacție determinate cu ajutorul unor parametrii măsurati, precum: compoziția gazului, aria interfeței sau temperatura și cele obținute din mecanismele propuse, există similitudini nu înseamnă că întotdeauna mecanismul propus este cel corect. Asemănător pentru domeniul în care reacția este controlată de difuzie aceasta poate fi studiată ca o funcție de compoziție, geometria și aria interfeței, viteza de agitare sau cea de curgere a fluidului.

În acest caz coeficientul de transfer de masă poate fi evaluat cu ajutorul analizei dimensionale și poate fi estimat și pentru alte dimensiuni ale interfeței. Trebuie reținut faptul că chiar dacă viteza reacției intrinseci poate fi studiată în laborator nu avem garanția că această etapă controlează un proces industrial. Totuși, cunoscând toate mecanismele se pot lua unele măsuri de influențare a vitezei de reacție. Astfel, dacă viteza intrinsecă este cea care controlează procesul nu se obține nimic prin mărirea vitezei gazului, ci doar prin mărirea ariei suprafeței sau a concentrației punctelor active. Viteza reacției este influențată și de temperatură însă influența acesteia va fi cu atât mai mică cu cât difuzia la și de la suprafață sau transportul reactanților controlează mai puternic viteza procesului.

CAPITOLUL 6

CUPTOARE METALURGICE

6.1. INTRODUCERE

Cuptorul metalurgic este un utilaj în care, cu ajutorul căldurii transmisă de la o sursă termică se realizează operații metalurgice, cu sau fără schimbarea stării de agregare a materialelor care se procesează. Căldura este o formă de transfer de energie microscopică și dezordonată (energie internă), datorată unei diferențe de temperatură. Acest transfer are loc spontan de la sistemul cu temperatura mai ridicată către cel cu temperatura mai coborâtă, respectând ireversibilitatea statuată de principiul al II-lea al termodinamicii. Parametrul cu care se apreciază calitatea căldurii este temperatura.

După destinația tehnologică pot fi cuptoare de topire, în care se schimbă starea de agregare și cuptoare de încălzire în care nu se schimbă starea de agregare a materialelor încărcate. La rândul lor acestea se clasifică după operația tehnologică care se execută în cuptor. Sunt cuptoare de topire (minereuri, concentrate, metale, aliaje etc), și de încălzire pentru calcinare, pentru prăjire, în vederea deformărilor plastice sau tratamentelor termice.

După agentul termic folosit pot fi cu flacără, obținută prin arderea combustibililor solizi, lichizi sau gazoși, sau electrice.

După procedeul de transformare a energiei electrice în energie termică se clasifică în cuptoare cu arc electric, cu rezistență, cu inducție, cu jet de electroni sau cu plasmă.

După caracterul producției pot fi cu funcționare continuă sau intermitentă.

6.2. POSIBILITĂȚI DE TRANSFER TERMIC ÎNTR-UN CUPTOR

Transferul de energie termică sub formă de căldură între două sisteme cu temperaturi diferite se poate realiza prin trei moduri. Dacă diferența de temperatură există într-un mediu staționar, fie el solid sau fluid, se folosește termenul de *conducție* pentru transferul de energie termică. Opus acestuia, *convecția* se referă la transferul de energie termică între o suprafață și un fluid în mișcare când acestea se află la temperaturi diferite. Al treilea mod este denumit *radiație termică*. Toate suprafețele de temperatură finită emit energie sub formă de unde electromagnetice. Așadar,

există transfer net de energie termică prin radiație între suprafețe de temperaturi diferite în absența unui mediu material intermediar.

6.2.1. CONDUȚIA TERMICĂ

Conducția termică se realizează prin transferul de energie de la particulele cu energie mai ridicată, aparținând corpului sau regiunii cu temperatură mai mare, către particulele cu energie mai coborâtă, aparținând corpului sau regiunii cu temperatură mai mică. Transferul se realizează prin interacțiunea dintre particule.

Conducția termică este singurul mecanism de transfer de energie termică prin corpurile solide opace. În lichide și gaze, conducția are o anumită pondere, fiind de obicei combinată cu convecția, iar în unele cazuri și cu radiația.

Legea transferului de energie termică prin conducție a fost propusă de Fourier în 1822. Într-un perete plan (Figura 6.1.) având distribuția de temperatură $t(x)$, legea lui Fourier exprimă densitatea fluxului de căldură q_s la fețele peretelui, astfel:

$$q_s = -\lambda \frac{dt}{dx}, \text{ [W/m}^2\text{]} \quad (6.1.)$$

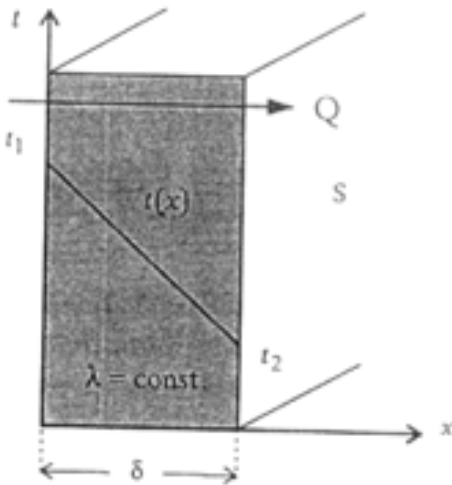


Figura 6.1. Conducția termică în regim staționar printr-un perete plan cu proprietăți constante [10].

Densitatea fluxului de căldură sau fluxul termic unitar q_s este energia termică transferată în unitatea de timp, în direcția x , pe unitatea de suprafață normală direcției de transfer și este proporțională cu gradientul de

temperatură dt/dx . Constanta de proporționalitate λ reprezintă conductivitatea termică și este caracteristică materialului peretelui.

Pentru condițiile impuse în figura de mai sus, unde distribuția de temperatură este liniară, fluxul termic unitar poate fi exprimat:

$$q_s = \lambda \frac{t_1 - t_2}{\delta}, \quad [\text{W/m}^2] \quad (6.2.)$$

unde δ este grosimea de perete.

6.2.2. CONVECȚIA TERMICĂ

Transferul de energie prin convecție se realizează prin acțiunea combinată a două mecanisme. La energia termică transferată prin mișcarea dezordonată a particulelor microscopice (conducție sau difuziune) se adaugă energia termică transferată prin mișcarea de ansamblu (ordonată, macroscopică) a fluidului. Combinarea celor două mecanisme se datorează suprapunerii mișcării de ansamblu peste mișcarea termică (microscopică dezordonată) pentru fiecare moleculă de fluid.

Mecanismele fizice asociate convecției sunt prezentate în Figura 6.2, unde se consideră curgerea unui fluid peste o suprafață caldă.

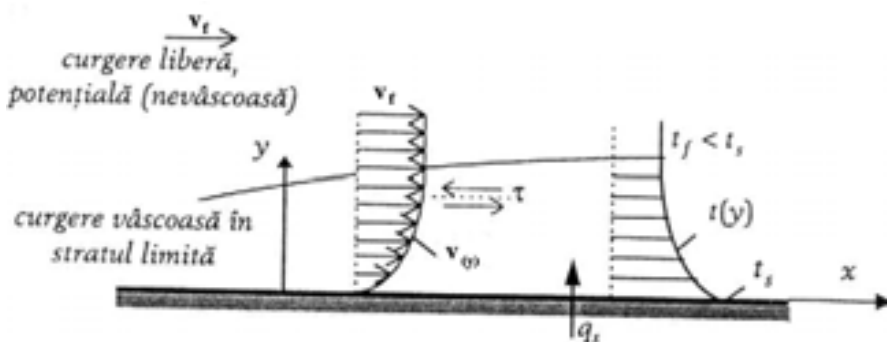


Figura 6.2. Transferul termic convectiv la suprafața unei plăci calde [10].

Datorită interacțiunii fluid-placă caldă, se formează o zonă în fluid unde viteza de ansamblu $v_{(y)}$ variază de la zero, lângă suprafața plăcii, până la o valoare finită v_f , asociată curgerii la distanță față de suprafață. Această zonă din fluid se numește *strat limită dinamică sau de viteză*. Dacă suprafața și fluidul au temperaturi t_s și respectiv t_f diferite, se dezvoltă de asemenea în fluid o zonă unde temperatura variază de la t_s la t_f . Această zonă, numită *strat limită termică sau de temperatură*, poate fi mai mare, mai mică sau egală cu cea în care variază viteza.

Transferul de energie termică între placă și fluidul îndepărtat este realizat în stratul limită atât prin mișcarea dezordonată a particulelor cât și prin mișcarea ordonată, de ansamblu, a fluidului. Contribuția mișcării moleculare domină în general lângă suprafața plăcii unde viteza fluidului este mică. Când $y=0$, căldura se transmite numai prin acest mecanism.

Legea de bază a transferului de energie prin convecție a fost propusă de Newton în 1701 și permite calculul densității de flux de căldură între un fluid și o suprafață de temperaturi t_f și, respectiv, t_s :

$$q_s = \alpha |t_s - t_f| \quad [\text{W}/\text{m}^2] \quad (6.3.)$$

Coeficientul de proporționalitate α [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$] este numit coeficient de transfer de căldură prin convecție sau conductanță termică convectivă sau coeficient de transfer de căldură prin suprafață. El depinde de condițiile din stratul limită, care la rândul lor depind de geometria suprafeței, de natura curgerii, precum și de o serie de proprietăți termofizice ale fluidului. Pentru rezolvarea problemelor de conducție, α se va presupune cunoscut, utilizându-se valori în intervalele recomandate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Valori pentru coeficientul de transfer de căldură convectiv

Fluidul și procesul de convecție	α [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$]
Convecție liberă în aer	6...30
Convecție forțată	
- aer sau abur supraîncălzit	30...500
- ulei	60...1800
- apă	300...40000
Convecție cu schimbare de fază	
- fierbere apă	3000...60000
- condensare abur	6000...120000

6.2.3. RADIAȚIA TERMICĂ

Radiația termică este energia emisă de corpuri solide, lichide sau gazoase având o temperatură finită. Energia câmpului de radiație este transportată sub formă de unde electromagnetice (sau cuante de energie numite fotoni) și provine din energia internă a materiei emițătoare. Radiațiile termice au o lungime de undă cuprinsă între 0,1...100 μm . Ele respectă aceleași legi ca și radiațiile luminoase, adică se propagă în linie dreaptă, se reflectă, se refractă și se absorb.

Transferul de energie prin radiație se realizează de la distanță fără contact direct între corpuri ca în cazul conducției și convecției. De aceea transferul prin radiație este cel mai eficient în atmosferă depresurizată.

Legea de bază a transferului de căldură prin radiație a fost stabilită experimental de Ștefan în 1879 și teoretic de Boltzmann în 1884. Ecuația Ștefan-Boltzmann exprimă *densitatea de flux termic maximă* ce poate fi emisă de o suprafață:

$$q_s = \sigma_o T^4 \quad [\text{W/m}^2] \quad (6.4.)$$

unde T este temperatura absolută a suprafeței în K , iar σ_o este *constanta Ștefan-Boltzmann* egală cu $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$.

Fluxul emis de o suprafață reală este mai mic decât cel al corpului negru și are densitatea:

$$q_s = \varepsilon \sigma_o T^4 \quad [\text{W/m}^2] \quad (6.5.)$$

unde ε este un coeficient numit *emisivitate* sau *factor de emisie* și are valori cuprinse între 0 și 1.

Energia radiantă schimbată între o sursă de căldură cu temperatura T_s , aria S și emisivitatea ε și o suprafață cu temperatura T_i , ce înconjoară complet sursa (Figura 6.3.), este dată de relația:

$$Q = \varepsilon S \sigma_o (T_s^4 - T_i^4) \quad [\text{W}] \quad (6.6.)$$

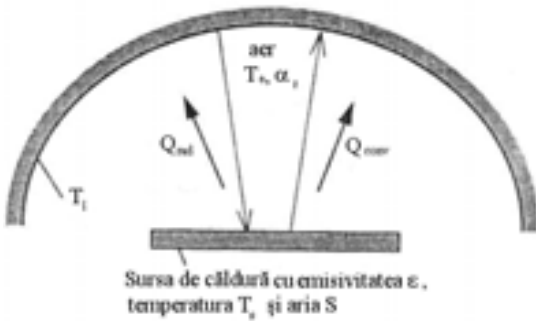


Figura 6.3. Transferul termic radiativ între sursa caldă și mediul înconjurător [10].

Transferul de energie radiantă între cele două corpuri reale cu geometrii oarecare se exprimă astfel:

$$Q = \varepsilon_{12} S (T_s^4 - T_i^4), \quad [\text{W}] \quad (6.7.)$$

unde ε_{12} este o funcție de emisivitățile și geometriile celor două corpuri.

Este convenabil uneori să se exprime transferul de energie radiantă într-un mod similar convecției:

$$q_{s,rad} = \alpha_r (T_s - T_i), \quad [\text{W/m}^2] \quad (6.8.)$$

unde α_r este numit *coeficient de transfer de căldură prin radiație* și este definit ca:

$$\alpha_r = \varepsilon \sigma_o (T_s - T_i) (T_s^4 - T_i^4), [\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}] \quad (6.9.)$$

În cazul cuptoarelor metalurgice transferul de căldură are loc în multe situații prin acțiunea combinată a convecției și radiației. Căldura transferată în total de la suprafața caldă S este suma schimburilor de energie prin cele două moduri:

$$Q = \alpha S (T_s - T_a) + \varepsilon \sigma_o S (T_s^4 - T_i^4), [\text{W}] \quad (6.10.)$$

sau

$$Q = \alpha S (T_s - T_a) + \alpha_r S (T_s - T_i), [\text{W}] \quad (6.11.)$$

6.3. BILANȚUL TERMIC AL CUPTOARELOR

La întocmirea bilanțului termic se ia în considerare căldura pe care o au materialele ce urmează a fi procesate în cuptor, căldura ce se formează sau se consumă datorită unor transformări fizico-chimice în timpul procesării, căldura dată de sursa termică a cuptorului și pierderile de căldură ce au loc din incinta cuptorului.

Cunoașterea consumului de căldură dintr-un cuptor prezintă o deosebită importanță în vederea stabilirii volumului spațiului de lucru, a puterii energetice a sursei termice, a izolației termice, la dimensionarea constructivă a recuperatoarelor de căldură etc.

Bilanțul termic se stabilește pe baza primului principiu al termodinamicii, și anume principiul conservării energiei:

$$Q_i = Q_c \quad (6.12.)$$

în care : Q_i este cantitatea totală de căldură introdusă în cuptor (kJ/h) și Q_c este cantitatea de căldură consumată în cuptor (kJ/h).

În cazul cuptoarelor metalurgice prevăzute cu instalații de recuperare a căldurii (Figura 6.4.) ecuația bilanțului termic are expresia:

$$Q_i + Q_r = Q_{gv} + Q_{ud} + Q_w + Q_u + Q_g, [\text{kJ}/\text{H}] \quad (6.13)$$

unde: Q_i este cantitatea de căldură cedată de sursă cuptorului;

Q_r - cantitatea de căldură recuperată;

Q_{gv} - cantitatea de căldură pierdută prin guri de vizitare;

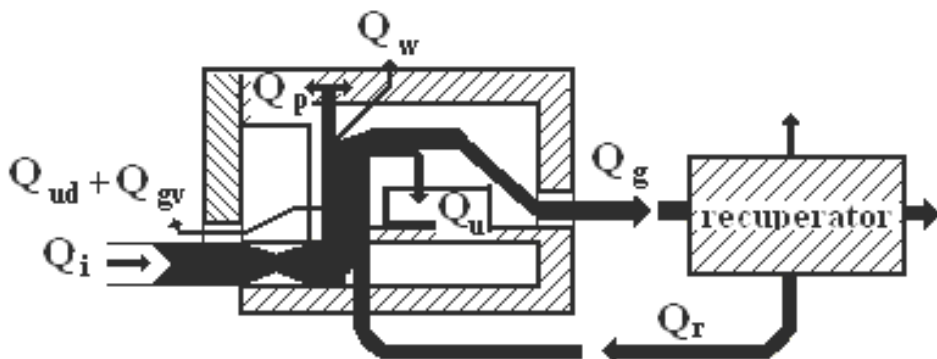
Q_{ud} - cantitatea de căldură pierdută prin uși parțial deschise sau prin orificii de evacuare a gazelor arse;

Q_p - cantitatea de căldură înmagazinată în pereții cuptorului;

Q_w - cantitatea de căldură cedată de pereți mediului înconjurător;

Q_u - cantitatea de căldură utilă procesului metalurgic;

Q_g - cantitatea de căldură pierdută în gazele de evacuare (pierderile la coș).



] **Figura 6.4.** Schema bilanțului termic într-un cuptor [12].

La cuptoarele cu funcționare continuă, bilanțul termic se întocmește orar, iar la cuptoarele cu funcționare intermitentă se întocmește pe cicluri de funcționare. Pentru întocmirea bilanțurilor termice se consideră, în general, ca temperatură de referință $t = 0^\circ\text{C}$.

6.4. CUPTOARE DE TOPIRE

Cuptoarele de topire sunt utilaje utilizate pentru obținerea metalelor și aliajelor din minereuri și pentru topirea acestora în vederea obținerii proprietăților tehnologice necesare. În aceste cuptoare materialele își schimbă starea de agregare.

6.4.1. FURNALUL

Fornalul este un cuptor vertical tip cuvă pentru obținerea fontei (fontă de primă fuziune) din minereuri de fier, folosind drept combustibil cocs sau mangal. Se folosesc și furnalele electrice în care căldura necesară proceselor de elaborare a fontei este furnizată de arcul electric, iar consumul de cocs sau mangal se limitează la acoperirea necesarului de carbon pentru reducerea oxizilor și carburarea fontei.

Primele furnale (Figura 6.5.) datează din sec. XIV și erau zidite din piatră naturală, sub forma unui bloc, cu secțiune pătrată, având aspectul unui trunchi de piramidă, consolidat cu centuri de oțel strânse cu pene sau

șuruburi. Creuzetul era deschis, astfel că fonta și zgura curgeau continuu în bazinul deschis, de unde fonta se lua cu o lingură și se turna în blocuri.

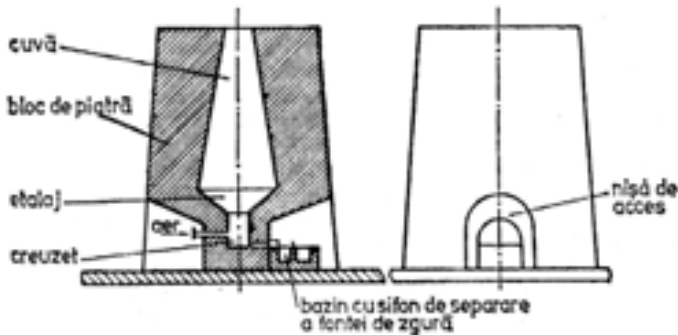


Figura 6.5. Schema primelor furnale [13].

Încărcarea se făcea manual, iar aerul se sufla cu ajutorul foalelor acționate de forța oamenilor, animalelor sau a apei. Până la mijlocul sec. XVIII drept combustibil era folosit mangelul. În 1735 metalurgul englez A. Darby a înlocuit mangelul cu cocsul. În sec. XIX un rol principal în dezvoltarea furnalului a revenit suflării aerului cald și utilizării gazului de furnal drept combustibil.

Profilul interior al furnalului modern (Fig. 6.6.) se compune din cinci părți distincte: gură de încărcare, cuvă, pântec, etalaj și creuzet, în fiecare parte având loc anumite procese fizico-chimice.

În creuzetul de formă cilindrică se adună fonta și zgura topită. La partea inferioară a creuzetului se găsesc orificiile de evacuare a fontei și zgurei iar la partea superioară se găsesc gurile de vânt pentru introducerea aerului necesar arderii combustibilului. Aerul insuflat se preîncălzește în prealabil în caupere.

În etalajul de formă invers tronconică se desfășoară o parte a proceselor de ardere a combustibilului și de carburare a fierului redus în zonele superioare.

În pântecele de formă cilindrică se formează zgura primară și începe topirea fontei.

În cuva de formă tronconică au loc, în principal, procese de reducere indirectă în stare solidă a minereurilor de fier.

Materialele solide (minereu, cocs, fonduși) se introduc prin gura de încărcare cu ajutorul aparatului de încărcare care permite încărcarea continuă a furnalului, fără scăparea gazelor în atmosferă. Etanșeitatea aparatului de încărcare este realizată prin deschiderea și închiderea

alternativă a conului mare și conului mic. La gura de încărcare se află conductele de evacuare a gazului de furnal.

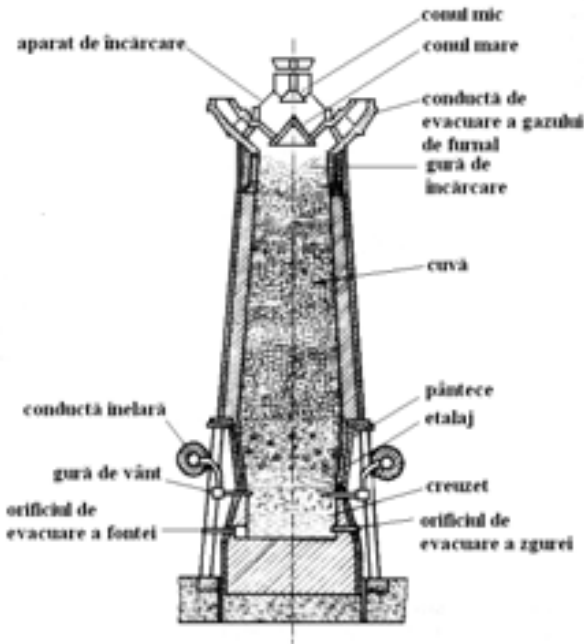


Figura 6.6. Schema furnalului înalt [14].

Zidăria furnalului se îmbracă cu o manta metalică din tablă de oțel roluită și asamblată prin sudură, aceasta constituind blindajul furnalului. Blindajul, care constă din virole cilindrice sau conice corespunzătoare formei zidăriei, are o grosime minimă de 28...36 mm. Blindajul are rol de etanșare și de rezistență, preluând eforturile determinate de presiunea interioară a gazelor și de dilatarea zidăriei.

Deoarece procesul tehnologic ce are loc în furnal este un proces continuu, în orice moment vor exista toate stadiile de transformare a materiilor prime în fontă, zgură și gaz de furnal.

Furnalele moderne au volumele utile între 700...2700 m³. Furnalele mari, în special cele de peste 1000 m³, impun condiții stricte pentru calitatea materialelor din încărcătură (granulație, rezistență, uniformitate etc.).

Furnalele electrice pot fi înalte sau cu cuvă scundă.

Furnalul electric înalt (Figura 6.7.) este format dintr-o cuvă cilindrică cu o lățime de circa 7...9 m și un creuzet foarte larg în care sunt introduși 6...8 electrozi. Încărcătura este formată din minereu de calitate superioară și combustibil, de preferință mangal. Pentru a se realiza reducerea în cuvă, se suflă gaz de furnal care conține 50-70% CO, 15-30%

CO₂ și foarte puțin H₂, CH₄ și N₂. O treime din gazul de furnal rezultat se suflă din nou în furnal pe la partea de jos.

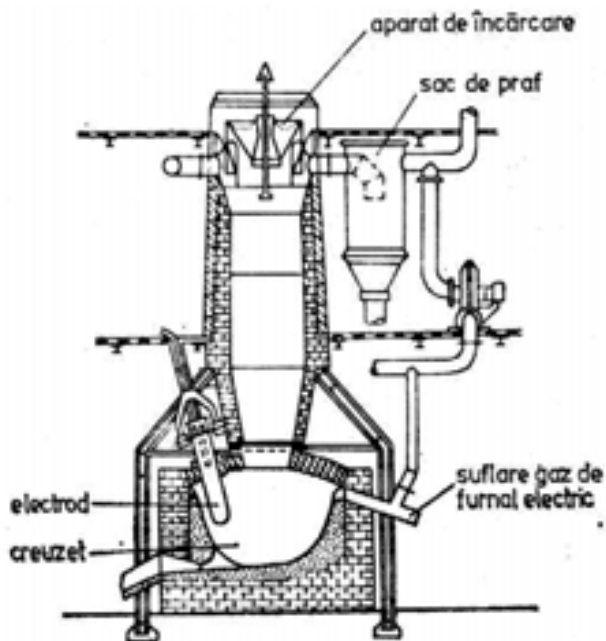


Figura 6.7. Furnalul electric înalt [14].

Deși producția acestor furnale este mai mică decât a celor clasice, fontele obținute sunt de foarte bună calitate. Consumul de energie electrică este în medie de 2 400 kWh/t.

Furnalul electric cu cuvă scundă, numit și cuptorul Tysland-Hole, s-a dezvoltat mult mai mult decât furnalul electric înalt, realizând producții de 200...300 t fontă /zi.

Cuptorul poate avea formă alungită, cu electrozii dispuși în linie de-a lungul axei mari, sau sub formă rotunjită cu electrozii așezați în triunghi.

6.4.2. CUPTORUL SIEMENS-MARTIN

Cuptorul Siemens-Martin (Figura 6.8.) este utilizat pentru elaborarea oțelurilor. Este un cuptor cu vatră, în care căldura necesară proceselor se produce prin arderea unui combustibil lichid (păcură, motorină) sau gazos (gaz de cocserie, gaz natural) cu aer.

Temperatura în cuptor trebuie să fie de circa 1700°C. Întrucât nici unul din combustibilii menționați nu poate asigura prin ardere cu aer

rece această temperatură, arderea se face cu aer preîncălzit până la temperatura de 1150-1200°C.

Preîncălzirea aerului se realizează prin recuperarea căldurii fizice a gazelor arse care părăsesc cuptorul. Sistemul de preîncălzire a aerului, inventat de frații Fr. și W. Siemens, în 1857-1858, a fost adoptat de P. Martin în 1863 la un cuptor cu vatră, realizându-se astfel *cuptorul Siemens-Martin*.

Funcționarea cuptorului Siemens-Martin se poate înțelege urmărindu-se schema din Figura 6.8.

Cuptorul Siemens-Martin este format din partea superioară I, aflată deasupra platformei de lucru 1, în care are loc elaborarea oțelului, și partea inferioară II, aflată sub platforma de lucru (parțial deasupra solului, parțial în sol), în care se preîncălzește aerul.

Spațiul de lucru sau cuptorul propriu-zis, are lungimea de 2,5...3,0 ori mai mare decât lățimea, mărginit în partea de jos de vatra 9, în partea de sus de bolta 10, lateral de peretele din spate (peretele posterior) și de peretele din față (peretele anterior). În peretele anterior sunt prevăzute ușile de lucru 11 - întotdeauna în număr impar (trei, cinci, șapte), pentru ca ușa din mijloc să se găsească în dreptul orificiului de evacuare a oțelului; orificiul este prevăzut în vatră, în dreptul axei de simetrie a cuptorului, sub peretele posterior.

La capete, spațiul de lucru este mărginit de pereții frontali, care fac legătura între peretele anterior, peretele posterior și capetele de ardere 12. Capetele de ardere servesc pentru introducerea în cuptor a combustibilului și a aerului de ardere (cap de ardere de emisie) și pentru evacuarea gazelor de ardere (cap de ardere de admisie). Cele două capete de ardere servesc alternativ drept cap de emisie, respectiv de admisie.

Partea inferioară se compune din:

- camerele de zgură, câte una la fiecare cap de ardere ;
- camerele regeneratoare, în număr egal cu camerele de zgură, care servesc pentru preîncălzirea aerului. Ele sunt umplute cu grătare din cărămidă refractară, care au rolul de a acumula căldura fizică a gazelor arse și de a ceda apoi aerului de ardere;
- canalele orizontale 13 prin care se admite aerul în camera regeneratoare de la capătul de emisie și prin care se evacuează gazele arse din camera regeneratoare, de la capul de admisie ;
- canalul la coș 14 prin care trec gazele arse la coșul 8;
- canalele verticale 15 care fac legătura între capetele de ardere și

camerele de zgura.

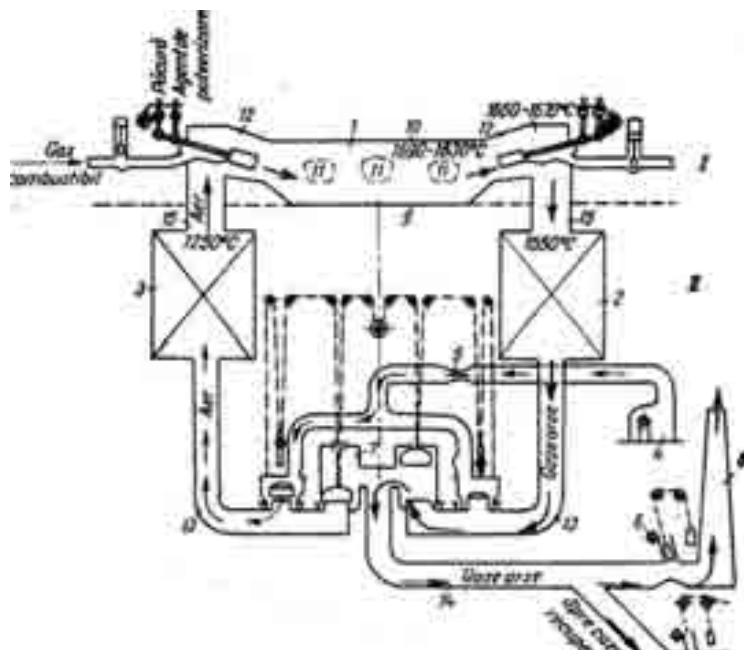


Figura 6.8. Schema de funcționare a cuptorului Siemens-Martin, încălzit cu combustibil superior [12]: 1 - spațiul de lucru ; 2 - camera regeneratoare de admisie; 3- camera regeneratoare de emisie; 4 - ventilator; 5 -supapă de gătuire; 6-supape de închidere; 7-aparat de inversare; 8 - coș; 9 - vatră; 10 - boltă; 11 –uși de lucru; 12-capete de ardere; 13 - canale orizontale; 14 - canal la coș; 15 - canale verticale.

Pe vatra cuptorului se introduce încărcătura metalică. Combustibilul și aerul cald se introduc prin capul de ardere de emisie. Flacăra și gazele arse calde încălzesc încărcătura de pe vatră, precum și zidăria pereților și a boltii și părăsesc apoi spațiul de lucru prin capul de ardere opus, având temperatura de 1650-1670°C, deci conținând o cantitate mare de căldură. O mare parte din aceasta căldură va fi reținută în grătarele camerelor regeneratoare.

Gazele arse antrenează din spațiul de lucru particule solide și lichide. Pentru ca acestea să nu ajungă la grătarele camerelor regeneratoare și să nu le înfunde, gazele trec mai întâi prin camera de zgură, unde se separă aceste particule. Separarea lor se produce datorită destinderii gazelor la trecerea din canalele verticale (cu secțiune mică) în camera de zgură (cu secțiune mult mai mare) și schimbării direcției provocată de tirajul produs de coș (gazele fiind atrase spre camera

regeneratoare). Particulele solide și lichide aflate în gazele arse, având inerție mare, își păstrează viteza și direcția, depunându-se în camera de zgură, în timp ce gazele arse își continuă drumul spre camera regeneratoare.

În camera regeneratoare, gazele arse cedează căldura lor fizică grătarelor din material refractar. Prin acest proces de schimb de căldură, gazele arse se răcesc (la ieșirea din camera au numai 600...650°C), iar grătarele se încălzesc (în partea de sus ajungând la temperatura de 1300...1350°C).

În timp ce camera regeneratoare de la capul de admisie se încălzește, camera regeneratoare de la capul de emisie se răcește, deoarece prin aceasta trece aerul care preia căldura acumulată în grătare. Când temperatura grătarelor în camera de emisie scade la circa 1250-1200°C, cu ajutorul aparatelor de inversare, plasate la întâlnirea canalelor orizontale și a canalului la coș, se schimbă direcția aerului de ardere spre camera regeneratoare încălzită. Astfel, capul de ardere de emisie devine cap de admisie, iar capul de ardere de admisie devine cap de emisie.

Inversarea arderii se face la interval de 10-20 min.

6.4.3. CUPTORUL ELECTRIC CU ARC TIP HÉROULT

Cuptorul electric cu arc pentru elaborarea oțelului folosește curent alternativ trifazat, arcul electric formându-se între cei trei electrozi (pentru fiecare fază un electrod), și încărcătura metalică. De aceea, se numește *cu arc cu acțiune directă*. Energia electrică o primește de la rețeaua de înaltă tensiune (6-110 MV), prin intermediul unui transformator, care furnizează cuptorului curent la tensiuni variabile - între 90 și 350 V.

Cuptorul (Fig. 6.9.) este format din corpul cuptorului 1, bolta 2, dispozitivul de basculare 8. Corpul cuptorului, de formă cilindrică, închis la partea de jos sub formă de calotă sferică sau trunchi de con, este construit dintr-o manta din tablă groasă de oțel, căptușită în interior cu material refractar bazic (cărămizi de magnezită sau blocuri de dolomită stabilizată) sau acid (cărămizi de silica). Pentru reducerea pierderilor de căldură, între mantaua metalică și zidăria refractară se intercalează un strat izolator. În corpul cuptorului sunt prevăzute două orificii : orificiul de evacuare a oțelului, prevăzut cu un jgheab 4 și ușa de lucru 5.

Corpul cuptorului este fixat pe o sanie 3, cu ajutorul căreia poate fi basculat spre orificiul de evacuare a oțelului cu până la 45° și spre ușa de lucru cu până la 15°. Pentru ca bascularea să se facă lin, se folosește un dispozitiv electrohidraulic (se pot folosi și dispozitive electromecanice).

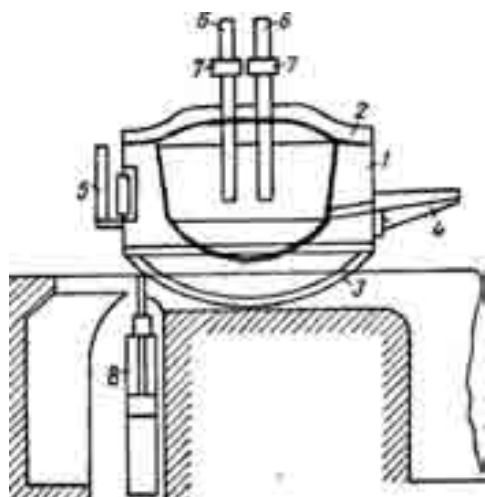


Figura 6.9. Schița cuptorului cu arc electric [14]: 1-corpul cuptorului; 2-bolta; 3-sanie; 4-jgheab de evacuare; 5-ușa de lucru; 6-electrozi; 7-inele din cupru răcite cu apă; 8-dispozitiv de basculare.

La partea de sus, corpul cuptorului este închis cu o boltă detașabilă, zidită din cărămidă de silica sau de cromo-magnezită, care se sprijină pe mantaua metalică prin intermediul unui inel. În boltă sunt prevăzute trei orificii, dispuse în vârfurile unui triunghi echilateral. Prin orificiile din boltă trec cei trei electrozi 6. Electrozii sunt susținuți cu ajutorul unor inele 7 din cupru răcite cu apă. Inelele se găsesc la capetele unor brațe orizontale, susținute de stâlpi verticali fixați pe sania de basculare, pentru ca electrozii să se basculeze odată cu cuptorul. Brațele care susțin electrozii se pot deplasa în sus și în jos pe stâlpii de susținere, deplasare comandată automat în scopul întreținerii arcului electric.

Electrozii se execută din grafit sau din cărbune grafitizat, având la capete niște orificii filetate. Electrozii se pot prelungi prin îmbinare cap la cap cu ajutorul unor nipluri de legătura filetate.

Curentul electric este adus de la transformator la brațul de susținere a electrodului cu un cablu flexibil, iar de-a lungul brațului, cu o șina de cupru, la inelul de prindere a electrodului, care îndeplinește și funcția de a transmite energia electrică la electrod.

6.4.4. CUPTORUL ELECTRIC CU ARC TIP GIROD

Cuptorul electric cu arc tip Girod, (Fig. 6.10), variantă a cuptorului tip Héroult, este folosit pentru elaborarea metalelor sau aliajelor, în special, pentru elaborarea oțelului, arcul electric formându-se între electrozii montați în boltă și vatra cuptorului. Pentru curentul alternativ monofazat cuptorul era prevăzut cu un electrod de grafit în

boltă și doi electrozi metalici, răciți cu apă, în vatră. În cazul curentului alternativ trifazat se utilizează trei electrozi de grafit montați în boltă, asemănător cuptorului electric tip Héroult, însă cu vatră bună conducătoare de electricitate. În prezent, asemenea cuptoare se folosesc rar.

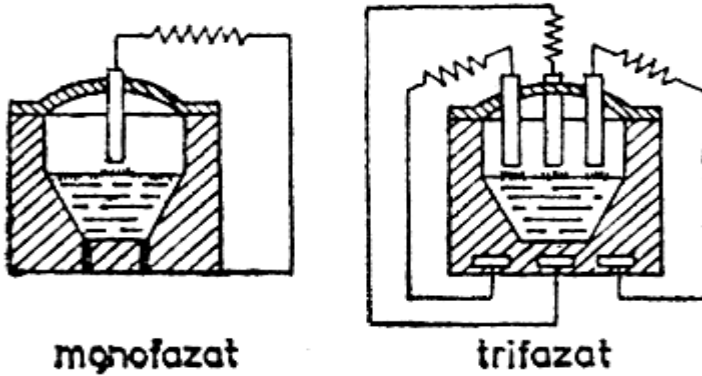


Figura 6.10. Cuptor electric cu arc tip Girod [14].

6.4.5. CUPTORUL DE TOPIRE CU PLASMĂ

Cuptorul de topire cu plasmă (Fig. 6.11.) este o variantă a cuptorului electric cu arc și este folosit pentru elaborarea aliajelor de înaltă calitate. Plasma generată în amestec de argon și hidrogen sau numai în argon, este concentrată în câmp magnetic pentru creșterea energiei acesteia. Instalația de generare și concentrare a plasmei se numește *plasmotron*. Pentru elaborarea aliajelor se poate folosi un plasmotron contraanod, catodul fiind confecționat din wolfram și prevăzut cu o duză de gaz răcită cu apă. Cuptorul este dotat cu trei plasmotroane care intră în cuptor prin boltă, și cu bobine, amplasate sub vatră, pentru agitarea băii metalice în scopul omogenizării acesteia. În perioada de topire plasma e generată în amestec de argon și hidrogen, iar în perioada de afinare numai în argon. În prezent, se pot topi lingouri de 150 kg din aliaje refractare, de 500- 1000 kg din oțeluri de rulmenți și de 3...5 t din oțeluri de construcție speciale sau oțeluri inoxidabile, folosind 4...6 plasmotroane de 160-2800 kW.

6.4.6. CUPTORUL ELECTRIC CU INDUCȚIE CU CREUZET

Acest tip de cuptor este folosit în general pentru elaborarea metalelor

sau aliajelor. Operațiile necesare procesului de elaborare au loc într-un creuzet realizat, de obicei, din materiale refractare acide. În acest scop, creuzetul este prevăzut la exterior cu o serpentină din țevă de cupru, sub formă de solenoid, prin care circulă apa pentru răcire.

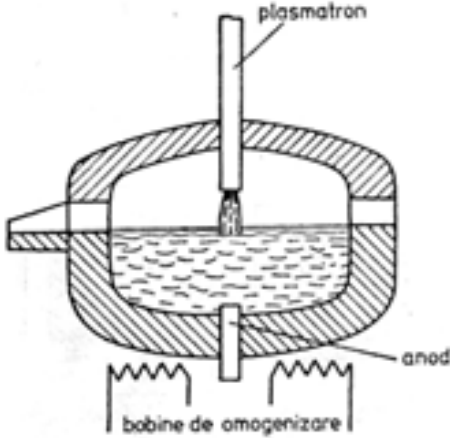


Figura 6.11. Cuptorul de topire cu plasmă [14].

Se formează astfel inductorul sau circuitul primar al transformatorului, iar circuitul secundar este reprezentat de încărcătura metalică (indusul). Creuzetul și inductorul sunt montați pe o carcasă metalică pusă în legătură cu un dispozitiv de basculare, în vederea evacuării aliajului în stare lichidă. În cazul elaborării unor oțeluri aliate, creuzetul se confecționează din materiale refractare bazice. Cuptorul poate funcționa cu un curent având frecvența obișnuită de la rețea, la joasă frecvență (100... 150 Hz), la medie frecvență (500 și 2000 Hz) sau la înaltă frecvență (10 000-30 000 Hz). La elaborarea oțelurilor în cuptorul cu inducție de acest tip nu se poate efectua operația de afinare, acesta servind mai mult pentru retopire. În timpul topirii pot avea loc totuși, unele reacții de oxidare, cu ajutorul oxigenului adus de fierul vechi.

După topire se îndepărtează zgura și se face dezoxidarea urmată de introducerea feroaliajelor sau a prealiajelor, pentru corectarea compoziției chimice. Se mai menține aliajul în cuptor o perioadă scurtă de timp, pentru corectarea temperaturii, după care se evacuează. Aliajul elaborat conține puține incluziuni nemetalice și este omogen din punct de vedere a compoziției chimice și a structurii. Aceste tipuri de cuptoare ajung la o capacitate de circa 20 t și sunt destul de utilizate în prezent.

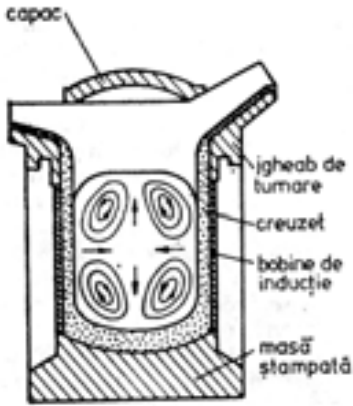


Figura 6.12. Cuptorul electric cu inducție cu creuzet [14].

6.4.7. CUPTORUL ELECTRIC CU INDUCTIE CU MIEZ

Acest cuptor se bazează pe inducția electromagnetică, fiind prevăzut în acest scop cu un miez de oțel moale (Figura 6.13.). Formarea curentului secundar este ușurată atunci când după fiecare turnare se oprește în cuptor o cantitate de aliaj (până la 50% din capacitatea cuptorului). Are dezavantajul ca funcționează la un factor de putere scăzut ($\cos\phi = 0,3 \dots 0,6$).

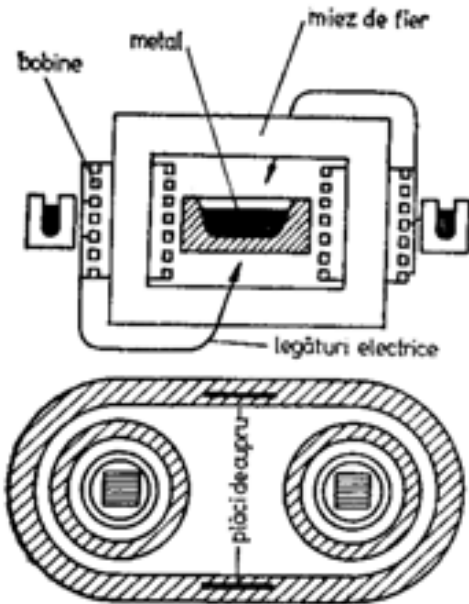


Figura 6.13. Cuptorul electric cu inducție cu miez [14].

6.4.8. CUPTORUL ROTATIV CU FLACĂRĂ

Cuptorul rotativ cu flacără funcționează cu combustibil lichid sau gazos. Se poate utiliza și combustibil solid sub formă de praf, însă consumul de combustibil este de 5...6 ori mai mare, debitul de aer este de 1,5...1,7 ori mai mare și volumul gazelor de ardere de 2,5...3 ori mai mare, în comparație cu hidrocarburile.

Cuptoarele rotative (Figura 6.14.) sunt formate dintr-o manta cilindrică de oțel sudată sau nu la capete cu câte un trunchi de con de tablă de oțel și sunt căptușite cu materiale refractare. Cuptoarele se sprijină prin intermediul unor ghidaje profilate de oțel pe niște role pentru a asigura rotirea cuptorului în vederea încărcării materialelor pentru topire sau evacuării topiturii.

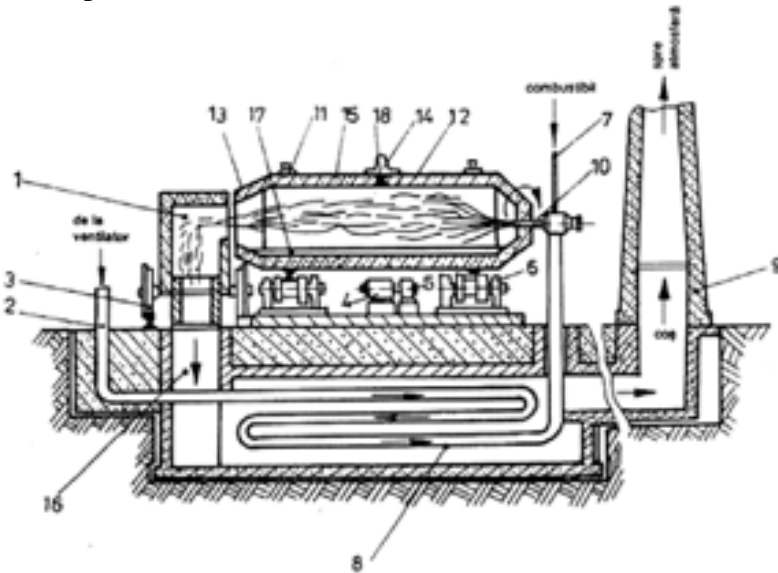


Figura 6.14. Cuptor rotativ orizontal, prevăzut cu recuperator [13]: 1-coș de gaze mobil; 2- conductă de aer; 3- sistem de ghidare a coșului de gaze mobil; 4- motor electric de antrenare; 5- reductor de turație; 6- role de acționare; 7- conductă de aducțiune a combustibilului; 8- recuperator de căldură; 9- coș de evacuare a gazelor arse răcite; 10- arzător (injector); 11- ghidaje inelare; 12- manta metalică; 13- manta metalică tronconică; 14- jgheab de evacuare; 15- căptușeală refractară; 16- sensul de circulație a gazelor arse; 17- baie metalică; 18- orificiul de evacuare.

Arzătoarele pot fi montate la ambele capete ale cuptorului sau numai la un capăt. Sub acțiunea flăcării se încălzesc încărcătura metalică și căptușeala refractară. Prin rotirea cuptorului, suprafața căptușelii cu

temperatura cea mai mare ia contact cu baia metalică în mod progresiv. Poziția băii metalice față de vatră se schimbă mereu.

Cuptoarele rotative de capacitate mică nu sunt prevăzute cu recuperator de căldură, gazele de ardere evacuându-se la coș.

Cuptoarele rotative sunt folosite pentru elaborarea aliajelor neferoase și mai rar pentru elaborarea fontelor.

6.4.9. CUPTORUL CU CUVĂ WATTER-JACKET

Cuptorul cu cuvă Watter-Jacket (Figura 6.15.), folosit în metalurgia extractivă a plumbului și cuprului (pentru obținerea matei), este tipul reprezentativ de cuptor cu cuvă.

Din punct de vedere constructiv și funcțional acesta este asemănător furnalului. Are secțiunea circulară sau dreptunghiulară (la capacitate mare) și se compune din trei părți principale: cuva, etalajul și creuzetul. Etalajul este prevăzut cu elemente de răcire speciale (chesoane metalice răcite cu apă), numite Watter-Jacket de unde și numele cuptorului.

Creuzetul și cuva sunt căptușite cu materiale refractare. La creuzet se disting trei orificii de evacuare pentru: zgură, mată și metal.

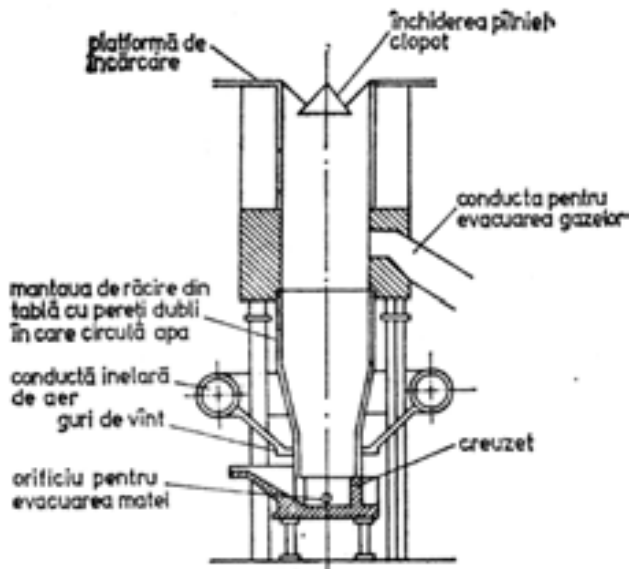


Figura 6.15. Cuptorul Watter-Jacket [14].

Pentru extragerea plumbului cuptorul este dotat cu un antecreuzet. Încărcarea materiilor prime și a fondanților se face pe la partea superioară, prin intermediul unor uși glisante sau cu ajutorul unui dispozitiv prevăzut cu două clopote (asemănător furnalului). Tot la partea superioară se află orificii pentru evacuarea gazului. Aerul necesar arderii cocsului este asigurat de suflante de la care printr-o conductă inelară, se repartizează în cuptor prin mai multe guri de insuflare.

La extragerea plumbului, alături de aglomerat obținut din minereu de plumb și cocs, în cuptor se încarcă și fondant (cuarțit). Cuarțitul împiedică reducerea fierului din oxizii de fier, prin formarea de silicat de fier care trece în zgură. Ca și furnalul funcționează continuu și gazele circulă în contracurent față de fluxul de materiale. Tot un cuptor cu cuvă de tip Watter-Jacket dar de dimensiuni mai mari este și cel folosit în cadrul procedurii I.S.P. din metalurgia zincului.

6.4.10. CUPTORUL DE TOPIRE CU VATRĂ

Cuptorul de topire cu vatră, (Figura 6.16.), are vatră orizontală, care se sprijină pe o fundație fixată la sol. Vatra cuprinde spațiul de lucru, în care se realizează procesul tehnologic, respectiv baia metalică. Topirea încărcăturii se poate face prin încălzire cu flacără sau electric. Cuptorul este prevăzut cu orificii pentru evacuarea topiturilor rezultate în cursul elaborării. Sunt utilizate, în special, la topirea concentratelor prăjite din cupru sau nichel, pentru obținerea matei, la rafinarea termică a unor metale (cupru, plumb etc.) și în diferite alte operații din metalurgia extractivă neferoasă.

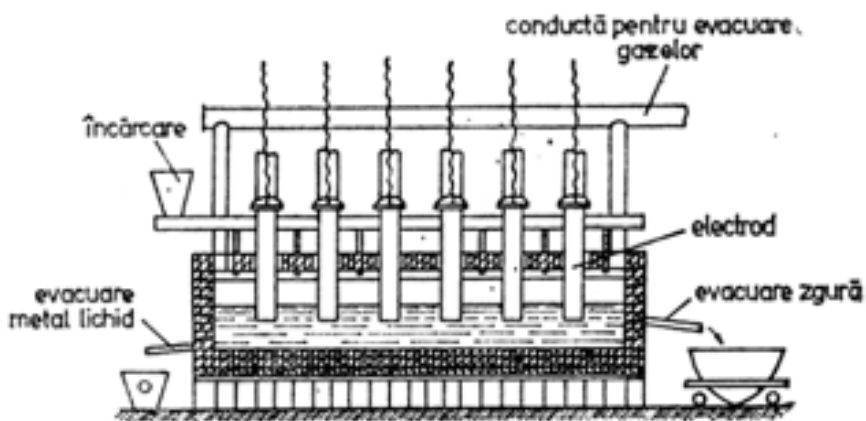


Figura 6.16. Cuptor de topire cu vatră [14].

6.4.11. CUPTORUL CU REVERBERAȚIE

Cuptorul cu reverberație, (Figura 6.17.), cu vatră puțin înclinată, este folosit la elaborarea unor metale neferoase, flacăra nu este dirijată direct pe suprafața băii metalice, ci trece deasupra ei, încălzind și bolta.

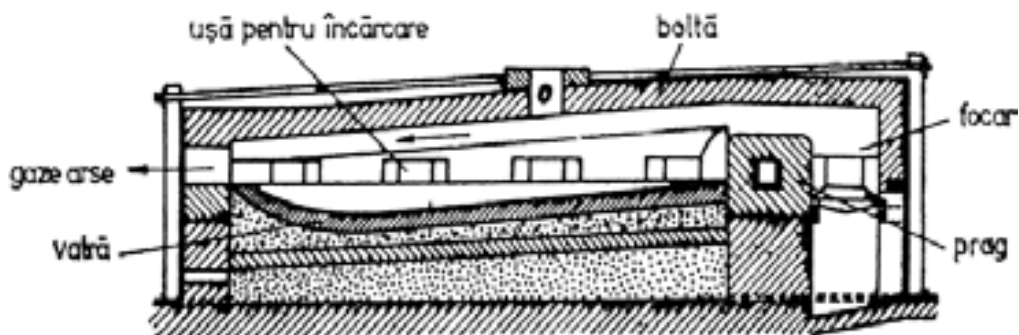


Figura 6.17. Cuptorul cu reverberație [15].

Camera de ardere este prevăzută cu un prag pentru dirijarea corespunzătoare a flăcării. Încălzirea are loc atât cu căldura gazelor de ardere cât și cu căldura restituită de boltă prin radiație. Cuptorul cu reverberație este prevăzut cu uși laterale pentru introducerea încărcăturii și cu un orificiu de evacuare a topiturii.

6.4.12. CUPTORUL DE TOPIRE ÎN SUSPENSIE

Cuptorul de topire în suspensie, (Figura 6.18.), este un cuptor de construcție specială folosit în metalurgia extractivă neferoasă, în cazul concentratelor sulfuroase pulverulente. Acesta constă dintr-o cameră de topire cilindrică verticală, în care particulele de concentrat împreună cu produsele de ardere capătă o mișcare turbionară (ciclonată), având loc o reacție rapidă de reducere a concentratului în suspensie. Topitura rezultată cade fie într-un creuzet, fie într-o cameră de decantare, amplasată la partea inferioară a camerei de topire. La acest tip de cuptor se folosește aer preîncălzit într-un recuperator de căldură.

Pentru topire se poate folosi combustibilul solid, lichid sau gazos.

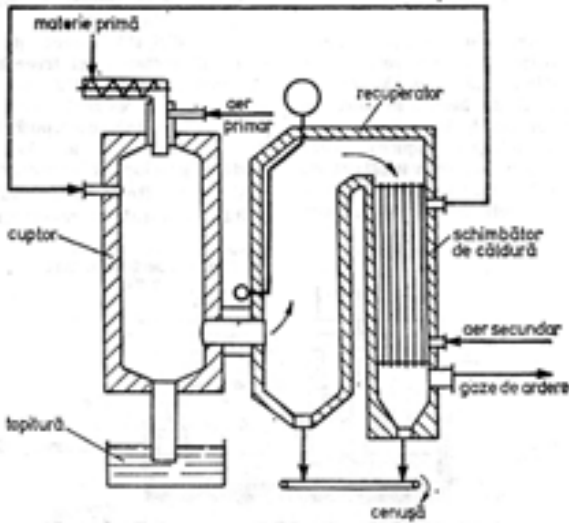


Figura 6.18. Cuptorul de topire în suspensie [15].

6.4.13. CUPTORUL CU CREUZET

Cuptorul cu creuzet, (Figura 6.19.), este un cuptor în care elaborarea materialului metalic lichid se realizează într-un recipient special numit creuzet. Evacuarea materialului metalic elaborat pentru turnare, se realizează prin scoaterea creuzetului cu un clește special (cuptor fix) sau prin bascularea cuptorului (cuptor basculant cu creuzet).

Pentru elaborarea aliajelor se utilizează creuzete din:

- grafit sau carborund pentru aliajele cuprului și nichelului (rezistă 100÷200 de șarje);
- grafit sau fontă refractară pentru aliajele aluminiului (rezistă 100÷150 șarje);
- oțel (turnat sau deformat) pentru aliajele magneziului;
- fontă sau oțel pentru aliajele zincului, plumbului, staniului.

Încălzirea cuptorului, respectiv creuzetului, se realizează cu combustibili solizi (cocs), lichizi (țiței), gazoși (gaz metan) sau electric. La folosirea combustibililor solizi cuptoarele sunt fixe, prevăzute cu instalații de evacuare a produselor de ardere. Pentru îmbunătățirea randamentului termic, scurtarea duratei de elaborare și evitarea contactului între gazele de ardere și suprafața metalului lichid s-au construit cuptoare speciale cum sunt cele care utilizează două arzătoare montate tangențial, la 180° sau care au creuzetul în contact cu partea inferioară a

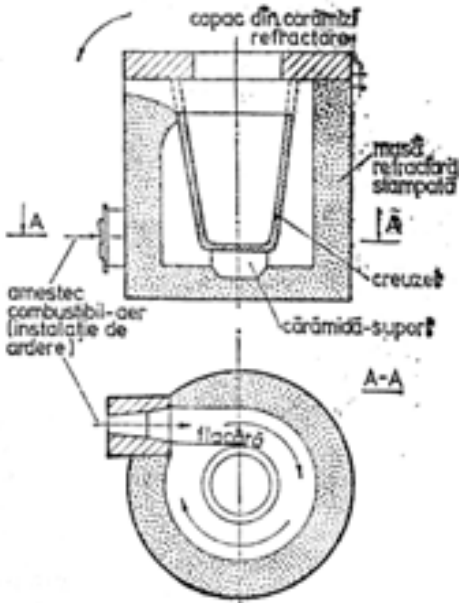


Figura 6.19. Cuptorul cu creuzet

capacului. Încălzirea electrică cu rezistență a creuzetului (pentru topirea aliajelor de Al și Mg) cu la putere nominală de 40-400 kW și tensiune nominală 3 x 380 V, permite obținerea temperaturii de 850°C, în timp de 2...4 h, cu pierderi prin ardere de 1...1,5%.

Cuptoarele cu creuzet se utilizează în special la elaborarea aliajelor neferoase și în unele cazuri pentru tratamente termice. Pentru elaborarea bronzurilor, alamelor și aliajelor de aluminiu se pot folosi cuptoare electrice cu inducție de joasă și medie frecvență.

6.5. CUPTOARE DE ÎNCĂLZIRE

Cuptoarele de încălzire sunt utilaje în care se realizează încălzirea materialelor fără schimbarea stării lor de agregare. Ele sunt utilizate pentru calcinare, uscare, creșterea plasticității înainte de deformare plastică sau schimbarea în sens favorabil a structurii acestora (tratamente termice). Un caz special îl reprezintă cuptoarele tip cameră de încălzire a retortelor la procedeele Birkingang, Overpelt și New Jersey din metalurgia zincului.

6.5.1. CUPTORUL DE PRĂJIRE CU VATRĂ MOBILĂ

Cuptorul de prăjire cu vatră mobilă (Telleroffen) se utilizează la prăjirea concentratelor neferoase. Este alcătuit dintr-o vatră care se rotește pe un anumit număr de role și un braț fix amplasat în dreptul orificiului de descărcare. Brațul este prevăzut cu paleți, care prin înclinarea lor produc mișcarea materialului de la centru spre exterior (spre orificiul de descărcare). Instalația de ardere este dispusă în partea opusă orificiului de evacuare a materialului prăjit.

6.5.2. CUPTORUL DE PRĂJIRE CU VETRE POLIETAJATE

Cuptorul de prăjire cu vetre polietajate, (Figura 6.20.), utilizat la prăjirea minereurilor și, în special, a concentratelor neferoase, are forma unui turn cilindric prevăzut cu 6...16 vetre fixe suprapuse, de formă inelară, străbătute axial de un tub central, care susține rigid deasupra fiecărei vetre 2...4 brațe prevăzute cu palete. Vetrele au orificii prin care materialul cade de pe o vatra pe alta. Pe vetrele cu număr impar, orificiile sunt situate lângă tubul central iar pe vetrele cu număr par lângă perete.

Tubul central este rotit de un motor electric prin intermediul unui reductor. La partea superioară cuptorul are o vatră deschisă, amplasată în afara spațiului de lucru, destinată uscării materialului proaspăt încărcat cu ajutorul agentului oxidant. Materialul încălzit suferă mai întâi procese de disociere, apoi pe vetrele inferioare unde temperatura este mai mare, se aprinde, sulfurile transformându-se în funcție de destinația concentratului în sulfuri inferioare, sulfați sau oxizi.

Acest tip de cuptor necesită încălzire exterioară numai până în momentul începerii oxidării, în continuare procesul desfășurându-se pe baza căldurii degajate prin arderea sulfurii din minereu.

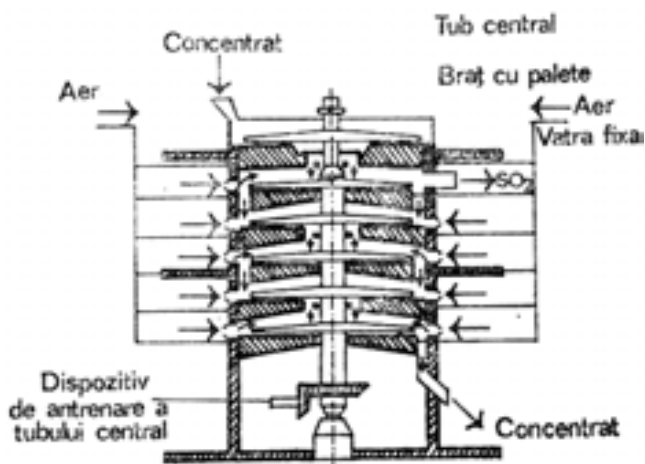


Figura 6.20. Schema cuptorului de prăjire cu vetre polietajate [15].

6.5.3. CUPTORUL DE PRĂJIRE ÎN STRAT FLUIDIZAT

Cuptorul de prăjire în strat fluidizat se folosește la prăjirea diferitelor sorturi de minereuri sau concentrate, în special a celor sulfuroase. Este prevăzut cu un spațiu de lucru cilindric vertical, construit din cărămizi de șamotă sau beton refractar cu o manta la exterior metalică. La partea inferioară a cuptorului se găsește o vatră, prevăzută cu o serie de orificii uniforme distribuite, pe toată suprafața sa. Concentratul umed introdus în cuptor, este adus sub formă de suspensie de aerul suflat prin vatra perforată a cuptorului. După amorsarea reacției de oxidare, procesul decurge fără sursă exterioară de căldură. Când înălțimea stratului ajunge în dreptul orificiului de evacuare, concentratul prăjit curge prin orificiu (așa cum curge un lichid).

Gazele rezultate, bogate în SO_2 sunt captate, epurate de praf și folosite la fabricarea acidului sulfuric.

6.5.4. CUPTORUL DE PRĂJIRE ROTATIV

Cuptorul de prăjire rotativ este utilizat la prăjirea minereurilor de fier.

Este format dintr-un cilindru de tablă, ușor înclinat față de orizontală ($2...3^\circ$) și căptușit cu cărămidă refractară. Diametrul interior al cuptorului variază între 2...4 m, iar lungimea de la 40 la 100 m. Materialul se alimentează pe la partea superioară a cuptorului, iar evacuarea se face pe la celalalt capăt.

Pentru prăjire se folosește combustibil gazos, care se introduce în cuptor printr-un arzător central și prin arzătoare laterale, montate longitudinal pe mantaua cuptorului. Cu aceste arzătoare se poate obține temperatura și compoziția gazelor dorită. Astfel în orice zonă a cuptorului, se poate obține o acțiune oxidantă sau reducătoare.

6.5.5. CUPTORUL DE PRĂJIRE VERTICAL CU CUVĂ

Cuptorul de prăjire vertical cu cuvă, utilizat în special pentru prăjirea magnetizantă a minereurilor de fier (siderite), poate avea secțiunea circulară, pătrată sau rotundă.

Alimentarea cu minereu brut se face pe la partea superioară a cuptorului, procesul prăjirii având loc în trei zone distincte ale acestuia: zona superioară de preîncălzire, zona mijlocie de prăjire și zona

inferioară de răcire. Pentru prăjire se folosește combustibilul gazos și adăos de combustibil solid în încărcătură sau numai combustibilul gazos. Temperatura de ardere în aceste cuptoare atinge în zona de prăjire valori de 800...900°C, iar la ieșire, gazele au aproximativ 150°C. Materialul evacuat în zona inferioară a cuptorului are o temperatură de 80...120°C.

6.6. CUPTOARE DE USCARE

Aceste tipuri de cuptoare se folosesc pentru uscarea materialelor granulare (minereu, fondanți, nisip de turnătorie etc.) sau a formelor și miezurilor de turnătorie.

6.6.1. CUPTORUL DE USCARE CU TAMBUR ROTATIV

Cuptorul de uscare cu tambur rotativ, (Figura 6.21.), se folosește în special pentru uscarea nisipurilor de turnătorie.

Nisipul umed se încarcă pe la partea superioară și se evacuează uscat pe la partea inferioară. Uscarea nisipului se realizează prin contactul cu tamburul rotativ, încălzit cu o instalație destinată acestui scop. Tamburul rotativ are suprafața de uscare mărită prin prezența unor nervuri. Procesul de uscare este continuu, capacitatea maximă de uscare fiind de 300 kg/h.

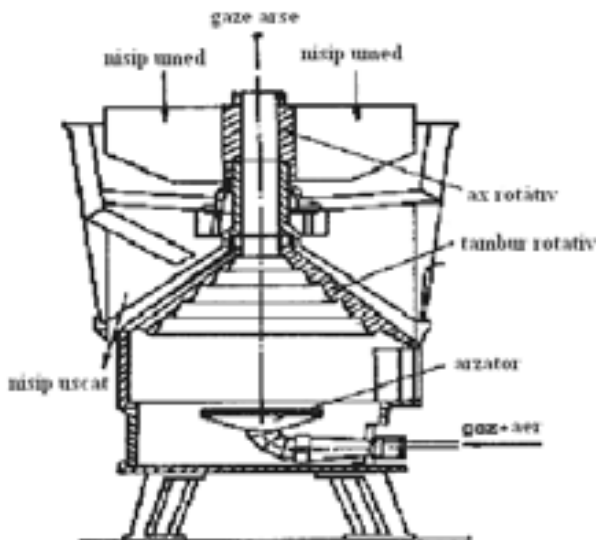


Figura 6.21. Schema cuptorului de uscare cu tambur rotativ [14].

6.6.2. CUPTORUL DE USCARE ÎN STRAT FLUIDIZAT

Cuptorul de uscare în strat fluidizat se folosește pentru uscarea materialelor granulare, în special, a nisipurilor de turnătorie. În Figura 6.22. se prezintă schema instalației, din care rezultă funcționarea și bilanțul termic. Nisipul umed din siloz este dirijat cu ajutorul unui distribuitor vibrator pe grătarul camerei de uscare. Uscarea se realizează cu ajutorul aerului sub presiune debitat de un ventilator, încălzit cu flacăra de combustibil lichid sau gazos. Aerul sub presiune, încălzit, străbate grătarul cu duze de distribuție a aerului, apoi nisipul. Acesta este ținut în suspensie de aerul cald, astfel realizându-se uscarea.

Nisipul uscat intră prin preaplin în camera de răcire cu aer comprimat; după ce străbate nisipul aerul comprimat intră în ciclon (unde particulele de nisip antrenate se depun) și, apoi, se evacuează. Nisipul uscat, din camera de răcire și din ciclon, se depune pe o bandă transportoare care îl dirijează la destinație.

Capacitatea de uscare a instalației depinde de umiditatea W a nisipului de uscat și variază de la 5 t/h pentru $W = 3\% \text{ H}_2\text{O}$ la 2 t/h pentru $W = 50\% \text{ H}_2\text{O}$.

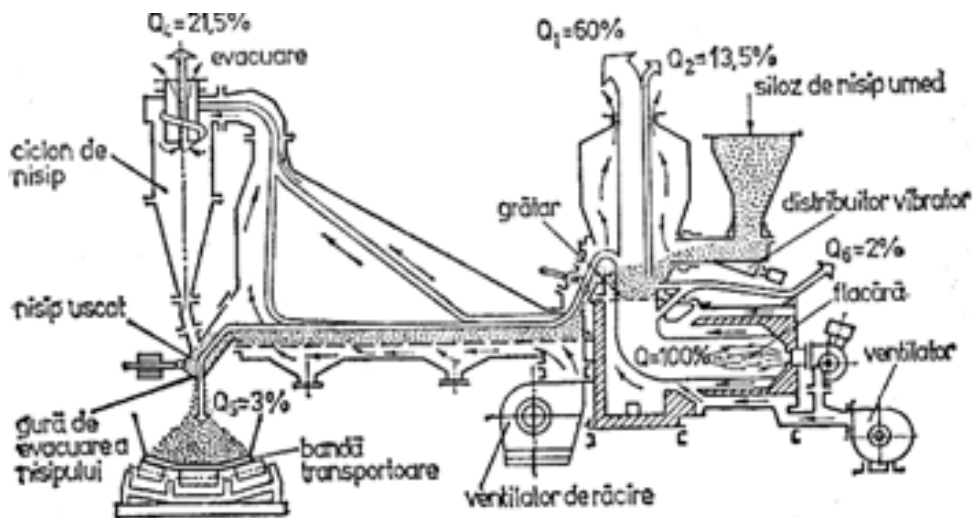


Figura 6.22. Schema cuptorului de uscare în strat fluidizat [14].

6.6.3. CUPTORUL DE USCARE-CONVEIOR

Cuptorul de uscare-conveior (Figura 6.23.), se folosește pentru

uscarea prin încălzire cu combustibil lichid sau gazos a miezurilor mici și mijlocii în producție de serie mare și de masă.

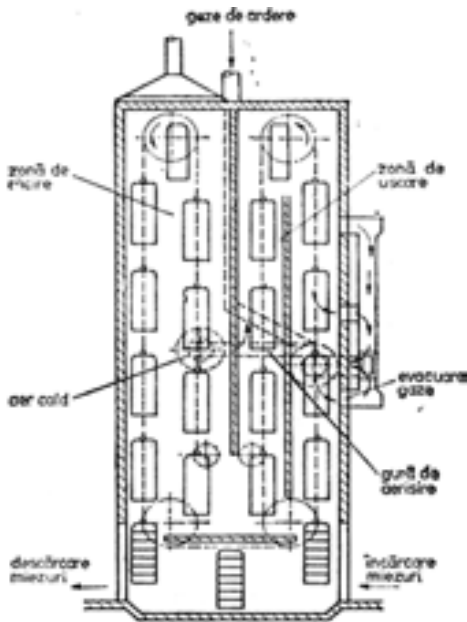


Figura 6.23. Schema cuptorului de uscare-conveior [16,17].

6.6.4. CUPTORUL DE USCARE CU CAMERĂ

Cuptorul de uscare cu cameră, (Figura 6.24.), folosește combustibil lichid sau gazos pentru uscarea formelor și miezurilor mari de turnătorie.

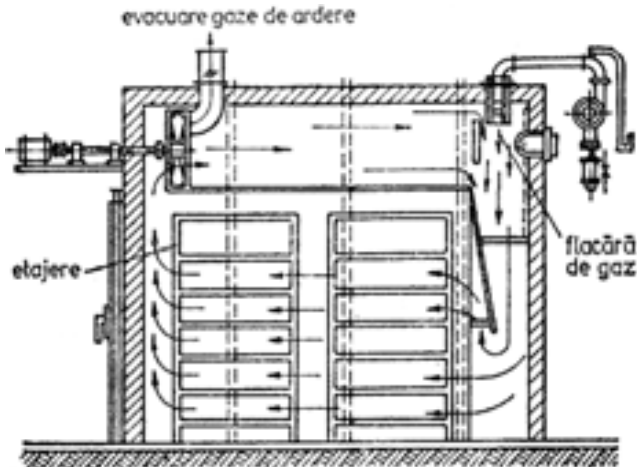


Figura 6.24. Schema cuptorului de uscare cu cameră [16,18].

6.6.5. CUPTORUL DE USCARE CU ETAJERE

Cuptorul de uscare cu etajere, (Figura 6.25.), realizează uscarea la $\sim 350^{\circ}\text{C}$ a miezurilor mici și mijlocii pentru turnătorii. Încălzirea se realizează cu combustibili solizi, lichizi, gazoși sau electric. Miezurile se așează pe etajere, care se încarcă și se descarcă pe o platformă așezată pe un cărucior.

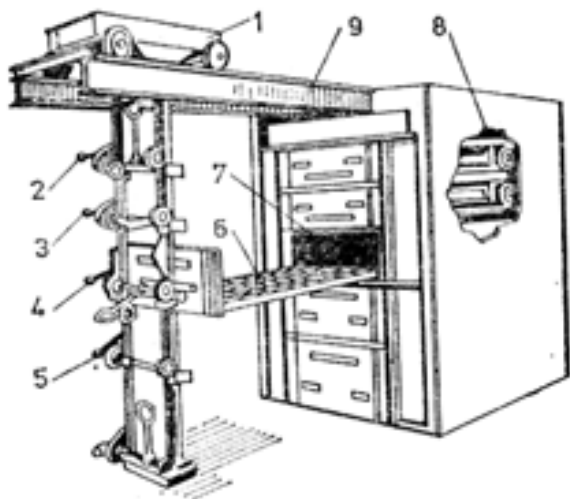


Figura 6.25. Schema cuptorului de uscare cu etajere [14].

6.7. CUPTOARE DE ÎNCĂLZIRE PENTRU DEFORMARE PLASTICĂ

Pentru încălzirea semifabricatelor ce se deformează plastic (prin laminare sau forjare) se folosesc cuptoare de încălzire care se clasifică după diferite criterii.

După modul de funcționare cuptoarele de încălzire sunt cu funcționare continuă (încărcarea materialului de încălzit se face continuu, fără întreruperea focului, temperatura din camera de încălzire fiind variabilă în sensul deplasării materialului) sau intermitentă (introducere și evacuare intermitentă a materialului de încălzit).

După mijlocul de deplasare a materialului prin camera de încălzire pot fi: cu propulsie, cu vatră pășitoare rulantă sau rotitoare, cu tragere, cu lanțuri.

După direcția de evacuare a materialului încălzit cuptoarele de încălzire pot fi cu evacuare pe sus (adânci), laterală sau frontală.

După mijlocul de protecție la încălzire cuptoarele sunt cu clopot sau cu creuzet.

După vatră cuptoarele de încălzire pot fi cu vatră fixă, mobilă sau deplasabilă.

6.7.1. CUPTORUL ADÂNC

Cuptorul adânc (Figura 6.26.) se folosește pentru încălzirea lingourilor de oțel până la temperatura de laminare de 1200...1250°C. Lingourile introduse în cuptor pot avea temperatura mediului ambiant sau pot fi calde (700...1000°C), atunci când sunt utilizate imediat după solidificarea lor în lingotieră. Cuptoarele se amplasează în cadrul secțiilor de laminoare degrosisoare deoarece, lingourile de oțel după încălzire se prelucrează în laminoare bluming sau slebing. Pe vatra de încălzire lingourile se așează în poziție verticală, sistem care asigură încălzirea rapidă și uniformă a metalului.

Cuptoarele adânci se construiesc sub nivelul platformei de lucru, iar operațiile de încărcare-descărcare se fac pe verticală, cu ajutorul unui pod rulant cu clește. În acest scop bolta cuptorului este mobilă acționată mecanic.

Încălzirea lingourilor se poate face într-o singură cameră, de dimensiuni mari, sau în mai multe camere (celule), despărțite între ele pe la partea superioară.

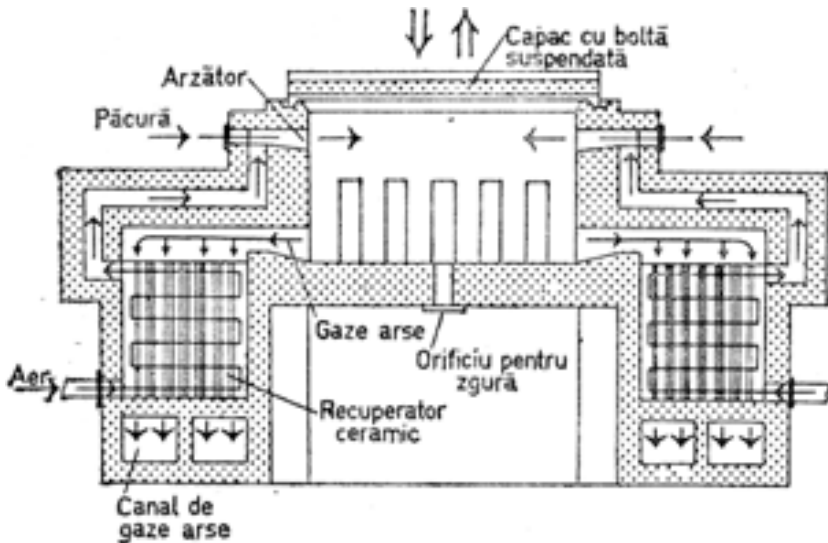


Figura 6.26. Schema cuptorului adânc [19].

6.7.2. CUPTORUL CU PROPULSIE

Cuptorul cu propulsie, (Figura 6.27.), este cu funcționare continuă, fiind destinat încălzirii semifabricatelor sau lingourilor mici în vederea prelucrării prin laminare, forjare sau extrudare.

Este avantajos din punct de vedere al productivității și al consumului specific de căldură. Denumirea sa se datorează faptului ca deplasarea materialelor pe vatra cuptorului se face prin acționare mecanică cu ajutorul unui dispozitiv de împingere (propulsie). Ca urmare semifabricatele se încarcă în zona cu temperatura cea mai joasă, avansează în contracurent față de gazele arse, ajungând treptat la temperatura de deformare plastică.

La aceste cuptoare încălzirea metalului poate fi unilaterală, numai de sus sau concomitent și de jos. În primul caz, vatra cuptorului este monolitică orizontală sau înclinată și se execută din cărămidă refractară. La cuptoarele cu încălzire bilaterală (și pe la partea inferioară) deplasarea semifabricatelor, în interiorul cuptorului, se face pe țevi speciale răcite cu apă.

În funcție de temperatură de-a lungul cuptorului se disting trei zone:

- zona de preîncălzire a materialului la 650...840°C;
- zona de încălzire unde semifabricatele ajung la temperatura de prelucrare (1150...1250 °C);
- zona de egalizare care urmărește uniformizarea temperaturii în toată masa materialului.

Pentru a obține o încălzire rațională a materialului, capacitatea termică a cuptorului trebuie să fie repartizată în felul următor: 10... 15% în zona de preîncălzire, 30...40% în zona de încălzire și 55-60% în zona de egalizare.

Pentru evacuarea materialelor, cuptoarele cu propulsie sunt prevăzute cu dispozitive de evacuare laterală sau frontală. Având funcționare continuă au un consum relativ redus de combustibil și productivitate mare.

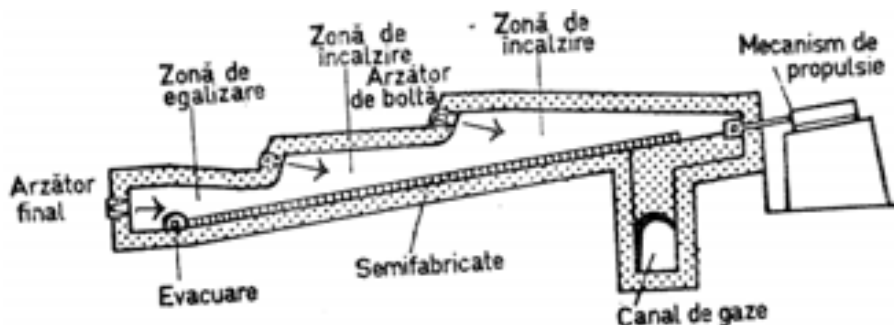


Figura 6.27. Schema cuptorului cu propulsie [14].

6.7.3. CUPTORUL CU VATRĂ PĂȘITOARE

Cuptorul cu vatră pășitoare este caracterizat prin faptul că materialul este deplasat sacadat, cu ajutorul unui transportor cu traverse pășitoare. Cu toate că la aceeași productivitate este mai scump decât cel cu propulsie are mare răspândire datorită unor avantaje pe care le prezintă față de acesta atât în exploatare (se elimină problema curățirii țunderului din cuptor, se asigură îndepărtarea mai ușoară a semifabricatului din cuptor, reglarea mai elastică a vitezei de deplasare a acestora în cuptor, micșorarea pierderilor prin ardere la suprafața metalului) cât și prin posibilitatea asigurării unei intensități mult mai mari de încălzire.

6.7.4. CUPTORUL CU VATRĂ ROTITOARE (CARUSEL)

Cuptorul cu vatră rotitoare (Carusel), (Figura 6.28.) se folosește la încălzirea semifabricatelor pentru secțiile de laminare a țevelor sau a roților și are formă inelară. Materialul se încarcă pe vatră cu o macara specială, unde rămâne fix, fiind trecut prin rotirea vetrei, prin toate zonele necesare de încălzire. După o rotație completă a vetrei, materialul se evacuează printr-o ușă amplasată în vecinătatea ușii de încărcare. Ca urmare, durata de încălzire trebuie să fie egală cu timpul unei rotații complete a vetrei cuptorului. Deplasarea vetrei, în timpul funcționării, se face prin impulsuri, fiecare impuls rotind vatra cu unghiul corespunzător distanței între două semifabricate alăturate (cca $10...12^\circ$).

Încălzirea are loc cu arzătoare montate pe pereții exteriori și interiori ai cuptorului. Gazele arse sunt evacuate cu ajutorul a două canale așezate unul în fața celuilalt, lângă ușa de încărcare.

Zonele termice din cuptor sunt despărțite prin pereți suspendați la partea superioară. Repartizarea temperaturilor în interiorul cuptorului este următoarea: $850...1000^\circ\text{C}$ în zona de preîncălzire, $1250...1350^\circ\text{C}$ în zona de încălzire și 1250°C în zona de egalizare.

Pentru micșorarea consumului specific de căldură, cuptoarele carusel sunt prevăzute cu recuperatoare de căldură, amplasate în canalele de fum și cu ajutorul cărora se preîncălzește aerul folosit la combustie.

6.7.5. CUPTORUL CU CAMERĂ

Cuptorul cu cameră (Figura 6.29.) este folosit la încălzirea semifabricatelor în vederea forjării. Are funcționare intermitentă și este

prevăzut cu o cameră unde are loc operația de încălzire cu gaze rezultate din arderea unui combustibil lichid sau gazos. Camera de încălzire servește în același timp și drept cameră de ardere a combustibilului.

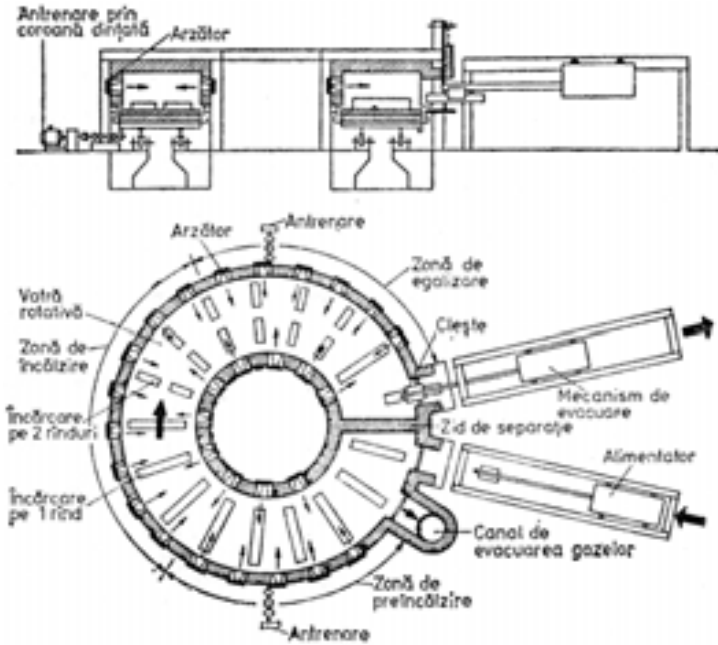


Figura 6.28. Schema cuptorului cu vatră rotitoare (Carusel) [16].

Atmosfera cuptorului exercită asupra metalului o acțiune oxidantă și decarburantă. Ca urmare, pe suprafața materialului încălzit se formează un strat superficial de oxid de fier (țunder). După felul de încărcare a semifabricatelor se disting *cuptoare cu vatră fixă*, pentru materiale de dimensiuni mici, și *cuptoare cu vatră mobilă*, pentru semifabricate grele și cu lungimi mari. Încărcarea se face manual sau semimecanizat.

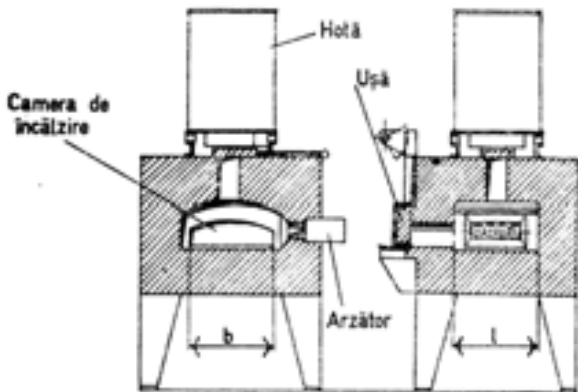


Figura 6.29. Schema cuptorului cu cameră [19].

CAPITOLUL 7

SEPARAREA FAZELOR

7.1. INTRODUCERE

Separarea fizică a diferitelor faze are loc, practic, în fiecare proces metalurgic de obținere a metalelor din minereurile lor. Extracția metalului din minereu ar fi imposibilă fără a avea loc procesul de separare a fazelor. De exemplu, reducerea oxizilor de fier cu carbonul poate fi scrisă într-o formă simplă, astfel:



Dacă monoxidul de carbon s-ar dizolva complet în fier compoziția produsului obținut ar fi identică cu cea a reactanților și nu ar mai fi posibilă producerea fierului prin reducerea carbotermică a oxidului, dar monoxidul de carbon este un gaz care poate fi separat fizic de fier.

Minereul brut, extras dintr-un zăcământ, conține un număr de faze solide diferite, adică minerale. Unele dintre acestea conțin elemente metalice valoroase pe care dorim să le extragem (Fe, Ni, Cu, Mo, Zn etc.), alte minerale nu conțin aceste elemente și se numesc minerale sterile sau gangă.

Minereul brut este supus unor operații de preparare prin care este adus la o granulație la care fiecare grăunte de mineral util sau steril devine în esență liber. Cu ajutorul unor metode fizice grăunții de mineral sunt separați în diverse fracțiuni, dintre care unele conțin elementele pe care ulterior le extragem, în timp ce altele sunt considerate nevaloroase.

Principiile preparării minereurilor și-au găsit aplicații și la etape ulterioare pentru obținerea metalelor, de exemplu, separarea sulfurilor de cupru și nichel prin flotația matelor de Cu-Ni, sau la recuperarea cuprului din zgură. Astfel, principiile decantării și filtrării sunt utilizate în procesele hidrometalurgice.

Decantarea (sedimentarea) are, de asemenea, un rol important în separarea metalelor lichide de zguri. Decantarea și filtrarea sunt folosite pentru îndepărtarea prafului din gazele metalurgice.

În acest capitol se prezintă în special separarea fazelor solide una de alta, ca principal obiectiv al preparării minereurilor, dar va cuprinde și unele procese pentru separarea solidelor de fluide.

7.2. CONCASAREA ȘI MĂCINAREA

7.2.1. CONCASAREA MINEREURILOR

Minereurile extrase din mină conțin bulgări de mărime $0,1 \div 10$ m iar mineralele utile sau sterile ce se găsesc în acestea pot avea mărimi de $0,1$ mm. Prima operație din procesul de preparare este cea de sfărâmare a bulgărilor de minereu, până la punctul la care fiecare grăunte mineral devine liber din concreșcențele util-steril. Sfărâmarea primară se realizează prin concasare unde bulgării de minereu sunt aduși la dimensiuni sub 100 mm, iar sfărâmarea secundară prin măcinarea minereului concasat.

Concasarea și măcinarea se realizează, uzual, în operații secvențiale prin care mărimea bulgărilor de minereu este redusă continuu până la o anumită dimensiune, specifică tipului de minereu și a metodei de separare a fazelor util-steril.

Concasarea primară poate fi făcută în concasoare cu fălci, concasoare giratorii sau concasoare cu impact.

Concasorul cu fălci realizează sfărâmarea blocurilor de substanțe minerale într-un spațiu format între o falcă fixă și una mobilă (Figura 7.1). Mărunțirea materialului se face prin efectul cumulat de strivire, forfecare și uneori frecare dat de falca mobilă care execută mișcări alternative de apropiere și depărtare față de falca fixă. Evacuarea materialului se face în regim discontinuu, ceea ce afectează capacitatea de producție.

Fălcile concasorului sunt placate cu elemente din oțeluri rezistente la uzură (oțel manganos), care sunt striate pentru a facilita prinderea și sfărâmarea bulgărelui de minereu.

Unghiul de prindere α , se stabilește în funcție de unghiul de frecare φ , din condițiile de echilibru ale forțelor ce acționează în momentul sfărâmării la contactul bucății de material cu fălcile concasorului (Figura 7.2).

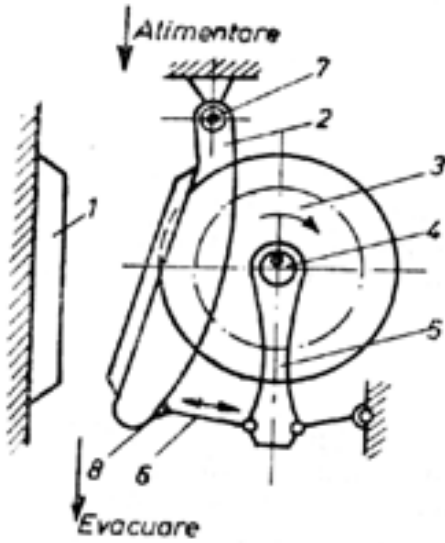


Figura 7.1. Concasor cu fălci [16]: 1-falcă fixă; 2-falcă mobilă; 3- volan; 4-excentric; 5-bielă; 6-tijă de legătură; 7- articulație superioară; 8-articulație inferioară.

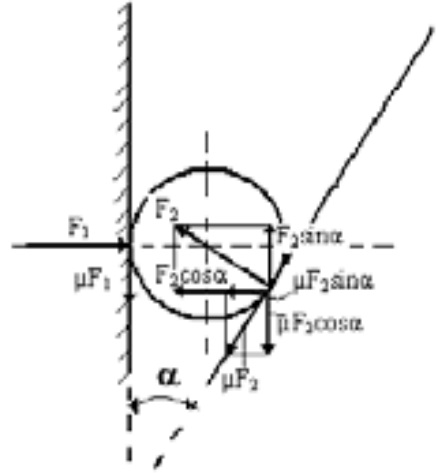


Figura 7.2. Schema forțelor ce acționează asupra bucății de material [16]:1-falcă fixă; 2-falcă mobilă; 3-bucata de material.

Asupra bulgăreului de material, considerat sferic, acționează în punctele de tangență forțele F_1 și F_2 , care generează la contactul dintre bulgăre și fălci două forțe de frecare. Suma proiecțiilor acestor forțe pe axele orizontală și verticală, este:

$$\begin{cases} F_1 - F_2 \cos \alpha - \mu F_2 \sin \alpha = 0 \\ F_2 \sin \alpha - \mu F_1 - \mu F_2 \cos \alpha = 0 \end{cases} \quad (7.2.)$$

Prin rezolvarea acestui sistem, rezultă:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2\mu}{(1 - \mu^2)} \quad (7.3.)$$

în care μ este coeficientul de frecare.

Întrucât $\mu = \operatorname{tg} \varphi$, în care φ este unghiul de frecare, rezultă:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2 \operatorname{tg} \varphi}{1 - \operatorname{tg}^2 \varphi} = \operatorname{tg} 2\varphi \quad (7.4.)$$

adică, $\alpha \leq 2\varphi$, și reprezintă condiția necesară pentru ca bulgărele de material să fie prins între fălciile concasorului.

Pentru materialele uzuale $\mu = 0,3$; $\varphi = \operatorname{arctg} 0,3 = 17^\circ$, iar $\alpha \leq 34^\circ$.

Concasoarele giratorii realizează sfărâmarea între două conuri, unul fix care este invers conic și unul girator (direct conic) ce se rotește astfel încât axa sa să genereze un con (Figura 7.3 b,c) sau un cilindru (Figura 7.3 d).

Concasorul giratoriu asigură debite mai ridicate decât concasorul cu fălci, datorită mișcării sale rotative. Sfărâmarea se realizează prin lovire, încovoiere și frecare iar materialul sfărâmat este uniform granulometric.

Granulația materialului la evacuare poate fi reglată prin ridicarea sau coborârea conului mobil 2, al cărui ax filetat la partea superioară poate fi înșurubat într-o piesă semisferică.

Valoarea unghiului de atac $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ este de $21 \div 23^\circ$, unde α_1, α_2 sunt unghiurile făcute de axa conului girator față de axa conului fix.

Numărul de rotații al conului, n , se determină cu relația:

$$n = 665 \sqrt{\frac{tg\alpha_1 + tg\alpha_2}{s}}, \text{ [rot/min]} \quad (7.5)$$

unde s este amplitudinea, în m.

Capacitatea de prelucrare Q este:

$$Q = \frac{60nk\rho_s ds\pi D_m}{tg\alpha_1 + tg\alpha_2}, \text{ [t/h]} \quad (7.6)$$

în care k este coeficientul de umplere a spațiului cu material, ρ_s este densitatea materialului, în t/m^3 , d este deschiderea de evacuare minimă con-manta, în m, D_m reprezintă diametrul mediu al evacuării, în m.

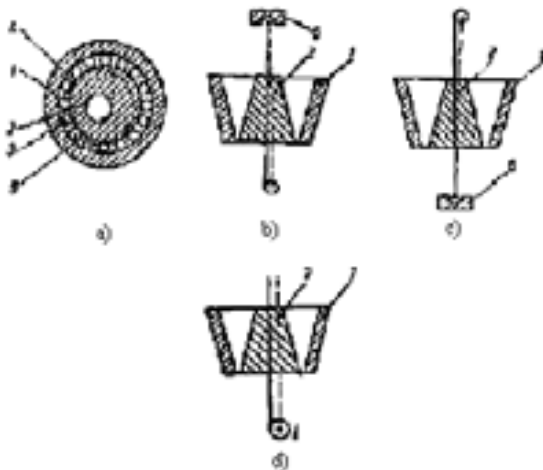


Figura 7.3. Schema de mișcare a conului de sfărâmare (a), concasoare giratorii cu ax suspendat (b), cu arbore sprijinit (c) și cu acțiune egală pe toată înălțimea stratului de sfărâmare (d) [20]: 1-con fix; 2-con mobil; 3-bulgăre; 4-suprafață mobilă de sfărâmare inițială; 5-suprafață mobilă de sfărâmare în situația rotirii conului mobil cu jumătate de rotație; 6-lagăr de sprijin.

Concasorul cu ciocane realizează sfărâmarea prin lovirea materialului de către o serie de ciocane prinse de axul orizontal prin articulații și care au o viteză de rotație mare (500÷1800 rot/min).

Concasorul se compune dintr-o carcasă metalică căptușită la interior cu plăci rezistente la uzură și un rotor compus din mai multe discuri, de care se prind articulat ciocanele (Figura 7.4). Încărcarea se face pe la partea superioară, iar evacuarea pe la partea inferioară prevăzută cu un grătar care permite trecerea bucăților cu granulația dorită.

Capacitatea de producție se calculează cu o relație empirică, de forma:

$$Q = (30 \div 45) D \cdot B, \quad [\text{m}^3/\text{h}] \quad (7.7)$$

în care D este diametrul exterior al circumferinței descrise de ciocane, în m, iar B este lățimea gurii de încărcare a rotorului, în m.

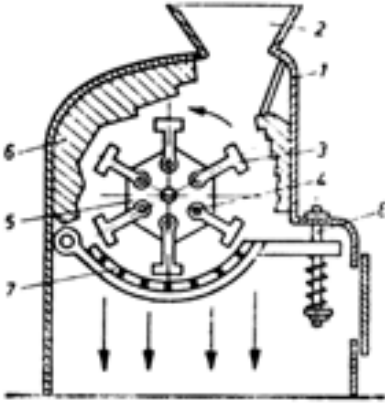


Figura 7.4. Concasor cu ciocane[19]: 1- carcasă metalică; 2- gură de încărcare; 3- ciocane; 4- articulația ciocanului; 5- blindaje; 7- grătar cu bare; 8- dispozitiv reglare.

Concasarea secundară și terțiară de la 100 mm la mai puțin de 10 mm, dimensiunea medie a bulgărilor de minereu, poate avea loc în concasoare cu con, concasoare cu role sau mori cu ciocane.

7.2.2. MĂCINAREA MINEREURILOR

Reducerea finală a dimensiunilor bulgărilor de minereu se realizează în *mori cu bare* sau *mori cu bile* unde se poate ajunge la o granulație de 0,1 mm.

Operațiile de măcinare pot fi făcute pe material uscat însă, uzual, sunt folosite metode umede unde minereul este amestecat cu suficientă apă

pentru a se obține o pulpă densă (tulbureală), care este trecută ulterior într-o altă etapă de preparare a minereurilor (ex. concentrarea prin flotație).

Aducerea minereurilor la o granulație micronică se poate face prin frecarea grăunților într-un jet de aer sau de abur de mare viteză în instalații numite *mori cu jet* sau *micronizoare*.

Morile cu bile sunt utilaje de mărunțire fină a minereurilor prin frecarea și lovirea, produsă de anumite corpuri libere ce se rostogolesc într-un tambur orizontal sau înclinat. Corpurile de măcinare sunt bile sau bare realizate din oțeluri rezistente la uzură. Morile cu bile au o funcționare sigură, se adaptează ușor la condițiile grele de măcinare, au turație redusă și realizează un grad mare de sfărâmare.

Conform Figurii 7.5. morile se pot clasifica în funcție de:

- sistemul de evacuare (mori cu evacuare axială directă, mori cu cameră de evacuare, mori cu evacuare periferică);
- forma morii (mori cilindrice cu raportul $L/D=1\div 1,5$, mori cilindro-conice, mori tubulare cu raportul $L/D=4\div 10$);
- forma și natura corpurilor de măcinare (mori cu bile, mori cu bare, mori cu bolovani de silex, mori autogene la care corpurile de măcinare sunt bucăți de minereu de același tip);
- viteza de rotație a tamburului (mori cu viteză normală, mori cu viteze supracritice).

Viteza minimă a tamburului morii la care bilele sunt centrifugate (nu se desprind de pe periferia tamburului) se definește ca *turație critică*.

Pentru ca măcinarea să poată avea loc este necesar ca viteza de rotație a tamburului morii să fie mai mică decât turația critică.

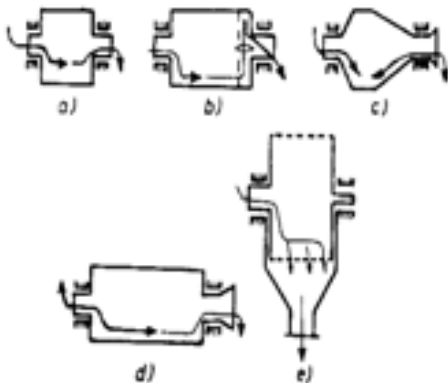


Figura 7.5. Tipuri de mori [20]: a- moară cilindrică cu evacuare axială; b- moară cilindrică cu cameră de evacuare, c- moară cilindro-conică; d- moară tubulară; e- moară cilindrică cu evacuare periferică

Forțele ce acționează asupra corpului de măcinare sunt:

- forța centrifugă, $F_c = m R \omega^2$;
- forța centripetă, $F_{cp} = m g \sin \alpha$.

La echilibru $F_c = F_{cp}$, respectiv $m R \omega^2 = m g \sin \alpha$.

În care: m - masa corpului de măcinare; R - raza tamburului morii; ω - viteza unghiulară a morii; α - unghiul dintre raza care stabilește poziția corpului de măcinat și orizontală; g - accelerația gravitațională.

Punctul critic care stabilește și valoarea turației critice este pentru

$$\alpha = \pi/2. \text{ Dar } \omega = \frac{2\pi n}{60}, \text{ deci } R \left(\frac{\pi n_{cr}}{30} \right)^2 = g \text{ sau } n_{cr} = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{2g}{D}}, \text{ respectiv:}$$

$$n_{cr} = \frac{42,3}{\sqrt{D}}, [\text{rot/min}] \tag{7.8}$$

unde D este diametrul tamburului morii.

7.3. ENERGIA NECESARĂ SFĂRÂMĂRII

Concasarea și măcinarea necesită o cantitate mare de energie mecanică. Consumul de energie poate reprezenta până la jumătate din costurile totale de procesare iar restul reprezintă costurile de manoperă, aprovizionare și întreținere. Energia specifică pentru mărunțirea unui minereu este [6]:

- concasare brută0,2÷0,5 kWh / t de minereu;
- concasare fină.....0,5÷2 kWh / t de minereu;
- măcinare brută.....1÷10 kWh / t de minereu;
- măcinare fină2÷25 kWh / t de minereu;
- micronizare.....>100 kWh / t de minereu.

Sfărâmarea este optimă când cu un consum minim de energie se realizează transformarea granulometrică a materialului solid la dimensiunile diminuate impuse. Mărunțirea este caracterizată prin *gradul de mărunțire*, care reprezintă raportul D/d (dimensiunea inițială și finală a minereului).

Deoarece în procesul de mărunțire intervin o multitudine de factori iar o bază teoretică de calcul a energiei consumate lipsește, sunt propuse o serie de relații empirice.

Ecuția lui Rittinger apreciază că energia necesară sfărâmării este proporțională cu variația suprafeței minereului, conform relației:

$$E = L_s \cdot \Delta A, \quad [\text{Nm}] \quad (7.9)$$

în care L_s este lucru mecanic specific pentru producerea unui metru pătrat de suprafață, în N/m^2 , ΔA - variația de suprafață, în m^2/t .

Pentru o tonă de material, variația de suprafață în urma sfărâmării este:

$$\Delta A = \frac{6}{\rho} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right), \quad [\text{m}^2/\text{t}] \quad (7.10)$$

și înlocuind, rezultă că energia necesară se poate determina cu relația:

$$E = L_s \cdot \frac{6}{\rho} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) = \frac{6 \cdot L_s}{\rho \cdot D} (m - 1), \quad [\text{Nm/t}] \quad (7.11)$$

în care ρ este densitatea minereului, în t/m^3 , iar $m = D/d$ este gradul de mărunțire.

Dacă se ia în considerare forma și mărimea neregulată a bulgărilor, înainte și după mărunțire, se introduce un coeficient de formă β , ce poate varia între 1,2 și 1,7:

$$E = \beta \frac{6L_s}{\rho D} (m - 1), \quad [\text{Nm/t}] \quad (7.12)$$

Ecuția de mai sus este recomandată pentru o mărunțire fină.

Ecuția lui Escudero Sainz exprimă energia necesară mărunțirii prin relația:

$$E = k_1 \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + k_2 \log m \quad (7.13)$$

unde k_1 și k_2 sunt constante pentru fiecare material.

Ecuția variației de volum consideră că energia necesară, E_v , depinde de variația de volum pe operație (cum ar fi mișcarea completă a fălcii la concasorul cu fălci, o rotație la concasorul cu cilindri sau la cel giratoriu), și se calculează cu relația:

$$E_v = \frac{\sigma_c^2 \cdot \Delta V}{2E}, \quad [\text{Nm}] \quad (7.14)$$

în care σ_c este rezistența la compresiune a materialului, în N/m^2 , ΔV este variația de volum pe operație, în m^3 , E reprezintă modulul de elasticitate al materialului de sfărâmă, în N/m^2 .

Energia de suprafață a solidelor nu este ușor de măsurat și câteodată în literatura de specialitate se găsesc valori contradictorii. În general, aceasta

poate fi de ordinul $0,1 \div 1,0 \text{ J/m}^2$ pentru oxizi și de $1 \div 2 \text{ J/m}^2$ pentru metale. Teoretic, pentru măcinarea unui material dur precum cuarțul la o finețe corespunzând unei creșteri a suprafeței de $\Delta A = 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, energia necesară ar trebui să fie $\sigma \cdot \Delta A \approx 10^5 \text{ J/m}^3 \approx 10^{-2} \text{ kWh/tonă}$. În realitate, energia consumată este de $1,0 \div 10 \text{ kWh/tonă}$ sau între 100 și 1 000 ori mai mare.

Pentru măcinarea particulelor extrem de fine energia consumată este mai mare decât cea dată prin relațiile de mai sus.

7.4. CLASAREA

7.4.1. IMPORTANȚA OPERAȚIILOR DE CLASARE

Clasarea este o operație de preparare mecanică a mineralelor cu ajutorul căreia acestea pot fi separate pe clase granulometrice. Clasarea se realizează pentru a asigura granulația corespunzătoare materialelor solide necesare unui proces tehnologic, sau pentru separarea granulelor mai mici de cele de dimensiuni minim necesare unui anumit tip de agregat de sfărâmare, în vederea asigurării capacității de sfărâmare și a reducerii consumului de energie.

Separarea granulelor din același material pe dimensiuni se poate face după greutate (*clasare gravimetrică sau simptotică*) sau după volum (*clasare volumetrică*).

7.4.2. CLASAREA GRAVIMETRICĂ (SIMPTOTICĂ)

Aceasta se aplică materialelor solide cu granulația sub 1 mm și se realizează în funcție de viteza limită de cădere a particulelor într-un fluid (lichid sau gaz).

Dacă o particulă sferică de diametru d și densitate ρ_p se deplasează liber într-un fluid de densitate ρ și vîscozitate dinamică η , când câmpul de accelerație este constant în toate punctele sferei, atunci ecuația mișcării ei este:

$$m \cdot \frac{dv}{dt} = G_0 - P, \quad (7.15)$$

în care m este masa particulei, v este viteza particulei la timpul t , G_0 – greutatea particulei în fluid,

$$G_0 = m \cdot g_0 = m \cdot g \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p} \right); P = m \cdot g_0 \cdot f(v) \text{ este rezistența fluidului și are}$$

valori diferite în regim de mișcare laminar (Stokes) sau turbulent (Newton-Rittinger).

Dacă se înlocuiesc valorile lui G_0 și P în ecuația mișcării, se obține:

$$m \frac{dv}{dt} = m \cdot g_0 [1 - f(v)] \quad (7.16)$$

Valoarea vitezei limită de cădere, v_0 a unei particule sferice aflată în mișcare liberă într-un fluid în repaus se determină din condiția $f(v) = 1$.

Pentru un regim laminar de curgere, caracteristic particulelor de dimensiuni reduse, viteza limită este dată de relația:

$$v_0 = \frac{1}{1,8\eta} d^2 (\rho_p - \rho) \cdot g, \text{ [m/s]} \quad (7.17)$$

în care η este viscozitatea dinamică a fluidului, în Ns/m^2 .

Pentru un regim turbulent de mișcare, caracteristic particulelor mari, viteza limită se determină din aceeași condiție, $f(v) = 0$, și este:

$$v_0 = k \sqrt{\frac{d(\rho_p - \rho)}{\rho}}, \text{ [m/s]} \quad (7.18)$$

în care k este un coeficient de formă și ia valori de la 19,2 pentru particule plate la 51 pentru particule sferice.

Dacă deplasarea particulelor are loc într-un fluid ce se mișcă constant, ascendent sau descendent, atunci se calculează o *viteză limită absolută* :

$$v_{0abs.} = v_0 \mp v_{fluid} \quad (7.19)$$

în funcție de sensul fluidului.

Particulele care deși au forme, densități și dimensiuni diferite, cad cu aceeași viteză limită se numesc *particule simptome*. Condiția ce trebuie îndeplinită de cele două particule pentru a fi simptome este dată de relația:

$$k_1 \sqrt{\frac{d_1(\rho_1 - \rho)}{\rho}} = k_2 \sqrt{\frac{d_2(\rho_2 - \rho)}{\rho}} \quad (7.20)$$

Dacă particulele au aceeași formă ($k_1 = k_2$), relația devine:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\rho_2 - \rho}{\rho_1 - \rho} \quad (7.21)$$

Raportul $q = \frac{d_1}{d_2}$ se numește *coeficient de simplitudine*.

Clasarea gravimetrică se realizează în *clasoare hidraulice* sau *pneumatice*.

Clasoarele hidraulice se pot clasifica după principiul separării și modul de evacuare a particulelor în:

- clasoare gravitaționale cu evacuare hidraulică (conuri clasoare cu obținerea a două clase de material și clasoare cu camere multiple cu obținerea mai multor clase de material);
- clasoare gravitaționale mecanice (clasoare mecanice cu greblă, spirale sau cu cuvă, îngroșătoare și decantoare , aparate de clasare-spălare);
- clasoare centrifuge hidraulice (hidrocicloane și clasoare centrifuge mecanice).

Conul clasor este prezentat în Figura 7.6. Suspensia apă-particule este adusă într-un tub central la partea superioară a clasorului. Particulele fine sunt evacuate datorită curentului ascendent de apă ce se formează, printr-o rigolă de preaplin situată periferic la partea superioară, iar particulele mai grele sunt evacuate la vârful conului printr-un dispozitiv *gât de lebădă*.

Clasorul piramidal (Figura 7.7) realizează clasarea materialului într-o serie de cuve piramidale de secțiune crescătoare spre capătul de evacuare al aparatului. Particulele cu dimensiunile cele mai mari se sedimentează în prima cuvă, iar particulele cele mai fine sunt evacuate la capătul jgheabului.

Debitul suspensiei alimentate este:

$$Q = Q_s \left(n + \frac{1}{\rho_s} \right), \quad [\text{t/h}] \quad (7.22)$$

în care Q_s este debitul de material solid, în t/h, n este diluția suspensiei ($L:S$), ρ_s este densitatea solidului, în t/m^3 .

Clasoarele mecanice sunt utilizate în circuitele de măcinare-clasare, caracteristica acestora fiind sistemul mecanic de evacuare a clasei grosiere cu ajutorul unor transportoare cu acțiune continuă.

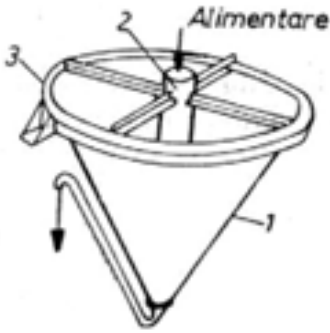


Figura 7.6. Con clasor [15]:1-con metalic; 2-tub de alimentare;3-jgheab inelar (rigolă de preaplin).

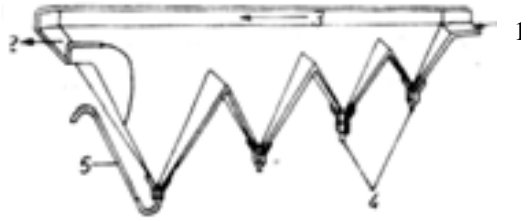


Figura 7.7. Clasor piramidal [15]:1-alimentare; 2-evacuarea apei cu material fin; 3-direcția curentului; 4-orificii de evacuare; 5-conductă (gât de lebădă).

Clasoarele pneumatice pot realiza fie clasarea propriu-zisă, fie desprăfuirea. Clasoarele pneumatice propriu-zise realizează separarea ca rezultat al acțiunii forțelor gravitaționale, de inerție sau centrifuge și pot fi: cu curent orizontal sau vertical de aer, cu inerție, cicloane pneumatice etc.

7.4.3. CLASAREA VOLUMETRICĂ

Această operație de clasare a materialelor solide de diferite dimensiuni are loc prin cernere pe grătare, ciururi sau site. Se obțin clase de material de aceeași mărime, numite clase granulometrice.

Clasa granulometrică reprezintă cantitatea de material delimitată de mărimea ochiurilor succesive a două aparate de ciuruire de același tip. Dimensiunea limită superioară a clasei reprezintă dimensiunile ochiurilor ciurului, care lasă să treacă întreg materialul, iar dimensiunea limită inferioară este stabilită de dimensiunile ochiurilor de la ciurul cu ochiurile imediat mai mici care reține întreg materialul corespunzător clasei granulometrice respective. Suprafața pe care are loc clasarea volumetrică se numește *suprafață de clasare*. Raportul dintre suma suprafețelor tuturor ochiurilor S_o și suprafața totală a aparatului de cernere S_t reprezintă *suprafața utilă de clasare* S_u :

$$S_u = \frac{S_o}{S_t}, \quad [\text{m}^2] \quad (7.23)$$

În alegerea unei suprafețe de clasare este importantă capacitatea de lucru pe care aceasta o poate asigura, Q , dependentă de caracteristicile constructive ale suprafeței și de natura materialului tratat:

$$Q = q \cdot d \cdot S, \quad [\text{t/h}] \quad (7.24)$$

Suprafața utilă de clasare depinde de mărimea ochiurilor aparatului de cernere, de forma ochiurilor (rotundă, pătrată, dreptunghiulară sau poligonală), de așezarea lor și de materialul din care este construit aparatul de cernere (grătare din bare profilate, table perforate, împletituri din sârmă etc.)

Prin cernerea unui material pe o suprafață de clasare se obțin două produse, denumite *trecere* și *refuz*. Trecerea este partea dintr-o cantitate de material solid care trece prin ochiurile aparatului de clasare (grătar, ciur, sită) iar refuzul este partea care este reținută de aparatul de clasare.

Clasarea volumetrică se realizează cu ajutorul grătarelor, ciurilor sau sitelor.

Grătarele sunt utilizate pentru clasarea materialului mare, cu dimensiuni peste 50 mm și constructiv sunt fixe sau mobile. Circulația materialului pe grătarele fixe este asigurată de o înclinare de $15 \div 30^\circ$.

Ciururile sunt utilizate pentru clasarea materialului cu dimensiuni mai mici. Ele pot fi fixe sau mobile, cu suprafețele de clasare plane, curbe sau cilindrice.

Ciururile fixe sunt de cele mai multe ori cu suprafața curbă și sunt utilizate la clasarea și desecarea produselor de la concentrarea prin zețaj și medii dense.

Ciururile mobile, după felul mișcării sunt:

Ciururi rotative, utilizate pentru clasare și dezintegrare, având o viteză de rotație de $(35 \div 45) \% \cdot n_{cr}$, în care:

$$n_{cr} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad (7.25)$$

Ciururi oscilante, formate din rame susținute sau suspendate de picioare elastice cărora li se imprimă mișcarea oscilantă sub 500

oscilații/min. și o amplitudine a mișcării de $10 \div 30$ mm. Ele au o înclinare de $1 \div 18^\circ$ iar randamentele de clasare sunt de $70 \div 96\%$.

Ciururile oscilante au o construcție simplă, formată dintr-un cadru metalic pe care este montată suprafața de clasare (Figura 7.8).

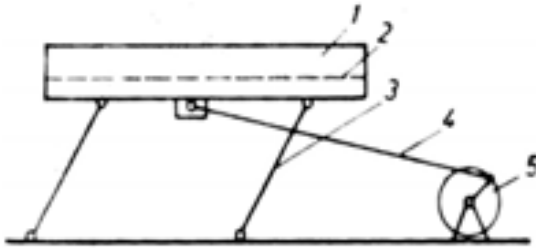


Figura 7.8. Ciur oscilant [20]:
1-cadru metalic; 2-suprafață de ciuruire; 3-suporturi elastici; 4- bielă; 5- mecanism cu excentric.

Capacitatea de lucru a sitelor oscilante este funcție de secțiunea stratului de material și de viteza de avansare a materialului:

$$Q = 60 \cdot L \cdot h \cdot k \cdot n \cdot s \cdot \rho_s, \quad [\text{t/h}] \quad (7.26)$$

în care L este lățimea sitei, în m, h este înălțimea stratului de material, în m (pentru un randament optim, $h=0,10 \div 0,15$ m), k este coeficient de afânare al materialului ($0,2 \div 0,3$), n este numărul de curse al excentricului, în rot/min, s reprezintă amplitudinea mișcării, în m, ρ_s este densitatea materialului, în t/m^3 .

Ciururile cu rezonanță au avantajul unei clasări mai bune și a unui consum redus de energie. Ele sunt prevăzute cu două rame iar mișcarea imprimată uneia se transmite prin rezonanță (prin arcuri de oțel) și celelalte rame.

Ciururile vibratoare prezintă o serie de deosebiri atât sub aspect constructiv, cât și funcțional, față de cele oscilante. Ciurul vibrator nu are o traiectorie obligatorie, determinată de o serie de legături cinematice rigide, procesul de clasare fiind rezultatul vibrării suprafeței sitei cu o anumită frecvență și amplitudine.

Ciururile vibratoare prezintă următoarele particularități:

- direcția oscilațiilor este normală pe suprafața de ciuruire;
- amplitudinea oscilațiilor este reglabilă în limitele $0,5 \div 5$ mm, iar frecvența este între $1200 \div 3000$ vibrații /minut;
- materialul avansează pe suprafața de ciuruire sub acțiunea gravitației și deci sita trebuie să fie înclinată.

Schema unui ciur vibrator inerțial este prezentată în Figura 7.9.

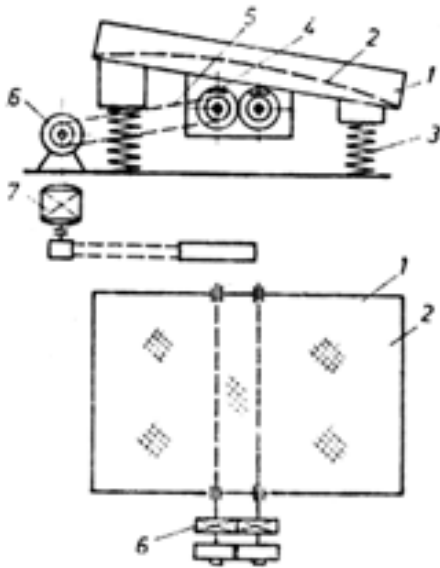


Figura 7.9. Ciur vibrator inerțial [15]:
1-cadru metalic; 2- sită; 3- sistem elastic (arcuri); 4-mase neechilibrate perturbatoare; 5-transmisie cu curele; 6-transmisie cu roți dințate cilindrice; 7-motor electric.

Sursa vibrațiilor o constituie rotirea cu viteze mari a unor mase excentrice, în condițiile montării întregului ansamblu (cadru-sită) pe un sistem elastic. Mișcarea este transmisă de la motorul electric cu curele unui ax orizontal pe care se află montată una din masele perturbatoare. Prin intermediul unei transmisii cu roți dințate este pusă în mișcare și a doua masă perturbatoare, sensul de rotație fiind opus primei mese, ceea ce asigură echilibrarea în sens longitudinal.

7.5. CONCENTRAREA MINEREURILOR

Concentrarea realizează valorificarea rațională a substanțelor minerale din minereuri sau cărbune prin îmbogățirea în substanță utilă și îndepărtarea parțială sau totală a mineralelor sterile (gangă). De asemenea, se poate realiza separarea mineralelor utile între ele și separarea componentelor nocivi la conținuturi maxime admisibile.

Concentrarea se realizează prin:

- *procedee fizico-mecanice*: alegere manuală, concentrare gravitațională (medii dense, zețaj, mese și jgheaburi de

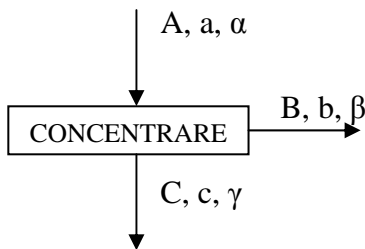
concentrare, concentrare centrifugă), concentrare prin flotație, separare magnetică, separare electrostatică etc;

- *procedee chimice*: dizolvarea unor elemente utile (amalgamare, cianurare, leșiere cu bacterii) sau nocive (decuprarea minereurilor de fier).

În urma operațiilor de concentrare se obțin produse distincte calitativ funcție de caracteristicile substanței minerale tratate și de cerințele beneficiarilor. Produsele cu conținuturi ridicate în util sunt *concentratele* iar produsele cu conținuturile cele mai reduse în util, constituie sterilul.

7.5.1. INDICATORI LA CONCENTRAREA MINEREURILOR METALIFERE

Concentrarea minereurilor metalifere se reprezintă schematic, astfel:



Produsele operației de concentrare se determină prin cântărire și acestea sunt:

A- cantitatea de minereu brut, în tone;

B- cantitatea de steril, în tone;

C- cantitatea de concentrat, în tone.

Conținuturile metalice ale produselor operației de concentrare se notează cu:

a- conținutul de metal în minereul brut, în %;

b- conținutul de metal în produsul steril, în %;

c- conținutul de metal în concentrat, în %;

k- conținutul de metal în mineralul util, în %.

Conținuturile metalice se determină prin analize chimice sau docimazice efectuate asupra unor probe medii reprezentative și se exprimă

în procente sau grame/tonă pentru minereurile cu conținut de metale prețioase.

În calcule se consideră conținutul metalic real și nu cel maxim corespunzând mineralului cel mai pur, ținând cont de impurificarea mineralelor utile cu elemente legate genetic. În acest caz, pentru calculul unui conținut metalic real în mineralul util, analizele chimice se corelează cu cele mineralogice, astfel ca aprecierea operațiilor de concentrare să fie corectă.

Conținuturile de mineral util se notează cu:

α - conținutul de mineral util în minereul brut, în %;

β - conținutul de mineral util în steril, în %;

γ - conținutul de mineral util în concentrat, în %.

7.5.1.1. Calculul indicatorilor tehnico-economici în cazul obținerii unui singur concentrat

În urma operațiilor de concentrare a unui minereu brut monometalic se obține un singur concentrat a cărui calitate se apreciază după conținutul de metal.

Cunoscând notațiile de la paragraful 7.5.1 se poate calcula:

- bilanțul cantitativ al operației: $A = B + C$;
- bilanțul calitativ de mineral util: $A\alpha = B\beta + C\gamma$;
- bilanțul calitativ de metal: $Aa = Bb + Cc$.

Indicatorii economici (marfă) se determină ținând cont de cantități.

Extracția de concentrat (*extracția în greutate*), v_e indică ce procent din minereul brut a trecut în concentrat și se exprimă prin relația:

$$v_e = \frac{C}{A} \cdot 100, \quad [\%] \quad (7.26)$$

Extracția de metal (*sau în substanță utilă*), m_e indică ce procent de metal sau substanță utilă din minereul brut a trecut în concentrat și se exprimă cu relația:

$$m_e = \frac{C \cdot c}{A \cdot a} \cdot 100 = v_e \frac{c}{a}, \quad [\%] \quad (7.27)$$

sau

$$m_e = \frac{C \cdot \gamma}{A \cdot \alpha} \cdot 100 = v_e \frac{\gamma}{\alpha}, \quad [\%] \quad (7.28)$$

deoarece $a = \frac{\alpha \cdot k}{100}$ și $c = \frac{\gamma \cdot k}{100}$.

Extracția de steril în concentrat, s este raportul dintre cantitatea de steril din concentrat și cantitatea de steril din minereul brut și se exprimă prin relația:

$$s = \frac{C(100 - \gamma)}{A(100 - \alpha)} \cdot 100 = v \frac{100 - \gamma}{100 - \alpha}, \quad [\%] \quad (7.29)$$

Deoarece cântărirea produselor operațiilor de concentrare este deseori dificilă, indicatorii tehnologici se pot calcula cunoscând conținuturile metalice, a, b și c determinate prin analize chimice sau docimazice:

$$v_i = \frac{a - b}{c - b} \cdot 100, \quad [\%] \quad (7.30)$$

$$m_i = \frac{a - b}{c - b} \cdot \frac{c}{a} \cdot 100, \quad [\%] \quad (7.31)$$

Indicatorii tehnologici și economici sunt egali dacă analizele au fost corect executate și nu au fost pierderi de material. În condiții reale, indicatorii tehnologici au valori mai scăzute, iar diferențele maximum admisibile sunt de 3% (pierderi mecanice).

Randamentul operației de concentrare se poate determina cu relația:

$$\eta = m - s, \quad [\%] \quad (7.32)$$

Considerând randamentul un raport al rezultatului real obținut de instalație și rezultatul ideal, se poate scrie:

$$\eta = \frac{v(c - a)}{\alpha(k - a)} \cdot 100, \quad [\%] \quad (7.32)$$

În caz ideal, extracția în greutate ar trebui să fie egală cu α , iar concentratul ar avea un conținut de metal egal cu k . Relația de mai sus se poate scrie:

$$\eta = \frac{m - v}{100 - \alpha} \cdot 100, \quad [\%] \quad (7.33)$$

sau

$$\eta = \frac{(a-b)(c-a)}{a(c-b)(100-\alpha)} \cdot 100, \quad [\%] \quad (7.34)$$

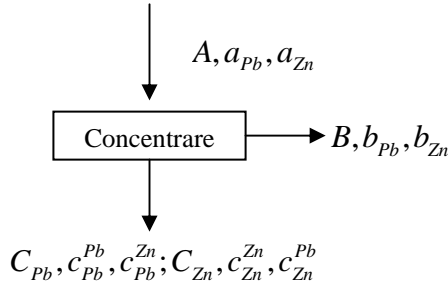
Gradul de îmbogățire realizat prin concentrare (creșterea conținutului de metal sau mineral util în concentrat față de minereul brut) este:

$$i = \frac{c}{a} = \frac{\gamma}{\alpha} \quad (7.35)$$

Raportul de concentrare este $n = \frac{C}{A}$.

7.5.1.2. Calculul indicatorilor tehnico-economici în cazul obținerii a două concentrate

În cazul minereurilor neferoase complexe, în urma operațiilor de concentrare se obțin două sau mai multe concentrate. De exemplu, dintr-un minereu complex de plumb și zinc, după operația de concentrare, se obține un concentrat de Pb, C_{Pb} , și un concentrat de Zn, C_{Zn} , după următoarea schemă:



în care: a_{Pb} - conținutul de plumb în minereul complex, în %;

a_{Zn} - conținutul de zinc în minereul complex, în %;

b_{Pb} - conținutul de plumb în produsul steril, în %;

b_{Zn} - conținutul de zinc în produsul steril, în %;

c_{Pb}^{Pb} - conținutul de plumb în concentratul de plumb, în %;

c_{Pb}^{Zn} - conținutul de zinc în concentratul de plumb, în %;

c_{Zn}^{Zn} - conținutul de zinc în concentratul de zinc, în %;

c_{Zn}^{Pb} - conținutul de plumb în concentratul de zinc, în % .

Extracția în greutate, este:

- pentru concentratul de plumb: $v_{e,Pb} = \frac{C_{Pb}}{A} \cdot 100$ [%];
- pentru concentratul de zinc: $v_{e,Zn} = \frac{C_{Zn}}{A} \cdot 100$ [%].

Extracția de metal, este:

- pentru concentratul de plumb: $m_{e,Pb} = v_{e,Pb} \frac{c_{Pb}^{Pb}}{a_{Pb}} \cdot 100$ [%], în care:

$$a_{Pb} = \frac{B \cdot b_{Pb} + C_{Pb} \cdot c_{Pb}^{Pb} + C_{Zn} \cdot c_{Zn}^{Pb}}{A} \text{ [%]}:$$

- pentru concentratul de zinc: $m_{e,Zn} = v_{e,Zn} \frac{c_{Zn}^{Zn}}{a_{Zn}} \cdot 100$ [%], în care:

$$a_{Zn} = \frac{B \cdot b_{Zn} + C_{Zn} \cdot c_{Zn}^{Zn} + C_{Pb} \cdot c_{Pb}^{Zn}}{A} \text{ [%]}.$$

Pentru determinarea extracțiilor tehnologice se scrie sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} A = B + C_{Pb} + C_{Zn}, \\ \frac{A \cdot a_{Pb}}{100} = B \frac{b_{Pb}}{100} + C_{Pb} \frac{c_{Pb}^{Pb}}{100} + C_{Zn} \frac{c_{Zn}^{Pb}}{100}, \\ \frac{A \cdot a_{Zn}}{100} = B \frac{b_{Zn}}{100} + C_{Zn} \frac{c_{Zn}^{Zn}}{100} + C_{Pb} \frac{c_{Pb}^{Zn}}{100}. \end{cases} \quad (7.36)$$

Extracțiile tehnologice în greutate, vor fi:

- pentru concentratul de plumb;

$$v_{t,Pb} = \frac{(a_{Pb} - b_{Pb})(c_{Zn}^{Zn} - b_{Zn}) - (a_{Zn} - b_{Zn})(c_{Zn}^{Pb} - b_{Pb})}{(c_{Pb}^{Pb} - b_{Pb})(c_{Zn}^{Zn} - b_{Zn}) - (c_{Pb}^{Zn} - b_{Zn})(c_{Zn}^{Pb} - b_{Pb})} \text{ [%]};$$

- pentru concentratul de zinc:

$$v_{t,Zn} = \frac{100(a_{Zn} - b_{Zn}) - v_{t,Pb}(c_{Pb}^{Zn} - b_{Zn})}{(c_{Zn}^{Zn} - b_{Zn})} \text{ [%]}.$$

Extracțiile tehnologice în metal, sunt:

- pentru concentratul de plumb: $m_{t,Pb}^{Pb} = v_{t,Pb} \cdot \frac{C_{Pb}^{Pb}}{a_{Pb}}$ [%];
- pentru concentratul de zinc: $m_{t,Zn}^{Zn} = v_{t,Zn} \cdot \frac{C_{Zn}^{Zn}}{a_{Zn}}$ [%].

În Tabelele 7.1.-7.7. sunt date valorile medii ale unor indicatori de preparare realizați la concentrarea unor minereuri metalifere.

Tabelul 7.1. Indicatori de preparare la minereuri de fier

Procedeul de preparare		Conținut de fier (%), în			Extracția în greutate a concentratului $v, \%$	Extracția de metal în concentrat $m, \%$
		minereul brut a	steril b	concentrat c		
Gravitational		36	25	48	51	66
magnetic	uscăt umed	40	16	53	56	70
		38	16	59	53	80
gravitațional + magnetic		46	38	52	55	63

Tabelul 7.2. Indicatori de preparare la minereuri de cupru

Metal	Conținut, %			Concentratul	Extracția de metal în concentrat $m, \%$
	în minereu a	în steril b	în concentrat c		
Cupru Cupru Sulf	1,0- 1,5 1,6-2,0 27-45	0,1-0,3 0,06-0,2 4-8	11-14 16-35 34-46	de cupru de cupru de pirita	78-88 90-97 60-75

Tabelul 7.3. Indicatori de preparare la minereuri polimetalice

Minereul	Metalul	Conținut, %			Concentrat	Extracția de metal, $m, \%$
		în minereu brut a	în steril b	în concentrat c		
Pb-Zn-Cu	Pb	1,4 - 4,0	0,10-0,3	40-70	de Pb	65-90
	Zn	2,0-8,0	0,20-1,0	45-53	de Zn	60-80
	Cu	0,2- 2,5	0,02-0,3	14-25	de Cu	20-75

Tabelul 7.4. Indicatori de preparare la minereuri de Mo și Cu-Mo

Minereu	Metal	Conținut, %			Concen.- tratul	Extracția de metal în concentrat m, [%]
		în minereu brut <i>a</i>	în stetil <i>b</i>	în con- centrat <i>c</i>		
De molibden	Mo	0,03-0,45	0.006-0.05	25-45	molibden	65-85
Cupru- molibden	MoCu	0,03-0,07 0,6-1,0	0,006-0,014 0,15-0,2	47-50 14-20	molibden cupru	60-70 60-80

Tabelul 7.5. Indicatori de preparare la minereuri de wolfram

Metal	Conținuturi, %			Extracția de metal în concentrat, m [%]
	în minereu brut <i>a</i>	în steril <i>b</i>	în concentrat <i>c</i>	
WO ₃	0,12-0,75	0,04-0,10	60-72	65-88

Tabelul 7.6. Indicatori de preparare la minereuri de Ni-Co

Minereu	Metal	Conținuturi, %			Concentratul	Extracția de metal în concentrat m [%]
		în minereu brut <i>a</i>	în steril <i>b</i>	în concentrat <i>c</i>		
Ni-Cu-Co	Ni	1.00-1,20	0,100-0,200	3,00-3,60	de nichel de cupru de cobalt	80-83
	Cu	0,50-0,70	0,050-0,100	1,80-2,00		84-87
	Co	0,04 -0,06	0,005-0,014	0,12-0.15		74-77
Cu-Co	Cu	0,60-1,20	0,030-0,200	25,0-27,00	de cupru de cobalt	83-92
	Co	0,03—0,04	0,004-0,006	0,5-0,55		79-89

Tabelul 7.7. Indicatori de preparare la minereuri de Sn-Sb

Minereu	Metal	Conținuturi, %			Concentrat	Extracția de metal în concentrat m [%]
		în minereu <i>a</i>	în steril <i>b</i>	în concentrat <i>c</i>		
de staniu de stibiu	Sn	0,2-1,0	0,05-0,10	25-45	de staniu de stibiu	55-85
	Sb	1,7-2,5	0,5-0.9	20-30		55-80

7.5.2. CONCENTRAREA GRAVITAȚIONALĂ

Concentrarea gravitațională se aplică substanțelor minerale cu dimensiuni mai mari de 0,2...0,5 mm.

Metodele de concentrare gravitațională se bazează pe legile clasării gravitaționale și sunt *hidraulice* sau *pneumatice*. În funcție de sensul deplasării fluidului se disting:

- procedee cu fluide stagnante (mediile dense);
- procedee cu curenți ascensionali (hidroseparatoare);
- procedee cu curenți pulsatorii (zețajul);
- procedee cu curenți orizontali (jgheaburi și mese de concentrare);
- procedee de concentrare centrifugală.

7.5.2.1. Concentrarea în medii dense

Metoda se aplică substanțelor minerale cu dimensiuni peste 5...10 mm și constă în introducerea amestecului util-steril într-un lichid cu densitatea cuprinsă între densitățile speciilor mineralogice care le separă. În acest caz, particulele minerale cu densități mai mari decât ale mediului vor cădea la baza aparatului, iar cele cu densități mai mici vor fi antrenate la suprafața lichidului.

Pentru concentrarea minereurilor, $\rho_{steril} < \rho_{fluid} < \rho_{util}$ iar la concentrarea cărbunilor, cărbunele curat plutește.

Mediile dense care se utilizează industrial sunt:

- clorura de calciu (CaCl_2) cu $\rho=1,3\div 1,5 \text{ kg/dm}^3$
- suspensii de apă și substanțe insolubile fin măcinate (galenă, magnetită, ferosiliciu pentru minereuri și argilă, barită, cenuși de pirită pentru cărbuni) cu $\rho=2,7\div 3,5 \text{ kg/dm}^3$ pentru minereuri și $\rho=1,3\div 1,9 \text{ kg/dm}^3$ pentru cărbuni.

Densitatea suspensiilor se calculează cu relația:

$$\rho = \frac{100\rho_s}{k + \rho_s(100 - k)}, \quad [\text{kg/dm}^3] \quad (7.37)$$

unde: ρ_s este densitatea suspensoidului mineral, în kg/dm^3 , iar k este procentul de greutate a suspensoidului în suspensie.

Suspensiile trebuie să aibă stabilitate ridicată, vâscozitate redusă și să nu aibă efect corosiv.

Această metodă de concentrare se utilizează pentru preconcentrarea minereurilor complexe și concentrarea finală pentru minereuri de fier, de mangan, de staniu, de cărbuni etc.

7.5.2.2. Concentrarea în curent ascendent de apă

Principiul acestei metode constă în căderea substanțelor minerale într-un curent de apă de o viteză stabilită, astfel încât numai granulele cu densitate redusă să fie transportate de curentul de apă.

Concentrarea se realizează în hidroseparatoare, conuri separatoare etc.

7.5.2.3. Concentrarea prin zețaj

Metoda se aplică minereurilor cu dimensiuni cuprinse în intervalul 0,25÷50 mm, chiar și până la 100 mm pentru minereuri de mangan, fier, staniu, wolfram, cărbune. Concentrarea se realizează în curenți pulsatorii ai unui fluid (aer sau apă). La mișcarea ascensională a fluidului amestecul de granule minerale de densități diferite dar care au aproximativ aceeași dimensiune se afânează. La mișcarea ascendentă a curentului de apă granulele cu densitate mică sunt ridicate mai repede decât cele cu densitate mare. La mișcarea descendentă a fluidului, granulele mai grele cad mai repede, iar repetarea operației conduce la formarea a două straturi de material, cel cu densitatea mai mare găsindu-se la baza vasului.

Operația este mai eficientă în cazul materialelor cu granulație mai mică. Granulele minerale ce alcătuiesc minereul (util-steril) trebuie să fie destul de apropiate ca dimensiuni, cu atât mai apropiate cu cât diferența densităților lor este mai mică. Pentru aceasta, înaintea operației de zețaj, materialul se supune la o clasare volumetrică mai strânsă sau mai puțin strânsă în funcție de diferența densităților mineralelor ce alcătuiesc materialul. Alegerea scării sitelor cu ajutorul cărora se face clasarea se realizează cu ajutorul formulei:

$$q = \frac{\rho_g}{\rho_u} \sqrt{\frac{\rho_g - 1}{2(\rho_u - 1)}} \quad (7.38)$$

în care: q este coeficientul scării sitelor, ρ_g este densitatea mineralului greu, ρ_u este densitatea mineralului ușor.

Între densitățile mineralelor ce se separă trebuie să fie satisfăcută inegalitatea:

$$\frac{\rho_g - 1}{2(\rho_u - 1)} > 1 \quad (7.39)$$

Zețajul se efectuează în mașini speciale denumite mașini de zețaj. Schema principală a unei mașini de zețaj este arătată în Figura 7.10. În compartimentul de lucru este prevăzută o sită cu ochiuri mai mici decât dimensiunea materialului, pe care se realizează stratificarea după densitate a materialului clasat în prealabil. Viteza curentului alternativ de fluid se calculează astfel ca la mișcarea ascendentă toate particulele minerale să fie în suspensie.

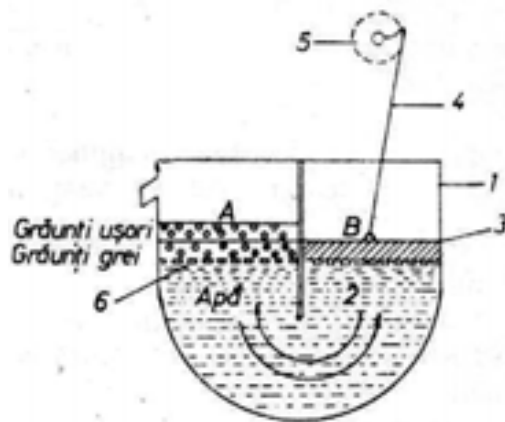


Figura 7.10. Schema de principiu a unei mașini de zețaj [15]: 1- corpul mașinii; 2- cameră de lucru; 3- piston; 4- tijă; 5- excentric; 6- sită.

Mașina de zețaj cu ciur fix (Figura 7.11) realizează operația de zețaj în curent de apă alternativ. Este alcătuită din mai multe celule de zețaj ($2 \div 5$) fiecare celulă având două compartimente care comunică între ele pe la partea inferioară. Într-unul din compartimente este fixat un ciur pe care va fi așezat materialul care urmează să fie separat, iar în cel de-al doilea

compartiment se găsește un piston care, mișcându-se în sus și în jos, creează curenții alternativi de fluid. Pistoanele celulelor sunt decalate cu 180° .

Mașina de zețaj cu ciur mobil folosește pentru efectuarea operației un sistem de site mobile. Este formată dintr-o cutie plină cu apă în care se mișcă o ramă cu mai multe ciururi, fixate unul după altul. Rama este scufundată repede în apă până la o anumită adâncime și apoi este ridicată încet. Materialul ușor trece peste un prag, de pe un ciur pe ciurul următor, iar evacuarea materialului greu de pe fiecare ciur al ramei se face printr-o deschidere așezată la marginea ei, la capătul ciurului.

Mașinile de zețaj cu ciur mobil sunt utilizate pentru concentrarea minereurilor de fier și mangan.

Mașina de zețaj cu diafragmă (Figura 7.12) este utilizată pentru concentrarea materialelor cu granulație fină. În locul pistonului are o membrană elastică ce imprimă apei pulsații.

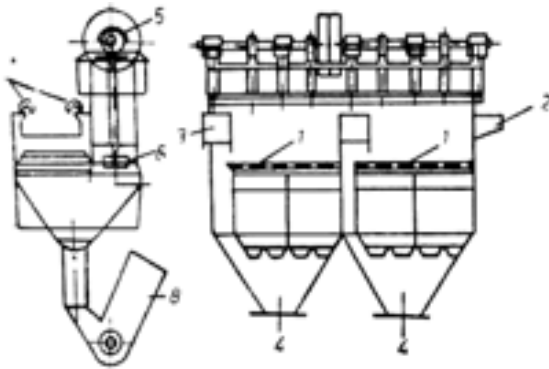


Figura 7.11. Mașină de zețaj cu ciur fix și piston [15]: 1- ciur; 2-jgheab de alimentare; 3-jgheab de evacuare; 4- evacuarea produsului greu; 5-excentric; 6- piston; 7- conducte de apă; 8-elevator cu cupe.

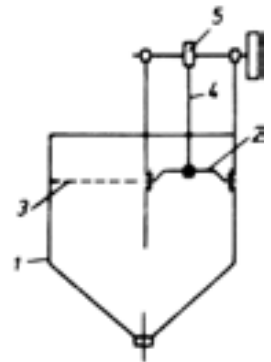


Figura 7.12. Mașină de zețaj cu diafragmă [15]: 1- cuvă; 2- diafragmă; 3- ciur; 4- bielă; 5- excentric.

Capacitatea de prelucrare a mașinilor de zețaj este:

$$Q = 3600 \cdot h \cdot b \cdot v \cdot \rho_m \cdot k, \quad [t/h] \quad (7.40)$$

în care: h este înălțimea stratului de material situat deasupra pragului de deversare în momentul afinării patului, în m, b reprezintă lățimea pragului de deversare, în m, v este viteza de transport a granulelor în direcție longitudinală, în m/s, k este coeficient de afinare a stratului de material, ρ_m este densitatea materialului, în t/m^3 .

7.5.2.4. Concentrarea pe mese și jgheaburi

Concentrarea pe mese se aplică în cazul materialelor fine, în general cu granulația mai mică de $1\div 2$ mm pentru minereuri de fier, crom, staniu, aluvionare și de $3\div 6$ mm pentru cărbune. Se obțin concentrate bogate, sterile și produse intermediare ce se retratează.

Separarea pe mese de concentrare se face cu atât mai bine cu cât există o diferență mai mare între diametrele mineralelor ce se separă, cu condiția ca granulele cu greutate specifică mai mare să aibă un diametru mai mic.

Mesele de concentrare sunt suprafețe plane slab înclinate, cărora li se imprimă o mișcare oscilantă în sens perpendicular pe înclinare. Se fixează o serie de șipci perpendicular pe direcția de curgere a turburelii, formându-se canale prin care trec granulele minerale. Granulele minerale aduse pe masă sub formă de turbureală vor fi acționate de două forțe, una pe direcția de curgere a apei și alta datorată impulsurilor pe care le primește masa, perpendicular pe prima (Figura 7.13).

Ecuția mișcării granulelor în sensul înclinării mesei este:

$$m \frac{dv}{dt} = m \cdot g_0 (\sin \alpha - f \cdot \cos \alpha) \pm P \quad (7.41)$$

în care: m este masa granulei, α este înclinarea mesei ($4\div 6^\circ$), f este coeficientul de frecare material-masă, P este forța de acțiune dinamică a curentului de apă.

Pentru granulele cu greutate specifică mică, componenta forței în sensul curentului de apă are o valoare mai mare decât granulele cu greutate specifică mare care se depun în canalele dintre șipci.

În sensul mișcării oscilante a mesei, granulele vor avea o componentă cu atât mai mare cu cât forțele de inerție sunt mai mari.

Din punct de vedere constructiv mesele de concentrare sunt *oscilante* (Figura 7.14) și cu *impulsuri*.

Concentrarea gravimetrică pe jgheaburi se bazează pe fenomenul de aluvionare. La curgerea unui curent de apă pe un jgheab înclinat, în care se introduc mineralele ce trebuiesc separate, mineralele mai grele se depun mai repede la fundul jgheabului iar cele mai ușoare sunt antrenate mai departe și se depun deasupra celor grele. Această metodă se aplică, în special, cărbunilor și minereurilor aluminosae, de aur și staniu.

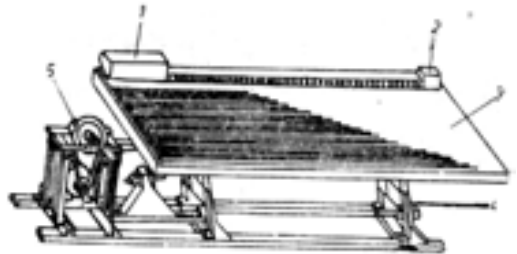
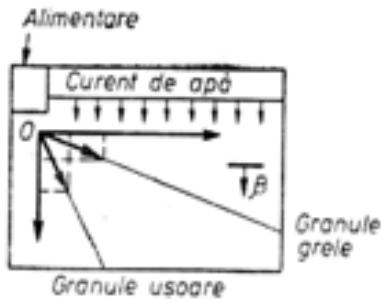


Figura 7.13. Mișcarea granulelor pe masa de concentrare [15].

Figura 7.14. Masă de concentrare oscilantă [15]: 1- alimentare; 2- apă de spălare; 3- suprafața mesei; 4- picioare elastice; 5- mecanism de acționare (excentric bielă).

Jgheaburile utilizate sunt de formă dreptunghiulară sau trapezoidală, având o înclinare de $3\div 6^\circ$, iar capătul de alimentare are o înclinare de $10\div 25^\circ$ pentru a ușura antrenarea materialului. Lungimea jgheaburilor poate ajunge la $100\div 200$ m, în funcție de materialul care se separă.

Jgheaburile de concentrare pentru minereuri (sluissuri) au o funcționare intermitentă și sunt utilizate pentru materiale cu dimensiuni sub 2 mm. Jgheaburile Rheo pentru cărbuni au funcționare continuă și concentrează cărbune mărunț (clasa $1\div 2$ mm) și cărbune mare (clasa $80\div 100$ mm).

7.5.3. CONCENTRAREA PRIN FLOTAȚIE

Flotația este operația de concentrare pe cale umedă a minereurilor și a cărbunilor. Are la bază proprietatea particulelor mici de mineral solid de a putea pluti într-un lichid (flotabilitate), deși au densitatea mai mare decât a acestuia, datorită tensiunilor interfaciale care apar la contactul solid-lichid-gaz.

Mineralele fine ($0,2\div 0,3$ mm pentru minereuri și de $0,8\div 1,0$ mm pentru cărbune) sub formă de suspensie în apă se comportă diferit, după cum sunt *hidrofobe* (nu sunt umectabile) și au tendință de plutire sau *hidrofile* (sunt umectabile) și au tendință de cădere. Pentru ca particulele să se ridice la suprafața suspensiei se suflă aer. În momentul când bula de aer ajunge la suprafața suspensiei se sparge iar particula tinde să cadă deoarece are densitatea mai mare decât apa. Accentuarea hidrofobiei particulelor utilului și menținerea lor la suprafața lichidului se face prin adăugarea unor substanțe chimice numite *reactivi de flotație*.

Reactivii de flotație utilizați sunt: spumanții, colectorii, depresanții și activanții.

Spumanții sunt substanțe chimice capilar active, precum uleiul de pin, fenol, crezol etc. care îmbracă bulele de aer într-o membrană exterioară, elastică și subțire, de care se prind mineralele greu umectabile. Puterea de adeziune a acestor minerale față de bulele de aer nu este însă totdeauna destul de mare pentru ca tot materialul să floteze. Această putere de adeziune poate fi mărită dacă se adaugă în apă alte substanțe organice numite colectorii.

Colectorii sunt substanțe superficial active (xantați, acid oleic etc.), care reduc la maximum umectabilitatea particulelor minerale și înlesnesc lipirea acestora de bulele de aer.

Depresanții sunt substanțe chimice (silicatul de sodiu, sulfitul de sodiu, cianura de sodiu etc.) care măresc umectabilitatea particulelor minerale, făcându-le neflotabile.

Activanții sunt substanțe chimice (acidul sulfuric, sulfatul de cupru etc.) care distrug efectul depresanților, redând particulelor minerale proprietățile lor inițiale.

Dacă activanții și depresanții se folosesc numai în cazuri speciale, spumanții și colectorii nu pot lipsi din procesul de flotație.

Reactivii modifcatori (regulatorii de pH: acidul sulfuric, varul) se utilizează la flotații simple pentru îmbunătățirea acțiunii colectorului și la flotații diferențiale pentru flotarea selectivă a speciilor minerale.

În procesul de flotație intervin fenomene ca: producerea spumelor, udabilitatea sau neudabilitatea particulelor solide, flotabilitatea particulelor solide, adeziunea particulelor minerale utile la suprafața bulelor de aer, modificarea proprietăților superficiale și formarea complexului bulă de aer-particulă minerală la suprafața turburelii.

Udabilitatea particulelor minerale este dată de valoarea forțelor de adeziune dintre lichid-solid și a forțelor de coeziune între moleculele lichidului. Pentru valori ale forțelor de adeziune mai mari decât ale forțelor de coeziune, particulele minerale sunt udabile, iar pentru valori ale forțelor de adeziune mai mici decât ale forțelor de coeziune, particulele minerale sunt neudabile.

La contactul celor trei faze participante la flotație solid-lichid-gaz, aflate la echilibru (Figura 7.15) se scrie relația:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{ls} + \sigma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (7.42)$$

în care: θ este unghiul de contact format de tensiunile interfaciale ce cuprind faza lichidă, iar $\sigma_{sg}, \sigma_{ls}, \sigma_{lg}$ reprezintă tensiunile interfaciale.

Raportul tensiunilor interfaciale dă valoarea umectabilității sau neumectabilității particulei minerale:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (7.43)$$

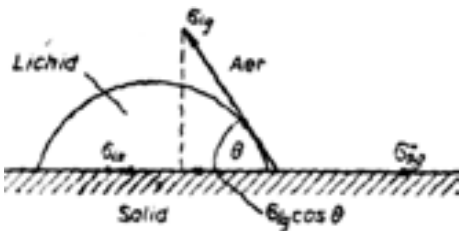


Figura 7.15. Echilibrul tensiunilor interfaciale la suprafața de separație solid-lichid-aer [15].

Pentru valori ale lui $\theta < 90^\circ$ particula minerală este hidrofilă, greu flotabilă, iar pentru valori ale lui $\theta > 90^\circ$ este hidrofobă, ușor flotabilă.

Pentru desfășurarea procesului de flotație se impune realizarea a două condiții: adeziunea particulelor minerale la suprafața bulelor și formarea spumei unde mineralul util să fie concentrat și evacuat. Spumele formate trebuie să aibă o stabilitate suficient de mare, viscozitate mică și să fie puternic mineralizate (cu peste 30% mineral util).

Înainte de filtrarea concentratului aflat sub formă de spumă, este necesară distrugerea spumelor printr-un procedeu mecanic (agitare, vibrație, ultrasunete) sau fizico-chimic prin adăugarea de reactivi ce distrug stabilitatea stratului superficial al bulelor de aer, permițând eliberarea particulelor minerale.

Mașini de flotație. Pentru separarea utilului de steril, mașinile de flotație trebuie să asigure agitarea și aerarea suspensiei și degajarea bulelor de aer mineralizate. Constructiv, ținând cont de modul de realizare a aerării, mașinile de flotație sunt cu agitare mecanică, pneumatică sau combinată.

Mașina de flotație cu agitare mecanică este alcătuită din mai multe celule de flotație așezate una lângă alta. Fiecare celulă (Figura 7.16) este compusă din două camere. Una este de formă paralelipipedică în care se rotește un ax, prevăzut la partea inferioară cu un rotor și alta în formă de cutie piramidală, care comunică cu prima printr-o deschidere practă în peretele care le desparte către fundul celulei.

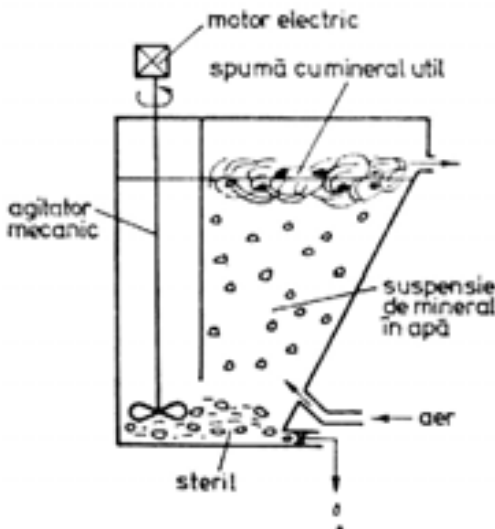


Figura 7.16. Celulă de flotație [14].

Suspensia formată din apă, minereu fin măcinat și reactivii necesari intră în prima cameră (camera de agitare) și prin deschidere trece în cutia piramidală, unde spuma este separată de restul suspensiei. Spuma de la suprafața cutiei piramidale este eliminată cu ajutorul unor palete într-un jgheab colector.

Mașina de flotație cu agitare mecanică este utilizată, în special, la concentrarea cărbunilor și grafitului.

Mașina de flotație cu agitare mecanică și aer comprimat este utilizată, în special, la flotația minereurilor. Este alcătuită din mai multe celule de flotație paralelipipedice, fiecare celulă fiind separată în două camere printr-un grătar de lemn, amplasat către mijlocul celulei. În camera inferioară (camera de agitare) se găsește un rotor acționat de un ax care traversează grătarul. Aerul comprimat este adus printr-o conductă amplasată la fundul celulei. Camera superioară comunică cu fundul celulei următoare printr-o deschidere amplasată în peretele din spate al celulei și puțin deasupra grătarului. Suspensia aflată în prima celulă a mașinii este agitată de turația rotorului și intrând în contact cu aerul comprimat produce o spumă care se ridică în camera superioară și este eliminată printr-un jgheab colector. Suspensia rămasă trece în a doua celulă, fiind aspirată de rotorul acesteia.

La mașina de flotație tip IPROMIN (Figura 7.17) rotorul asigură o depresiune de aspirare între $0,15 \dots 0,3 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, la o viteză de $6 \dots 9 \text{ m/s}$.

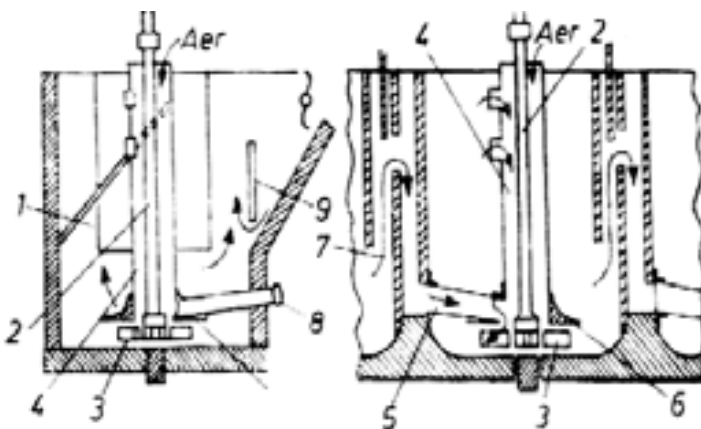


Figura 7.17. Celulă de flotație tip IPROMIN [14]: 1- celulă; 2- ax; 3- rotor; 4- teavă; 5, 8- conducte; 6- placă; 7- cameră de legătură; 9- perete despărțitor.

Volumul unei celule de flotație este de $1 \dots 2,5 \text{ m}^3$. Numărul de celule de flotație necesare este:

$$N = \frac{A \cdot t \left(n + \frac{1}{\rho_s} \right)}{1440 \cdot V} \cdot k \quad (7.44)$$

în care: A este cantitatea de material solid, în t/24h, t este timpul de flotație, în minute, n este diluția suspensiei (raportul lichid: solid), ρ_s este densitatea medie a solidului, în t/m³, V este volumul unei celule, în m³, k este coeficient (1,2...1,3) ce ține cont de fluctuațiile alimentării.

7.5.4. CONCENTRAREA MAGNETICĂ

Metoda de concentrare magnetică se bazează pe diferențele dintre proprietățile magnetice ale mineralelor ce trebuiesc separate dintr-un minereu. Separarea se realizează datorită acțiunii forțelor magnetice și mecanice în câmpul magnetic al unui separator, care determină traiectorii diferite pentru mineralele minereului, în funcție de proprietățile lor magnetice. În urma procesului de separare se obțin concentrate, steril și produse intermediare.

Introducând într-un câmp magnetic un amestec de minerale cu diferite permeabilități magnetice, prin reglarea corespunzătoare a forței câmpului magnetic se realizează atragerea mineralelor cu permeabilitate magnetică mai mare (minerale paramagnetice) spre polii magnetici. Mineralele cu permeabilitate magnetică mai mică (diamagnetice) rămân neatruse în câmpul magnetic sau continuă să se miște pe traiectoria lor. Granulele magnetice atrase sunt apoi scoase din sfera de acțiune a câmpului magnetic și dirijate pe un drum diferit de cel al particulelor nemagnetice sau slab magnetice.

Pentru o separare magnetică eficientă este necesară o clasare volumetrică preliminară a minereului.

Forța magnetică ce acționează asupra unei particule minerale aflată într-un câmp magnetic este:

$$F = \frac{m_1 \cdot m_2}{\mu \cdot r^2}, \quad [\text{N}] \quad (7.45)$$

în care: m_1, m_2 sunt masele magnetice ale polului magnetic, respectiv a particulei minerale, r este distanța între m_1 și m_2 , în m , μ este permeabilitatea mediului, în H/m.

Forța magnetică poate fi definită și astfel:

$$F = X \cdot V \cdot H \frac{dH}{dx} \quad (7.46)$$

în care: X este susceptibilitatea magnetică a particulei ($X = \frac{\mu-1}{4\pi}$), V este volumul particulei, H este intensitatea câmpului magnetic, dH/dx este variația intensității câmpului în direcția creșterii lui maxime.

Realizarea câmpului magnetic se poate face cu magneți permanenți din aliaje pe bază de Fe, Ni, Co, feriți de bariu etc. sau cu electromagneți, care oferă posibilitatea obținerii unor intensități mari, reglabile.

În funcție de permeabilitatea magnetică a mineralelor, metodele de concentrare magnetică se clasifică în:

- concentrare magnetică în câmp slab (900...4 000 Öe), pentru mineralele puternic magnetice ;
- concentrare magnetică în câmp puternic (4 000...15 000 Öe) pentru mineralele slab magnetice (minereuri de fier slab magnetice, minereuri de mangan, wolfram, titan etc.).

Metoda de separare magnetică se aplică unor minerale precum fierul metalic, magnetite și unele tipuri de pirite. Pentru concentrarea magnetică la mică intensitate a unor minerale cu proprietăți slab magnetice (hematit, limonit, siderit etc.) este necesară mărirea permeabilității lor magnetice prin prăjire magnetizantă. Această operație determină transformarea mineralelor diamagnetice în paramagnetice, de tipul magnetitului sau a hematitului γ cubic.

Operația de concentrare magnetică se realizează în *separatoare magnetice*.

Cele mai utilizate tipuri constructive de *separatoare cu câmpuri magnetice slabe* lucrează în mediu umed și sunt cu tobă, cu alimentare la partea inferioară și separatoarele cu bandă transportoare cu alimentare la partea inferioară (Figura 7.18), utilizate pentru concentrarea minereurilor de magnetit cu granulație relativ mare. Separatoarele cu câmp magnetic slab, ce lucrează în mediu uscat, sunt utilizate pentru granulații mai mari și sunt cu

tambur cu alimentare superioară (granulație 20...120 mm) și cu bandă transportoare.

Tipurile constructive de *separatoare cu câmpuri magnetice puternice* utilizează sisteme magnetice închise și combinații de poli plani cu poli ascuțiți, ce asigură o neomogenitate mare a câmpului. Cele care lucrează în mediu umed sunt cu alimentare la partea superioară și pot fi cu rolă (Figura 7.19.), cu role multiple (pentru granulații de 3...5 mm), separatoare cu inel, separatoare cu role cu inducție etc. și cu alimentare la partea inferioară ca separatoarele cu rolă și cu inele multiple.

7.5.5. CONCENTRAREA ELECTRICĂ

În cadrul metodelor de concentrare electrică sunt cuprinse *concentrarea electrostatică, concentrarea dielectrică și concentrarea electroosmotică.*

Concentrarea electrostatică a minereurilor se bazează pe diferența de conductibilitate electrică a mineralelor ce intră în componența lor.

Concentrarea se realizează prin punerea în contact a mineralelor ce trebuie separate cu electrozii încărcăți cu electricitate de un anumit semn sau într-un câmp electric ionizat. Separarea are loc datorită sarcinilor electrice diferite ca mărime și sens și a vitezei diferite de electrizare a mineralelor din minereu. În câmpul electric al separatoarelor, particulele minerale se pot încărca cu sarcini electrice pozitive, negative sau pot rămâne neîncărcate.

Câmpul electric va acționa asupra unei particule încărcată electric cu o forță, F :

$$F = q \cdot E, \quad [\text{N}] \quad (7.47)$$

în care: q este mărimea sarcinii electrice a particulei, în C, iar E este intensitatea câmpului electric, în V/m.

Aflăte într-un câmp electric, particulele bune conducătoare de electricitate se electrizează prin inducție iar cele izolatoare prin polarizare. Datorită neomogenității câmpului electric, alături de forțele de atracție și de respingere, asupra particulelor minerale acționează și forțe pondero-motoare (mecanice) egale cu:

$$F_p = \varepsilon_1 r^3 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \cdot E \frac{dE}{dt} \quad (7.48)$$

în care: ε_1 și ε_2 sunt constantele dielectrice ale mediului și respectiv particulei sferice ($\varepsilon_1 = 1$ pentru aer și ∞ pentru particulele bune conducătoare de electricitate), r este raza particulei, $\frac{dE}{dt}$ este gradientul intensității câmpului.

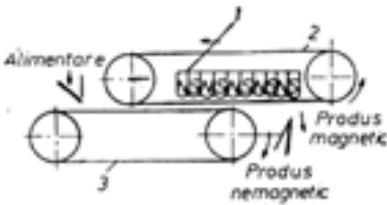


Figura 7.18. Separator magnetic cu bandă cu câmp slab, cu alimentare inferioară[15]: 1-poli; 2,3- transportor cu bandă.

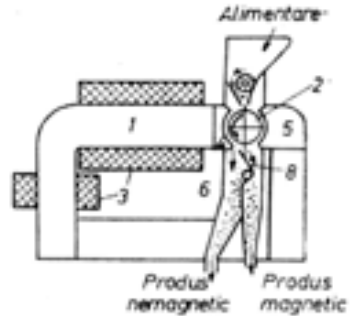


Figura 7.19. Separator magnetic cu rolă în mediu umed cu alimentare superioară[15]: 1- sistem magnetic; 2-rolă; 3-bobine; 4,5-poli; 6-cuvă; 7-alimentator; 8-registru.

Intensitatea câmpului electric variază între 3 000...40 000 V și uneori chiar 50...100 kV, în funcție de conductibilitatea electrică a mineralelor de separat, de tensiunea și distanța dintre conductori etc.

Concentrarea electrostatică se aplică pentru separarea mineralelor grele (de exemplu ilmenit de zircon și de rutil), a grafitului de steril, a casiteritului de wolframit etc. sau pentru purificarea concentratelor obținute prin alte procedee.

Separatoarele electrostatice bazate pe diferența de conductibilitate electrică pot fi cu tambur (Figura 7.20.) sau cu tamburi multipli și cu plăci. Particulele cu conductibilitate mare se încarcă cu sarcini electrice și vor fi respinse de electrod, iar particulele dielectrice nu vor fi afectate.

Separatoarele electrostatice bazate pe diferența de electrizare prin frecare (triboelectrice) pot fi cele construite pe efectul piezoelectric sau bazate pe efectul Corona (Figura 7.21), a căror funcționare se realizează prin

ionizarea mediului gazos într-un câmp electric cu intensitate mare, în jur de 70 kV.

Concentrarea dielectrică se bazează pe diferența dintre constantele dielectrice ale mineralelor măcinate la 0,2...0,3 mm și aduse într-un mediu dielectric lichid (nitrobenzol, cloroform, petrol, piridină etc.).

Concentrarea electroosmotică se realizează prin transportul cu ajutorul curentului electric a particulelor fine încărcate electric cu ioni adsorbiți din suspensie (în cazul soluțiilor alcaline cu ioni negativi OH^- sau cu ioni pozitivi H^+ în cazul soluțiilor acide).

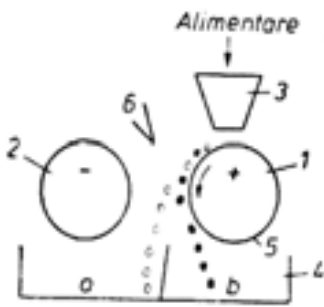


Figura 7.20. Separator electric cu tambur [15]: 1,2-electrozi; 3-pâlnie de alimentare; 4- jgheab de colectare; 5- perie; 6- poli de ionizare.

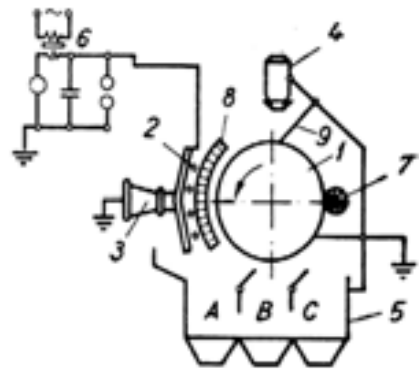


Figura 7.21. Schema separatorului cu efect Corona [15]: 1-tambur; 2-3 sistem Corona; 4-pâlnie de alimentare; 5- pâlnie de primire; 6- transformator; 7- perie; 8- piesă dielectrică; 9- alimentator

7.6. SEPARAREA FAZEI SOLIDE DINTR-O SUSPENSIE

În urma unor operații de preparare a materiilor prime și auxiliare (concentrare umedă, măcinare umedă etc.), acestea rezultă cu un conținut ridicat de apă. Condițiile de calitate impuse materiilor prime și auxiliare utilizate în metalurgie limitează conținutul de apă, întrucât apa mărește cheltuielile de transport, de depozitare și reduce proporțional cu cantitatea ei conținutul în substanță utilă. Prezența apei în cărbuni diminuează puterea lor calorică. De asemenea, în multe procese hidrometalurgice preparatele se

obțin ca un precipitat dintr-o soluție. Pentru a obține produsul solid într-o formă concentrată este necesară îndepărtarea apei.

Metodele de eliminare a apei sunt:

- *mecanice (desecarea)*, când apa se elimină sub formă lichidă, incomplet, dar economic avantajos. În urma desecării, produsul solid poate conține min. 6...8% apă;
- *termice (uscarea)*, unde după uscare produsele mai conțin max. 4...5% apă.

Metodele de îndepărtare mecanică a apei cele mai des folosite sunt:

- desecarea prin scurgerea liberă a apei în silozuri, pe ciururi fixe, pe benzi în elevatoare etc. Metoda se aplică pentru materiale cu granulație mare, peste 10 mm, precum minereuri de fier și de mangan concentrate gravitațional, cărbune etc.;
- desecarea pe site mobile unde umiditatea scade până la 10...15%;
- desecarea prin centrifugare, când se realizează o scădere avansată a umidității într-un timp redus;
- desecarea prin îngroșare (decantarea), care se aplică produselor cu granulație mai mică de 1 mm. Operația se realizează în îngroșătoare (decantoare), ce pot fi cu acționare centrală sau periferică (Figura 7.22), simple sau etajate. Decantarea se mai poate realiza în clasoare centrifuge, hidrocicloane, în bazine de limpezire, cu sau fără adaos de flocculant (electroliți, compuși coloidalii, produși macromoleculari etc.) pentru accelerarea procesului.
- desecarea prin filtrare, ce se realizează prin reținerea materialului solid dintr-o turbureală pe o suprafață poroasă (nisip, țesături textile, sintetice, metalice etc.). Filtrarea are loc datorită unei diferențe de presiune între cele două fețe ale suprafeței poroase.

Viteza de filtrare este:

$$v = \frac{Q}{S \cdot t}, \quad [\text{m/s}] \quad (7.49)$$

în care: Q este debitul apei ce se filtrează, în m^3 , t este timpul necesar filtrării, în s, S este suprafața de filtrare, în m^2 .

Operația de filtrare se realizează sub presiune în filtre presă (cu rame, cu camere) și prin depresurizare în filtre cu vid (cu tambur, cu discuri, Figura 7.23, filtre inferioare etc.).

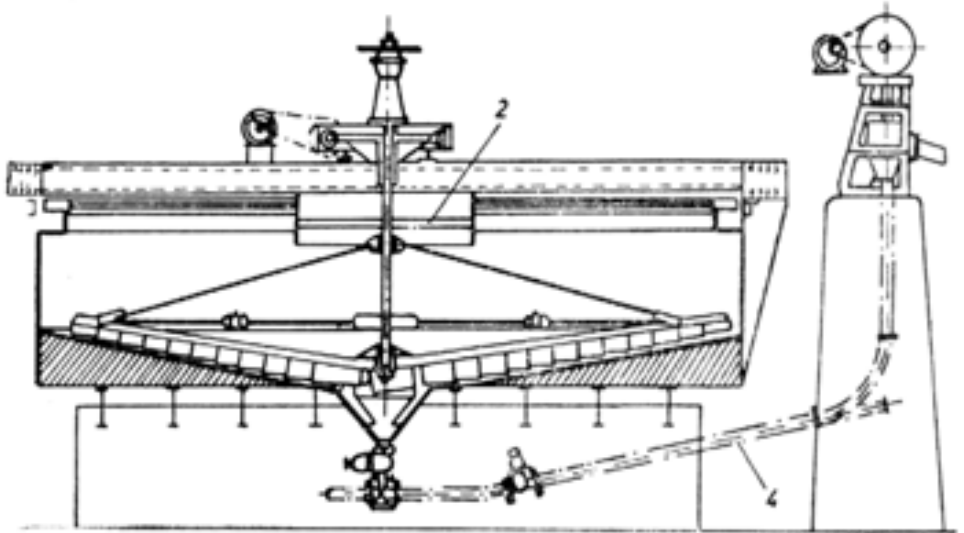


Figura 7.22. Îngroșător cu acționare centrală [15]: 1- rezervor; 2- conducta de alimentare; 3- jgheab de evacuare; 4- conductă.

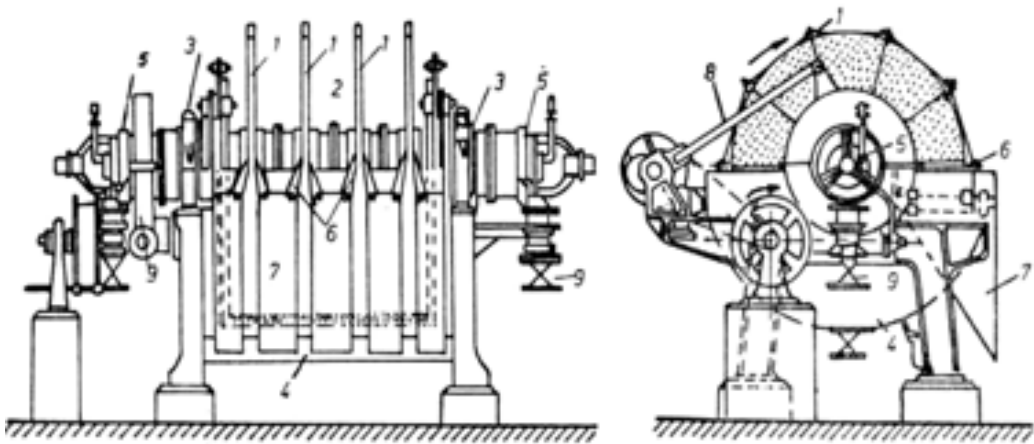


Figura 7.23. Filtru cu vid cu discuri [14]: 1- discuri; 2- ax; 3- lagăr; 4- cuvă; 5- cap de distribuție; 6- cuțițe de curățire; 7- jgheaburi; 8- agitatoare; 9- ventil de vacuum.

Metoda termică de separare a materialului solid dintr-o turbureală (uscarea) realizează eliminarea apei prin vaporizare într-o instalație de uscare. Aceasta constă dintr-o sursă de căldură și o cameră de evaporare a apei.

Uscătoarele sunt cu încălzire directă (tunele, tobe pe role etc.), la care gazele rezultate prin arderea unui combustibil circulă în contracurent cu materialul ce trebuie uscat și cu încălzire indirectă (cu talere, cu țevi) la care căldura necesară este dată de radiatoare prin care circulă abur supraîncălzit sau gaze fierbinți.

7.7. EPURAREA GAZELOR

Purificarea gazelor în industria metalurgică prezintă importanță din două puncte de vedere. Unul este acela de recuperare a elementelor valoroase din particulele pe care gazele le antrenează în mișcarea lor și celălalt de reducere a poluării mediului.

Impuritățile dintr-un gaz se pot găsi în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Impuritățile gazoase, de exemplu SO_2 , pot fi separate prin trecerea gazului impurificat prin soluții absorbante specifice. Impuritățile solide și lichide se găsesc în gazele evacuate de agregatele termice de la secțiunile de furnale, oțelării, turnătorii etc. sub formă de praf, fum sau ceață.

Prin fum și praf înțelegem particulele solide cu granulația cuprinsă între 0 și 500 μm și sunt antrenate o dată cu gazele de evacuare. Exemple tipice de fum pot fi ZnO format prin oxidarea vaporilor de zinc, Fe_2O_3 format prin oxidarea vaporilor de fier etc.

Ceața este constituită din picăturile ce i-au naștere din reacții chimice sau la răcirea gazului (de exemplu, ceața din picături de acid sulfuric formată în urma răcirii gazelor arse).

Domeniile de acoperire cu diferite instalații pentru curățirea gazelor evacuate în funcție de mărimea particulei și a tipului de impuritate se prezintă în Figura 7.24.

Se observă din figură că impuritățile acoperă un spectru larg și dificultățile de curățire a gazelor evacuate cresc cu micșorarea dimensiunilor particulelor.

Echipamentele de purificare a gazelor pot fi împărțite în următoarele grupe:

- camere de liniștire;
- cicloane;
- filtre;
- scrubere;
- filtre electrostatice.

Camerele de liniștire pentru separarea particulelor din gazele evacuate sunt asemănătoare cu cele de separare a solidelor de lichide, având la bază legea lui Stokes. Cum viteza de liniștire este proporțională cu diametrul particulei, este de înțeles că liniștirea este ușor de aplicat gazelor ce conțin particule cu diametrul mai mare de 10 μm .

Camerele de liniștire pot avea forma unei cutii rectangulare simple (Figura 7.25 a) sau sunt construite în așa fel încât sensul gazului să fie schimbat (Figura 7. 25 b).

Cicloanele (Figura 7.26) au la bază aplicarea legii lui Stokes, dar cu anumite modificări, înlocuindu-se accelerația gravitațională cu accelerația dată de forțele centrifugale aplicate:

$$\frac{v^2}{r} = \omega^2 \cdot r \quad (7.50)$$

în care: v este viteza liniară tangențială a particulelor, în m/s, ω este viteza unghiulară a particulelor, în rad/s, r este raza particulei, în m.

Într-un ciclon accelerația centrifugală poate fi de câteva sute de ori mai mare decât cea gravitațională, aceasta implicând o creștere corespunzătoare a vitezei de liniștire. Pentru un flux dat de gaz, viteza liniară crește cu micșorarea razelor de rotație , făcând accelerația centrifugală invers proporțională cu razele formate. Astfel, un ciclon mic este mult mai eficient decât unul mare. Pe de altă parte, căderea de presiune de deasupra ciclonului și necesarul de putere al ventilatorului crește cu micșorarea razelor ciclonului. Pentru o curățire eficientă a gazelor impurificate este mai bine să se folosească mai multe cicloane mici legate în paralel decât un ciclon mare.

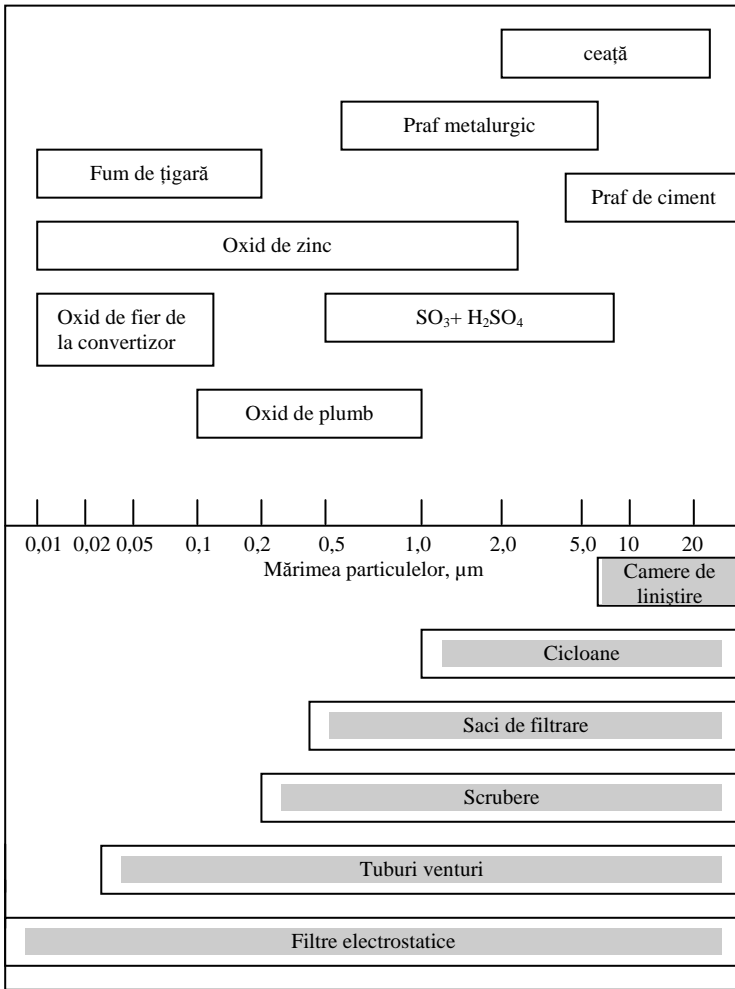


Figura 7.24. Domenii de curățire a gazelor cu diverse instalații în funcție de mărimea și tipul impurității [6].

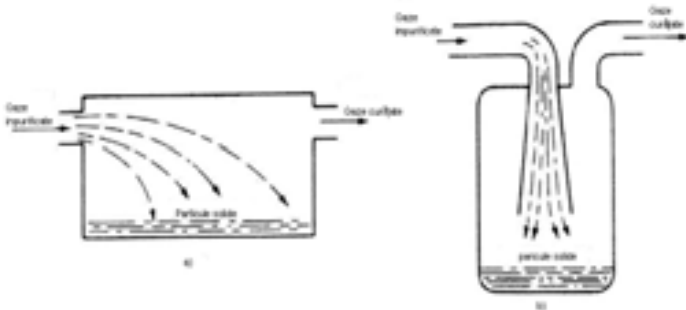


Figura 7.25. Camere de liniștire: a) simple; b) cu sens schimbat [6].

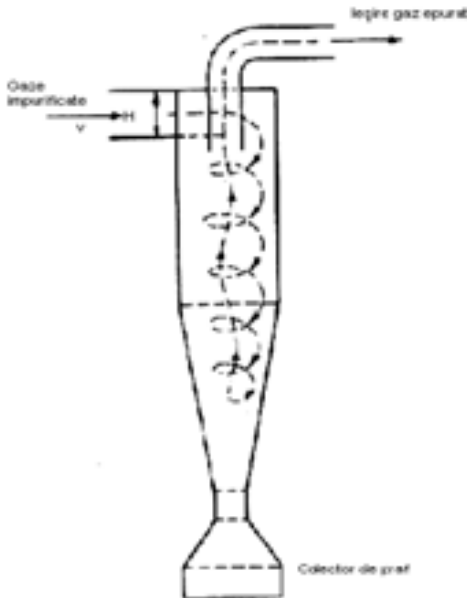


Figura 7.26. Ciclon. [6].

Pentru descrierea eficienței ciclonului, se folosește diametrul critic al particulei, d_c , ce corespunde mărimii particulelor care sunt reținute în proporție de 50%. Pentru un ciclon, ca cel redat în Figura 7. 26., a fost dezvoltată următoarea expresie empirică:

$$d_c = \left[\frac{9\mu W}{10\pi v(\rho_p - \rho_g)} \right]^{1/2} \quad (7.51)$$

în care μ este viscozitatea gazului impurificat, v este viteza de antrenare a gazului, W este diametrul conductei de intrare în ciclon și trebuie să fie 1/5 din diametrul ciclonului iar ρ_p și ρ_g sunt densitatea particulei solide, respectiv densitatea gazului.

Ciclonul are avantajul de a fi robust, nu are părți în mișcare și poate fi folosit pentru epurarea gazelor cu temperatură mare.

Filtrele utilizate pentru separarea particulei solidă-gaz sunt filtrele sac, confecționate din saci de pânză suspendați vertical și cu capetele conice. Gazul intră pe la partea superioară a sacului de praf printr-o conductă plasată pe direcția axei lui și pătrunde până la mijlocul părții cilindrice.

Datorită scăderii vitezei la 0,5...1,2 m/s, particulele de praf mai mari și mai grele nu mai pot fi antrenate de curentul de gaz și se depun, adunându-se în spațiul conic de la partea inferioară, de unde sunt evacuate la anumite intervale de timp.

Dimensiunea particulelor de praf reținute este de 0,5...500 μm .

Principalul dezavantaj este că metoda este limitată în cazul temperaturilor mari. Sacii confecționați din bumbac pot fi folosiți la temperaturi sub 80 $^{\circ}\text{C}$, sacii din lână la 95 $^{\circ}\text{C}$ iar cei confecționați din anumite fibre sintetice până la 200 $^{\circ}\text{C}$. Pentru temperaturi mai mari sunt folosiți saci confecționați din teflon, fibre de sticlă sau alte materiale anorganice.

Scruborul constă dintr-un corp cilindric din tablă cu înălțimea de 15...20 m și diametrul de 3...6 m, având în interior dispozitive de pulverizare a apei. Gazul circulă prin scruber de jos în sus și este răcit cu apă. Particulele de praf umezite, îngreunându-se, aderă la picăturile de apă și se evacuează pe la partea inferioară împreună cu apa.

Consumul de apă pentru răcirea și umezirea gazului în scrubere este de 2...5 l/Nm³ gaz, în funcție de posibilitatea de pulverizare cât mai fină a apei.

Tubul Venturi (Figura 7.27) este un aparat utilizat, în special, la furnalele moderne pentru epurarea fină a gazului de furnal. Acesta este alcătuit, în principiu, dintr-un tub care își micșorează diametrul (confuzor) și un altul, care își mărește diametrul (difuzor). Între cele două tuburi se află o zonă de diametru minim (ștrangulare). Gazul introdus în primul tub își mărește viteza care ajunge la un maxim de 140...150 m/s în zona de ștrangulare. În această zonă se pulverizează fin apa care se amestecă cu particulele de praf, la care adăunează. În difuzor viteza gazului scade, iar particulele de apă cu praf se contopesc formând picături. În continuare, gazul este trecut printr-un colector de șlam, în care se depune cea mai mare parte din apa care conține particulele de praf. De aici, gazul intră tangențial într-un separator de picături, în care capătă o mișcare de rotație și proiectează pe pereți picăturile de apă antrenate.

Filtrele electrostatice sunt instalații destinate purificării gazelor de particule foarte fine, cu ajutorul energiei electrice. Purificarea se realizează

prin trecerea gazului printr-un câmp electric neuniform, creat între doi electrozi cărora li se aplică o diferență de potențial de 15000...55000V. Ca urmare a ionizării gazului, particulele solide capătă sarcini electrice și sunt atrase de electrodul de semn contrar unde se descarcă și se depun.

În industrie cele mai utilizate sunt electrofiltrele tubulare și electrofiltrele cu plăci (Figura 7.28.). Acestea au capacitatea să rețină particule cu dimensiuni mai mici de 10 μm . Ele pot asigura purități ale gazului de ordinul a 10...15 mg/Nm^3 .

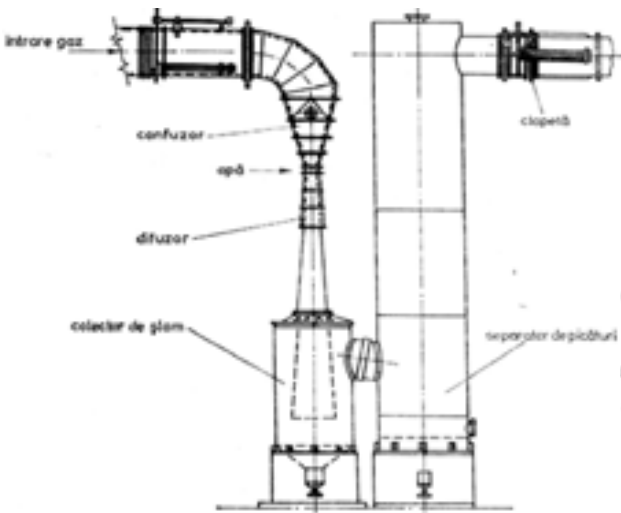


Figura 7.27. Instalație de epurare fină cu tub Venturi [6].

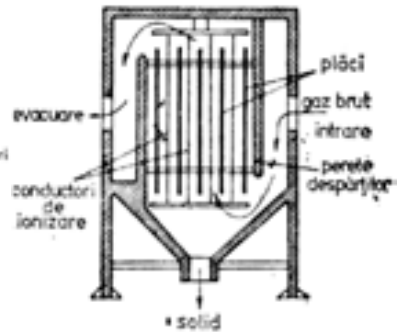


Figura 7.28. Electrofiltru [6].

CAPITOLUL 8

PREGĂTIREA TERMICĂ A MINEREURILOR ȘI COMBUSTIBILILOR

În acest capitol se prezintă un număr de procese referitoare la pregătirea materialelor brute pentru uz metalurgic. Acestea includ: prăjirea minereurilor sulfuroase, aglomerarea și sinterizarea minereurilor din oxizi și sulfați, uscarea și calcinarea, cocsificarea cărbunelui, gazeificarea cocsului, cărbunelui și petrolului precum și tratamentul gazelor de ardere.

8.1. PRĂJIREA (OXIDAREA) SULFURILOR

Obținerea unor metale neferoase, precum Zn, Pb, Cu, Ni etc., nu este posibilă fără o prăjire preliminară a minereurilor sulfuroase în care se găsesc. Prăjirea este oxidarea sulfurilor metalice pentru a da oxizi metalici și dioxid de sulf. Exemplele tipice sunt:



În plus pot avea loc și alte reacții: formarea de SO_3 și sulfați metalici sau formarea de oxizi complecși cum ar fi ZnFe_2O_4 .

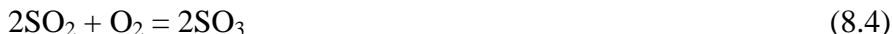
În aceste cazuri scopul principal este trecerea parțială sau totală a metalelor în oxizi în vederea tratamentelor ulterioare. Dioxidul de sulf este un subprodus. Când pirita este prăjită, gazul este produsul principal și oxidul de fier este un subprodus.

Prăjirea este condusă sub punctul de topire al sulfurilor și oxizilor obținuți, practic sub temperatura de $900\div 1000$ °C. Pe de altă parte, pentru ca reacțiile să aibă loc cu suficientă viteză temperatura trebuie să fie peste $500\div 600$ °C, astfel domeniul temperaturilor care interesează este cuprins între $500\div 1000$ °C.

8.1.1. TERMODINAMICA PRĂJIRII

Condițiile necesare pentru formarea diferitelor produse prăjite pot fi ilustrate prin relațiile de echilibru într-un sistem care conține metal, sulf și oxigen. Aici avem trei componente și în concordanță cu legea fazelor putem

avea maximum cinci faze, adică patru faze condensate și o fază gazoasă. Faza gazoasă conține în mod normal SO_2 și O_2 , însă pot fi de asemenea prezente SO_3 și chiar S_2 . Între acești componenți gazoși există următorul echilibru:



Pentru o temperatură dată compoziția amestecului de gaze este definită prin presiunea parțială a oricăror din componenții gazoși. De asemenea, pentru o compoziție a gazului dată corespunde o anumită compoziție a fazelor condensate. Astfel, relațiile fizice în sistemul ternar la temperatură constantă pot fi descrise într-o diagramă bidimensională unde cele două coordonate sunt presiunile parțiale ale celor două componente gazoase. O astfel de diagramă este arătată în Figura 8.1 pentru un metal oarecare Me iar ca și coordonate sunt alese presiunile parțiale ale SO_2 și O_2 .

Liniile ce descriu echilibrul dintre două faze condensate sunt date de ecuații de forma:

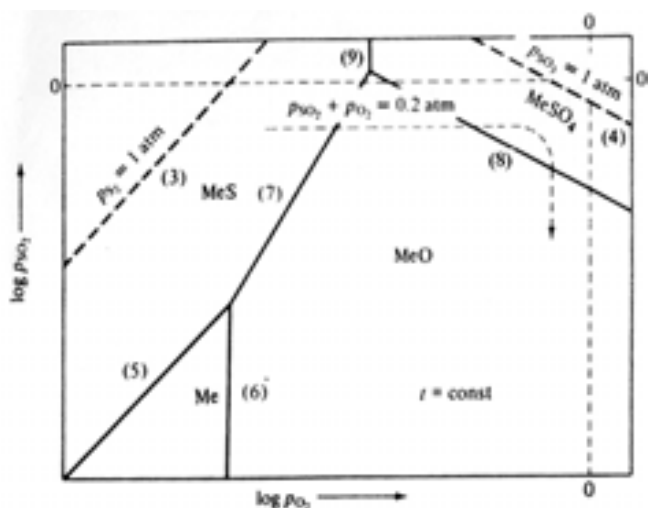


Figura. 8.1. Echilibrul și ariile de existență ale fazelor condensate la temperatură constantă (diagrama Kellog) pentru sistemul Me - S - O [6].

Dacă metalul poate să formeze și alte sulfuri și oxizi, ecuațiile pentru formarea MeS_2 , Me_2O_3 și $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$, etc pot fi considerate suplimentare. Totodată, se pot forma sulfați bazici de forma $\text{MeO} \cdot \text{MeSO}_4$.

Constantele de echilibru, K , pentru starea standard ale reacțiilor de mai sus sunt date de expresiile:

$$\log K_5 = \log p_{\text{O}_2} - \log p_{\text{SO}_2} \quad (8.10)$$

$$\log K_6 = -\log p_{\text{O}_2} \quad (8.11)$$

$$\log K_7 = 2 \log p_{\text{SO}_2} - 3 \log p_{\text{O}_2} \quad (8.12)$$

$$\log K_8 = -2 \log p_{\text{SO}_2} - \log p_{\text{O}_2} \quad (8.13)$$

$$\log K_9 = -2 \log p_{\text{O}_2} \quad (8.14)$$

Se observă din Figura 8.1. că din punct de vedere stoichiometric pentru o reacție dată, forma expresiei echilibrului chimic este aceeași pentru toate metalele, adică panta curbelor corespondente este aceeași și numai valoarea constantelor de echilibru K_7 , K_8 etc., poate fi diferită de la un metal la altul. Acest lucru înseamnă că pozițiile liniilor de echilibru se pot schimba și, de asemenea, mărimea și poziția suprafețelor dintre linii. Suprafețele delimitate de aceste linii sunt numite *suprafețe predominante* pentru acea fază particulară.

Atâta timp cât există numai o fază condensată presiunea parțială a SO_2 , și O_2 se pot schimba independent una de alta, adică la temperatură constantă sistemul are două grade de libertate. De-a lungul liniilor de echilibru dintre două faze condensate, sistemul este monovariant. Când trei faze condensate sunt prezente în sistem, acesta este invariant la temperatură constantă.

În Figura 8.1 sunt prezentate liniile reacțiilor 8.3 și 8.4, date de expresiile:

$$2 \log p_{\text{SO}_2} - 2 \log p_{\text{O}_2} = \log K_3 + \log p_{\text{S}_2} \quad (8.15)$$

$$2 \log p_{\text{SO}_2} + \log p_{\text{O}_2} = \log K_4 + 2 \log p_{\text{SO}_3} \quad (8.16)$$

Pentru valori fixe ale lui K_3 și K_4 , relația dintre $\log p_{\text{SO}_2}$ și $\log p_{\text{O}_2}$ depinde de presiunea parțială a S_2 sau SO_3 . În figura de mai sus liniile sunt trasate pentru presiunile parțiale p_{S_2} și p_{SO_3} , acestea fiind egale cu o atmosferă. Pentru alte presiuni liniile se ridică sau se coboară, în

concordanță cu expresiile de mai sus. Se observă că presiunea parțială a S_2 devine mare când presiunea parțială a O_2 este mică și cea a SO_2 este mare. Presiunea parțială a SO_3 devine mare pentru valori ridicate ale SO_2 și O_2 . Diagramele de tipul celor prezentate în Figura 8.1 sunt numite *diagrame Kellogg*.

Dacă prăjirea sulfurilor este efectuată în aer suma presiunilor parțiale ale SO_2 și O_2 este aproximativ egală cu 0,2 atm. Aceasta înseamnă că în timpul prăjirii condițiile de echilibru vor fi descrise de liniile punctate din Figura 8.1. În prima fază sulfurile sunt acoperite cu oxid conform reacției 8.7, iar apoi, oxidul poate fi transformat în sulfat care, prin încălzire prelungită în aer la temperatură constantă, se poate din nou descompune pentru a da oxid.

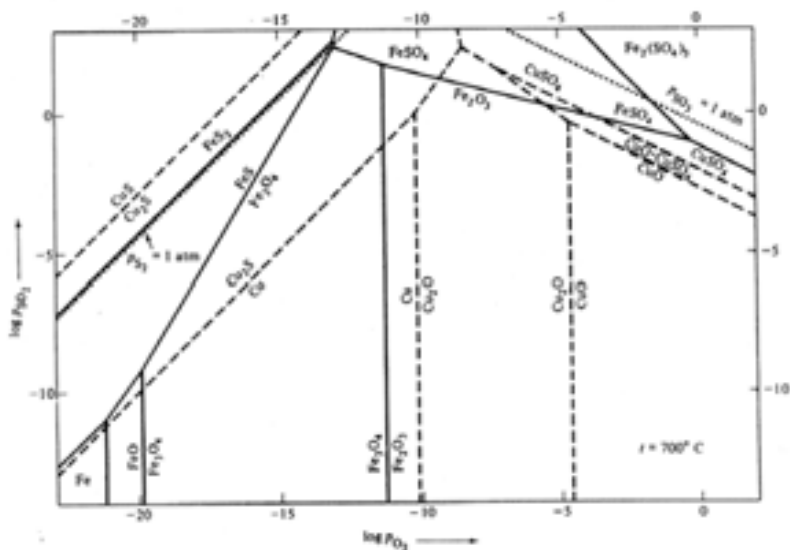


Figura 8.2. Diagrama Kellogg pentru prăjirea sulfurilor de fier și cupru la 700°C . Liniile continue reprezintă componentii fierului, cele întrerupte componentii cuprului iar cele punctate gaze. Componentii ternari nu au fost luați în considerare [6].

Pentru un minereu ce conține sulfuri de metale diferite, reacțiile de prăjire nu vor avea loc simultan iar unele reacții pot să nu se producă de loc, deoarece *suprafețele predominante* pentru metale diferite au poziții diferite. Astfel pentru un amestec de sulfuri de Fe și Cu (Figura 8.2) sulfura de fier va fi mai întâi oxidată la Fe_3O_4 , presupunând că

$p_{SO_2} + p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$. Cupru va fi prezent sub formă de Cu_2S . În continuare, prin oxidare, Fe_3O_4 se transformă în Fe_2O_3 iar Cu_2S în Cu_2O și apoi în CuO . Pentru temperaturi sub cea de $750^\circ C$ și pentru combinații aproximativ egale de SO_2 și O_2 , CuO poate fi acoperit cu $CuO \cdot CuSO_4$ și $CuSO_4$, pe când Fe_2O_3 nu va forma sulfați în aceste condiții.

Influența temperaturii asupra echilibrului oxidării sulfurilor poate fi reprezentată într-o diagramă în două dimensiuni pentru valori constante ale p_{SO_2} . În Figura 8.3 aceasta este făcută într-un plan care descrie $\log p_{O_2}$ funcție de inversul temperaturii absolute, pentru p_{SO_2} egal cu 1atm. și 0,1 atm.

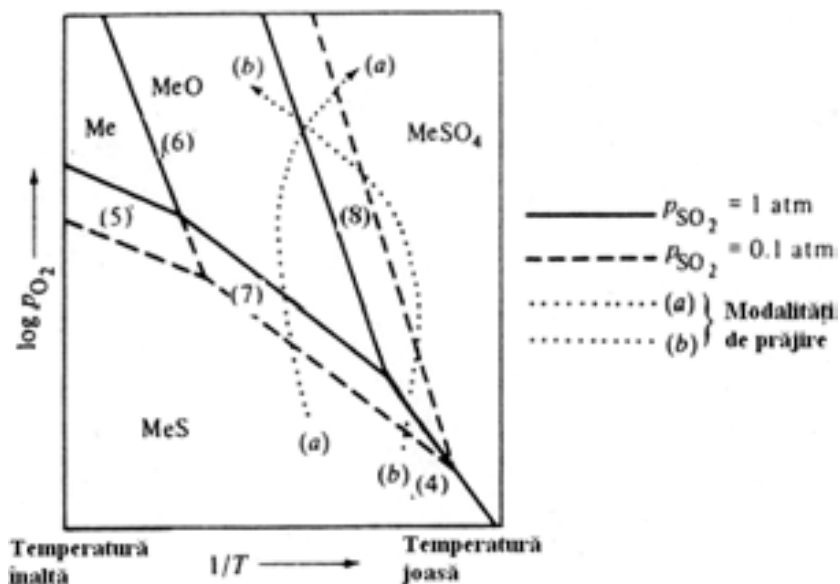


Figura 8.3. Suprafețele de echilibru și predominante la presiune constantă de SO_2 în funcție de temperatură pentru sistemul Me-S-O. Liniile (a)-(a) și (b)-(b) indică două căi diferite de prăjire [6].

Se observă în Figura 8.3 că $\log p_{O_2}$ este o funcție de $\log p_{SO_2}$ și crește sau coboară odată cu schimbarea valorilor pentru presiunea SO_2 , cu excepția reacțiilor (8.6) și (8.9). Pantele curbelor, date de entalpia reacțiilor, sunt exprimate în acest caz în funcție de un mol de oxigen. Chiar și așa, entalpiile reacțiilor 8.5.-8.9. pot varia considerabil de la un metal la altul,

valorile relative fiind de obicei aproape aceleași iar diagramele obținute vor fi aproximativ cu a celor date în Figura 8.3.

Într-un interval de temperatură se observă coexistența MeS și MeO când ele pot reacționa la o temperatură suficient de înaltă și va rezulta Me și SO₂. Temperatura pentru această reacție diferă semnificativ de la un metal la altul. Pentru metale precum cupru, plumbul și cele nobile reacția se produce sub 1000 °C, ceea ce duce la posibilitatea ca reacția să aibă loc în condiții de prăjire. Pentru metale mai puțin nobile precum nichelul, fierul și zincul, reacțiile necesită temperaturi mult mai ridicate și de aceea pentru scopuri practice sunt imposibile.

Oxidarea unei sulfuri metalice până la metalul corespunzător este numită „*reacție de prăjire*”, și s-a crezut că unele sulfuri trebuie mai întâi să se convertească în oxid după care acesta va reacționa cu sulfura rămasă, obținându-se în final metalul. Principiul reacției de prăjire este utilizat la obținerea matelor din minereuri sufuroase de cupru și apoi convertizarea acestora precum și la obținerea plumbului. În comparație, o reacție în care sulfura mai întâi este prăjită la oxid și apoi aceasta este redusă de către ea însăși, este numită *reacție de prăjire-reducere*.

Se observă că sulfatul metalic este format la temperaturi joase și la presiuni parțiale mari ale SO₂ și O₂. De asemenea, temperatura pentru formarea sulfatului diferă considerabil de la un metal la altul. Cele mai înalte temperaturi de disociere corespund sulfatului de plumb și zinc. Pentru cupru și nichel corespund temperaturi mai scăzute decât ale acestora, în timp ce oxidul de fier este convertit în sulfat numai la temperaturi sub 600 °C. Conversia directă din sulfuri în sulfat necesită temperaturi și mai joase.

În Figura 8.3. sunt arătate două posibile variante pentru procesul de prăjire. Linia punctată (a) reprezintă varianta cea mai frecventă. La creșterea temperaturii prăjirea sulfurii produce în principal oxid. Spre finalul procesului temperatura scade și se poate forma și sulfat. Uneori procesul poate decurge conform variantei (b) când la început la temperaturi joase se formează sulfatul iar apoi, datorită degajării căldurii și creșterii temperaturii, sulfatul este descompus.

S-a considerat până acum că reacțiile au loc pentru fiecare sulfură metalică independent, dar în procesul de prăjire pot avea loc reacții adiționale între elementele chimice din minereurile sulfuroase complexe. Într-un prim caz, sulfurile diferitelor metale din minereu pot forma soluții solide și chiar sulfuri complexe. În al doilea caz, oxizii rezultați pot reacționa între ei formând oxizi complecși. Acestea sunt prezentate în Figura 8.4a și Figura 8.4b care arată faza de echilibru în sistemul Zn-Fe-S-O pentru o presiune constantă a SO₂ de o atmosferă.

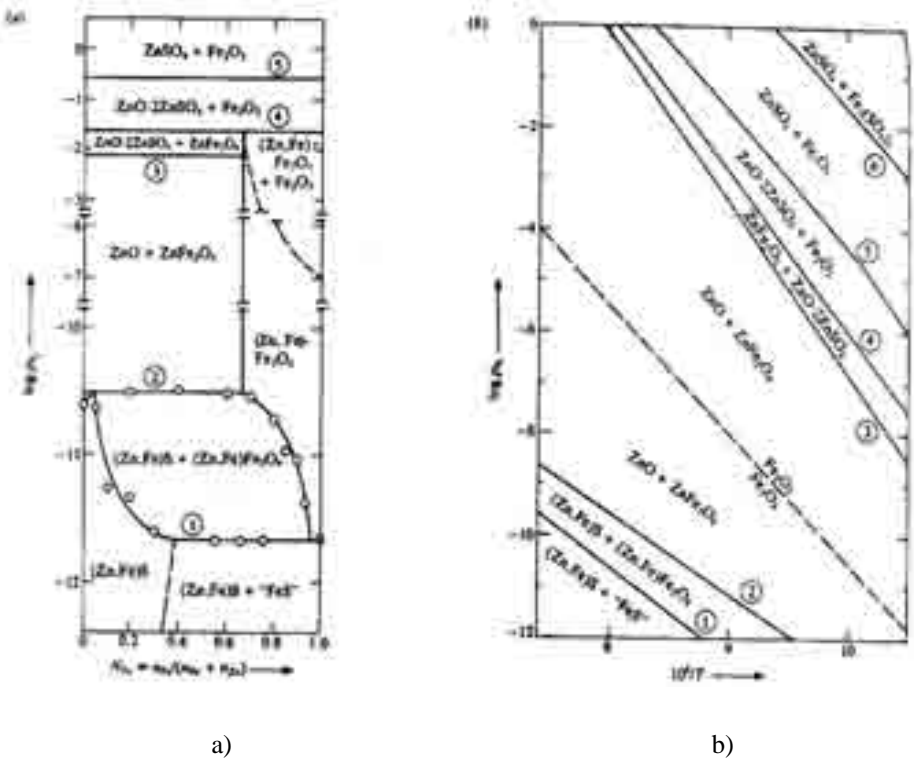


Figura 8.4. Potențialele de oxigen în sistemul Zn-Fe-S-O pentru 1atm SO₂[6]: a) în funcție de N_{Fe}; b) în funcție de temperatură.

Figura 8.4.a arată potențialul de oxigen, $\log P_{O_2}$, la temperatura de 891 °C în funcție de fracția molară a fierului, $N_{Fe} = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_{Zn})$. Se observă că la potențiale de oxigen scăzute, ZnS este capabilă să înglobeze până la 35 % moli de FeS formând soluția solidă de *sفاليرит*, (Zn,Fe)S. La un conținut ridicat de fier apare pirotina, FeS. La oxidarea sulfurilor pot

apare și spineli, $(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Într-un amestec de sulfuri $(\text{Zn,Fe})\text{S} + \text{FeS}$, prima oxidare va avea loc la $\log P_{\text{O}_2} \approx -11,7$ și produsul oxidat va fi Fe_3O_4 aproape pur.

Pe măsură ce sulfura de fier se va oxida, sfaleritul rămas va fi mai bogat în zinc și se vor forma spineli cu un conținut mare de zinc, iar la $\log P_{\text{O}_2} \approx -10,5$, la echilibru, vom avea ZnS și ZnFe_2O_4 aproape pure. La acest potențial al oxigenului sfaleritul se va oxida până se va obține un amestec de ZnO și ZnFe_2O_4 . La valori ale potențialului de oxigen peste $\log P_{\text{O}_2} \approx -7$, Fe_3O_4 din faza de spinel va oxida la Fe_2O_3 , iar la $\log P_{\text{O}_2} \approx -2,1$, ZnO va reacționa pentru a da sulfatul bazic $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$. În final, la $\log P_{\text{O}_2} \approx -1,6$ sulfatul bazic de zinc va reacționa cu ZnFe_2O_4 și la $\log P_{\text{O}_2} \approx -0,5$, se va transforma în ZnSO_4 .

Efectele temperaturii asupra celor trei faze de echilibru în sistemul Zn-Fe-S-O este arătat în Figura 8.4.(b) unde se observă încă o dată că fazele sulfatului sunt favorizate de temperaturi scăzute și potențiale ridicate de oxigen, iar ZnSO_4 poate coexista cu Fe_2O_3 într-un interval larg de temperatură. La temperaturi mai joase se va forma sulfatul de fier, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$.

Figurile 8.4. (a) și (b) se referă la presiunea de o atmosferă a dioxidului de sulf. La presiuni mai mici, așa cum se întâlnește în procesele industriale de prăjire, potențialul de oxigen pentru echilibrul sulfură-oxid se va deplasa spre valori mai scăzute, iar pentru echilibrul oxid-sulfat spre valori mai mari, în concordanță stoichiometrică cu reacțiile corespunzătoare.

8.1.2. CINETICA PRĂJIRII

Prăjirea este un proces în care un solid reacționează cu un gaz pentru a forma alt solid și alt gaz:



La prăjirea sulfurii de fier, FeS , se formează straturi concentrice de Fe_3O_4 și Fe_2O_3 iar la prăjirea sulfurii de cupru, Cu_2S , straturi concentrice de Cu_2O , CuO și chiar CuSO_4 . Astfel, la un moment dat, minereul prăjit poate conține sulfură nereacționată, sulfat și oxizi.

Stratul de oxid format este relativ dens iar ritmul prăjirii este controlat de difuzia oxigenului în interior și a dioxidului de sulf în afară prin stratul de oxid. Formarea sulfatului este mai lentă decât prăjirea ca atare. Aceasta rezultă din faptul că sulfatul ocupă un volum mai mare decât oxidul și fiind destul de dens difuzia gazelor se va face cu viteză mică prin stratul deja format.

Formarea feriților depinde de natura fizică a minereului. Dacă minereul conține două faze diferite, de exemplu, FeS și ZnS, acestea vor fi oxidate separat formându-se Fe₂O₃ și ZnO, iar formarea feritului de zinc se va realiza după mai mult timp. Dacă minereul primar este o soluție solidă de FeS în ZnS, formarea feriților este mult accentuată. Din experiență s-a dovedit că formarea feriților de zinc este îngreunată dacă prăjirea se realizează la temperaturi mari. O explicație posibilă pentru acest fenomen este faptul că primul produs oxidat, Fe₃O₄, este oxidat mai departe la Fe₂O₃, înainte să aibă posibilitatea să se transforme în feriti de zinc.

În cazul în care sulfurile de fier și cupru sunt prăjite lent la temperatură joasă, cuprul difuzează spre centru unde se combină cu restul de sulf și fierul difuzează spre suprafață unde este oxidat. Acest proces poate fi ușor înțeles din termodinamica prăjirii. Întrucât oxizii de fier sunt mult mai stabili decât oxizii de cupru, pentru reacția $Cu_2O + FeS = FeO + Cu_2S$, energia Gibbs devine negativă, având valoarea cea mai joasă în cazul în care într-o cantitate de minereu prăjit cuprul este prezent sub formă de sulfură și fierul sub formă de oxid. Deoarece viteza de difuzie a cationilor de cupru și fier este mai mare decât cea a anionilor de sulf și oxigen, cupru difuzează către centru care este bogat în sulf.

8.1.3. TEHNOLOGIA PRĂJIRII

Prăjirea se poate executa în mai multe tipuri de cuptoare.

Cuptoarele încărcate mecanic cu vatre multiple au fost pentru o perioadă lungă de timp principalele agregate în care avea loc prăjirea minereurilor sulfuroase. Mai târziu a fost dezvoltată prăjirea prin pulverizare.

În ultimi ani prăjirea în strat fluidizat a devenit tehnica cea mai utilizată (Figura 8.5).

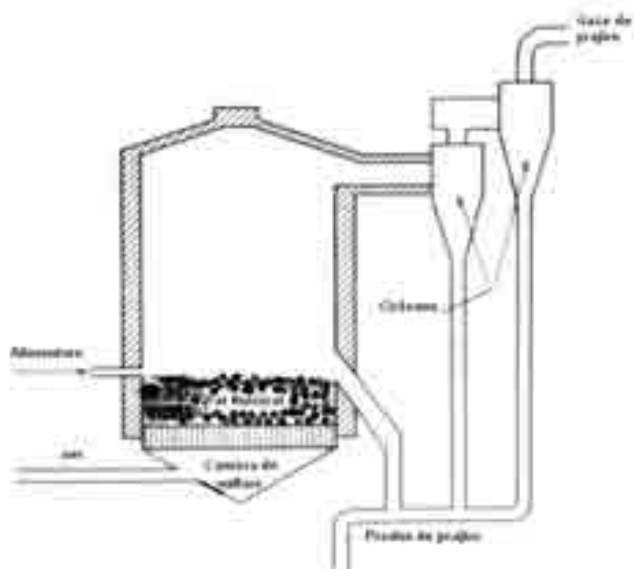
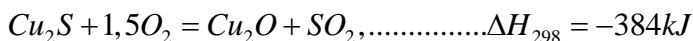
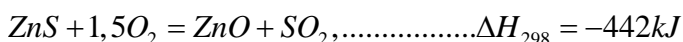
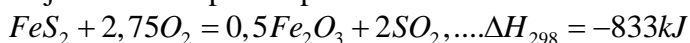


Figura 8.5. Prăjirea în pat fluidizat a concentratelor sulfuroase [15]

Prăjirea este un proces puternic exoterm:



Căldurile de reacție pentru prăjirea oxidantă sunt de același ordin de mărime ca în cazul combustiei carbonului. În cazul în care aceste efecte termice ale reacțiilor se însumează temperatura în cuptorul de prăjire poate depăși 1700 °C. Aceasta este mai mare decât punctul de topire a celor mai multe sulfuri și oxizi metalici, iar dacă prăjirea se desfășoară fără pierderi de căldură vor rezulta mai mulți compuși în stare topită. De obicei, pierderile de căldură sunt suficient de mari pentru a menține o temperatură joasă. Pierderile de căldură și în consecință temperatura disponibilă este dependentă de viteza prăjirii, iar dacă aceasta este foarte scăzută o parte importantă de căldură este pierdută în exterior.

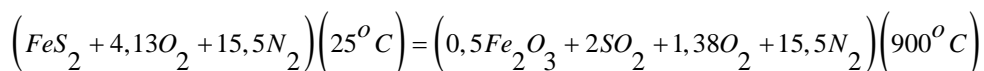
Viteza prăjirii este dependentă de tipul de echipament folosit dar și de cât de complet se realizează procesul de prăjire. Astfel, minereul de cupru concentrat poate fi prăjit într-un cuptor cu vetre multiple cu condiția

ca sulfura să nu se elimine complet. Dacă se dorește prăjirea totală, va fi nevoie de suplimentarea cantității de căldură.

În cuptoarele moderne cu prăjire prin pulverizare și pat fluidizat viteza de prăjire este foarte mare și pierderile de căldură mici. În aceste condiții, răcirea reprezintă o prioritate pentru a preveni sinterizarea încărcăturii.

Bilanțul căldurii pentru prăjire este exemplificat în Tabelul 8.1, în cazul prăjirii piritei cu 50% aer în exces în cuptorul cu pat fluidizat.

Reacția specifică prăjirii este următoarea:



Este evidențiat faptul că există un surplus de căldură de 214 kJ, valoare care este mai mare decât pierderea normală și pentru a păstra temperatura la o valoare joasă este necesară răcirea suplimentară. La anumite tipuri de cuptoare răcirea se realizează prin alimentarea cu apă direct în patul fluidizat. Alte tipuri de cuptoare prezintă tuburi de răcire cu apă în pereții cuptorului.

Tabelul 8.1. Bilanțul termic pentru prăjirea piritei

Intrare		kJ	Ieșire	kJ
FeS ₂	25°C	0	0,5Fe ₂ O ₃	65
4,13O ₂ +15,5N ₂	25°C	0	2SO ₂	86
Fe+0,75O ₂ =0,5Fe ₂ O ₃	-ΔH ₂₉₈	411	15,5N ₂	ΔH ₂₉₈ ¹¹⁷³ 429
2S+2O ₂ =2SO ₂	-ΔH ₂₉₈	594	1,38O ₂	39
			FeS ₂ =Fe+2S	ΔH ₂₉₈ 172
			Surplus de căldură	214
Suma		1005	Suma	1005

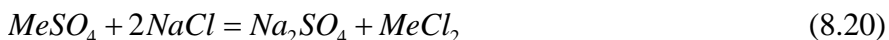
Observăm faptul că gazele evacuate conțin o cantitate de căldură de 554kJ(86+429+39) care reprezintă mai mult de jumătate din totalul cantității de căldură rezultată în urma procesului de prăjire. La majoritatea uzinelor moderne gazul este folosit pentru producerea de abur, obținându-se din prăjirea unei tone de pirită mai mult de o tonă de abur.

Capacitatea unui cuptor cu pat fluidizat este determinată de viteza reacției chimice de prăjire și de dinamica patului fluidizat. Pentru minereul

cu granulația între 1...6 mm, prăjirea se poate desfășura la o viteză mare a aerului fără pierderi importante de pulberi. În această situație, există aer suficient iar timpul necesar procesului este dat de viteza reacțiilor chimice. Pentru minereurile microgranulate viteza reacțiilor chimice este mare dar poate fi limitată de alimentarea cu aer. În aceste cazuri, cuptorul funcționează cu pierderi mari de pulberi, acestea regăsindu-se în cicloane.

8.1.4. PRAJIREA CLORURANTĂ

Prăjirea clorurantă se aplică atunci când este necesară transformarea unei sulfuri sau a unui metal în clorură metalică solubilă, în vederea prelucrării pe cale hidrometalurgică. Prăjirea se efectuează în prezența acidului clorhidric sau a clorurii de sodiu după reacțiile:

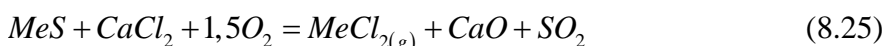


Zgura rezultată în urma prăjirii minereului de pirită conține cantități variate de Cu, Zn, S etc. În vederea extragerii metalelor neferoase, aceasta este amestecată cu 10% NaCl și prăjită cu aer la 500...600°C. Procesul este descris de reacția:



unde Me = (Cu, Zn, Au, Ag etc.). Produsul prăjit este ulterior tratat în acid pentru recuperarea metalelor neferoase.

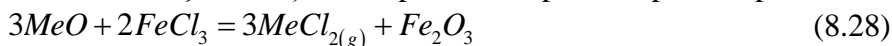
Un alt tip de prăjire clorurantă este folosită pentru a transforma metalele neferoase în cloruri volatile. Un astfel de proces se desfășoară la temperaturi mari și este necesară prezența clorurii de calciu sau a clorului elementar. În primul caz, reacțiile sunt de tipul:



În prezența clorului elementar, reacțiile sunt:



Primele reacții necesită o temperatură de peste 1250 °C. Pentru al doilea tip de reacții sunt suficiente temperaturi de 900...1000 °C. Oxidul de fier nu este clorurat ușor, reacția fiind puternic deplasată spre dreapta:



8.1.5. SISTEMUL CALCIU-SULF-OXIGEN

Acest sistem prezintă o importanță deosebită pentru metalurgia extractivă din mai multe motive:

- desulfurarea metalelor;
- concentrarea sulfurului din combustie și gazele arse;
- utilizarea gipsului și anhidritei.

În acest sistem, fazele ce se pot forma sunt CaO, CaS și CaSO₄ (Figura 8.6.)

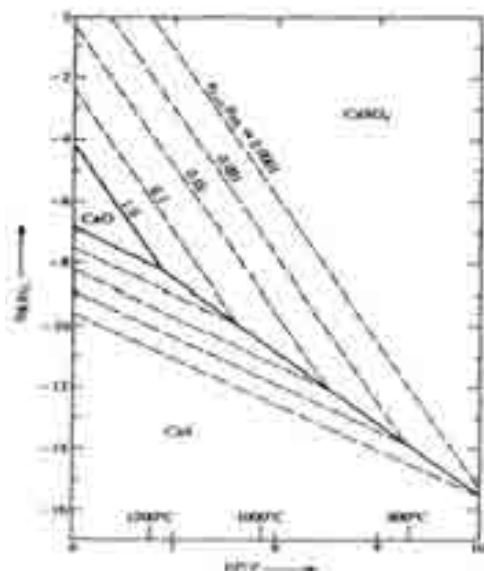
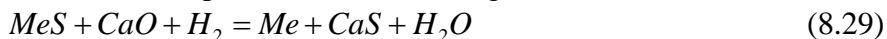


Figura 8.6. Potențialul de oxigen în sistemul Ca-S-O [6].

Pentru o activitate a oxidului de calciu egală cu unitatea și o presiune a dioxidului de sulf egală cu 1 atm., potențialele de oxigen la echilibru în

sistemele CaO-CaS și CaO-CaSO₄ sunt funcții simple de temperatură. Pentru presiuni ale SO₂ mai mici de 1 atm. și activitatea oxidului de calciu mai mare de o unitate, potențialul de oxigen pentru echilibrul sistemului CaO-CaS se deplasează spre valori mici iar pentru sistemul CaO-CaSO₄ spre valori mari. Aceasta este arătată de liniile întrerupte care dau potențialul de oxigen pentru diferite valori ale produsului $a_{CaO} \cdot P_{SO_2}$. În contrast, linia continuă dă echilibrul între CaS și CaSO₄ și este independentă de valoarea produsului. Rezultă că oxidul de calciu poate reacționa cu sulfurul în două moduri diferite: în condiții de reducere obținându-se sulfura și în condiții de oxidare obținându-se sulfatul.

Formarea sulfurii de calciu este esențială pentru extragerea sulfurului din sulfurile metalelor. Astfel, oxidul de calciu este utilizat pentru extragerea sulfurului din oțelul lichid sau din buretele de fier. De asemenea, oxidul de calciu a fost propus de a fi folosit pentru a obține metale direct din minereurile sulfuroase prin reducere cu hidrogen:



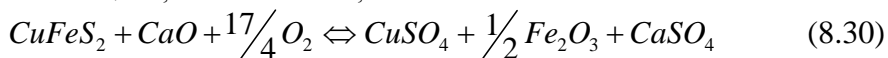
Reducerea celor mai multe sulfuri metalice numai cu hidrogen este efectiv imposibilă. Prezența oxidului de calciu care consumă sulfurul determină deplasarea echilibrului reacției spre dreapta. În locul hidrogenului ca agenți reducători se pot folosi monoxidul de carbon sau cocsul.

Oxidul de calciu mai poate fi folosit la extragerea impurităților sulfuroase din combustibilii gazoși și solizi.

Pe când formarea de CaS este favorizată de temperaturile mari, CaSO₄ se formează cu precădere la temperaturi joase. Limita cea mai joasă a temperaturii este stabilită de cinetica reacției. Așa cum s-a menționat, desulfurarea este un procent lent, și sunt necesare temperaturi mai mari de 800°C pentru a obține o cinetică acceptabilă. Chiar și așa, eficiența oxidului de calciu depășește rar 25%.

Reacția prin care se formează CaSO₄ a fost studiată în mod special ca o metodă prin care se poate extrage SO₂ din gazele fierbinți de combustie. În cele mai multe uzine metalurgice, gazele arse sunt utilizate pentru producerea acidului sulfuric. În cazul în care acidul sulfuric nu este necesar și emisia în atmosferă a acestor gaze este interzisă prin lege, blocarea SO₂ este posibilă cu oxidul de calciu. Legarea SO₂ poate fi

realizată într-un cuptor separat sau direct în cuptorul de prăjire a sulfurilor. Astfel, s-a propus un procedeu prin care calcopirita se prăjește împreună cu oxidul de calciu, obținându-se reacția:



Din produsul obținut se poate obține atât cuprul cât și acidul sulfuric.

Cu toate că sulful din gazele calde de combustie și prăjire (SO_2) este legat sub formă de sulfat care se depune, este posibilă și reacția inversă. Astfel în anul 1950, când a fost o criză de sulf pe piața mondială, o parte din SO_2 necesar pentru producerea acidului sulfuric a fost obținut din ipsos sau anhidrită. Se observă din Figura 8.6. că descompunerea CaSO_4 pentru a obține SO_2 necesită temperaturi înalte și o activitate redusă a CaO . Dacă sulfatului de calciu i se adaugă materiale silicioase sau argiloase, acestea fiind bine amestecate și apoi supuse unui proces termic într-un cuptor rotativ, se obține ca produs adițional cimentul Portland.

Descompunerea CaSO_4 este o reacție puternic endotermă, necesitând temperaturi înalte și ca urmare consumurile de combustibil vor fi mari. În condițiile actuale ale pieței, în care combustibilul este scump și sulful obținut din industria metalurgică și cea petrolieră este abundent, utilizarea CaSO_4 ca materie primă pentru obținerea sulfurului este neeconomică. Totuși, când depozitele actuale de sulf ieftin vor fi epuizate, soluția cea mai potrivită va fi aceea de a prelucra imensele depozite de ghips și anhidrită existente în natură.

8.1.6. ALTE TRATAMENTE APLICATE GAZELOR REZULTATE DE LA PRAJIREA SULFURILOR

Gazele cu concentrații diferite de SO_2 sunt obținute în urma unor operații de prelucrare a minereurilor sulfuroase cum ar fi: prăjirea, sinterizarea, topirea sau convertizarea. Dacă proporția de SO_2 este mai mare de 5%, gazele pot fi folosite direct pentru producerea acidului sulfuric. În cazurile în care concentrațiile sunt mai mici și nu pot fi emise în atmosferă, dioxidul de sulf poate fi extras prin diferite metode.

O metodă este reacția cu carbonatul de calciu și apă într-un turn absorbator, CaSO_4 obținut fiind spălat imediat ce se formează.

O altă posibilitate este absorbția dioxidului de sulf din gaze folosind o soluție tampon puternică, cu un $\text{pH}=3\dots6$, de exemplu dimetilnilina sau citratul de sodiu. O astfel de soluție are capacitatea de a absorbi dioxidul de sulf la temperaturi joase și de a ceda la temperaturi înalte. Introdus în soluția într-un dispozitiv în care poate circula de la turnul absorbtor cu temperatură joasă la turnul desorbtor cu temperatură înaltă, se obține o concentrație mare de SO_2 . Alternativ, desorbția se poate face și la presiune redusă. Gazul astfel obținut poate fi folosit atât pentru obținerea acidului sulfuric sau se compresează pentru a forma dioxid de sulf lichid care poate fi folosit ulterior în alte scopuri.

8.2. AGLOMERAREA MINEREURILOR

Minereurile mărunte se transformă în bulgări prin brichetare, sinterizare și peletizare. Brichetarea, care se realizează prin presarea minereurilor sau concentratelor cu adăsură de lianți, prezintă o mai mică importanță în metalurgia extractivă decât sinterizarea și peletizarea. În prezent există tendința de a folosi în încărcătura furnalului 60...90% minereu aglomerat sau peletizat.

8.2.1. BRICHETAREA

Brichetarea este operația prin care particulele fine de material solid sunt transformate prin presare în produse de formă paralelipipedică, ovoidală etc. numite *brichete*. Aceasta se aplică, în special, cărbunilor, minereurilor prăfoase, concentratelor fine de fier, minereurilor de fier reduse sub formă de pulbere.

Brichetarea se execută în prese cu sau fără adăugare de liant. Brichetarea fără liant se poate face la presiune joasă, când materialul conține elemente însoțitoare cu proprietăți de liere, și la presiune medie în lipsa conținutului acestor elemente cum ar fi în cazul cărbunilor brunii inferiori și al minereurilor de fier reduse.

Brichetarea cu liant mărește lipirea particulelor fine între ele prin presare și crește rezistența mecanică a acestora. Lianții folosiți în cazul

cărbunilor sunt smoala și gudroanele, iar în cazul minereurilor pot fi: varul, cimentul, clorura de magneziu, gipsul etc. Adaosul de lianți pentru brichetarea minereurilor variază între 10...20%, fapt ce determină scăderea conținutului de metal al brichetelor față de conținutul materialului prăfos, ceea ce constituie un dezavantaj al brichetării cu lianți a minereurilor.

În Figura 8.7 se prezintă o presă de brichetare cilindrică cu valțuri pentru cărbuni.

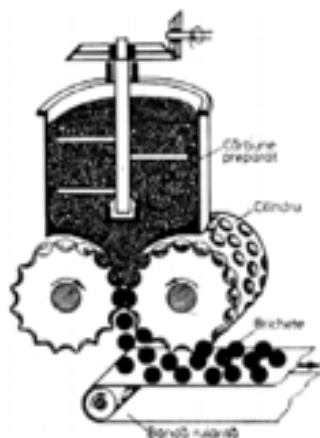


Figura 8.7. Presă de brichetare cilindrică cu valțuri [14].

8.2.2. AGLOMERAREA PRIN SINTERIZARE

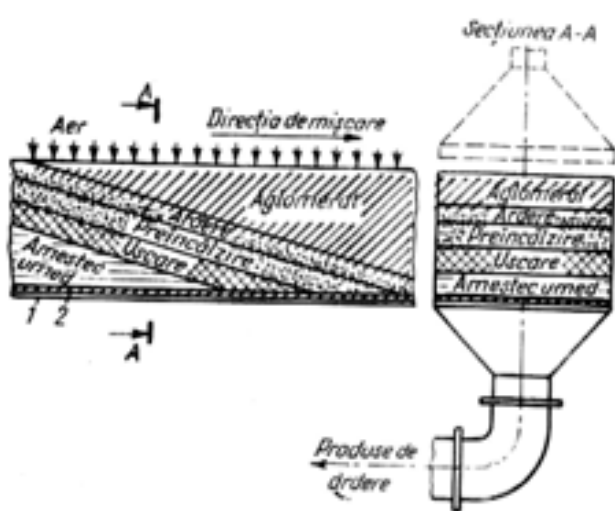
Aglomerarea prin sinterizare se aplică minereurilor cu granulația de 0...10 mm. Ea constă în încălzirea minereurilor până la o temperatură când o serie de compuși ușor fuzibili formați în cursul procesului se topesc și lipesc între ele particulele de minereu. Acesta este procedeul cu cea mai mare aplicabilitate industrială, în special, pentru aglomerarea minereurilor de fier.

Aglomerarea prin sinterizare se poate realiza fie prin *aspirație*, când aerul este aspirat prin stratul de materiale încărcate pe un grătar, fie prin punerea minereului în *contact direct* cu flacăra și gazele arse. Primul procedeu poate fi *continuu* și se poate realiza pe *bandă Dwight-Lloyd* sau pe *mesa rotative* sau *discontinuu* și se face în *cutii Greenwalt*. Al doilea procedeu are loc în cuptoare rotative și în cuptoare cu strat fluidizat.

În cazul aglomerării prin aspirație, căldura este produsă prin arderea unui combustibil solid introdus în amestecul de aglomerare. Acest amestec este compus din minereuri mărunte de fier sau de mangan, combustibil solid (cocs măcinat sub 3 mm) și fondant (calcar, dolomită sau var măcinat sub 3 mm). La aglomerarea concentratelor sulfuroase (blendă, galenă, pirită etc), rolul combustibilului îl are sulfurul din sulfuri.

În cursul procesului de aglomerare, pe lângă sinterizarea particulelor, au loc și o serie de transformări chimice, în urma cărora se elimină o parte din elementele dăunătoare ca: sulfurul, arsenul etc. De aceea, aglomeratul devine superior minereului din care s-a format atât din punct de vedere al compoziției granulometrice cât și al compoziției chimice.

8.2.2.1. Aglomerarea pe bandă Dwight-Lloyd



Procedeul de aglomerare pe bandă este prezentat în Figura 8.8. În cazul aglomerării minereurilor de fier, amestecul de aglomerare compus din minereuri de fier mărunte, praf de furnal, calcar și cocs măcinat sub 3 mm este așezat pe grătarul benzii de aglomerare.

Figura 8.8. Schema procesului de aglomerare pe bandă [21]: 1- pat de protecție; 2- grătar

Combustibilul solid este aprins cu ajutorul flăcării unui cuptor de aprindere, situat deasupra amestecului de aglomerare. Aerul de combustie și gazele rezultate din ardere sunt aspirate pe la partea de jos, prin grătar, astfel vor străbate stratul de amestec. Zona de ardere se deplasează în jos, datorită absorbției, arderea terminându-se la nivelul grătarului.

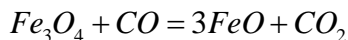
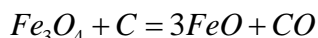
În stratul de material de pe banda de aglomerare se disting la un moment dat următoarele zone:

- zona superioară, în care se află aglomerat;
- zona de ardere, unde are loc arderea combustibilului și se produce aglomerarea particulelor;
- zona de preîncălzire și uscare a amestecului de minereuri;
- zona de amestec umed.

În vederea micșorării cantității de praf care trece în instalația de absorbție, peste grătar se așază un strat uscat de aglomerat cu granulația de 10...25 mm, rezultat de la clasarea aglomeratului.

După formarea stratului de aglomerat în partea superioară, aerul aspirat în continuare răcește aglomeratul și ajunge preîncălzit în zona de ardere. Gazele arse străbat straturile inferioare preîncălzindu-le și participând la unele reacții de reducere. Căldura dezvoltată în zona de ardere ridică temperatura amestecului la 1300...1400 °C.

Sub acțiunea reducătoare a carbonului din încărcătură, a oxidului de carbon și a hidrogenului din gaze au loc următoarele reacții:



Aceste reacții sunt favorizate de existența carbonului în cantități mari în încărcătură. În condițiile producerii aglomeratului obișnuit, fără adaos de fondanți, oxidul feros în aglomerat ajunge la 20...25%. În prezența dioxidului de siliciu, formează cu acesta faialitul:

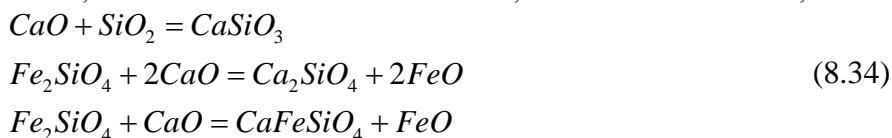


care are temperatura de topire de 1209 °C. Împreună cu oxidul feros și cu dioxidul de siliciu, faialitul formează compuși complecși de forma $Fe_2SiO_4 \cdot FeO \cdot SiO_2$, care dau eutectice cu temperaturi de topire sub 1200 °C. Faialitul și acești compuși ușor fuzibili trec în stare lichidă, antrenând și topirea altor oxizi din amestec iar după solidificare dau aglomeratului rezistență mecanică mare. Un aspect negativ al formării faialitului este că

înrautățește reductibilitatea aglomeratului, conducând la scăderea indicatorilor de funcționare a furnalului.

În conducerea procesului de aglomerare, regimul termic trebuie astfel reglat, încât aglomeratul să fie suficient de rezistent fără a deveni greu reductibil. Aceste cerințe sunt realizate la conținuturi de 18...22% FeO în aglomeratul fără fondant.

În condițiile producerii unui *aglomerat autofondant*, cu adaos de calcar sau de var, reacțiile de formare a faialitului sunt frânate din cauza prezenței oxidului de calciu, față de care dioxidul de siliciu are afinitate mai mare decât față de oxidul feros. În aceste condiții sunt favorizate reacțiile:



În aglomeratele autofondante, conținutul de oxid feros scade la 10...15%, datorită scăderii cantității de silicați de fier. În comparație cu aglomeratul obișnuit, aglomeratul autofondant are o reductibilitate mai mare, însă o rezistență mecanică mai mică. Micșorarea rezistenței se datorește faptului că unii silicați de calciu își măresc volumul în timpul răcirii. De asemenea, în aglomerat rămân particule de var necombinate, care, în contact cu apa formează hidroxidul de calciu cu majorare de volum. Din acest motiv, aglomeratul autofondant nu trebuie răcit cu apă și nici depozitat mai mult de 16...24 de ore.

În cazul creșterii bazicității peste valoarea de 1,1, aglomeratul își îmbunătățește rezistența, menținându-se ușor reductibil, datorită formării feritilor de calciu care sunt principalii lianți ai acestor aglomerate.

Pregătirea încărcăturii alcătuită din numeroși componenți precum: minereuri mărunte din fier și mangan în stare naturală sau concentrate, praf de furnal, cenuși de pirită, oxid de la laminoare, calcar, combustibil solid etc., urmărește obținerea unei permeabilități maxime la trecerea gazelor și a unei compoziții și granulații uniforme.

În Figura 8.9. este prezentat fluxul tehnologic al unei fabrici de aglomerare.

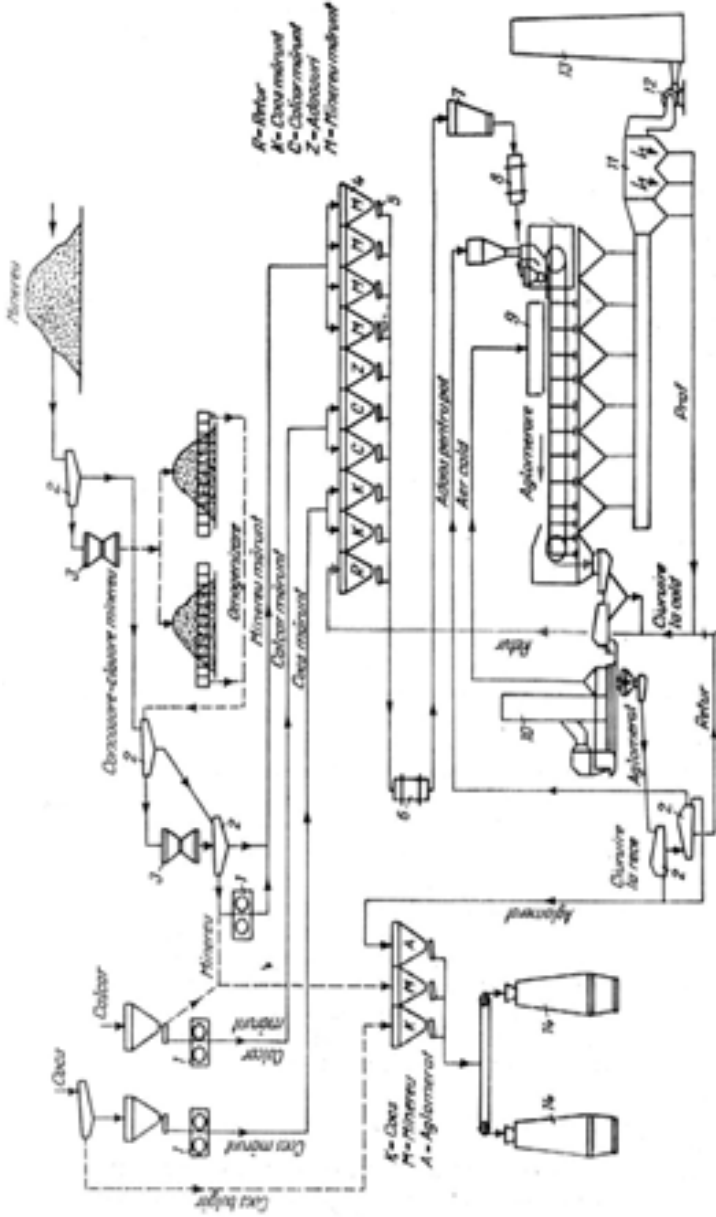


Figura 8.9. Fluxul tehnologic al unei fabrici de aglomerare [21]:

1-concoare cu cilindri; 2- cioruri; 3- concoare conice; 4- silozuri de dozare; 5- dozatoare; 6- toabă de amestecare primară; 7- siloz pentru încălzitură; 8- toabă de amestecare secundară; 9- arzător; 10- răcitor pentru aglomerat; 11- electrofiltru; 12- exhauster; 13- coș; 14- furnale.

8.2.2.2. Aglomerarea în cutii Greenwalt

Acesta este un procedeu discontinuu de aglomerare prin aspirație. Cutia este din fontă turnată sau din oțel și are forma dreptunghiulară, cu lungimea de 5...9 m și lățimea de 2,5...4 m. Fundul cutiei este format din bare metalice mobile, care formează grătarul cutiei și se montează la o adâncime de 200...350 mm. Amestecul de aglomerare se încarcă într-un strat de 200..300 mm. După încărcare se face aprinderea la suprafața încărcăturii, concomitent cu crearea unei depresiuni sub grătarul cutiei care prin arderea combustibilului solid produce aglomerarea minereului.

Spațiul de sub bare este pus în legătură cu exhaustorul printr-o tubulatură care permite rotirea cutiei și descărcarea aglomeratului.

Procesul de aglomerare durează 10...20 minute, în funcție de materia primă, iar consumul total de energie electrică este de 15...18 kWh/t.

8.2.2.3. Aglomerarea în strat fluidizat

Tangențial în peretele cilindric al cuptorului se găsește montat un arzător de gaze. În cădere, materialul este reținut de un curent de gaze fierbinți, formându-se astfel un strat fluidizat. Gazele fierbinți rezultate în urma arderii combustibilului într-un arzător montat în zona inferioară, astfel orientat încât să imprime acestora o mișcare în spirală. Particulele mici de minereu se încălzesc până la temperatura de înmuiere, iar prin lovire între ele, se lipesc unele de altele și cad pe fundul rotativ al cuptorului.

Acest procedeu este cunoscut din anul 1935, însă este puțin utilizat la scară industrială. Față de aglomerarea prin aspirație (pe bandă sau în cutii), aglomerarea în strat fluidizat prezintă o serie de dezavantaje: productivitate mică, aglomerat mai greu reductibil, consum mare de combustibil, dificultăți în exploatare datorită formării de lipituri, durabilitate mică a căptușelii refractare care duce la numeroase staționări etc.

8.2.3. AGLOMERAREA PRIN PELETIZARE

Peletizarea permite transformarea în bucăți a minereurilor naturale sau a concentratelor umede, foarte fine (sub 0,2 mm) care nu se pot aglomera prin procedeele de aglomerare prezentate. Procedeu elaborat de metalurgul suedez A.G. Anderson a fost patentat în 1912.

Fluxul tehnologic de fabricare a peletelor cuprinde 3 etape:

- obținerea granulației corespunzătoare;
- peletizarea minereului cu formarea peletelor crude, care se prezintă sub forma unor bile cu diametrul de 10...30 mm;
- arderea peletelor crude pentru obținerea rezistenței la șoc mecanic și termic.

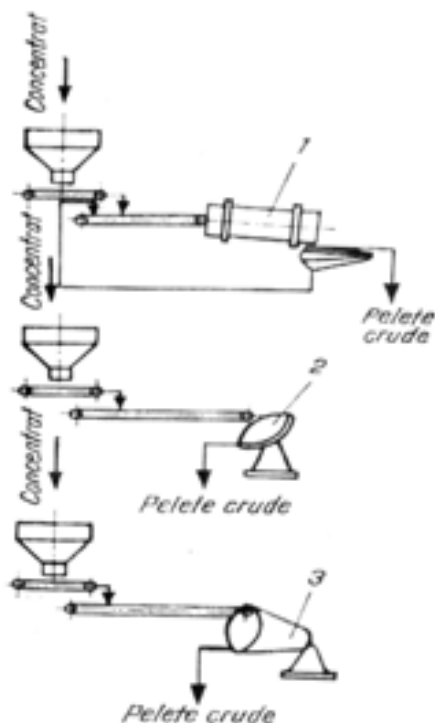


Figura 8.10. Schema agregatelor de peletizare [21]: 1-tambur cilindric; 2- taler; 3- tambur conic.

Peletele crude se obțin în agregate rotative (tobe cilindrice, talere rotative și tobe conice), prezentate în Figura 8.10, prin aderența particulelor fine umezite, în cursul mișcării de rostogolire, formându-se straturi aderente succesive. Cele mai utilizate agregate de peletizare sunt talerele rotative cu diametre de 2...5 m și înălțimi de 200...700 mm, montate pe un dispozitiv care le permite înclinare la diferite unghiuri. Productivitatea talerelor variază între 2 și 25 t/m²·zi, în funcție de caracteristicile minereului, de înclinație și de turație.

Lierea particulelor foarte fine are loc datorită forțelor de adeziune, amplificate de ciocnirea particulelor la rostogolire și favorizate de prezența lianților naturali (0,5...1% argilă) sau de adaosul de lianți, precum: varul,

bentonite, leșii sulfite, CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , Na_2SiO_3 , H_2SO_4 , în cantități de 0,1...2,5%.

În procesul de peletizare granulația materialului are un rol esențial; granulația optimă este sub 0,1...0,2 mm (65...80% material < 0,074mm), ajungând la 1...3 mm dacă materialul peste 0,2 mm depășește 10...15%. Umiditatea optimă a materialului, dependentă de granulație și de proprietățile superficiale ale granulelor, variază între 7,5...12 % pentru concentratele de magnetit, hematit sau sulfuri, și între 14...20 % pentru praful de furnal sau cenușile de pirită.

Rezistența redusă la compresiune a peletelor crude ($5...10 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) impune uscarea lor. Arderea conferă peletelor rezistență și se face la temperaturi de 1200 °C pentru magnetit și circa 1350 °C pentru hematit. Încălzirea trebuie să se facă încet până la evaporarea completă a apei (cca 400 °C), apoi să continue cu o pauză la 900 °C, terminându-se cu calcinarea la 1350 °C. Arderea se face în atmosferă cu exces de oxigen.

Peletele crude se întăresc datorită recristalizării oxizilor de fier, ceea ce are ca efect formarea unui schelet cristalin în interiorul peletei, precum și prin apariția unor compuși ușor fuzibili asemănători celor ce apar la aglomerarea prin sinterizare.

Arderea peletelor se poate realiza în cuptoare cu cuvă cu camere de combustie laterale, pe grătare continue asemănătoare benzilor de aglomerare sau în agregate combinate, formate din grătar continuu și cuptor tubular.

8.2.4. CALITATEA PRODUSELOR AGLOMERATE

Din punct de vedere al compoziției chimice, criteriile de apreciere a calității produselor aglomerate sunt aceleași ca și la minereuri: conținutul de metal util, cantitatea și compoziția sterilului, valoarea metalurgică, conținutul de elemente dăunătoare, uniformitatea compoziției etc.

Reductibilitatea poate fi nefavorabilă în cazul aglomeratelor feroase neautofondante și se poate aprecia fie pe baza conținutului de FeO , care la acestea nu trebuie să depășească 20...22 %, fie pe baza determinării în laborator a reductibilității.

Porozitatea, care influențează reducerea bucăților de aglomerat, este în general bună atât la aglomeratele obținute pe grătar, cât și la pelete. Aglomeratele produse în cuptor rotativ au porozitatea mai mică.

Granulația aglomeratului obținut prin sinterizare rezultă din operația de clasare care se execută după răcirea acestuia. Livrarea se face pe clase de mărime, de exemplu, 10...30 și 30...60 mm. Peletele au o granulație mult mai uniformă decât aglomeratul (10...30 mm), ceea ce conduce la avantaje în funcționarea furnalului. Spre deosebire de aglomerat, peletele se pot transporta și depozita timp îndelungat.

Rezistența aglomeratului este o caracteristică importantă și se determină la toba Rubin. Aceasta este alcătuită dintr-un tambur din tablă cu diametrul de 1000 mm și lungimea de 500 mm, având în interior trei platbande de 250 mm lățime, sudate în lungul mantalei, în trei puncte simetrice pe circumferința acesteia. În tobă se încarcă 20 kg aglomerat mai mare de 40 mm și se rotește timp de 4 minute cu 25 rot/min. După rotire, aglomeratul se trece prin site cu ochiuri de 5, 10 și 40 mm. Indicele de rezistență este dat de cantitatea, în procente, care a trecut prin sita cu ochiuri de 5 mm. Aglomeratele de calitate bună au indicele de rezistență la toba Rubin mai mic de 20%.

În cazul peletelor se determină rezistența la compresiune pe peletă. Aceasta trebuie să fie mai mare de 180...200 daN/peletă.

8.3. COMBUSTIBILI

Cărbunele, cocsul, petrolul și gazele naturale reprezintă materiale brute importante în procesele metalurgice. Ele sunt folosite drept combustibili și de asemenea ca agenți reducători. Din punct de vedere chimic, cărbunele, petrolul mineral și gazul natural sunt compuse din carbon și hidrogen cu mici adaosuri de alte elemente: azot, sulf și oxigen. Frația atomică n_H/n_C în cărbune poate fi aproape de unitate sau mai mică, iar în țițeiurile minerale între 2 și 3. Raportul cel mai mare, $n_H/n_C=4$, este găsit în metan care este principalul component a gazului natural.

Cărbunii și țițeiul brut conțin cantități variabile de cenușă constând din oxizi metalici și silicați. Când cărbunele sau țițeiul este ars în urma

reacției rămâne cenușa. Cenușa este privită ca un balast al combustibilului și coboară valoarea sa economică. Majoritatea cărbunilor conțin sulf, care poate fi parțial legat ca sulfuri anorganice cum sunt piritele și parțial legat chimic în hidrocarburi. Când cărbunele este ars sulful intră în gazele de combustie ca SO₂. Atunci când cărbunele sau cocsul sunt folosite ca agent reducător, sulful poate contamina metalul, ceea ce este un lucru dăunător.

Pentru a analiza reacțiile ce au loc între diferiții constituenți din combustibili trebuie determinată variația energiei de formare Gibbs a unui mol de carbon în stare standard, aceasta observându-se în Figura 8.11. Starea de echilibru aleasă pentru carbon este grafitul, care este stabil și energia sa Gibbs este reprezentată de linia orizontală zero.

Se observă că hidrocarburile stabile la temperatura camerei sunt: metanul, CH₄ și etanul, C₂H₆. Toate celelalte hidrocarburi, inclusiv cărbunele, țițeiul și majoritatea compușilor organici și toate organismele vii, inclusiv noi înșine, sunt instabile din punct de vedere termodinamic la temperatura camerei și au tendința de a se descompune în molecule mai simple. Doar viteza mică a reacțiilor, și în cazul nostru, efortul continuu de hrană organică proaspătă, împiedică această descompunere.

La temperaturi de peste 500 °C, chiar și metanul devine instabil și se descompune în grafit și hidrogen. Dacă materialul original conține oxigen acesta va reacționa cu C și H pentru a forma amestecul CO₂ și H₂O, iar la temperaturi mai înalte CO. Azotul este prezent atât în cărbuni cât și în compușii organici. În timpul încălzirii o parte va fi eliminată ca amoniac, dar deoarece amoniacul este el însuși instabil, produsul final va fi azotul sub formă de gaz. Sulful în cărbune, la încălzire în absența oxigenului se transformă în hidrogen sulfurat sau poate rămâne sub formă de sulfuri metalice.

Compoziția cărbunelui, cocsului și petrolului poate fi exprimată prin analizele lor inițiale și finale. Analizele inițiale dau procentul de materii volatile, umiditate, carbon și zgrură. Fiecare din acestea se determină prin proceduri standardizate astfel încât s-ar putea obține valori diferite ale acestora dacă se utilizează proceduri diferite. Analiza finală dă procentul de elemente individuale, carbon, hidrogen, azot, sulf și oxigen, ca și conținutul

de zgură, toate exprimate la umiditate liberă. Procentul de umiditate este dat separat deoarece acesta poate varia cu condițiile de depozitare.

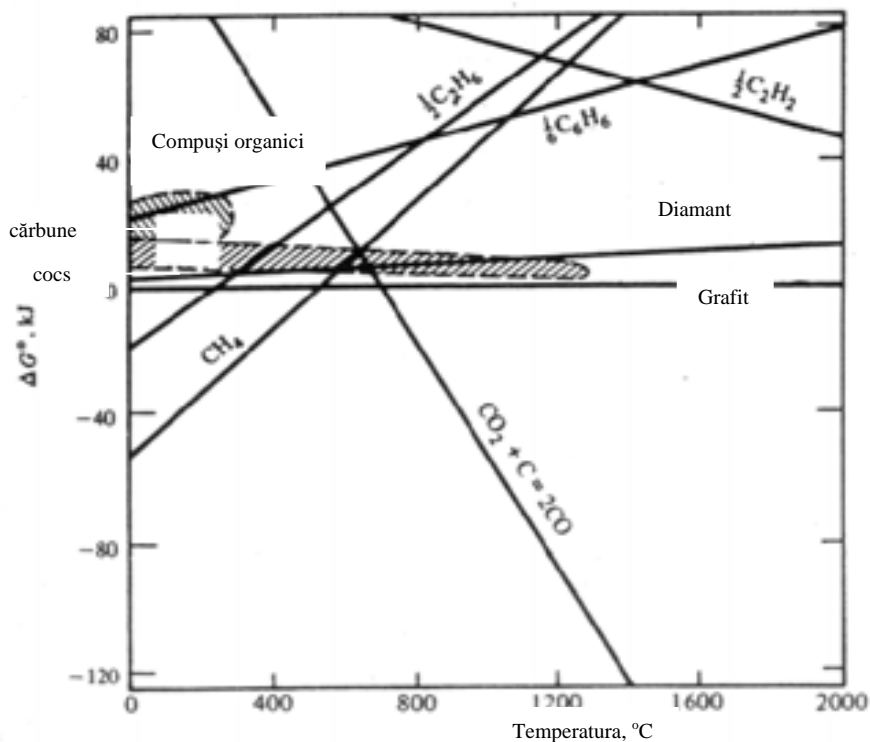


Figura 8.11. Energia standard Gibbs de formare a unui mol de carbon, relativ la grafit, pentru diferiți compuși cu carbon [6].

Căldura de ardere a combustibilului poate fi estimată din analiza finală prin formula lui Dulong:

$$NCP = 338C + 1423(H - O/8) + 92S - 24.4(9H + M) \quad (8.35)$$

unde NCP reprezintă puterea calorică netă în kJ/kg, iar C , H , O , S , M reprezintă procentele masice ale celor patru elemente chimice și ale umidității combustibilului.

Dacă este necesară puterea calorică globală, ultimul termen al formulei lui Dulong este omis. Formula lui Dulong ia în considerare că oxigenul din combustibil este prezent sub formă de apă și că toate celelalte elemente au aceeași căldură de combustie ca în stare pură, adică căldura de formare a combustibilului din elemente este neglijabilă. Căldura de

combustie a carbonului este considerată ca fiind egală cu 406 kJ/mol egal cu 33830 kJ/kg, care este valoarea ce se aplică pentru carbonul amorf și care este cu 12,5 kJ/mol, mai mare decât pentru grafitul cristalin. Așa cum se va arăta ulterior ipoteza căldurii de formare neglijabile a combustibilului din elemente este totuși numai aproximativ corectă.

8.3.1. COCSIFICAREA

Este procesul prin care cărbunele este încălzit în absența aerului, astfel încât constituenții volatili prezenți în compoziție sunt eliminați.

Cocsificarea cărbunelui poate fi realizată la temperatură joasă sau la temperatură înaltă.

Cocsificarea la temperatură joasă este realizată la temperaturi sub 500 °C. Obținem un cocs la temperaturi scăzute care va conține însă cantități mari de hidrogen. Gazul degajat este bogat în hidrocarburi și gudroane și conține relativ puțin hidrogen liber. Cocsul la temperatură scăzută este utilizat ca și combustibil casnic și ca agent reducător în producerea de ferossiliciu, însă are un interes metalurgic limitat.

Cocsul de temperatură ridicată este obținut la o temperatură în jurul valorii de 1000 °C. Gazul este bogat în hidrogen și metan pe când hidrocarburile superioare și gudroanele au fost descompuse într-o măsură mai mare sub influența temperaturii ridicate. În plus, gazul conține oxid de carbon și cantități minore de bioxid de carbon, apă, C₂H₆, H₂S și NH₃. Cocsul rezultat are un conținut scăzut de compuși volatili în jurul a 1 – 2%. Cocsul de înaltă temperatură este folosit aproape exclusiv pentru uz metalurgic. Procesul de cocsificare este realizat în retorte. Retortele sunt camere înguste, verticale ce sunt încălzite din exterior. Lățimea camerelor este de aproape 0,5m. Alte dimensiuni pot varia considerabil de la o uzină la alta. Înălțimile de 5m și lungimile de 10m sunt uzuale. Lățimea redusă a camerelor este necesară deoarece căldura utilă se transmite prin conducție prin pereții camerei și prin încărcătura supusă cocsificării. Timpul necesar pentru încălzirea încărcăturii este proporțional cu lățimea secțiunii camerei. Camerele sunt făcute atât de înguste încât să fie compatibile cu operațiile mecanice ce se efectuează. Cuptoarele de cocsificare constau dintr-o baterie

cu un număr mare de retorte separate prin camerele de combustie. Pereții camerei sunt construiți din cărămizi refractare, uzual din silica. Căldura poate proveni din arderea unei părți din gazul de cocserie, însă se pot folosi și alți combustibili. După părăsirea cuptorului de cocsificare, gazele de combustie încălzite sunt trecute printr-o cameră regeneratoare pentru recuperarea căldurii pe care acestea o conțin și pentru preîncălzirea aerului de combustie. Astfel, se obține o mare economie de combustibil.

Nu toți cărbunii sunt susceptibili de a fi cocsificați. Chiar dacă constituienții volatili pot fi eliminați, produsul poate trece total sau parțial în pulbere. Pentru a obține o rezistență mecanică ridicată a cocsului este necesar să utilizăm așa numitul „cărbune cocsificabil”. Prin încălzire acesta trece mai întâi printr-o stare parțial fluidă. La continuarea încălzirii, gazele sunt eliminate și pasta fluidă se solidifică în cocs solid. Chiar și în acest caz cocsul poate fi de rezistență mecanică variabilă, în funcție de compoziția cărbunelui. Sortimentele de cocs pot fi obținute prin amestecarea diferitelor calități de cărbuni.

Pentru furnal, cocsul trebuie să aibă o rezistență mecanică mare, iar pentru alte procese metalurgice pot fi utilizate sortimente de cocs mai slabe.

Cenușile din cărbuni sunt reținute exclusiv în cocs. La toate sortimentele de cocs conținutul de sulf este deosebit de interesant. Din conținutul total de sulf din cărbuni aproape o treime se elimină în gaze și două treimi sunt reținute în cocs. Deoarece greutatea cocsului este de aproape 2/3 din greutatea cărbunilor aceasta înseamnă că procentul de sulf în cocs este asemanător ca cel din cărbuni.

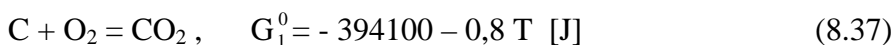
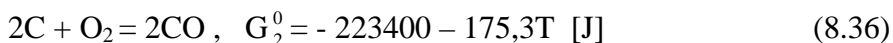
Pentru reducerea fierului conținutul de sulf trebuie să fie cât mai scăzut, de preferință sub 1 %.

În timpul cocsificării izotermice combustibilii trec de la o stare de entalpie înaltă la una de entalpie joasă, adică procesul de cocsificare este exotermic. Aceasta este confirmat prin măsurători calorimetrice de acuratețe care arată că puterea calorică compusă a tuturor produșilor cocsificării este cu aproape 200 kJ/kg mai mică decât cea a cărbunelui original. Căldura reală utilizată pentru cocsificare de aproape 2000 kJ/kg este necesară să acopere căldura pierdută și căldura fizică a cocsului produs. Chiar după cocsificare carbonul nu trece în forma sa stabilă de grafit.

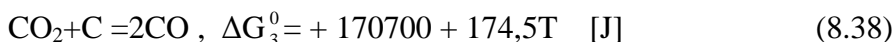
Aceasta este ilustrat în Figura 8.12, unde energia Gibbs de cocsificare este de $10 \div 15$ kJ/mol (pozitivă) și căldura de combustie corespunzător mai mare decât pentru grafit.

8.3.2. GAZEIFICAREA COCSULUI ȘI CĂRBUNELUI

Dacă gazele rezultate în timpul procesului de cocsificare provin din compușii volatili ai cărbunelui este posibil ca întregul conținut de carbon să fie trecut în produse gazoase. Acest lucru poate fi făcut prin combustia parțială cu aer, vapori de apă sau chiar cu dioxid de carbon. Cea mai frecventă metodă este însă gazeificarea în *generatorul de gaz* (Figura 8.12a). Acesta este un cuptor cu cuvă care poate fi încărcat fie cu cocs fie cu cărbune. La baza lui se introduce aer sau aer în amestec cu vapori, iar în cazuri mai rare doar vapori. Între carbon și oxigen au loc următoarele reacții:



Prin scăderea celor două reacții se obține așa numita *reacție Bell-Boudouard*:



unde ΔG^0 din reacțiile de mai sus sunt raportate la grafit ca stare standard.

Prin folosirea cocsului primul termen care reprezintă ΔH^0 a reacției devine aproximativ cu 12 kJ mai negativ pe molul de carbon.

Din reacțiile de mai sus se observă că reacția (8.36) care este mai puternic exotermă se desfășoară cu precădere la temperaturi joase și concentrații mari de oxigen, în timp ce reacțiile (8.37) și (8.38) sunt mai intense la temperaturi mari și cu deficit de oxigen. Mai mult de atât s-a demonstrat că în condiții standard, viteza reacției (8.36) este de 100 de ori mai mare decât a reacției (8.38).

În generatorul de gaz, deasupra grătarului, unde este un conținut mare de oxigen, se va forma în special CO_2 . Mai sus, funcție de temperatură și timpul de contact se va desfășura reacția (8.38). Astfel compoziția gazului variază foarte mult cu distanța de la grătar, așa cum este prezentat în Figura. 8.12b.

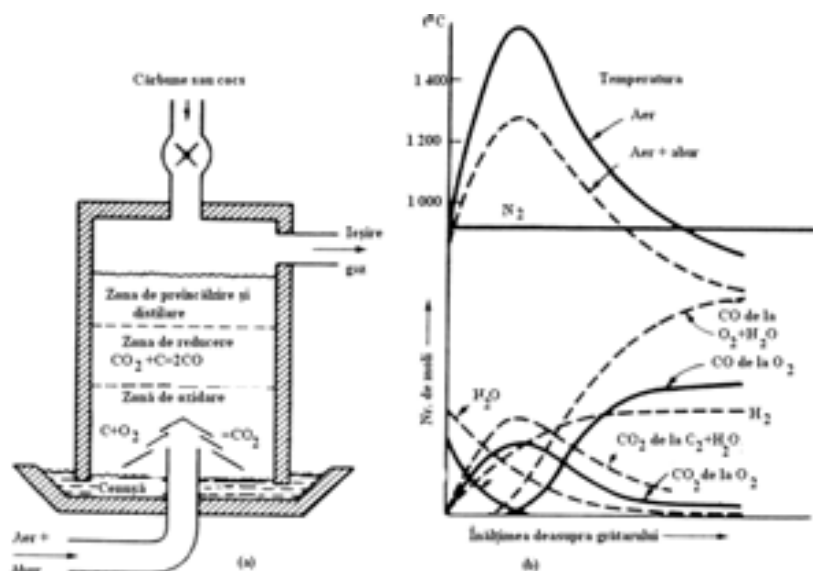


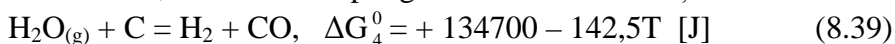
Figura 8.12. (a) Schema generatorului de gaz; (b) Temperatura și compoziția gazului în funcție de înălțimea față de grătar la gazeificarea cocsului cu aer sau cu aer și vapori [6].

Reacția (8.36) care este puternic exotermă determină o supraîncălzire, de $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, la partea superioară a grătarului. Mai sus, unde are loc reacția (8.38) care este puternic endotermă, temperatura scade rapid la aproximativ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ iar la partea superioară ajunge la $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

În mod normal generatorul de gaz este încărcat cu cărbune și nu cu cocs, iar din acest motiv pe la partea superioară se vor degaja compuși volatili ai cărbunelui.

Gazul obținut prin suflare cu aer conține o cantitate mare de azot și în consecință poate conduce la degradarea rapidă a grătarelor. În scopul obținerii unui gaz mai bogat și pentru scăderea temperaturii din vecinătatea grătarului se recomandă suflarea aerului îmbogățit în vapori de apă.

În acest caz, imediat deasupra grătarului are loc reacția:



Reacția (8.39) care este puternic endotermă coboară temperatura de la $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ la aproximativ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Insuflarea vaporilor de apă în generatorul de gaz aduce următoarele avantaje:

- solicitarea termică a grătarului este mai scăzută;
- conținutul de azot al gazului obținut este mai mic;
- gazul este mai bogat în compuși combustibili și va avea o putere calorică mai mare;
- temperatura gazului la evacuare este mai scăzută ceea ce arată că o parte din entalpia fizică a gazului este convertită în entalpie chimică folositoare.

Generatorul de gaz poate să funcționeze alternativ. Într-un anumit interval de timp se insuflă aer până ajungem la temperatura maximă, iar apoi se insuflă vapori de apă până când temperatura scade la circa 1000 °C. În prima fază se obține un gaz cu temperatură mare dar de calitate inferioară, iar în faza a doua se obține un gaz mai rece dar foarte curat ($\text{CO} + \text{H}_2$) cu o putere calorică mare. Acest gaz, denumit și *gaz de apă* poate fi utilizat la obținerea catalitică a hidrogenului.

În vederea rentabilizării procesului de gazeificare se poate insufla aer preîncălzit cu vapori de apă sau oxigen cu vapori de apă. În ultimul caz, gazul obținut nu va conține azot.

O altă variantă, dar costisitoare este ca stratul de cărbune să fie cuplat la un circuit electric astfel, încât el să devină un rezistor supraîncălzit prin care vor trece vapori de apă sau dioxid de carbon. Din cauza costului relativ ridicat al energiei electrice această variantă a fost folosită până acum doar în împrejurări deosebite.

8.3.3. ARDEREA PARȚIALĂ A PETROLULUI ȘI A GAZELOR NATURALE

Petrolul și gazele naturale găsesc aplicații din ce în ce mai numeroase în chimie și metalurgie, ca materiale brute pentru producerea hidrogenului, amoniacului, a agenților reducători pentru obținerea metalelor din oxizi și ca atmosfere controlate în tratamentele termice ale metalelor și aliajelor.

Din cauză că în timpul încălzirii hidrocarburile se descompun cu depunere de negru de fum, este bine ca, mai întâi, acestea să fie transformate în gaze simple ca hidrogen și monoxid de carbon. Aceasta se obține prin arderea parțială cu aer sau oxigen, vapori de apă sau dioxid de carbon.

Reacția de ardere parțială a metanului cu oxigen este ușor exotermă:

$$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2, \quad \Delta H_{238} = -71 \text{ kJ} \quad (8.40)$$

Pentru a preveni depunerea de funingine, trebuiesc temperaturi mai mari de 1000°C , care se pot obține prin folosirea aerului preîncălzit sau a oxigenului pur.

La gazeificarea petrolului pericolul depunerii de funingine este și mai mare și de aceea s-au conceput arzătoare speciale cu temperaturi de funcționare mai înalte.

La arderea parțială a petrolului sau metanului cu vapori de apă sau dioxid de carbon este necesar un aport caloric extern, deoarece reacțiile sunt endoterme:



Pentru a preveni depunerea de negru de fum trebuie să asigurăm temperaturi mai mari de 1000°C .

În cazul procedurii Midrex, de reducere a oxizilor de fier cu gaze, pentru a elimina depunerea funinginei se folosește buretele de nichel, ce are rol și de catalizator de reacție.

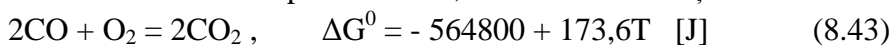
La temperaturi mari, de aproximativ 2000°C , metanul reacționează cu oxigenul și formează acetilena:



După cum se vede în Figura 8.11, acetilena este hidrocarbura cea mai stabilă la temperatură înaltă, dar devine treptat instabilă la temperaturi coborâte. De aceea în scopul împiedicării descompunerii sale după reacție gazul trebuie să fie răcit brusc la temperatura obișnuită. Entalpia de formare a acetilenei din elemente este mare, $+220 \text{ kJ/mol}$, ceea ce explică de ce flacăra oxiacetilenică furnizează o temperatură mult mai ridicată decât cea obținută cu alți combustibili.

8.3.4. ALTE REACTII LA TEMPERATURI INALTE

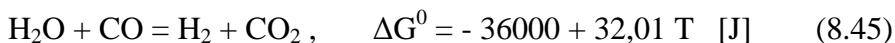
Dacă arderea monoxidului de carbon, a hidrogenului sau a hidrocarburilor are loc la temperaturi mari, atunci au loc reacțiile:



La temperaturi sub 2000 °C echilibrul acestor reacții se deplasează complet de la stânga spre dreapta. La temperaturi de 3000 °C pentru CO₂ și 4000 °C pentru H₂O reactanții sunt în echilibru cu produșii de reacție, ceea ce înseamnă că acestea sunt temperaturile maxime ce se pot atinge chiar și la combustia cu oxigen pur.

8.3.5. REACTII LA TEMPERATURĂ JOASĂ

La temperaturi mai joase gazul de apă eliberează hidrogen, conform reacției:

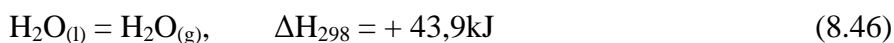


Echilibrul acestei reacții se atinge la 900°C. Deplasarea maximă spre dreapta are loc la 450 °C, în exces de abur și în prezența unui catalizator de oxid de fier. Pentru obținerea hidrogenului gazul rezultat se răcește și se supune unei compresii puternice pentru lichefierea dioxidului de carbon. Hidrogenul obținut se utilizează la fabricarea amoniacului, a bateriilor pentru producerea energiei electrice, la reducerea oxizilor metalici și chiar la alimentarea autoturismelor. Instalațiile moderne au o mare eficiență, astfel încât se obține hidrogen a cărui putere calorică reprezintă 80 % din cea a combustibilului original. La temperaturi sub 400 °C și în prezența unor catalizatori, monoxidul de carbon reacționează cu hidrogenul și formează diferite tipuri de hidrocarburi (benzină sintetică, metanol etc).

8.4. USCAREA ȘI CALCINAREA

Uscarea unor materiale utilizate în procesele metalurgice cum ar fi: cărbunii, cocsul, minereurile, concentratele, etc. se realizează prin evaporarea apei conținute. Evaporarea este posibilă atunci când presiunea de vapori a apei este mai mare decât presiunea parțială a apei din atmosferă. În scopul obținerii unei viteze de evaporare suficient de mari se va lucra cu o presiune de vapori mai mare decât presiunea atmosferică totală. Pentru aceasta materialele fie se încălzesc peste punctul de fierbere al apei fie se realizează o depresiune a atmosferei în care are loc uscarea.

Evaporarea apei este un proces endoterm, conform reacției:



La evaporare se consumă căldură pentru aducerea materialelor de la temperatura obișnuită la temperatura de uscare plus căldura de evaporare a apei, deoarece procesul este endoterm.

Uscarea se poate realiza prin trecerea gazelor fierbinți prin sau peste materialele supuse uscării. Acestea pot fi gaze fierbinți disponibile, rezultate din diverse procese metalurgice sau sunt obținute prin arderea unor combustibili inferiori. Uscarea se realizează în cuptoare rotative, în cuptoare cu pat fix sau în cuptoare cu pat fluidizat.

Calcinarea implică înlăturarea apei legate chimic, cum este cea din hidrați, precum și a gazelor cum este dioxidul de carbon din carbonați.

În afara apei libere, care se îndepărtează la uscare, materialele conțin apă absorbită, apă legată și apă foarte puternic legată. Aceste cazuri sunt exemplificate pentru particulele de argilă și pentru hidroxizi de Fe și Al. Presiunea vaporilor de apă descrește continuu de la cea corespunzătoare materialului umed, care conține apă liberă, la zero pentru oxidul calcinat și deshidratat complet. Așa cum este prezentat în Figura 8.13, în mod corespunzător crește temperatura pentru deshidratare. Astfel, pentru obținerea aluminei anhidre $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ sunt necesare temperaturi mai mari de 1000°C pentru eliminarea totală a apei din hidroxidul de aluminiu.

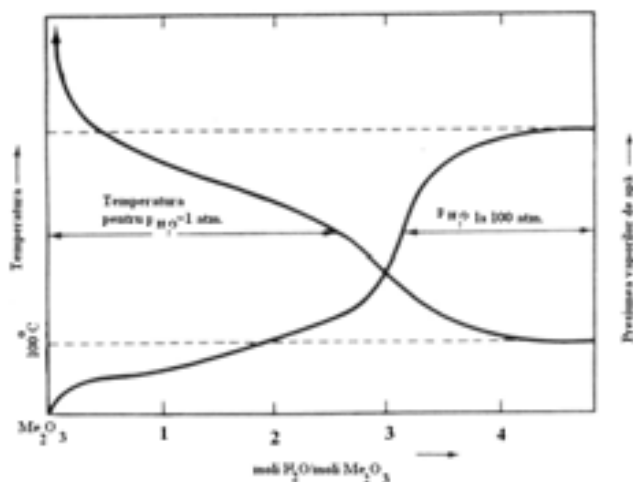
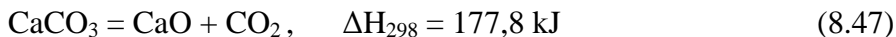


Figura 8.13. Presiunea vaporilor de apă la temperatura constantă (dreapta) și temperatura pentru presiunea vaporilor de apă constantă (stânga) pentru sistemul $\text{Me}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [6].

În Figura 8.14. este arătată presiunea de disociere la câțiva carbonați și hidrați în funcție de temperatură. Disocierea FeCO_3 și $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se realizează la temperaturi mai mici de 200°C , MgCO_3 la temperaturi de circa 400°C , CaCO_3 aproape 900°C iar BaCO_3 și Na_2CO_3 la temperaturi și mai mari.

Descompunerea hidraților și carbonaților sunt procese endoterme care se desfășoară cu viteză ridicată la temperaturi mai mari decât cele impuse.

Calcinarea este un proces mai puternic endoterm decât uscarea. Astfel pentru reacția:



cantitatea de căldură trebuie furnizată la temperatură relativ ridicată.

Viteza de calcinare este determinată în condiții reale de viteza transferului de căldură în interiorul bucăților de material. Transferul de căldură prin materialele ceramice, similar proceselor de difuzie, este lent și se va desfășura cu atât mai greu cu cât stratul descompus este mai gros.

În scopul obținerii unui timp de calcinare rezonabil pentru bulgări de calcar este necesar să lucrăm cu un exces mare de temperatură în gazul de încălzire.

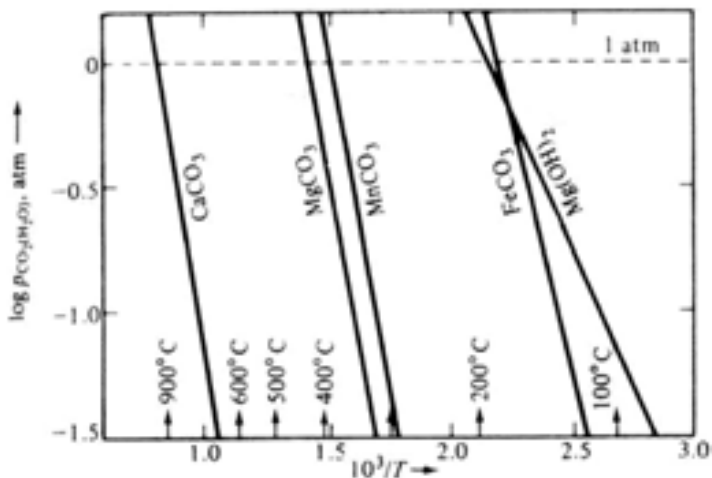


Figura 8.14. Variația logaritmică a presiunii de disociere a carbonaților și hidraților în funcție de inversul temperaturii [6].

Aceasta înseamnă că straturile exterioare ale calcarului ars vor fi supraîncălzite fără să fie necesar, iar aceasta implică pierderi ale reactivității chimice pentru aplicațiile ulterioare.

Calcinarea se poate realiza în diferite tipuri de cuptoare. Pentru arderea calcarului obișnuit cel mai folosit este cuptorul cu cuvă. Materiale formate din amestecuri de particule de dimensiuni diferite sau cele care se sfarmă în timpul calcinării se pot calcina într-un cuptor rotativ. Materialele formate din particule uniforme se calcinează în cuptoare în strat fluidizant.

În funcție de tipul de cuptor, combustibilul poate fi gaz, petrol sau cocs.

Echilibrul termic la calcinarea în cuptorul cu cuvă

Cuptorul se încarcă pe la partea superioară cu porții de calcar și cocs, iar pe la partea inferioară se insuflă aerul de combustie și se evacuează calcarul calcinat.

Așa cum se prezintă în Figura 8.15a, cuptorul cuprinde trei zone:

1. zona de preîncălzire a încărcăturii unde temperatura poate ajunge la valoarea de 800°C datorită schimbului de căldură cu gazele din zona de reacție care urcă în contracurent cu încărcătura;
2. zona de reacție în care are loc arderea cocsului și disocierea calcarului, temperatura ajungând la aproximativ 1000°C ;
3. zona de răcire care asigură scăderea temperaturii calcarului descompus la cca 100°C prin schimbul de căldură cu aerul rece insuflat pe la partea inferioară a cuptorului.

Pentru asigurarea arderii complete a cocsului se insuflă 25 % aer în exces față de necesarul stoichiometric calculat. Pentru simplificare, presupunem utilizarea unui calcar ce este format din 100 % CaCO_3 și a cocsului conține 100 % C. De asemenea, neglijăm pierderile de căldură prin pereții cuptorului. Se pune problema determinării cantității de carbon sau cocs care este necesară pentru a calcina 1 kg de calcar.

Se calculează necesarul de căldură pentru calcinarea unui mol de CaCO_3 în zona de reacție și cantitatea de căldură degajată de la arderea unui mol de carbon.

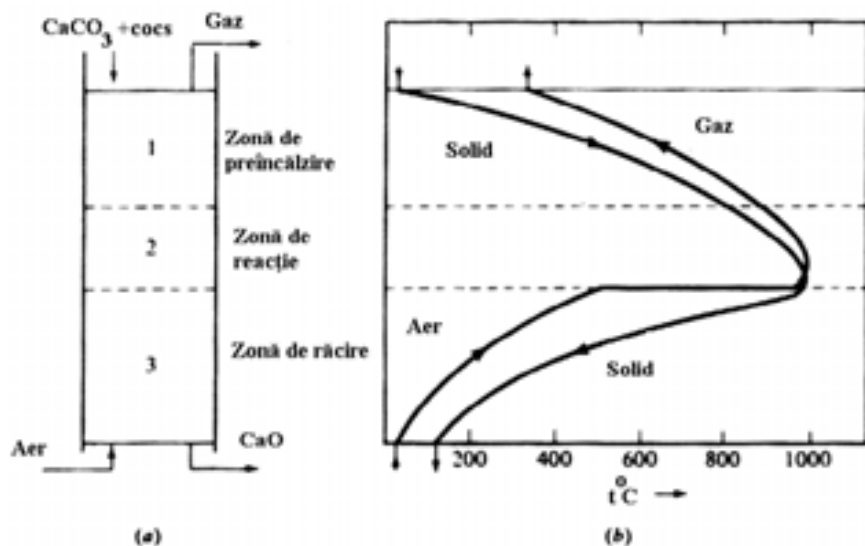


Figura 8.15. (a) Schema cuptorului de calcinare și (b) temperatura gazului și solidului în timpul calcinării carbonatului de calciu [6].

Cu aceste două valori ale căldurii de reacție calculate, urmând procedura de calcul prezentată în secțiunea 4.7, obținem numărul de moli sau greutatea cărbunelui necesar descompunerii unui mol sau a 1 kg de CaCO₃.

Datele echilibrului termic sunt cuprinse în Tabelul 8.2. și 8.3.

Tabelul 8.2. Cantitatea de căldură necesară pentru descompunerea unui mol de CaCO₃
 Reacția: CaCO₃(800°C) = CaO(1000°C) + CO₂(900°C)

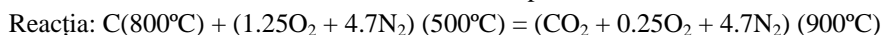
Intrare		kJ	Ieșire		kJ
CaCO ₃	H_{298}^{1073}	87,0	CaO	H_{298}^{1273}	50,2
Deficit de căldură		183,3	CO ₂	H_{298}^{1173}	42,3
			CaCO ₃ =CaO+CO ₂	H_{298}	177,8
Suma		270,3	Suma		270,3

Se observă că în Tabelul 8.3 aerul pentru ardere este încălzit la 500 °C. Această valoare este dedusă din echilibrul termic secundar al zonei de răcire și se obține prin aproximare. Din calculele de mai sus rezultă că $183/328 = 0,56$ mol de carbon este necesar pentru un mol de CaCO₃. Astfel

este posibilă rezolvarea echilibrului termic total al procesului separat pentru cele 3 zone, luând ca bază 1 kg CaCO₃ = 10 moli CaCO₃ (vezi Tabelul 8.4).

Necesarul teoretic de 5,6 moli corespunde unei cantități de 0,067 kg de carbon pe kilogramul de CaCO₃. În practică este necesară o cantitate de 0,1 kg pentru a acoperi și pierderile de căldură prin pereții cuptorului. Echilibrul termic pentru zona preîncălzită arată un surplus de 461 kJ care duce la o temperatură maximă a gazului de aproximativ 340 °C.

Tabelul 8.3. Cantitatea de căldură produsă la arderea unui mol de carbon



Intrare	kJ		Ieșire	kJ	
C	H_{298}^{1073}	13,4	CO ₂	H_{298}^{1173}	$\left\{ \begin{array}{l} 42,3 \\ 7,1 \\ 125,5 \end{array} \right.$
1,25O ₂	H_{298}^{773}	$\left\{ \begin{array}{l} 18,4 \\ 64,9 \end{array} \right.$	0,25O ₂		
4,7N ₂			4,7N ₂		
C(cocs)+O ₂ =CO ₂	$-\Delta H_{298}$	405,8	Căldura dată		327,6
Suma		502,5	Suma		502,5

Echilibrul termic pentru zona de răcire arată că pentru o temperatură a oxidului de calciu rezultat de 100 °C aerul va fi preîncălzit la aproximativ 500°C, valoare care a fost folosită în calculele preliminare. Dacă calculul pentru zona de răcire nu ar fi corespuns ar fi trebuit reajustat calculul preliminar.

În urma calculelor se poate trasa un profil al temperaturilor în cele trei zone (Figura 8.15b). Se observă că în zona de preîncălzire temperatura gazului este întotdeauna mai mare decât cea a solidelor iar în zona de răcire diferența dintre cele două temperaturi este inversă.

Un schimb de căldură eficient și o mai bună economie de căldură s-ar realiza cu un volum de aer mai mic (calculat stoichiometric) sau cu aer îmbogățit în oxigen.

Echilibrul termic nu ne spune nimic despre înălțimea sau capacitatea cuptorului. Acestea sunt determinate de coeficientul global de transfer termic dintre gaz și solid, așa cum s-a arătat în capitolul 6.

Tablelul 8.4. Bilanțul termic în cuptorul cu cuvă

1. Zona de preîncălzire

Intrare		kJ		Jeșire		kJ	
10CaCO ₃	25°C	0,0	$\left\{ \begin{array}{l} 661 \\ 42 \\ 703 \end{array} \right.$	15,6CO ₂	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}$	340°C	461
5,6C	25°C	0,0		1,4O ₂			
15,6CO ₂	H_{298}^{1173}			26,3N ₂			
1,4O ₂				10CaCO ₃			
26,3N ₂				5,6C			
Suma		1406	Suma			1406	

2. Zona de reacție

Intrare		kJ		Jeșire		kJ	
10CaCO ₃	H_{298}^{1073}	$\left\{ \begin{array}{l} 870 \\ 75 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 105 \\ 364 \end{array} \right.$	10CaO	H_{298}^{1273}	502	
5,6C					15,6CO ₂	H_{298}^{1173}	$\left\{ \begin{array}{l} 661 \\ 42 \\ 703 \end{array} \right.$
7O ₂	H_{298}^{773}		1,4O ₂				
26,3N ₂			26,3N ₂				
5,6(C _{cocs} +O ₂ =CO ₂)	$-\Delta H_{298}$	2272	10(CaCO ₃ =CaO+CO ₂)	ΔH_{298}	1778		
Suma		3686	Suma		3686		

3. Zona de răcire

Intrare		kJ		Jeșire		kJ	
10CaO	H_{298}^{1273}	502	0	10CaO	H_{298}^{373}	33	
7O ₂	25 °C	0		7O ₂	H_{298}^{773}	$\left\{ \begin{array}{l} 105 \\ 364 \end{array} \right.$	
26,3N ₂				26,3N ₂			
Suma		502	Suma		502		

CAPITOLUL 9

ZGURI ȘI PRODUSE REFRACTARE

9.1. ZGURI METALURGICE

9.1.1. DEFINIȚIA ȘI ROLUL ZGURILOR

Zgura este un produs nemetalic secundar, rezultat din procesele metalurgice de extracție și de elaborare a metalelor și aliajelor, caracterizat printr-o anumită compoziție chimico-mineralogică. Ea reprezintă un amestec de diferiți oxizi, rezultați în urma topirii, din sterilul minereurilor, cenușa combustibililor, fondanți și baia metalică și care pot forma compuși chimici, soluții și amestecuri eutectice.

În procesele de extracție și de elaborare a metalelor și aliajelor zgura trebuie să îndeplinească următoarele funcții:

- favorizarea desfășurării principalului proces fizico-chimic (reducere, oxidare etc) caracteristic unei operații metalurgice (elaborarea fontei în furnal, elaborarea oțelului în convertizor, elaborarea metalelor și aliajelor neferoase etc);

- îndepărtarea și captarea elementelor dăunătoare calității metalului sau aliajului produs (de exemplu sulfurul, fosforul, arsenul etc.);

- favorizarea evacuării gazelor din baia metalică în atmosferă;

- împiedicarea pătrunderii gazelor din atmosfera agregatului (de exemplu hidrogen, azot, oxigen etc.) în baia metalică;

- favorizarea îndepărtării incluziunilor nemetalice din baia metalică;

- să regleze transmiterea căldurii spre baia metalică sau invers, după caz;

- transformarea energiei electrice în energie termică prin efectul Joule –Lentz.

Pentru a corespunde acestor funcții, zgura trebuie să aibă anumite proprietăți fizico-chimice, (viscozitate, densitate, conductibilitate termică și electrică, tensiune superficială etc.) care depind în primul rând de compoziția ei chimică.

9.1.2. CLASIFICAREA ZGURILOR

Clasificarea zgurilor metalurgice se face în funcție de următoarele criterii:

a) după caracterul chimic:

- zgură acidă, pentru $b < 1$;
- zgură neutră, pentru $b \approx 1$;
- zgură bazică, pentru $b > 1$.

Caracterul chimic al unei zguri este dat de raportul dintre conținutul de oxizi bazici și cei acizi, acesta numindu-se *raport de bazicitate* (*bazicitatea*), b și se exprimă prin relația:

$$b = \frac{\% (CaO + MgO + FeO + MnO + CrO + Na_2O + K_2O)}{\% (SiO_2 + P_2O_5 + TiO_2 + V_2O_5)}. \quad (9.1.)$$

Caracterul chimic al unei zguri se poate exprima și prin noțiunea de *aciditate*, a care este inversul bazicității:

$$a = \frac{1}{b} \quad (9.2.)$$

Oxizii bazici, în urma reacției cu apa, formează baze. Acești oxizi, datorită legăturilor slabe dintre ionii de oxigen (anioni) și ionii de metal (cationi), cedează ușor anionii de oxigen în zgură. Cei mai puternici oxizi bazici sunt oxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO), apoi urmează oxizii metalelor grele: FeO , MnO , Cu_2O , NiO , ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , PbO .

Oxizii acizi în reacție cu apa formează acizi iar cu bazele formează săruri. Cei mai puternici oxizi acizi sunt cei ai elementelor metaloide din grupele principale IV, V, VI, VII precum și oxizii metalici de forma: V_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , Mn_2O_7 etc. Cu cât forțele de atracție dintre ioni sunt mai puternice cu atât este mai mare aciditatea.

b) după compoziția chimică, în funcție de componentul chimic predominant, se întâlnesc zguri: silicioase, calcice, feruginoase, aluminoase, fosforoase etc.

c) după numele agregatului în care se elaborează aliajul:

- zgură de furnal;
- zgură de cubilou;
- zgură de convertizor etc.

d) după denumirea fazei din fluxul tehnologic de elaborare:

- zgură de afinare;
- zgură de rafinare;
- zgură reducătoare.

Zgura formată în prima parte a procesului de elaborare a metalului sau aliajelor se numește *zgură primară*. De obicei, denumirea de *zgură primară* se referă la zgura rezultată în timpul fazei de topire a încărcăturii într-un agregat de elaborare. În cazul furnalului zgura primară se formează

în pântecele furnalului și este constituită din sterilul minereului, o parte din fondanți, oxidul de mangan rezultat din reacțiile de reducere indirectă și oxidul de fier care nu s-a redus pe cale indirectă până la fier metalic (cca 40...50%). Zgura sub formă de picături se scurge printre bucățile de cocs spre creuzet împreună cu picăturile de fontă apărute la nivelul pânteceleului.

Zgura formată la sfârșitul procesului de elaborare, corespunzătoare din punct de vedere fizico-chimic astfel încât să permită evacuarea metalului sau aliajului se numește *zgura finală*. Zgura finală la furnal se formează în creuzetul furnalului și se caracterizează prin conținuturi mari de SiO_2 , Al_2O_3 și CaO , care împreună însumează 85...90% și prin conținuturi foarte mici de FeO (0,8...1,5%). Culoarea sa obișnuită este albă-albăstruie sau slab verzuie.

Zgura formată pe vatra cuptoarelor de încălzire a lingourilor se numește *zgura sudată*. Are un conținut ridicat de fier, 50...60%, și se utilizează ca adaos metalic la elaborarea fontei și a oțelului.

În metalurgia neferoasă, este cunoscută *zgura doré*, sodică, bogată în seleniu (10...12%) și telur (10...20%). Ea se formează la topirea nămolurilor rezultate la rafinarea electrolică a cuprului și este utilizată la extragerea seleniului și telurului.

Zgura granulată se obține prin răcirea bruscă a zgurii lichide cu apă rezultând un material solid fin. Practic aceasta se realizează în două moduri: prin turnarea zgurii din oală într-un bazin umplut cu apă sau prin stropirea cu jet de apă pe jgheabul de scurgere a zgurii.

Zgura expandată se obține prin răcirea lentă cu vapori de apă ce străbat masa de zgură în curs de solidificare, obținându-se un produs solid foarte poros.

Zgura granulată și zgura expandată sunt forme de prelucrare a zgurii în vederea utilizării pentru obținerea cimentului, betoanelor ușoare, fondanților, izolații termice sau acustice etc.

9.1.3. ZGURI OBȚINUTE ÎN FURNAL

Zgura primară se formează la partea inferioară a cuvei și în pântecele furnalului la temperaturi de 1100...1200 °C. Ea conține, pe lângă oxizii din sterilul minereului ca SiO_2 , Al_2O_3 , CaO etc., cantități mari de FeO , uneori și de MnO . Zgurile primare fac parte din sistemul $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (Figura 9.1.), au caracter acid, sunt ușor fuzibile și au fluiditatea ridicată la aceste temperaturi.

În timpul coborârii prin etalaj, zgura primară își mărește temperatura și își schimbă compoziția chimică. În drumul său zgura înglobează noi cantități de steril din minereu precum și var din fondant. CaO înlocuiește oxidul feros și oxidul manganos care ulterior sunt reduși direct cu carbonul. La nivelul gurilor de vânt în zgură trece și cenușa cocsului, care de obicei îi mărește conținutul de Al_2O_3 . Sulfurul trece treptat în zgură pe măsura coborârii încălzirii iar trecerea masivă are loc în creuzet.

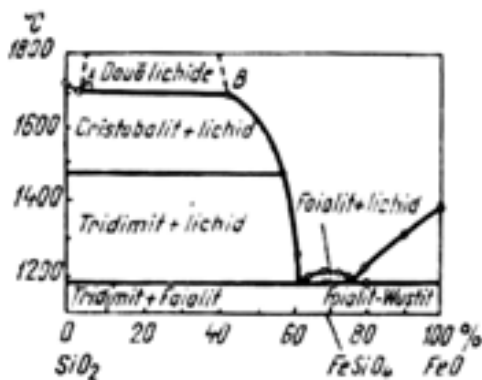


Figura 9.1. Diagrama de echilibru a sistemului SiO_2-FeO [19].

Condițiile de formare și compoziția zgurilor primare influențează regimul de temperaturi din creuzet. Astfel, zgurile primare ușor fuzibile și feroase permit funcționarea la rece a creuzetului iar cele mai greu fuzibile și mai puțin feroase impun funcționarea mai caldă a furnalului.

Zgura care se evacuează din furnal reprezintă zgura finală și se formează în creuzet în urma ultimelor procese de reducere care au loc aici. Temperatura în creuzet, funcționarea uniformă a furnalului și alte caracteristici ale procesului depind de proprietățile zgurilor primare, intermediare și finale.

9.1.3.1. Proprietățile fizice ale zgurilor

Fuzibilitatea zgurilor determină regimul termic al creuzetului și este definită prin temperatura și căldura de topire.

Temperatura de topire se consideră cea la care întreaga masă, la încălzire, devine izotropă dispărând ultimele cristale anizotrope.

Sistemul $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ (Figura 9.2.) prezintă un interes special pentru a înțelege formarea zgurilor în furnal dar reprezintă și baza de obținere a materialelor refractare silico-aluminoase, a sticlei și a cimentului Portland.

Temperaturile zgurilor din sistemul ternar $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ indicate în diagrama Rankin (Figura 9.3.) reprezintă temperaturile începutului de cristalizare la răcire sau ale dispariției ultimelor cristale la încălzire.

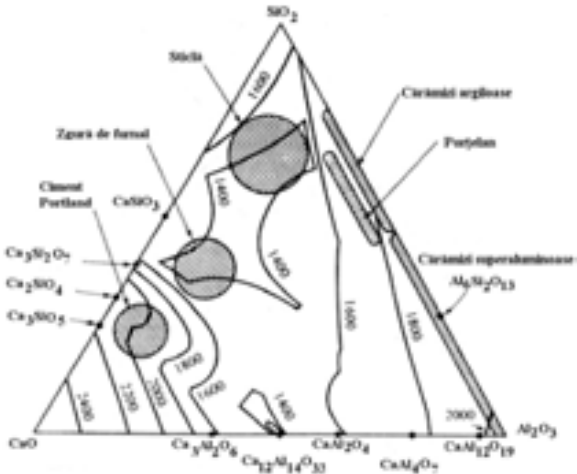
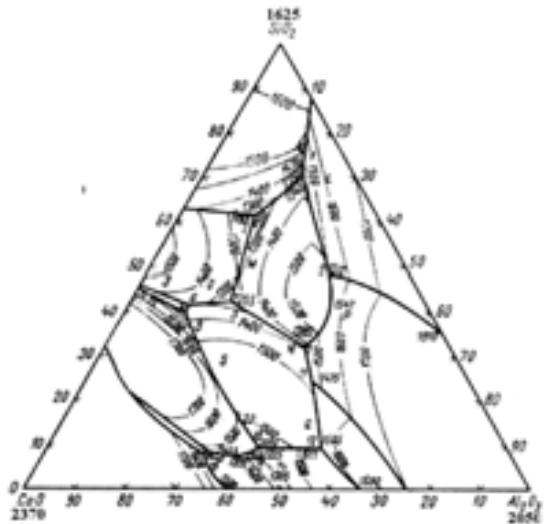


Figura 9.2. Izotermele lichidus în sistemul $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ [6].

Temperatura de topire a zgurilor reale de furnal este mai scăzută datorită influenței adaosurilor de oxizi de Mn, Mg, Fe sau de sulfuri (Tabelul 9.1.).

Figura 9.3. Diagrama temperaturilor de topire a zgurilor din sistemul ternar $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ [21].



Căldurile de topire ale zgurilor din sistemul ternar $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ sunt date în diagrama Gow-Babu (Figura 9.4.)

Valorile căldurilor de topire pentru zgurile din sistemul $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ variază între 350...450 kcal/kg. Zgurile pentru elaborarea fontelor de afinare, mai reci, au valori ale căldurilor de topire mai mici, cuprinse între 350...360 kcal/kg iar zgurile pentru fonte de turnătorie sau aliate, mai calde, au valori mai ridicate ale căldurii de topire cuprinse între 360...390 kcal/kg.

Tabelul 9.1. Temperaturile de topire ale unor zguri de furnal

Compoziția, %							Temperatura, °C	
SiO ₂ ,	Al ₂ O ₃ ,	CaO	MgO	MnO	FeO	CaS	de la	până la
33,0	14,9	37,3	4,2	3,8	0,6	6,2	1280	1310
33,5	9,1	40,9	4,8	4,6	0,4	6,8	1300	1320
34,9	12,3	42,3	3,6	2,0	0,5	4,6	1300	1320
32,5	9,0	40,3	6,4	4,1	0,9	6,6	1300	1320
32,5	8,9	42,4	6,2	4,5	0,6	5,0	1315	1330
34,4	8,9	44,1	5,3	2,0	0,5	4,8	1320	1340
33,2	13,7	42,2	3,9	2,0	0,5	4,5	1330	1350
34,5	10,6	43,8	4,0	2,1	0,5	4,5	1335	1350
32,1	11,1	40,8	4,3	4,3	0,7	6,8	1340	1360
31,4	9,4	40,0	7,4	4,3	1,0	6,5	1340	1360
35,0	7,2	44,3	6,3	2,0	0,4	4,8	1345	1365
31,4	14,2	39,3	4,5	3,8	0,8	6,2	1350	1370
30,8	18,0	44,4	1,9	0,3	0,2	4,5	1370	1390
31,9	6,5	41,9	11,6	2,2	0,9	4,1	1410	1430
32,1	12,1	48,4	2,0	0,3	0,3	4,6	1440	1460
33,4	17,1	42,9	3,7	0,2	1,0	1,7	1460	1470
32,2	8,6	46,4	6,2	0,3	1,3	5,2	1470	1490
34,4	8,7	47,5	2,2	0,3	0,2	6,8	1490	1510
32,7	9,4	50,5	2,1	0,3	0,2	4,9	1500	1520
33,0	9,0	48,6	0,8	-	0,8	5,4	1400	1410
34,0	17,0	34,1	4,1	6,9	1,0	2,2	1300	1330
32,4	16,3	32,6	4,4	6,6	0,9	6,7	1270	1290
33,4	20,1	40,1	2,5	0,2	0,8	3,0	1350	1380
28,8	26,0	36,7	3,0	1,6	0,4	3,4	1400	1420

Viscozitatea depinde de gradul de omogenitate, compoziția și de temperatura zgurilor. Zgurile care au indicele de bazicitate $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ unitar au fluiditatea cea mai bună. Zgurile bazice cât și cele acide au viscozitate mare.

În general viscozitatea dinamică se micșorează exponențial cu pătratul temperaturii, conform relației:

$$\eta = B \cdot e^{\frac{E_v}{RT^2}} \quad (9.3.)$$

unde: E_v este energia de activare a curgerii vâscoase, în J/kmol;
 B- coeficient ce depinde de volumul molar al zgurii lichide;
 R- constanta generală a gazelor ($8,3147 \cdot 10^3$ J/kmol · K);
 T- temperatura în K.

Viscozitatea dinamică se exprimă în sistemul CGS în poise (1 poise = $1 \text{ dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$) sau în SI în Ns/m^2 ($1 \text{ Ns}/\text{m}^2 = 10 \text{ poise}$).

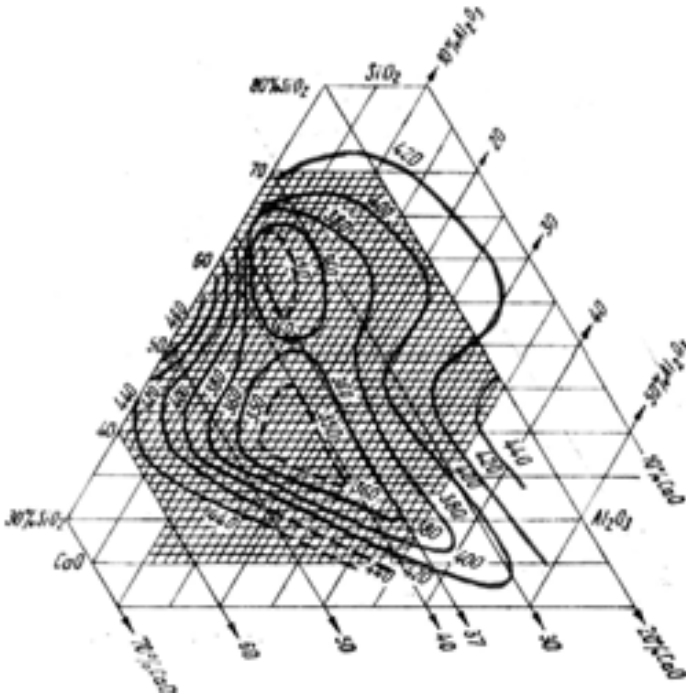


Figura 9.4. Diagrama căldurilor de topire ale zgurilor din sistemul $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ [6].

Viscozitățile admisibile la furnale sunt de ordinul 2...6 poise pentru zgurile bazice și până la 15...25 poise pentru cele acide.

Viscozitatea zgurilor din sistemul $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ este influențată și de alți componenți în afara celor de bază în felul următor:

Oxidul manganos (MnO) are cel mai puternic efect de fluidizare pentru toate tipurile de zgură, dar mai ales pentru cele bazice și foarte bazice, deoarece contribuie la disocierea silicaturii de calciu. Efectul maxim

al adaosului de MnO este în intervalul 2...6% MnO; peste 7%, conținutul de MnO are efecte neînsemnate asupra fluidității. Zgurile cu raportul de bazicitate apropiat de 1 și cu 4...6% MnO sunt foarte fluide și corozive pentru căpușeala refractară a furnalului.

Oxidul ferros (FeO) fluidifică zgurile, în special cele acide, prezența lui în zgurile primare explică fluiditatea mărită a acestora în vecinătatea temperaturilor de topire.

Oxidul de magneziu (MgO), fluidifică în special zgurile bazice, fiind recomandabile conținuturi de 5...7% MgO și de 10...12% în cazul zgurilor de la elaborarea fontelor manganoase. Adaosul de MgO mărește stabilitatea zgurilor bazice, în sensul că micșorează variația vâscozității cu variația bazicității.

Oxidul de titan (TiO) mărește vâscozitatea zgurilor, mai ales a celor bazice. Folosirea minereurilor de fier ce conțin titan (titanomagnetite) duce la obținerea unor zguri care conțin particule în stare solidă de carbură de titan ce conduc la creșterea vâscozității.

Sulfura de calciu (CaS) care se găsește în cantități variabile în zgurile de la furnalele cu cocs, produce o ușoară scădere a vâscozității la proporții de până la cca 6,5% CaS iar la conținuturi mai ridicate vâscozitatea crește.

Oxizii metalelor alcaline (Na₂O, K₂O) fluidifică zgurile, în special pe cele acide.

9.1.3.2. Influența zgurii asupra unor procese

Reducerea unor oxizi din zgură, în etalaj și creuzet, este influențată de caracteristicile zgurii. Astfel, reducerea SiO₂ este favorizată de zgurile acide. În cazul producerii fontelor de turnătorie sau a fontelor silicioase sunt indicate rapoarte de bazicitate (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃) de 0,95...0,80, iar în cazul zgurilor aluminoase la care raportul SiO₂/Al₂O₃ este mai mic de 2,5 se tinde către limita de jos a raportului de bazicitate.

Reducerea MnO este favorizată de zgurile bazice. În cazul producerii fontelor manganoase sunt indicate rapoarte de bazicitate de 1,2...1,25 dar cu adaos de 8...10% MgO pentru fluidificarea zgurii. În cazul fontelor obișnuite pentru afinare, indicele de bazicitate unitar asigură o fluiditate bună.

Cantitatea de zgură poate să varieze în limite foarte largi, în funcție de cantitatea de steril din minereuri. Scăderea cantității de zgură sub 200...250 kg/t fontă poate produce dificultăți în conducerea procesului din furnal, deoarece variațiile de temperatură care apar în creuzet conduc la

variații importante în compoziția și viscozitatea zgurii. Cantități mai mari de 500kg/t înrăutățesc economicitatea procesului din furnal, deoarece duc la creșterea consumului specific de cocs și la micșorarea intensității de funcționare.

9.1.3.3. Componenti neoxidici în zgură

Sulf se poate dizolva în zgurile topite fie ca ion de sulfură fie ca ion de sulfat. În condițiile de reducere, care există în majoritatea proceselor metalurgice, sulfura este forma dominantă pe când sulfatul poate fi format în condiții de oxidare.

Abilitatea unei zguri lichide de a absorbi sulf, de exemplu în zgura de furnal, poate fi exprimată prin așa numita *capacitate a sulfurării*. Sulful dizolvat în fier lichid are o anumită activitate sau o anumită presiune parțială în stare de vapori. Reacția cu zgura poate fi exprimată de ecuațiile:



Conținutul de sulf din zgură este dat de relația:

$$(\%S) = C_s \sqrt{\frac{p_{S_2}}{p_{O_2}}} \quad (9.6.)$$

în care: C_s este capacitatea sulfurării zgurii, ce crește odată cu creșterea coeficientului activității CaO și cu descreșterea coeficientului de activitate a CaS din zgură; p_{S_2} - presiunea parțială a vaporilor de sulf; p_{O_2} - presiunea parțială a oxigenului.

Determinarea capacității de sulfurare corelată cu datele despre solubilitatea CaS este una dintre metodele de determinare a activității CaO în zgurile topite. Capacitatea de sulfurare la un număr mare de zguri a fost determinată de Richardson și colaboratorii. Ea crește puternic odată cu creșterea cantității de oxizi bazici în zgură, ca: CaO, MnO, și FeO și este mai mare pentru zgurile feroase și manganoase decât pentru cele cu CaO iar cele mai mici valori pentru zgurile cu conținut mare de silicat de aluminiu și de magneziu.

Capacitățile de sulfurare pentru unele zguri sunt prezentate în Figura 9.5.

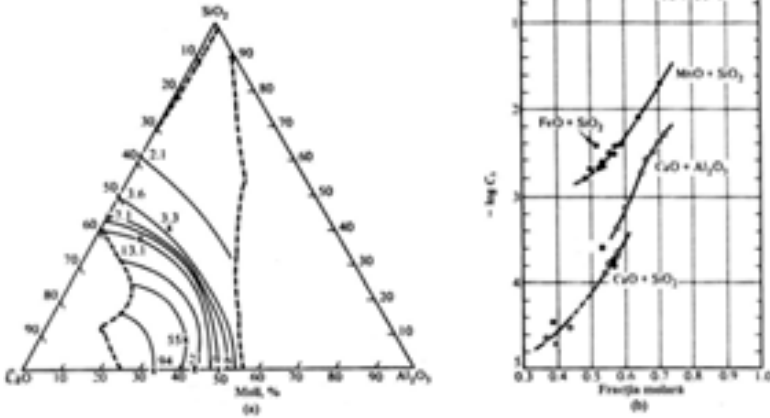


Figura 9.5. Capacitatea de sulfurare a zgurilor $C_S \cdot 10^{-4}$ în [6]: a) sistemul $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ la $1650^\circ C$; b) sistemele $CaO-Al_2O_3$, $CaO-SiO_2$ și $MnO-SiO_2$ la $1500^\circ C$.

În condiții de oxidare, sulful reacționează cu zgura după următoarea reacție:



cu următoarea capacitate de sulfurare cu sulfat:

$$C_{SO_4} = (\%S) / \sqrt{p_{S_2} \cdot p_{O_2}^3} \quad (9.8)$$

unde (%S) reprezintă procentul în greutate a sulfului din sulfatul din zgură.

Capacitatea sulfurării cu sulfat variază cu compoziții zgurii într-un mod similar cu acela al capacității de sulfurare.

Zgurile carbidice. În condiții puternice de reducere, de exemplu în cuptoare electrice de reducere sau în cuptoare electrice pentru elaborarea oțelului, carbura de calciu poate fi formată prin reacția:



Carbura de calciu, care se topește în jurul a $2300^\circ C$, poate dizolva cantități apreciabile de oxid, aceasta ducând la scăderea punctului de topire. Astfel CaC_2 și CaO formează un amestec eutectic cu aproximativ 50% CaO care se topește în jurul temperaturii de $1800^\circ C$. Mai mult, Shanahan și Cooke au arătat că un amestec cu 50% CaC_2 și 10% Al_2O_3 se topește la $1620^\circ C$. Aceeași autori au arătat că între 1400 și $1500^\circ C$ o zgură cu 50% CaO și 50% Al_2O_3 poate dizolva numai 0,6% CaC_2 , iar solubilitatea CaC_2 în topitura $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ este nesemnificativă.

Zguri fluorurate. Cel mai comun halogen adăugat zgurilor metalurgice este fluorul care se topește la $1386^\circ C$, dar amestecul acestuia cu

zguri silicioase are puncte de topire sub 1200°C. Cea mai importantă adăugare de fluor se practică pentru formarea zgurii reducătoare folosită la cuptoarele electrice pentru elaborarea oțelului în vederea obținerii unei desulfurări avansate. O zgură puternic bazică are raportul CaO/SiO₂ între 2 și 3 și punctul de topire peste 2000°C, dar la adăugarea a ≈ 20% CaF₂ punctul de topire scade sub 1500°C, iar la un adaos de 50% CaF₂ temperatura de topire scade la 1230°C.

Gaze în zguri. Dintre gazele solubile în zgură cele mai des întâlnite sunt CO₂ și vaporii de apă. Dioxidul de carbon se dizolvă după reacția:

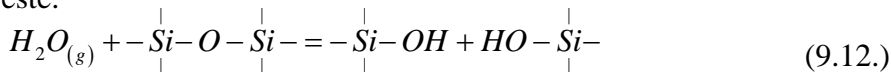


În sisteme de oxizi alcalini, CO₂ la presiune atmosferică se dizolvă pentru a da o topitură carbonică stoechiometrică. În zgurile silico-calcice solubilitatea este foarte mică, existând puține măsurători. Pentru o zgură cu compoziție dată, solubilitatea crește odată cu creșterea presiunii CO₂ și scade cu creșterea temperaturii. La presiuni de 120 atm. s-a observat o miscibilitate în stare lichidă completă între Ca₂SiO₄ și CaCO₃ la 1290°C.

Apa este solubilă atât în zgurile bazice cât și în cele acide dar solubilitatea este minimă în zgurile neutre cu raportul CaO/SiO₂~1. Solubilitatea este de ordinul 50 ppm de H₂ în zgură. Apa se dizolvă cel mai probabil după următoarea reacție:

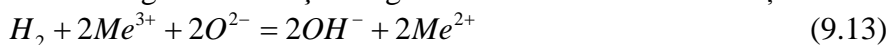


În zgurile bazice pot exista ioni OH⁻ liberi, pe când în zgurile acide reacția este:



În ultimul caz dizolvarea este însoțită de ruperea unei legături de oxigen în rețeaua anionilor de siliciu. Aceste ecuații sunt întărite de faptul că solubilitatea este proporțională cu pătratul rădăcinii presiunii vaporilor de apă.

Hidrogenul elementar nu este solubil în zgurile CaO – Al₂O₃– SiO₂ dar se dizolvă în zguri feroase și manganoase. În aceste cazuri reacția este:



Aici Me este un metal care ar putea apare cu valențe diferite. Am putea spune că hidrogenul a fost oxidat și dizolvat ca vaporii de apă prin reducerea ionului metal de la o valență mai mare la o valență mai mică.

Prezența ionilor de hidroxid în zgură la elaborarea oțelului poate fi un mijloc prin care hidrogenul poate fi transferat de la gazele arse fierbinți la baia de oțel topit. În afară de aceasta, solubilitatea gazelor nu pare a avea

o mare importanță în procesele metalurgice. În procesele geologice, unde există gaze cu presiune mare, solubilitatea CO_2 și a vaporilor de apă joacă un rol important și influențează mult punctele de topire și proprietățile fizice ale topiturilor de silicați.

9.1.4. ZGURI FEROASE

Zgurile feroase se formează în timpul elaborării oțelului și la obținerea cuprului și a plumbului din minereuri. În aceste procese condițiile din agregat sunt mult mai oxidante decât în cazul obținerii fontei în furnal unde fierul este reținut ne semnificativ în zgură.

Componentele principale în aceste zguri sunt FeO , CaO și SiO_2 dar o parte din fier poate fi prezent și sub forma de Fe_2O_3 . Aceste zguri pot să conțină în cantități mici și alți compuși, precum: MgO , MnO , Al_2O_3 , P_2O_5 , ZnO etc.

Sistemele ternare $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ și $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ sunt prezentate în Figura 9.6.

În cazul zgurilor feroase topite, în echilibru cu fierul metalic, fierul din zgură se găsește aproape în întregime sub formă bivalentă dar este, de asemenea prezent și sub formă trivalentă. Astfel wüstita (Fe_xO_y) în echilibru cu fierul conține aproximativ 10% Fe_2O_3 . La adăugarea în zgură a bioxidului de siliciu, cantitatea de Fe_2O_3 scade aceasta fiind legată sub forma Fe_2SiO_4 . Pe de altă parte, la adăugarea de oxid de calciu în wüstita topită, cantitatea de Fe_2O_3 la echilibru cu fierul metalic crește cu aproximativ 20%. Astfel putem spune că SiO_2 stabilizează oxidul fierului bivalent iar CaO pe cel al fierului trivalent.

Se observă că la obținerea oțelului la temperaturi de 1600°C se formează o serie de zguri de-a lungul diagramei, de la wüstită pură topită, la compuși de tipul CaSiO_3 și este mărginită la saturație pe partea acidă de SiO_2 solid iar pe partea bazică cu CaO și Ca_2SiO_4 solide. Cele mai scăzute puncte de topire le au zgurile cu cantități egale de SiO_2 și FeO , cu 10...20% CaO , care se topesc sub 1100°C .

La elaborarea oțelului prezintă interes două zone de pe diagramă: (A) zguri saturate cu SiO_2 și foarte puțin var și (B) zguri saturate cu CaO sau Ca_2SiO_4 . Prima zonă acoperă zgurile acide ce se formează la elaborarea oțelurilor în cuptoare cu căptușeală acidă (SiO_2) iar a doua zonă acoperă zgurile bazice formate în cuptoare cu căptușeală bazică (MgO sau dolomită).

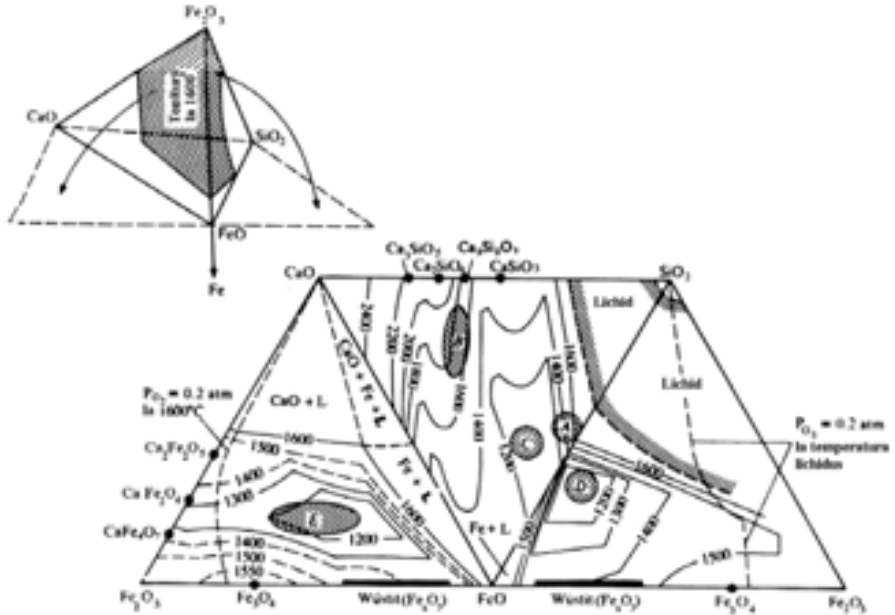


Figura 9.6. Izotermele lichidus în sistemul $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [6]. A- zgură acidă la elaborarea oțelului; B- zgură bazică la elaborarea oțelului; C- zgură în urma extracției Cu și Pb în sistemul $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$; D- idem în sistemul $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$; E- zguri ferito-calcice.

Zgurile formate la extracția cuprului și a plumbului seamănă cu zgurile acide de la elaborarea oțelului, dar conțin mai mult Fe_2O_3 deoarece ele sunt formate în condiții mult mai oxidante și nu sunt în echilibru cu fierul metalic. Pentru creșterea fluidității lor, de obicei, se adaugă puțin var. În Figura 9.6. limita compușilor pentru aceste zguri este indicată de proiecțiile lor în sistemele $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ și $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

În trecut zgurile folosite la extracția și rafinarea cuprului erau formate din silicați de fier cu mici cantități de var dar pe parcurs zgurile fero-calcice au devenit o alternativă interesantă. Așa cum se vede în Figura 11.6. sistemul ternar $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ arată temperaturi de topire egale și mai mici de 1200°C pentru zguri cu 20% greutate CaO . Aceste zguri se potrivesc bine pentru stadiile de convertizare și rafinare a cuprului, când temperatura de topire rămâne mică chiar și la un potențial al oxigenului ridicat, în contrast cu zgurile fero-silicioase, unde magnetitul solid este format în condiții de oxidare.

Termodinamica zgurilor feroase a fost studiată destul de amănunțit de numeroși cercetători. Activitatea FeO în zgură la echilibru cu fierul a fost

studiată de Taylor și Chipman. Diagrama obținută de ei la 1600°C este prezentată în Figura 9.7. O trăsătură caracteristică a acestei diagrame o reprezintă valorile activității destul de ridicate pentru compuşii de-a lungul liniei FeO-Ca₂SiO₄ pseudobinară. În comparație, activitatea FeO pentru sistemul FeO-SiO₂ și FeO-CaO este aproximativ proporțională cu concentrația de FeO. Acest comportament poate fi atribuit stabilității mult mai mare a silicaturii de calciu față de ortosilicatul de fier. Pe baza teoriei ionice a zgurii topite și utilizând ecuația fluxului, a fost posibil să se calculeze activitatea FeO în zguri prin analiza stabilității relative a Ca₂SiO₄ și Fe₂SiO₄. S-au obținut valori asemănătoare cu datele experimentale cel puțin pentru zgurile cu bazicitate mai mare.

Termodinamica pentru sistemul FeO-Fe₂O₃-SiO₂ a fost studiată de Schuhmann și Muan. Rezultatele lor sunt rezumate în Figura 9.8. care arată activitățile oxizilor FeO și Fe₂O₃ precum și potențialul oxigenului la 1300°C în funcție de compoziția zgurii.

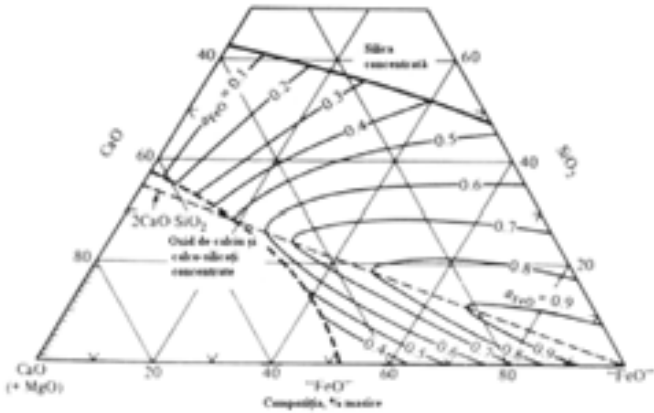


Figura 9.7. Activitatea FeO în sistemul SiO₂-CaO-FeO în echilibru cu fierul la 1600°C [6].

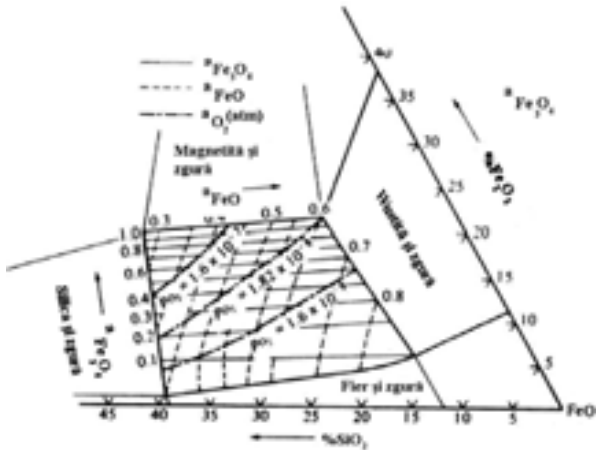


Figura 9.8. Activitățile și potențialul de oxigen în sistemul FeO-Fe₂O₃-SiO₂ la 1300°C [6].

9.1.5. ALȚI COMPUȘI ÎN ZGURILE FEROASE

Zgurile formate la elaborarea oțelului pot conține cantități mici de oxid de magneziu în cele acide și oxizi de magneziu și fosfor în cele bazice. În zgurile formate la obținerea cuprului și plumbului se pot găsi mici cantități de oxid de zinc dar toate zgurile pot conține alumină. Oxizii de mangan, de magneziu și de zinc se aseamănă cu oxidul de calciu, având temperaturi de topire înalte și formează în general silicați stabili. De asemenea, coeficienții de activitate a acestor oxizi au o valoare mai mare în zgurile bazice și mai mică în zgurile acide.

Pentaoxidul de fosfor, asemănător din punct de vedere al reactivității chimice cu bioxidul de siliciu, formează compuși stabili cu oxidul de calciu și mai puțin stabili cu oxizii feroși. Ca o consecință, coeficientul de activitate pentru P_2O_5 este mic în zgurile bazice și mare în zgurile acide. În sistemul ternar $CaO-FeO-P_2O_5$ stabilitatea ridicată a compușilor $Ca_3P_2O_8$ și $Ca_4P_2O_9$ ridică limita imiscibilității lichide dintre topitura de fosfat de calciu și topitura aproape pură de oxid de fier. Astfel pentru evaluarea aproximativă a proprietăților zgurilor formate la obținerea oțelului, cuprului și plumbului conținuturile de MgO , MnO și ZnO ar trebui adăugate la conținutul de CaO iar P_2O_5 ar trebui adăugat la conținutul de SiO_2 și la compoziția rezultată ar putea fi aplicată diagrama de fază și curbele de activitate din Figurile 9.6. și 9.8.

Alumina nu este puternic legată în zgurile bazice sau acide, ea putând fi privită ca un compus neutru.

9.2. PRODUSE REFRACTARE

9.2.1. DEFINIREA MATERIALELOR CERAMICE REFRACTARE

Dacă la topirea metalelor și aliajelor se dorește formarea unor zguri fluide și cu temperaturi mici de topire, în cazul produselor refractare se urmărește ca acestea să aibă punct de topire ridicat și să fie rezistente.

Produsele nemetalice, naturale sau artificiale, care rezistă la temperaturi de peste $1580^{\circ}C$, fără ca proprietățile lor de bază să sufere modificări importante sunt considerate *produse refractare*.

Materialele ceramice refractare trebuie să reziste și la acțiunile termice, mecanice și chimice care au loc în timpul diverselor procese din interiorul agregatelor termice la care se folosesc. Calitatea produselor refractare este determinată atât de proprietățile lor fizice, chimice și

mecanice, cât și de aspectul lor exterior, de precizia formei și a dimensiunilor.

În prezent nu există materiale refractare care să corespundă tuturor solicitărilor dintr-un agregat termic și să poată fi exploatare în orice condiții. Fiecare material refractar este caracterizat prin proprietăți specifice, pe baza cărora se stabilește domeniul de utilizare rațională. În practică, asupra unui material refractar are loc acțiunea predominantă a unuia dintre factorii de distrugere. De exemplu, acțiunea zgurii determină în același timp înmuierea materialului refractar și pierderea rezistenței acestuia sau, alteleori, contracția datorată unor transformări de rețea ceea ce reduce stabilitatea termică (șoc termic).

Materialele refractare nu pot fi utilizate, în exploatare, la temperaturi egale cu temperatura refractarității lor. Temperatura de utilizare trebuie să fie mai mică cu câteva zeci sau sute de grade decât cea corespunzătoare refractarității, pentru că, atunci materialele refractare încep să se înmoaie și să-și piardă unele proprietăți.

În practică, pentru a aprecia calitatea produselor refractare, se determină: compoziția chimică, compoziția mineralogică, refractaritatea, porozitatea, densitatea, rezistența la compresiune, rezistența la temperaturi înalte sub sarcină, rezistența la șoc termic, constanța la volum, permeabilitatea la gaze, precizia formei și a dimensiunilor.

La produsele refractare cu destinație specială se mai determină: rezistența la uzură, rezistența la atacul chimic, conductivitatea termică și electrică.

Pentru obținerea unui produs refractar sunt utilizați oxizi sau materiale neoxidice refractare.

9.2.2. OXIZI REFRACTARI

Cele mai mari temperaturi de topire le au oxizii puri, prezentați în continuare în ordinea creșterii fuzibilității lor: SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , MgO . Punctele de topire sunt coborâte prin adaosul de oxizi străini dar efectul diferă pentru diferite sisteme de oxizi. Aceasta se observă prin compararea diagramelor $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ și MgO-FeO , prezentate în Figura 9.1 respectiv 9.9.

Adaosul a numai câteva procente de FeO la SiO_2 cauzează formarea unei faze eutectice care se topește sub temperatura de 1200°C ; la 60% FeO amestecul este complet topit la această temperatură. Comparativ, la adaosul de FeO în MgO , acesta formează o soluție solidă care la o proporție de 60% FeO este complet solidă până la aproximativ 1700°C , iar FeO lichid este

capabil să dizolve numai 10% MgO la 1600°C. Adăosul de silice în alumina cauzează numai o scădere ușoară a punctului de topire și se formează o fază greu fuzibilă numită mult (Figura 9.10.).

Similar, adăosul de silice în oxid de magneziu duce la formarea unei faze greu fuzibilă numită forsterit, Mg_2SiO_4 , iar oxizii Al_2O_3 și Cr_2O_3 formează faze greu fuzibile cu MgO și FeO, numite spineli.

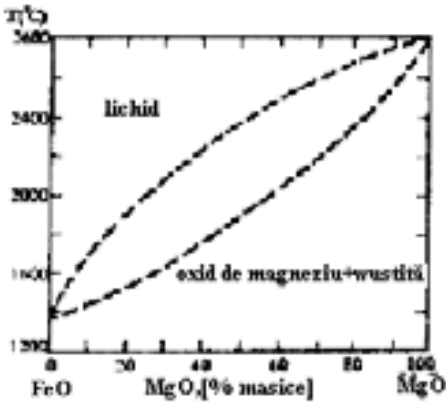


Figura 9.9. Sistemul binar MgO-FeO [13].

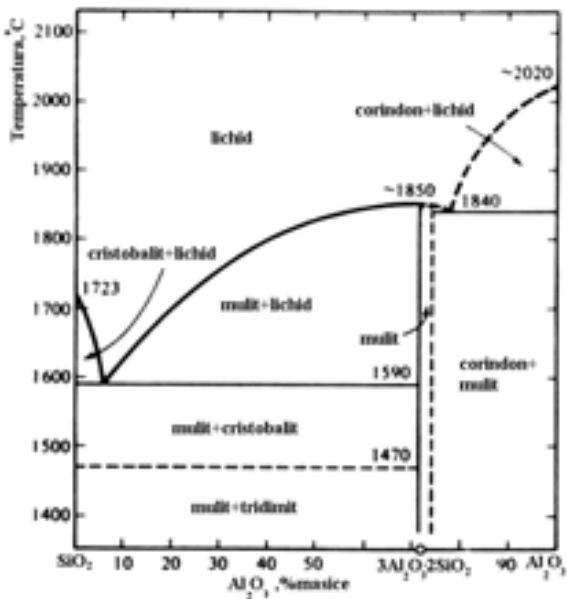


Figura 9.10. Sistemul binar $SiO_2-Al_2O_3$ [13].

Produsele refractare industriale nu sunt întotdeauna alcătuite din oxizi puri. De aceea ele nu au puncte de topire fixe ci mai degrabă au un interval de topire în care trecerea de la faza solidă la cea lichidă are loc

printr-o etapă de înmuiere. Majoritatea produselor refractare conțin oxizi puri ce sunt legați într-o matrice. Matricea poate avea o concentrație ridicată de impurități, aceasta ducând la micșorarea temperaturii de topire.

9.2.3. PRODUSE REFRACTARE NEOXIDICE

Carbonul este cel mai utilizat produs refractar neoxidic, fie grafit sau carbon amorf. Carbonul rămâne în stare solidă până la temperaturi în jurul a 3000°C, are un coeficient de dilatare scăzut, este rezistent la solicitări mecanice și foarte rezistent la șoc termic. Principalul dezavantaj este că arde ușor în prezența aerului și de aceea poate fi folosit numai în medii de reducere, în vid sau atmosfere protectoare.

Carbonul amorf și grafitul nu sunt atacate de zgurile albe (carbide) formate în cuptoarele de topire la temperaturi sub 1700°C, dar reacționează ușor cu zgurile feroase. Unele metale, cum sunt cupru și aluminiu, pot fi topite în creuzete de grafit pe când fierul, aliajele de fier și de nichel topite vor dizolva câteva procente de carbon. Datorită rezistenței ridicate la atacul zgurii, carbonul sub formă de blocuri sau căptușeală monolitică este frecvent utilizat la zidirea creuzetului furnalului unde metalul este deja saturat în carbon.

Un amestec de carbon cu argilă formează un refractar care combină cele mai bune proprietăți ale ambelor materiale: rezistență bună la oxidare, la atacul zgurii și la șoc termic.

Carbura de siliciu este folosită la căptușirea cazanelor de încălzire a apei, la căptușirea gurilor de evacuare la cuptoare și în locurile unde este necesară rezistența la temperaturi mari, la șoc termic și la atacul zgurii. Datorită conductibilității termice ridicate este folosită la retortele pentru producția carbotermică și distilării zincului. Carbura de siliciu se descompune fără să se topească la temperaturi de peste 2200°C. Este rezistentă la oxidare până la temperatura de 1500°C, fiind protejată de un strat de siliciu. La temperaturi mai ridicate se oxidează ușor obținându-se silice și dioxid de carbon. Stratul protector de silice este atacat de zgurile baze și mai ales de oxizii alcalini dar este rezistent la zgurile acide. Carbura de siliciu este ușor atacată și dizolvată de metalele feroase. Carbura de siliciu este utilizată pentru fabricarea elementelor electrice de încălzire (Globar, Silit) și în amestec cu antracit sau cocs pentru fabricarea rezistoarelor electrice.

Compuși rari. Aceștia sunt folosiți mai ales pentru confecționarea creuzetelor utilizate în laborator. Compușii care pot fi utilizați sunt: TiC, TiB₂, BN și CeS.

Borura de titan este foarte rezistentă la atacul chimic al topiturilor de fluoruri. Fiind un bun conductor electric se poate utiliza pentru confecționarea catodului la electroliza aluminiului.

Nitratul de bor prezintă rezistență chimică similară cu cea a borurii de titan, dar este un izolator pentru curentul electric și a fost încercat la fabricarea tubului de protecție a termocuplului în industria aluminiului.

Sulfura de ceriu combină un punct de topire ridicat cu volatilitatea scăzută dar este ușor oxidat în prezența aerului.

Metalele au aplicații limitate ca produse refractare, fiind ușor oxidate în aer. Excepție fac metalele din grupa platinei care sunt folosite pentru creuzetele de laborator, dar care sunt foarte scumpe. În condiții reducătoare sau în atmosferă protectoare, creuzetele de molibden sau tungsten sunt folosite pentru studiul de laborator al zgurilor topite. Similar, creuzetele din fier și nichel pot fi folosite la temperaturi mai mici decât punctele lor de topire. Molibdenul și tungstenul pot fi, de asemenea, folosite ca elemente de încălzire electrică, cu condiția ca aceasta să se facă în atmosferă lipsită de oxigen.

Mai recent, elementele de încălzire electrică sunt confecționate din siliciură de molibden. Acestea au rezistență în aer până la 1700 °C, fiind protejate împotriva oxidării de un strat transparent de silice. Dacă stratul este fisurat se autoregenerează prin oxidare la temperaturi ridicate.

În condițiile în care nu pot fi folosite ceramicele refractare se pot utiliza metale răcite cu apă. Astfel la cuptoarele pentru obținerea cuprului sau a plumbului, zgura este foarte corozivă și poate ataca chimic ceramicele refractare obișnuite. Din acest motiv cuptorul poate fi căptușit cu plăci de oțel răcite cu apă.

9.2.4. CLASIFICAREA ȘI SIMBOLIZAREA MATERIALELOR CERAMICE REFRACTARE

Materialele ceramice refractare se pot clasifica după mai multe criterii, și anume [21]:

9.2.4.1. Refractaritate

Tabelul 9.2. Clasificarea după refractaritate a produselor refractare

Denumirea	Indicator piroscopic, I.P	Con Seger,S.K.	Temperatura,°C
Refractaritate normală	158÷175	26÷34	1 580÷1 750
Refractaritate mare	177÷200	35÷42	1 770÷2 000
Superrefractare	-	-	peste 2 000

9.2.4.2. Compoziția chimico-mineralogică

Tabelul 9.3. Clasificarea materialelor ceramice refractare după compoziția chimică și mineralogică

Nr. crt.	Denumirea produselor refractare	Simbol	Compoziția chimică, %			Constituenți mineralogici principali	Mod de fabricare
			Compo-nen-ții chimici principa li	min.	max.		
1	Silicioase	-	SiO ₂	85		Silice (SiO ₂) vitrificată sau cristalizată (cuarț, tridimit, cristobalit)	Mase din materii prime silicioase (cuarțite, nisipuri) cu sau fără lianți, fasonate sau pulverulente, topite, arse sau nearse
1.1	Silica topită	RA 1	SiO ₂	99		Sticlă de cuarț	Idem, fără lianți
1.2	Silica sinterizată	RA 2	SiO ₂	93		Cuarț, tridimit, cristobalit	Idem, cu liant de var
1.3	Semisilica	RA 3	SiO ₂	85	93	Cuarț, tridimit, cristobalit, mulit (3AlO ₃ ·2SiO ₂)	Idem cu liant de argilă
2	Silico-aluminoase	-	SiO ₂ Al ₂ O ₃			Silice, mulit, sili-manit(Al ₂ O ₃ ·SiO ₂), corindon (Al ₂ O ₃)	Amestec de materii silico-aluminoase (argile refractare, șamotă, bauxită, minerale din grupa silimanitului etc.), aglomerate cu lianți, fasonate sau pulverulente, arse sau nearse
2.1	Silico-argiloase	RB	SiO ₂ Al ₂ O ₃	65	85	Cuarț, tridimit, cristobalit, mulit	Mase din argilă refractară cu adaos de materiale cuarțoase
2.1.1	Silico-argiloase semiacide	RB 1	SiO ₂ Al ₂ O ₃	65 12	85 30	Idem	Idem
2.1.2	Silico-argiloase antiacide	RB 2	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O+ K ₂ O	65 12 3	85 30 6	Idem	Idem, cu sau fără adaos de fondanți (feldspat, bentonită, dolomită)

2.2	Argiloase	-	Al ₂ O ₃			Mulit, cuarț, tridimit, cristobalit	Mase de argilă refractară arsă, cu sau fără adaosuri de materiale alu-minoase
2.2.1	Șamotă simplă	RC	Al ₂ O ₃	30	38	Idem	Mase din argilă refractară arsă
2.2.2	Șamotă îmbogățită cu alumină	RCA	Al ₂ O ₃	38	45	Idem	Idem, cu adaos de alumină calcinată
2.2.3	Șamotă îmbogățită cu bauxită	RCB	Al ₂ O ₃	38	45	Idem	Idem, cu adaos de bauxită calcinată
2.3	Aluminoase	-	Al ₂ O ₃				Mase din materiale aluminoase a-glomerate cu argilă refractară crudă, fasonate și arse
2.3.1	Aluminoase	RD	Al ₂ O ₃	45	62	Mulit, silimanit	Idem, fără adaosuri
2.3.2	Aluminoase cu adaos de alumină	RDA	Al ₂ O ₃	45	62	Idem	Idem, cu adaos de alumină calcinată
2.3.3	Aluminoase cu adaos de bauxită	RDB	Al ₂ O ₃	45	62	Idem	Idem cu adaos de bauxită calcinată
2.3.4	Aluminoase cu adaos de corindon	RDC	Al ₂ O ₃	45	62	Idem	Idem, cu adaos de corindon
2.4	Superaluminoase	-	Al ₂ O ₃			Mulit, corindon	Mase de materii prime cu conținut ridicat de Al ₂ O ₃ , fasonate sau pulverulente, arse sau nearse.
2.4.1	Mulitice	RE	Al ₂ O ₃	62	72	Mulit	Idem, fără adaosuri
2.4.2	Corindonice	RF	Al ₂ O ₃	90		Corindon	Corindon sau electrocorund aglomerat cu liant (caolin, argilă re-fractară etc.), fasonate, uscate și arse

Capitolul 9: Zguri și produse refractare

3	Magneziene	-	MgO			Periclas (MgO), magnezioferiți (MgO·FeO·Fe ₂ O ₃), forsterit (2Mg·SiO ₂), spinel Al ₂ O ₃ ·MgO, cromit (Cr ₂ O ₃), alit (SiO ₂ ·3CaO)	Mase din materii prime magneziene naturale sau artificiale arse, concasate și granulate, fasonate prin aglomerare cu lianți chimici, presate și uscate fără a fi arse
3.1	Magnezitice (pe bază de periclas)	RG	MgO	95		Periclas	Mase din magnezie naturală sau artificială
3.2	Dolomitice	RH	MgO CaO	48 20	75 45	Periclas Calce (CaO)	Mase obținute din dolomită arsă până la clincherizare, sau cărămizi fasonate și arse
3.3	Forsteritice	RI	MgO SiO ₂	45 30	65 45	Periclas Forsterit	Mase de roci silico-magneziene (talc, olivină, etc.) cu adaosuri de oxid de magneziu, arse și aglomerate cu un liant, fasonate, uscate și arse sau nearse.
3.4	Spinelice	RL	MgO Al ₂ O ₃	30 55	40 65	Spinel	Mase din amestecuri de magnezie cu bauxită sau alumina calcinată, arse, măcinate, aglomerate cu un liant, fasonate, uscate și apoi arse
3.5	Cromitice	RMC	Cr ₂ O ₃	30		Periclas, spinel de crom, cromit	Mase de cromit cu o cantitate de adaosuri de magnezit, bauxită etc., aglomerate cu un liant, fasonate, uscate și apoi arse
3.6	Cromo-magnezitice	RMB	Cr ₂ O ₃ MgO	10 30	30 70	Idem	Mase de cromit și magnezit, arse aglomerate cu un liant, fasonate, uscate și apoi arse
4	Zirconice	RZ	ZrO ₂	50	65	Oxid de zirconiu	Mase din zircon, oxid de zircon, silicați de zircon, cu sau fără lianți, fasonate sau pulverulente, arse sau nearse, cu sau fără adaosuri

5	Carborundice	RO	SiC	50	95	Carbură de siliciu	Carbură de siliciu, uneori în amestec cu șamotă, uscată și apoi arsă, sau carbură de siliciu fără lianți, recristalizată în cuptoare electrice
6	Carbonice	RP	C			Carbon	Mase din materii prime carbonice, aglomerate cu lianți, pulverulente sau fasonate, arse sau nearse, cu sau fără adaosuri
6.1	Carbonice cu baza de cocs	RPC	C	90		Carbon	Mase conținând carbon din cocs metalurgic sărac în cenușă, granulat, aglomerat cu liant de gudron sau smoală, fasonate și încălzite la 1000...1100°C
6.2	Grafito-argiloase	RPG	C	20	50	Carbon	Mase din grafit amestecate cu șamotă, aglomerate cu argilă refractară, fasonate, uscate și arse, învelite în cocs granulat, în capsule
7	Speciale	RS					Mase din materii prime conținând oxizi metalici cu refractaritate mare, rari (oxizi de zirconiu, beriliu, ceriu etc.) sau carburi, boruri, nitruri de metale rare, aglomerate cu diferiți lianți, fasonate, uscate și apoi arse.

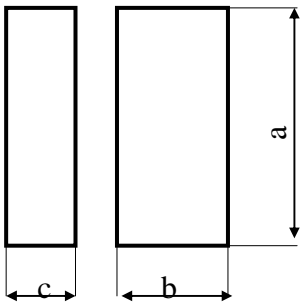
9.2.4.3. Forma geometrică

După acest criteriu produsele refractare sunt:

- produse refractare fasonate;
- produse granulare sau pulverulente.

Produsele refractare fasonate cuprind cărămizile *normale* și cele sub formă de *pene lungi* și *scurte*. În Figurile 9.11., 9.12. și 9.13. se prezintă aceste produse refractare fasonate.

a) Cărămizi normale paralelipipedice

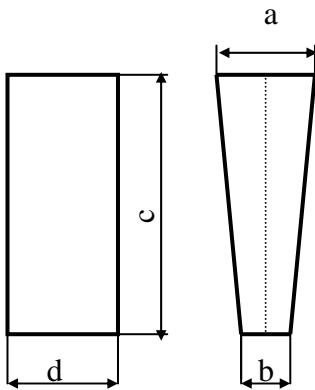


Tabelul 9.4. Tipuri de cărămizi paralelipipedice

Tip	a	b	c
N 1	300	150	65
N 2	250	123	65
N 3	250	123	32
N 4	350	150	65
N 5	250	250	65
N 6	250	150	65
N 7	230	113	65

Figura 9.11. Cărămizi normale paralelipipedice

b) Cărămizi pene lungi

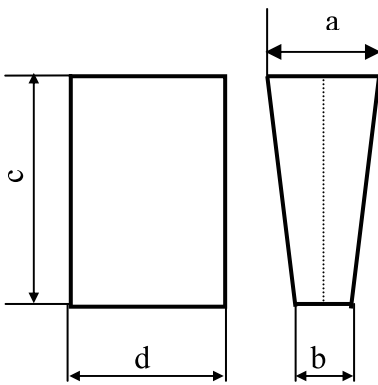


Tabelul 9.5. Tipuri de cărămizi pene lungi

Tip	a	b	c	d
PL 1	65	55	300	150
PL 2	65	55	250	250
PL 3	65	55	250	123
PL 4	65	35	250	123
PL 5	65	45	250	123
PL 6	65	55	350	150
PL 7	65	35	250	250
PL 8	65	35	230	113
PL 9	65	45	230	113
PL 10	65	55	230	113

Figura 9.12. Cărămizi pene lungi

b) Cărămizi pene scurte



Tabelul 9.6. Tipuri de cărămizi pene scurte

Tip	a	b	c	d
PS 1	65	45	123	250
PS 2	65	55	123	250
PS 3	65	55	150	300
PS 4	65	35	123	250
PS 5	65	35	113	230
PS 6	65	55	113	230
PS 7	65	45	113	230
PS 8	65	55	150	350

Figura 9.13. Cărămizi pene scurte

d) Produsele fasonate cu forme speciale sunt cele cu masa cuprinsă între 1,7÷150 kg și au configurație geometrică complexă.

Produsele granulare sau pulverulente pot fi de diferite sorturi și calități, în funcție de materiile prime folosite pentru producerea acestora și de destinația pentru care au fost produse.

În continuare se prezintă cele mai importante produse granulare:

a) Mortarele refractare, care au rolul de a umple rosturile dintre cărămizi sau alte produse refractare și a lega între ele diferite elemente ale unei zidării solicitată la temperaturi mari. Cele mai des utilizate mortare sunt cele silicioase, aluminoase, de șamotă și magnezitice.

b) Betoanele refractare se folosesc ca înlocuitori ai materialelor refractare fasonate și se utilizează, de obicei, în locurile unde nu există materiale fasonate.

c) Cimenturile refractare sunt folosite în scopuri speciale, atât pentru realizarea unei zidării noi, cât și pentru unele căptușeli refractare. Cel mai utilizat este cimentul aluminos.

e) Masele refractare bătute se folosesc ca înlocuitoare de cărămizi refractare fasonate. Ele pot fi: silico-aluminoase, bazice și silicioase.

f) Tencuielile refractare sunt folosite pentru etanșarea zidăriei refractare pe suprafața exterioară a acesteia. Ele se pot folosi și pentru reparații la cald ale cuptoarelor, pentru astuparea unor găuri mici ivite în zidărie în timpul exploatării.

9.2.4.4. Caracter chimic

Produsele refractare se pot clasifica și după natura reacțiilor chimice ale componentelor acestora. După natura reacțiilor chimice ale componentelor, produsele refractare pot fi împărțite în:

- produse acide (produsele silica și silico-argiloase);
- produse bazice (produsele magnezitice, cromomagnezitice, dolomitice, aluminioase cu conținut mare de alumină);
- produse neutre (produsele carbonice, cromitice, carborundice, spinelice).

9.2.5. PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR CERAMICE REFRACTARE

Proprietățile produselor refractare sunt condiționate de alegerea corespunzătoare a calității materiilor prime folosite în rețetele de fabricare, de omogenitatea și constanța proprietăților acestora, de respectarea strictă a regimurilor tehnologice specifice de obținere. Cele mai importante proprietăți ale produselor refractare sunt acelea care determină capacitatea lor de a rezista la acțiunea factorilor distructivi, în procesul de exploatare a agregatelor termice.

9.2.5.1. Proprietăți chimice ale materialelor refractare

Compoziția chimico-mineralogică este o proprietate care determină în cea mai mare măsură refractaritatea, rezistența la temperatură mare sub sarcină, rezistența la atac chimic etc.

Compoziția chimică indică, în procente, oxizii din care este alcătuit un produs refractar. În funcție de natura acestor oxizi, materialele refractare sunt:

- materiale refractare acide, la care oxidul de bază este SiO_2 ;
- materiale refractare bazice, la care oxidul de bază este MgO ;
- materiale refractare neutre, la care oxizii de bază pot fi: Al_2O_3 , Cr_2O_3 etc.

Constituenții mineralogici ai produselor refractare sunt:

- mulitul ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ce se găsește în produsele de șamotă;

- siluminatul ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) și corindonul (Al_2O_3), ce se găsesc în produsele cu conținut mare de alumină;
- cuarțul, tridimitul și cristobalitul, care stau la baza produselor silica;
- periclasul, care este MgO cristalizat, și stă la baza produselor magnezitice;
- forsteritul ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), ce se găsește în produsele forsteritice.

Rezistența la coroziune este proprietatea produselor refractare de a nu se distruge sub acțiunea chimică a zgurilor sau a altor materiale aflate la temperaturi mari.

Coroziunea prin contact cu zgurile este una din cauzele principale de distrugere a materialelor refractare, deoarece majoritatea proceselor termice care au loc în industria metalurgică creează condiții de desfășurare a unor reacții chimice între materialul refractar și zgură, topitură, praf sau vapori. În urma acestor, reacții materialul refractar se zgurifică superficial, iar suprafața zgurificată devine mai puțin rezistentă la acțiunile mecanice, la acțiunea abrazivă a prafului care circulă în agregatul termic în curent de gaze, la șocuri și la alte tipuri de solicitări.

Viteza de coroziune este mai scăzută în cazul produselor refractare, ce au o compactitate mare și o suprafață de contact cu zgura sau cu topitura metalică mai mică. Acțiunea corozivă a zgurilor, a topiturilor sau a altor agenți distructivi este mai mare o dată cu creșterea temperaturii și a timpului de exploatare.

În funcție de caracterul acid sau bazic al zgurilor, produsele refractare se comportă diferit din punct de vedere al acțiunii corozive. Astfel, produsele refractare acide rezistă la atacul zgurilor acide, cele bazice rezistă la atacul zgurilor bazice iar produsele refractare carbonice au o rezistență foarte bună atât la atacul acid, cât și la cel bazic.

9.2.5.2. Proprietăți fizico-mecanice ale materialelor refractare

Refractaritatea este proprietatea produselor refractare de a rezista la temperaturi mari (minimum 1580°C), fără a se topi și reprezintă temperatura la care începe înmuierea produsului refractar încălzit. Ea se determină prin compararea temperaturilor de înmuiere a unor epruvete executate din materialul cercetat și temperatura de înmuiere a unui indicator piroscopic etalon, ce este cunoscută.

Refractaritatea se exprimă în indicatori piroscopici, notați cu I.P., sau în conuri Seger, notați cu S.K.(după numele celui care a folosit prima dată metoda).

Indicatoarele piroscopice sunt corpuri ceramice mici, în formă de trunchi de piramidă (Figura 9.14.), care, în funcție de compoziția lor chimică, se înmoaie la anumite temperaturi. Fiecare indicator piroscopic este marcat. Numărul indicatorului piroscopic reprezintă primele trei cifre ale temperaturii, la care acesta se înmoaie și dacă se adaugă un zero, se obține temperatura corespunzătoare refractarității lui, în °C.

Tabelul 9.7. Tipurile și dimensiunile indicatorilor piroscopici

Tipuri de indicatori piroscopici	Dimensiuni, mm		
	h	a	b
Mari (600...1580°C)	58	17	6,5
Mici (1610...2000°C)	30	8	2

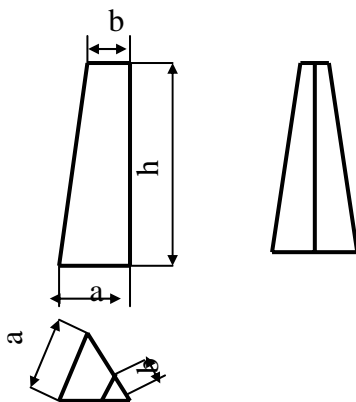


Figura 9.14 Indicator piroscopic

Sub influența temperaturilor mari, epruveta se înmoaie treptat, iar pe măsura micșorării vâscozității conul se apleacă spre bază sub acțiunea greutateii lui proprii.

Echivalența între indicatoarele piroscopice, conurile Seger și temperaturile de înmuiere, în °C, sunt date în Tabelul 9.8.

Tabelul 9.8. Echivalența între indicatorii piroscopici, conurile Seger și temperaturile de înmuiere ale acestora

I.P.	S.K.	Temp., °C	I.P.	S.K.	Temp., °C	I.P.	S.K.	Temp., °C
60	022	600	106	02	1 060	150	18	1 500
63	021	630	108	01	1 080	152	19	1 520
66	020	660	110	1	1 100	154	20	1 540
69	019	690	112	2	1 120	158	26	1 580
71	018	710	114	3	1 140	161	27	1 610
74	017	740	116	4	1 160	163	28	1 630
76	016	760	118	5	1 180	165	29	1 650
79	015	790	120	6	1 200	167	30	1 670
81	014	810	123	7	1 230	169	31	1 690
83	013	830	125	8	1 250	171	32	1 710
85	012	850	128	9	1 280	173	33	1 730
88	011	880	130	10	1 300	175	34	1 750
90	010	900	132	11	1 320	177	35	1 770
92	09	920	135	12	1 350	179	36	1 790
93	08	930	138	13	1 380	182	37	1 820
96	07	960	141	14	1 410	185	38	1 850
98	06	980	143	15	1 430	188	39	1 880
100	05	1 000	146	16	1 460	192	40	1 920
102	04	1 020	148	17	1 480	196	41	1 960
104	03	1 040				200	42	2 000

În Tabelul 9.9. este indicată refractaritatea principalelor produse refractare utilizate în metalurgie.

Tabelul 9.9. Refractaritatea unor produse refractare

Produse refractare	Refractaritatea	
	°C	IP
Produse silica	1 710÷1 750	171÷175
Produse silico-argiloase	1 580÷1 730	158÷173
Produse de șamotă	1 580÷1 750	158÷175
Produse cu conținut ridicat de alumina	1 770÷2 000	177÷200
Produse magnezitice	2 000	200
Produse dolomitice	1 850	185
Produse forsteritice	1 820÷1 850	182÷185
Produse cromo-magnezitice	2 000	200

Rezistența la temperaturi mari sub sarcină a produselor refractare indică comportarea acestora sub o sarcină de 2 daN/cm^2 , la o creștere progresivă de temperatură. Ea se exprimă prin temperatura la care au loc diferitele grade de deformare a produselor încercate.

Temperatura la care are loc deformarea produselor refractare sub sarcină depinde în mare măsură de natura chimică și mineralogică a produselor, adică de prezența anumitor faze cristaline, de caracterul structurii, de raportul cantitativ dintre faza cristalină și cea amorfă (sticloasă), precum și de viscozitatea fazei lichide formată la topirea fazelor cristaline și a celor sticloase cu temperaturi de topire mai mici.

La materialele cristaline pure, temperatura de înmuiere se apropie de temperatura de topire și deformarea plastică a acestor materiale începe la temperaturi apropiate de cea de topire. Produsele refractare conțin însă întotdeauna și impurități, care formează o cantitate de fază lichidă la temperaturi relativ mari, contribuind la scăderea temperaturii de înmuiere.

La alegerea unui produs refractar se are în vedere ca temperatura începutului de înmuiere sub sarcină să nu fie mai mică decât temperatura la care lucrează agregatul termic respectiv în regim normal.

Temperaturile de deformare ale unor materiale refractare sub sarcina de 2 daN/cm^2 sunt prezentate în Tabelul 9.10 și în diagrama din Figura 9.15.

Tabelul 9.10. Temperaturile de deformare sub sarcină constantă de compresiune ale diferitor materiale refractare

Denumirea materialelor refractare	Început de înmuiere sub sarcină, °C	Temperaturile de început și de sfârșit de înmuiere sub sarcină, °C	
		4 %	40 %
Produse silica	1 650	-	1 670
Produse silico-argiloase	1 400	1 430	1 500
Produse de șamotă	1 250	1 320	1 500
Produse de șamotă cu adaos de alumină	1 400	1 470	1 600
Produse mulitice (70% Al_2O_3)	1 870	1 900	-
Produse magnezitice (90% MgO)	1 550	-	1 580

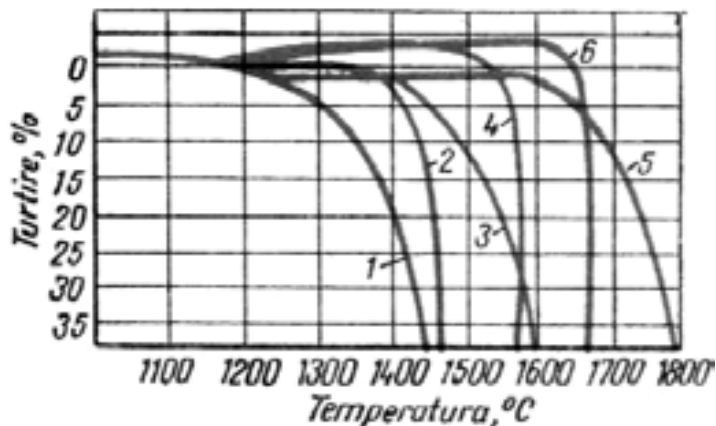


Figura 9.15. Curbele de deformare sub sarcina de 2 daN/cm^2 a unor produse refractare [21]: 1-șamotă ($34\% \text{ Al}_2\text{O}_3$); 2-silico-argiloase; 3-șamotă ($40\% \text{ Al}_2\text{O}_3$); 4-magnezitice; 5-multitice; 6-silica.

Rezistența la șoc termic (stabilitatea termică) este proprietatea pe care o au materialele refractare de a rezista la acțiunea variațiilor bruște și repetate ale temperaturii fără să se distrugă și fără ca structura materialului să prezinte modificări. Rezistența slabă la șoc termic provoacă fisurarea și exfolierea produselor refractare. După datele statistice, peste 30% din produsele refractare folosite la zidirea agregatelor termice se distrug datorită rezistenței insuficiente la șoc termic.

Cea mai bună rezistență la șoc termic o au produsele de șamotă, aluminoase și superaluminoase. Produsele silica și cele magneziene au o rezistență la șoc termic scăzută.

9.2.5.3. Proprietăți fizice și termofizice ale produselor refractare

Compactitatea se exprimă prin raportul dintre densitatea aparentă și densitatea reală.

Densitatea aparentă reprezintă raportul dintre masa unui produs refractar și volumul lui aparent (acesta include volumul produsului, volumul porilor și al golurilor). Ea se exprimă în kg/dm^3 .

La produsele silico-aluminoase, densitatea aparentă este de $1,8 \div 2,5 \text{ kg/dm}^3$; la cele silicioase, de $1,75 \div 2,1 \text{ kg/dm}^3$; la cele magnezitice și cromomagnezitice, de $2,6 \div 3,2 \text{ kg/dm}^3$.

Densitatea reală constituie un criteriu important pentru produsele refractare silicioase, datorită transformărilor multiple ale cuarțului la diferite temperaturi în tridimit și cristobalit.

Dilatarea termică. Prin încălzire materialele refractare se dilată, iar prin răcire își recapătă volumul avut înainte de încălzire. Acest tip de dilatare termică se numește dilatare termică reversibilă. Există cazuri în care produsul refractar nu își mai recapătă volumul avut înainte de încălzire și atunci spunem că avem dilatare termică remanentă. La baza acestui tip de dilatare stau modificări ale compozițiilor fazelor care intră în structura produsului.

În Figura 9.16. se prezintă curbele de dilatație ale principalelor produse refractare. Se constată că produsele de șamotă au o dilatație mică la temperaturi joase, urmată de o contracție accentuată la temperaturi mari. Produsele de silica au o dilatație de 1,4% până la circa 700°C, urmată de continuarea unei dilatații mici la temperatura de peste 1200°C.

Produsele magnezitice și cromo-magnezitice se dilată până la 2,2%, respectiv 1,8%.

La zidirea agregatelor termice, între cărămizi se lasă rosturi de diferite mărimi, în funcție de coeficienții de dilatare ai materialelor refractare utilizate.

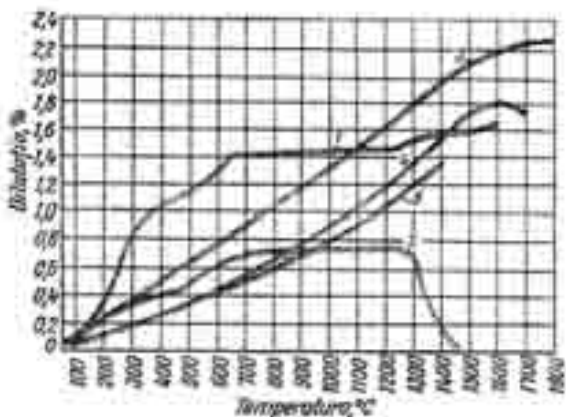


Figura 9.16. Curbele de dilatație ale produselor refractare [21]: 1- produse silica; 2- produse de șamotă; 3- produse magnezitice; 4- produse cromo-magnezitice; 5- produse cromitice.

Constanța de volum la temperaturi mari este proprietatea produselor refractare de a-și păstra volumul și dimensiunile liniare în timpul utilizării, fără ca acestea să sufere variații însemnate și cu caracter permanent.

Dacă un material refractar este folosit timp îndelungat la temperaturi mari, în acesta are loc o variație continuă a structurii fazelor,

fenomene de recristalizare și fenomene de vitrificare suplimentară. Rezultatul acestor fenomene conduce la contracția sau dilatarea produselor.

În urma unor contracții semnificative ale produselor refractare, are loc deschiderea rosturilor zidăriei, ceea ce poate provoca distrugerea prematură a căptușelilor refractare.

Conductibilitatea termică a unui material refractar este o mărime numeric egală cu cantitatea de căldură care traversează acel material, cu o grosime de 1m, în timp de o oră, la o diferență de temperatură de 1°C între două suprafețe paralele ale aceluși material, (kJ/m·h·°C).

Conductibilitatea termică a materialelor refractare determină pierderile de căldură prin zidăria refractară. Zidăria refractară a cuptoarelor cu regim termic înalt trebuie să se execute din produse cu conductibilitate termică mare, iar izolația zidăriei, din materiale cu conductibilitate termică redusă.

Conductibilitatea electrică, adică proprietatea de a conduce curentul electric, are o mai mică importanță la produsele refractare. La temperaturi scăzute, produsele refractare au rezistență electrică mare, deci sunt rele conducătoare de electricitate. Conductivitatea electrică a produselor refractare crește cu temperatura.

CAPITOLUL 10

PROCESE DE REDUCERE

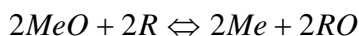
Procesele de reducere determină transformarea oxizilor superiori în oxizi inferiori și în final în metal ca urmare a unui accept de electroni. Donatorul de electroni, denumit reducător, este oxidat ceea ce înseamnă că simultan au loc două procese opuse - unul de reducere și celălalt de oxidare. Datorită stabilității mari pe care o au majoritatea oxizilor metalici schimbul de electroni nu se poate realiza printr-o simplă încălzire, deci metalul nu se poate separa de oxigen prin descompunere termică. Reducător poate fi orice element sau substanță care are afinitatea chimică față de oxigen mai mare decât cea a metalului din oxid. Industrial, pe cale pirometalurgică, metalele se obțin din minereurile oxidice sau din concentratele prăjite oxidant prin reducere carbotermică, metalotermică sau cu hidrogen.

10.1. TERMODINAMICA PROCESELOR DE REDUCERE

Considerând că atât metalul cât și reducătorul sunt bivalente, reacția generală de reducere este:



Aceasta poate fi obținută prin însumarea reacției de disociere a oxidului metalului cu inversul reacției de disociere a oxidului reducătorului



Dacă notăm cu $\Delta H_{10.1}$, $\Delta H_{10.2}$, $\Delta H_{10.3}$ efectul termic al reacțiilor și cu $\Delta G_{10.1}$, $\Delta G_{10.2}$, $\Delta G_{10.3}$ variația entalpiei libere ale celor trei reacții, atunci:

$$\Delta H_{10.1} = \frac{1}{2}(\Delta H_{10.2} - \Delta H_{10.3}) \quad (10.4)$$

$$\Delta G_{10.1} = \frac{1}{2}(\Delta G_{10.2} - \Delta G_{10.3}) \quad (10.5)$$

Reducerea poate avea loc numai dacă $\Delta G_{10.1} < 0$ ceea ce înseamnă că $\Delta G_{10.2} < \Delta G_{10.3}$. Deci, pentru ca oxidul MeO să poată fi redus de R , la o

temperatură și presiune dată este necesar ca entalpia liberă de disociere a oxidului metalului să fie mai mică decât cea a oxidului reducătorului. Dacă ne referim la variația standard a entalpiei libere, atunci reducerea poate avea loc dacă:

$$\Delta G_{10.1}^0 = \frac{1}{2}(\Delta G_{10.2}^0 - \Delta G_{10.3}^0) < 0,$$

dar, $\Delta G^0 = -RT \ln p_{O_2}$ și $RT \ln p_{O_2(10.2)} > RT \ln p_{O_2(10.3)}$ sau $p_{O_2(10.2)} > p_{O_2(10.3)}$

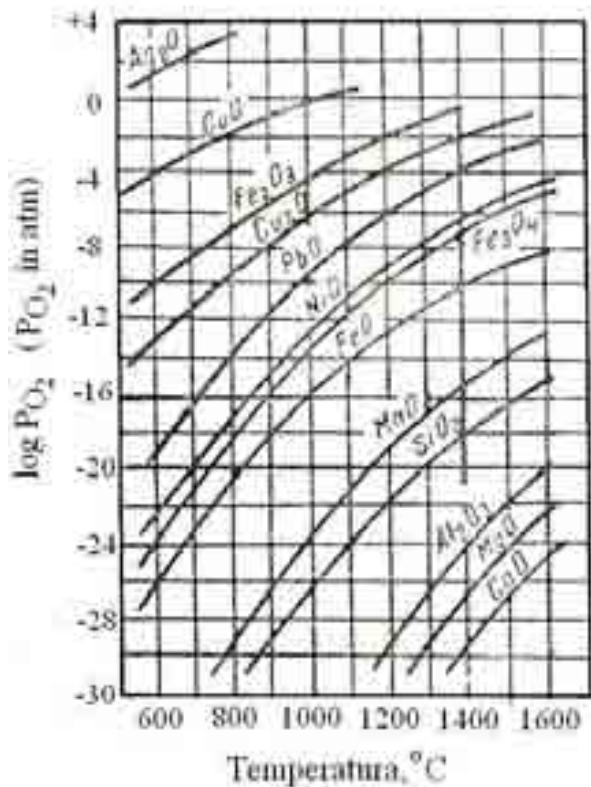


Figura 10.1. Variația cu temperatura a tensiunii de disociere a oxizilor [22].

Pentru ca reducerea să aibă loc la o temperatură dată este necesar ca tensiunea de disociere a oxidului metalului să fie mai mare decât cea a oxidului reducătorului. Stabilirea variației tensiunii de disociere cu temperatura se poate face pe baza relațiilor termodinamice, dar o bună apreciere este posibilă după diagramele din Figura 10.1.

Pe baza diagramei și a relațiilor de mai sus se poate stabili dacă un oxid poate fi redus de un anumit reducător și la ce temperatură se poate

realiza acest lucru. În condițiile reale din agregatele metalurgice apar abateri semnificative de la aceste reguli. Astfel, dacă metalul redus trece într-o soluție nesaturată prin dizolvarea lui în alt metal sau dacă presiunea parțială a oxidului reducătorului este menținută la valori reduse prin depresurizare, atunci echilibrul reacției de reducere (10.1) se deplasează la dreapta, cu obținerea unui grad de reducere mai ridicat.

10.1.1. TERMODINAMICA REDUCERII CU CARBON

Carbonul este cel mai important reducător utilizat în metalurgia extractivă atât datorită faptului că are o mare putere de reducere cât și o mare răspândire în natură. Carbonul este principalul component al cărbunilor minerali și se regăsește în toate tipurile de hidrocarburi. Datorită gradului mare de răspândire în scoarța terestră, precum și a cheltuielilor relativ reduse de punere în valoare, carbonul este cel mai ieftin reducător.

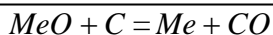
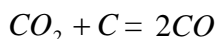
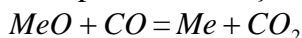
Reducerea cu carbon, denumită reducere directă are la bază reacția:



care poate fi continuată de o reducere cu CO, denumită și reducere indirectă.



Deoarece procesele de reducere au loc în general la temperaturi ridicate, este posibilă desfășurarea reacției Bell-Boudouard și însumând:



rezultă că în principiu are loc tot o reducere directă cu carbon.

Carbonul este considerat un reducător universal deoarece în anumite condiții de temperatură și presiune el poate reduce orice oxid metalic. Acest lucru este evident, dacă analizăm Figura 10.2 în care se vede că liniile de formare a oxizilor metalici sunt intersectate de linia de formare a monoxidului de carbon. Potențialul de oxigen al oxidului MeO este:

$$\pi_{O(MeO)} = RT \ln p_{O_2(MeO)}$$

Se poate scrie:
$$RT \ln p_{O_2(MeO)} = (-\Delta S^0)T + \Delta H^0$$

Reacțiile de formare a oxizilor metalici au loc cu micșorarea entropiei, deci $\Delta S < 0$, ceea ce înseamnă că liniile au panta pozitivă întrucât aceasta este $-\Delta S^o$. Deoarece la formarea CO are loc o creștere de entropie $\Delta S_{CO}^o > 0$, înseamnă că panta curbei este negativă. În consecință linia de formare a monoxidului de carbon intersectează toate liniile de formare a oxizilor metalici ceea ce înseamnă că toți aceștia pot fi reduși cu carbon.

Se observă că temperatura la care are loc reducerea este cu atât mai mare cu cât oxidul este mai stabil. Astfel, dacă oxizii de Cu, Pb, Ni se pot reduce la temperaturi mai mici de 500°C , oxizii de Fe și Zn la temperaturi de până în 1000°C , oxizii de Mn, Si, Ti până în 2000°C , există și oxizi care practic nu se pot reduce cu carbonul. Ca exemplu se poate da Al, Mg, Ca, Th la care reducerea cu carbon se poate realiza la temperaturi mai mari decât cele pe care le pot suporta căptușelile refractare.

Reacțiile de reducere cu carbon sunt endoterme. Acest lucru este evident dacă avem în vedere că reducerea oxizilor metalici cu CO este fie ușor endotermă, fie ușor exotermă, iar reacția Bell-Boudouard este puternic endotermă.

Efectele termice ale reacțiilor depind și de starea fizică și cristalină a carbonului care se poate prezenta sub formă cristalizată (grafitul) sau amorfă.

Cărbunele amorf, cunoscut în tehnică sub denumirea de negru de fum, se prezintă sub formă de cristale foarte mici care posedă o energie liberă în exces și din acest motiv la ridicarea temperaturii se poate transforma în grafit prin recristalizare. Practic, în agregatele metalurgice se introduce cocs metalurgic care reprezintă un amestec nedefinit de carbon cristalizat și carbon amorf, funcție de cărbunele utilizat și procedeul de cocsificare aplicat. Dacă între MeO , C și Me nu se formează soluții solide sau lichide, conform legii fazelor, numărul gradelor de libertate al sistemului, este:

$$v = n + 2 - f = 3 + 2 - 4 = 1$$

Înseamnă că echilibrul sistemului depinde numai de un parametru: temperatura sau presiunea. În condițiile unei presiuni constante echilibrul se atinge la o singură temperatură.

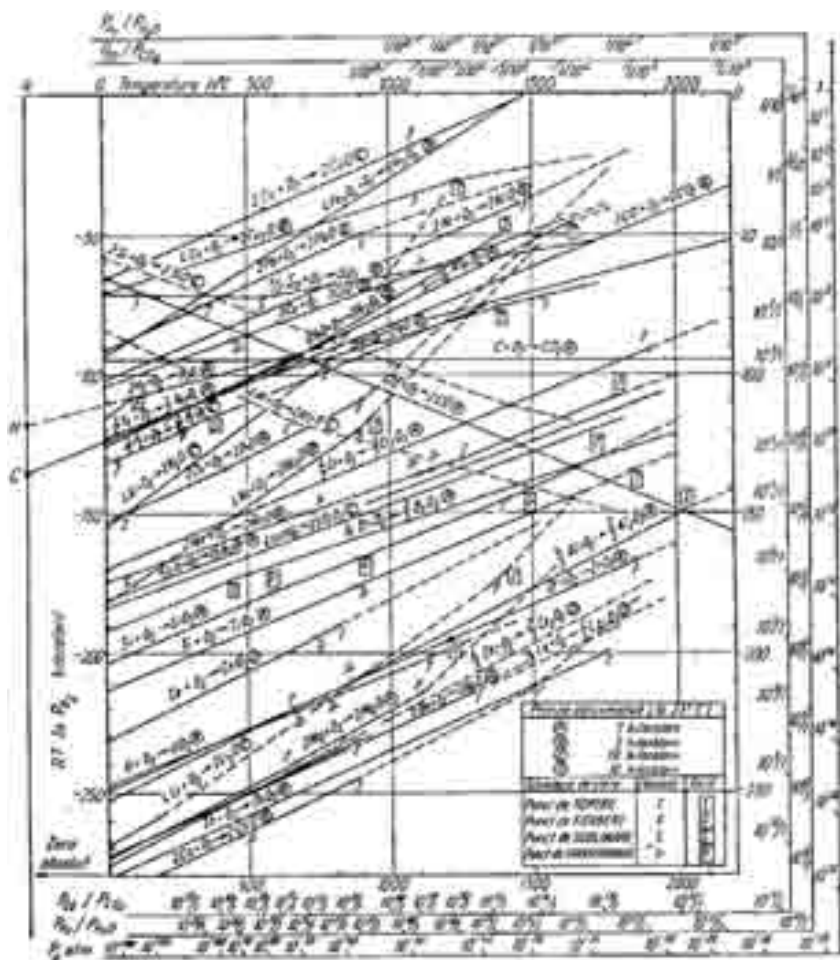


Figura 10.2. Diagrama potențialelor de oxigen ale oxizilor [22].

Punctul de intersecție dintre curba de echilibru a reacției de reducere a oxidului și curba de echilibru a reacției Bell-Boudouard corespunde temperaturii minime de la care începe reducerea cu carbonul a oxidului MeO . La temperaturi mai mici de T_e , echilibrul inițial se deplasează astfel încât faza gazoasă se îmbogățește în CO_2 , conform reacției $2CO = C + CO_2$, adică punctul d se deplasează în jos spre punctul e de pe curba de echilibru a reacției Bell-Boudouard.

În aceste condiții reacția se desfășoară în sens contrar, metalul redus anterior oxidându-se cu CO_2 . Dacă în condițiile din furnalul cu cocs

oxidarea fierului cu CO_2 este lentă și nu prezintă interes, la reducerea oxizilor de zinc oxidarea vaporilor de zinc se desfășoară cu mare viteză la scăderea temperaturii.

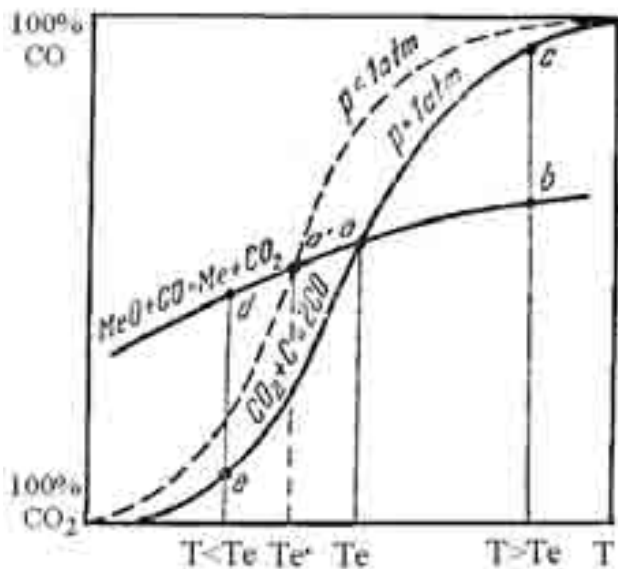


Figura 10.3. Reprezentarea grafică a echilibrului reacției de reducere a oxidului metalic cu carbon [22].

La temperaturi mai mari de T_e și în exces de carbon se va tinde la atingerea echilibrului reacției Bell-Boudouard prin deplasarea punctului b către c . Conform celor de mai sus, rezultă că reducerea cu carbon este posibilă numai la temperaturi mai mari de T_e pentru o anumită valoare a presiunii. Scăderea presiunii deplasează curba de echilibru a reacției Bell-Boudouard către stânga și odată cu ea și punctul a care indică temperatura T_e .

În concluzie, deoarece la creșterea temperaturii constanta de echilibru a reacției de reducere crește și $k_p = p_{CO}$, înseamnă că temperatura favorizează reacția, iar presiunea o frânează. Scăderea presiunii nu numai că favorizează reacțiile de reducere, dar și reduce temperatura de atingere a echilibrului.

Îmbunătățirea randamentului de extracție este posibilă dacă au loc reacții de reducere cu carbon a oxizilor din zgură:

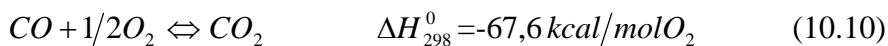
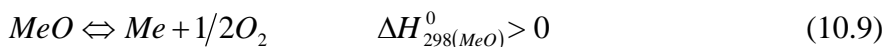


$$k = \frac{p_{CO} \cdot a_{Me}}{a_{MeO}}, \text{ rezultă } p_{CO} = \frac{a_{MeO}}{a_{Me}} \cdot k$$

Deci presiunea de echilibru a CO depinde de activitatea sau concentrația oxidului metalic în zgură și a metalului în faza metalică.

10.1.2. TERMODINAMICA REDUCERII CU MONOXID DE CARBON

Reducerea oxizilor metalici cu CO se poate reprezenta ca o însumare a reacției de disociere a oxidului metalic cu reacția de oxidare a monoxidului de carbon:



Efectul termic al reacției de reducere indirectă cu CO , conform legii lui Hess, este dat de suma variației entalpiei reacțiilor însumate sau de suma algebraică a căldurilor de formare a celor trei oxizi participanți.

$$\Delta H_{10.11}^0 = \Delta H_{298(MeO)}^0 - 67,6 \text{ kcal} \quad (10.12)$$

Se pot întâlni următoarele cazuri:

- $\Delta H_{298(MeO)}^0 > 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H_{10.11}^0 > 0$ reacția este endotermă;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 = 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H_{10.11}^0 = 0$ reacție nu absoarbe și nu degajă căldură;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 < 67,6 \text{ kcal}$, rezultă: $\Delta H_{10.11}^0 < 0$ reacția este exotermă.

În urma acestor calcule rezultă că valorile efectelor termice ale reacțiilor de reducere indirectă a oxizilor ușor reductibili ($Cu_2O; NiO; PbO; Fe_2O_3$) sunt negative, reacțiile fiind exoterme, iar a oxizilor greu reductibili ($MnO; SiO_2; Al_2O_3; MgO$) sunt pozitive, reacțiile fiind endoterme. Constanta de echilibru a reacției de reducere indirectă cu CO este:

$$k_{10.11} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{a_{Me}}{a_{MeO}} \quad (10.13)$$

În cazul în care metalul și oxidul său se prezintă ca substanțe pure, sau altfel spus, atunci când nu formează soluții solide sau lichide între ele:

$$k_{p_{10.11}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (10.14)$$

Pentru acest caz numărul gradelor de libertate este:

$$\nu = n + 2 - f = 3 + 2 - 3 = 2$$

ceea ce înseamnă că $k_{p_{10.11}} = f_{(T,P)}$.

Știind că: $P = p_{CO} + p_{CO_2}$ și $\%CO + \%CO_2 = 100\%$ rezultă că dacă pentru o temperatură dată se poate calcula constanta de echilibru, atunci compoziția fazei gazoase la echilibru se determină astfel:

$$p_{CO} = \frac{(\%CO) \cdot P}{100} ; \quad p_{CO_2} = \frac{(100 - \%CO) \cdot P}{100}$$

$$k_{p_{10.11}} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{100 - \%CO}{\%CO} ; \quad \%CO = \frac{1}{1 + k_{p_{10.11}}} \times 100 ;$$

$$\%CO_2 = \frac{k_{p_{10.11}}}{1 + k_{p_{10.11}}} \times 100 .$$

În Figura 10.4 este prezentată variația cu temperatura a compoziției fazei gazoase pentru unele reacții chimice de reducere indirectă.

Analizând alura curbelor din fig.10.4 și luând în considerare relația lui

Van't Hoff $\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ se constată că în cazul oxizilor ușor reductibili

($Fe_2O_3; Cu_2O; PbO; NiO; CoO$) același amestec gazos este reducător la temperaturi joase și oxidant la temperaturi înalte. În cazul oxizilor greu reductibili ($Fe_3O_4; ZnO$) când reacțiile de reducere indirectă sunt endoterme aceeași concentrație a amestecului gazos poate fi oxidantă la temperaturi joase și reducătoare la temperaturi ridicate.

Consumul real de CO pentru reducerea indirectă a unui mol de oxid este mult mai mare decât cel stoichiometric necesar atât datorită dorinței de mărire a vitezei de reacție cât și a acțiunii oxidante a CO_2 produs chiar de reacția de reducere. Pentru a anula efectul oxidant al CO_2 sunt necesare

cantități suplimentare de CO astfel încât proporția dintre cele două gaze să corespundă condițiilor de echilibru:

$$k_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}}$$

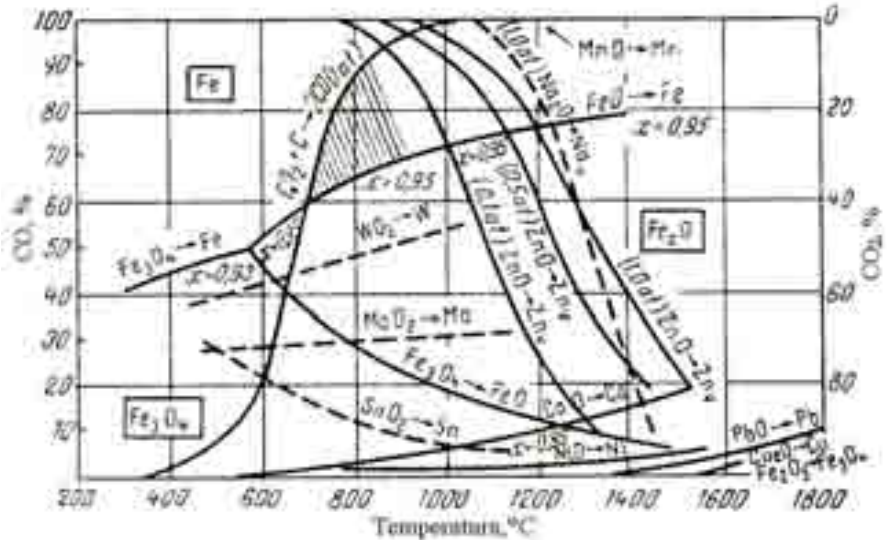


Figura 10.4. Variația cu temperatura a compoziției fazei gazoase de echilibru pentru unele reacții de reducere indirectă [9].

în care n_{CO_2} și n_{CO} reprezintă numărul de moli de CO_2 , respectiv de CO din faza gazoasă la echilibru. Deoarece la reducerea indirectă 1 mol CO se transformă în 1 mol CO_2 rezultă că pentru fiecare mol de MeO redus, consumul teoretic minim de CO va fi:

$$n_{CO_{min}} = n_{CO} + 1 = \frac{1}{k_p} + 1 = \frac{1 + k_p}{k_p} \quad (10.15)$$

În condiții industriale procesele de reducere se desfășoară în sisteme complexe când fie că oxizii se găsesc în diferite combinații (silicați, ferizi, fosfați, carbonați) sau sub formă de soluții nesaturate, fie că metalele rezultate din reducere sunt solubilizate în diferite faze. Aceasta determină modificarea potențialului de oxigen al oxidului metalic ceea ce înseamnă că

fie acționăm asupra potențialului de oxigen al fazei gazoase, fie asupra potențialului de oxigen al oxidului metalului redus. La reducerea în sisteme complexe se pot întâlni următoarele cazuri:

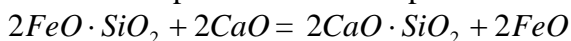
a) Reducerea oxidului metalic din soluții nesaturate. În acest caz $a_{MeO} < 1$ ceea ce determină micșorarea potențialului de oxigen al oxidului MeO și scăderea reductibilității. Astfel de cazuri se întâlnesc atunci când oxidul metalului solubilizează în zgură sau în metalul redus. Pentru a realiza reducerea, este necesară o concentrație de CO mai mare, deci un potențial de oxigen al fazei gazoase mai mic.

b) Reducerea oxidului metalic și trecerea metalului în soluții nesaturate. În acest caz potențialul de oxigen al oxidului MeO crește ca urmare a faptului că $a_{MeO} = 1$ iar $a_{Me} < 1$ și oxidul devine mai ușor reductibil. În practica industrială acest caz este valabil la reducerea oxizilor tuturor impurităților. Dacă impuritatea este solubilă în baia metalică atunci reductibilitatea oxidului impurității crește ceea ce amplifică impurificarea.

c) Reducerea oxidului metalic din combinații chimice complexe. Potențialul de oxigen al oxidului se diminuează cu o valoare corespunzătoare entalpiei libere de formare a combinației chimice ceea ce înseamnă că este necesară o concentrație de CO mai ridicată astfel încât faza gazoasă să aibă un potențial de oxigen mai scăzut. Energia consumată pentru descompunerea combinației complexe micșorează efectul termic al reacției de reducere ceea ce face ca procesul să se desfășoare mai lent deoarece reacțiile de reducere a combinațiilor chimice complexe sunt endoterme. Oxizii metalici bazici din silicați, fosfați, aluminați sunt mai greu de redus decât cei aflați în stare liberă. Reducerea este cu atât mai greu de realizat cu cât combinația chimică este mai stabilă, deci cu cât căldura ei de formare este mai mare. Anhidridele combinate cu oxizii bazici sunt greu de redus. Astfel, oxidul P_2O_5 din combinația $(CaO)_3P_2O_5$ sau SiO_2 din $(CaO)_2SiO_2$ nu pot fi reduși datorită stabilității foarte mari a combinației chimice. Cunoașterea afinității dintre baze și anhidride este utilă deoarece se poate elibera oxidul care prezintă interes prin înlocuirea sa cu un altul mai ieftin. Astfel, prin introducerea CaO , sub formă de var, oxizii de zinc sau

fier din silicați sunt înlocuiți fiind posibilă recuperarea avansată a celor două metale.

Dacă în procesele de reducere a oxizilor de fier se formează faialit $2FeO \cdot SiO_2$ atunci reducerea oxidului FeO este posibilă la $900^{\circ}C$ numai dacă conținutul de CO din faza gazoasă este mai mare de 86%. De aceea se fac adaosuri corespunzătoare de var pentru a avea are loc reacția:



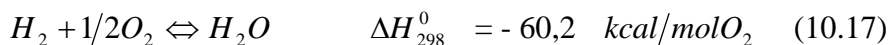
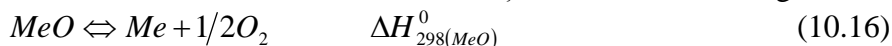
și reducerea FeO se poate face la $900^{\circ}C$ la o concentrație a CO de numai 67%.

10.1.3. TERMODINAMICA REDUCERII CU HIDROGEN

Hidrogenul este un reducător la fel de puternic ca și CO însă prezența lui în atmosfera agregatelor metalurgice este mult mai redusă decât cea a monoxidului de carbon. Examinând curbele de variație cu temperatura a entalpiei libere standard a celor două gaze constatăm că ele sunt foarte apropiate și chiar se întretaie la $810^{\circ}C$. După cum se vede în Figura 10.5 la temperaturi mai mici de $810^{\circ}C$ entalpia liberă a reacției de oxidare a CO are valori mai mici decât cea a reacției de oxidare a H_2 ceea ce înseamnă că CO este un reducător mai puternic decât H_2 .

La temperaturi mai mari de $810^{\circ}C$ entalpia liberă standard de oxidare a H_2 este mai mică decât cea corespunzătoare oxidării CO ceea ce înseamnă că H_2 este un reducător mai puternic decât CO .

Teoretic reacția de reducere cu hidrogen se obține prin însumarea reacției de disociere a oxidului metalic cu reacția de oxidare a hidrogenului.



Conform legii lui Hess efectul termic al reacției de reducere cu H_2 este dat de suma variației entalpiei reacțiilor (10.16) și (10.17).

$$\Delta H_{10.18}^0 = \Delta H_{298(MeO)}^0 - 60,2 \text{ kcal} \quad (10.19)$$

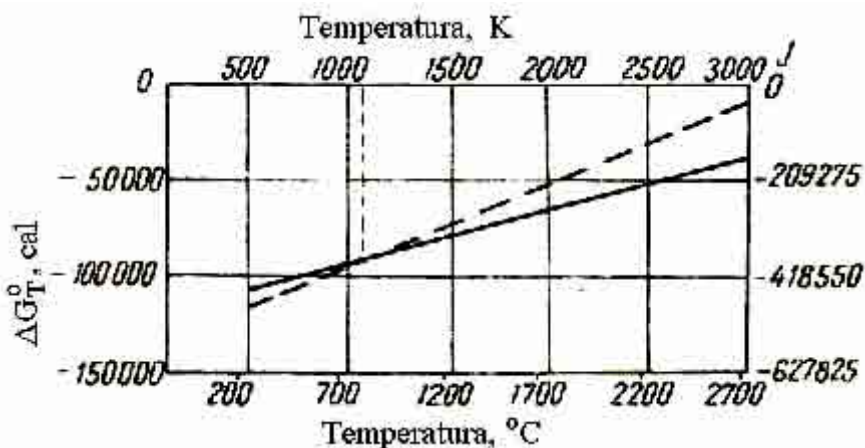


Figura 10.5. Variația cu temperatura a entalpiei libere standard de oxidare a hidrogenului $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ și a monoxidului de carbon $2CO + O_2 = 2CO_2$

La fel ca pentru relația (10.12) și în acest caz se întâlnesc trei situații:

- $\Delta H_{298(MeO)}^0 > 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H_{10.18}^0 > 0$, reacția este endotermă;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 = 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H_{10.18}^0 = 0$, reacție nu absoarbe și nu degajă căldură;
- $\Delta H_{298(MeO)}^0 < 60,2 \text{ kcal}$, rezultă $\Delta H_{10.18}^0 < 0$, reacția este exotermă.

Reacțiile de reducere cu hidrogen a acelorși oxizi metalici sunt mai endoterme decât cele de reducere cu CO deoarece ΔH_{298}^0 la reducerea cu H_2 are valoarea absolută mai mică decât în cazul reducerii cu CO . Constanta de echilibru a reacției 10.18 este:

$$k_{10.18} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot \frac{a_{Me}}{a_{MeO}} \quad (10.20)$$

Dacă metalul și oxidul nu formează soluții solide sau lichide atunci:

$$k_{p_{10.18}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (10.21)$$

Conform legii fazelor a lui Gibbs numărul gradelor de libertate este: $\nu = n + 2 - f = 3 + 2 - 3 = 2$, ceea ce înseamnă că reacția este influențată atât de temperatură cât și de presiune.

Dacă $P = p_{H_2} + p_{H_2O}$ și $\%H_2 + \%H_2O = 100\%$, atunci constanta de echilibru și compoziția fazei gazoase la echilibru sunt:

$$p_{H_2} = \frac{(\%H_2) \cdot P}{100} ; \quad p_{H_2O} = \frac{(100 - \%H_2) \cdot P}{100}$$

$$k_{p_{10,18}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{100 - \%H_2}{\%H_2} ; \quad \%H_2 = \frac{1}{1 + k_{p_{10,18}}} \times 100$$

$$\%H_2O = \frac{k_{p_{10,18}}}{1 + k_{p_{10,18}}} \times 100$$

Valorile logaritmului tensiunilor de disociere a unor oxizi metalici și a apei la temperatura de 700°C sunt prezentate în Figura 10.6.

Intersecțiile dintre orizontalele corespunzătoare valorilor logaritmului tensiunilor de disociere a oxizilor metalici la 700°C și curba logaritmului tensiunii de disociere a apei la aceeași temperatură reprezintă punctele de echilibru la temperatura dată. Se observă că oxizii ușor reductibili de Cu_2O și NiO pot fi ușor reduși cu hidrogen.

Consumul teoretic minim de reducător se va apropia de valoarea stoichiometrică, adică 1 mol H_2 pentru fiecare mol de MeO redus. În cazul

oxizilor cu reductibilitate medie faza gazoasă trebuie să conțină proporții însemnate de hidrogen. Astfel la reducerea FeO amestecul gazos la echilibru va conține 47 % H_2 și 53 % H_2O .

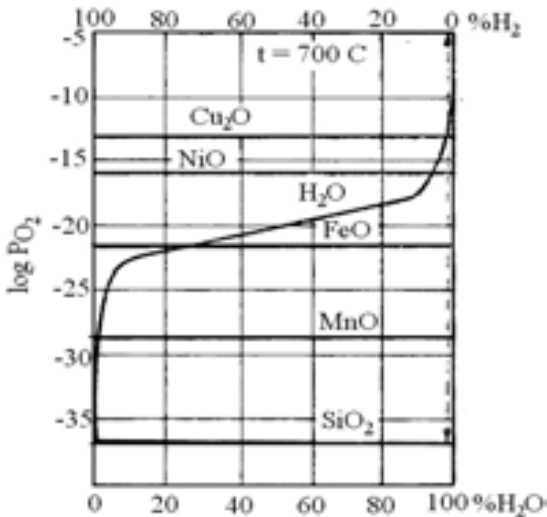


Figura 10.6. Determinarea compoziției fazei gazoase de echilibru la reducerea oxizilor cu hidrogen [23].

Oxizii greu reductibili de MnO și SiO_2 nu pot fi reduși cu ajutorul hidrogenului deoarece amestecul de echilibru trebuie să conțină numai H_2 deci nu se poate produce H_2O prin reducere.

Dacă reducerea se realizează simultan cu H_2 și CO atunci se creează condiții pentru desfășurarea reacției de formare a gazului de apă:



iar în prezența carbonului poate avea loc reacția:



Faza gazoasă de echilibru formată din CO, CO_2, H_2 și H_2O are compoziția corespunzătoare constantei de echilibru pentru reacția (10.22):

$$k_{10.22} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (10.24)$$

Într-un sistem de coordonate în care pe abscisă se înscriu valorile p_{H_2}/p_{H_2O} , iar pe ordonată valorile p_{CO}/p_{CO_2} panta dreptelor reprezintă valoarea $1/k_{10.22}$. Din diagrama din Figura 10.7 rezultă că la echilibru, unei valori p_{H_2}/p_{H_2O} la o temperatură dată îi corespunde o anumită valoare p_{CO}/p_{CO_2} . La temperaturi de peste $950^\circ C$ în prezența carbonului reacțiile se desfășoară în sensul consumării totale a vaporilor de apă și formarea de H_2 și CO .

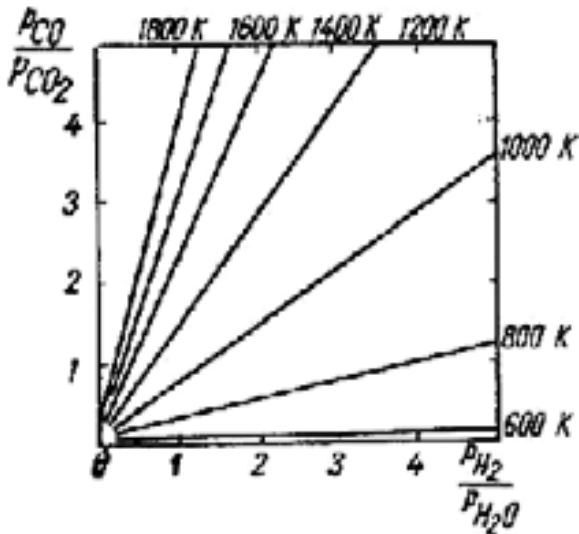


Figura 10.7. Condițiile de echilibru ale reacției de formare a gazului de apă (10.22) la diferite temperaturi [23].

10.1.4. TERMODINAMICA REDUCERII METALOTERMICE

Unele metale pot fi obținute din combinațiile lor prin reducerea cu ajutorul altor metale dacă compușii lor sunt mai puțin stabili decât cei pe care îi formează reducătorii.

Reacția generală de reducere metalotermică este de forma :



La echilibru:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k$$

în care: $k = \frac{a_{Me} \cdot a_{Me'X}}{a_{MeX} \cdot a_{Me'}}$ iar $a_{MeX}, a_{Me'}, a_{Me}, a_{Me'X}$ sunt activitățile reactanților

și ale produșilor la echilibru.

În timpul procesului, pentru ca reacția să se desfășoare de la stânga la dreapta este necesar ca $\Delta G < 0$. Dar:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k^*$$

în care: $k^* = \frac{a_{Me}^* \cdot a_{Me'X}^*}{a_{MeX}^* \cdot a_{Me'}^*}$ iar $a_{MeX}^*, a_{Me'}^*, a_{Me}^*, a_{Me'X}^*$ sunt activitățile

reactanților și respectiv ale produșilor de reacție la un moment dat.

Rezultă:

$$\Delta G = -RT \ln k + RT \ln k^* = RT \ln k^*/k, \text{ iar } \Delta G < 0 \text{ dacă } k^* < k.$$

În cazul oxizilor, conform diagramei din Figura 10.2, toți oxizii metalelor aflați în partea de sus pot fi reduși cu metalele care au oxizii amplasați în partea de jos. În realitate pentru ca procesele de reducere să se desfășoare normal este necesar ca efectul lor termic să asigure topirea metalului și a zgurii precum și compensarea pierderilor de căldură în mediul înconjurător. Reacția generală de reducere metalotermică a oxizilor este:



Reducerea metalotermică are loc dacă potențialul de oxigen al oxidului MeO este mai mare decât cel al oxidului $Me'O$.

$$\pi_{O(MeO)} > \pi_{O(Me'O)}, \quad \text{deci} \quad RT \ln P_{O_2(MeO)} > RT \ln P_{O_2(Me'O)} \text{ adică,}$$

$$P_{O_2(MeO)} > P_{O_2(Me'O)}$$

Creșterea eficienței proceselor de reducere metalotermică se poate obține prin:

- menținerea oxidului MeO la saturație;
- dizolvarea metalului Me într-un alt metal cu rol de solvent, sau trecerea lui în vapori;
- utilizarea unui reducător pur;
- zgurificarea oxidului $Me'O$.

Teoretic există un număr foarte mare de metale ce pot fi utilizate ca reducători, însă pentru aplicații industriale interes prezintă doar reducerea cu: Al, Si, Mg și Ca.

La reducerea aluminotermică efectul termic al reacției trebuie să fie de aproximativ 550 kcal/kg încărcătură pentru ca reacția să se desfășoare complet și neviolent.

În Figura 10.8 sunt prezentate variațiile entalpiilor libere ale unor reacții de reducere aluminotermică.

Un exemplu de reacție violentă de reducere cu aluminiu este:

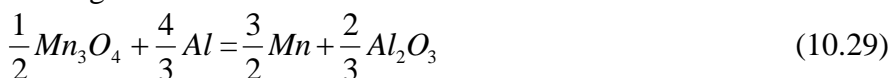


la care se degajă 1132 kcal/kg, adică mai mult decât dublu față de cea necesară.

Dacă însă are loc reacția:



atunci cantitatea de căldură degajată este de numai 426 kcal/kg, insuficientă pentru desfășurarea reacției până la capăt și separarea corespunzătoare a metalului de zgură. La reducerea:



cantitatea de căldură degajată este de 625kcal/kg.

Pentru o bună desfășurare a reacțiilor de obținere aluminotermică a manganului trebuie să se facă un amestec corespunzător de Mn_3O_4 și MnO .

Reacțiile de reducere aluminotermică prezintă importanță la obținerea industrială a manganului, cromului, magneziului și calciului,

precum și a unor feroaliaje: feromangan, ferocrom, ferotitan, ferovanadiu și feroniobiu.

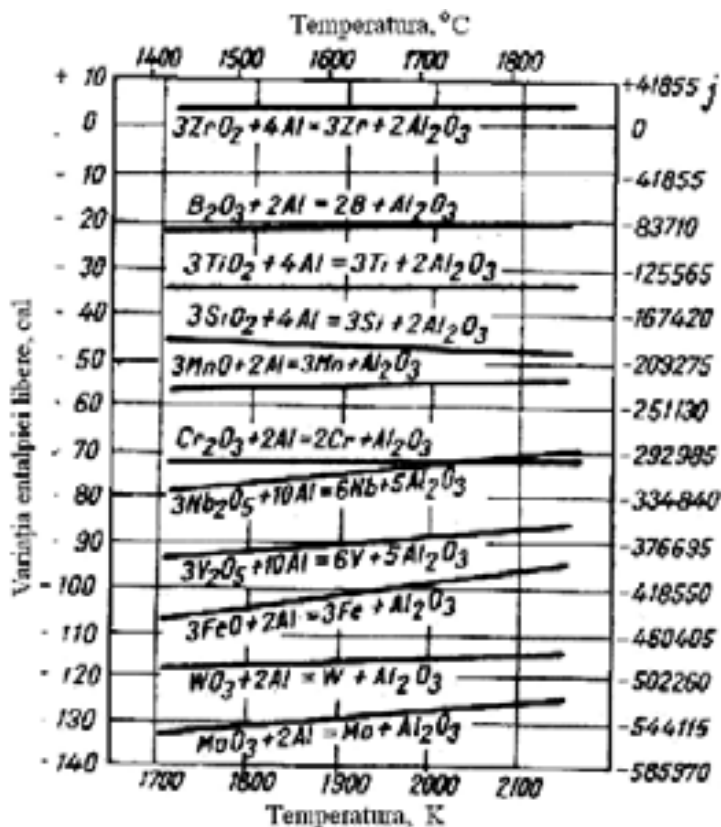
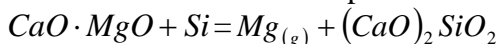


Figura 10.8. Variația entalpiei libere standard a reacțiilor de reducere aluminotermică a unor oxizi [23].

Deoarece efectele termice ale reacțiilor de reducere cu siliciu sunt cu circa 49kcal mai mici decât la reducerea cu Al este necesar un aport energetic extern, adus mai ales pe cale electrică și din acest motiv procesul este denumit electrosilicotermie. El se utilizează la producerea molibdenului, a wolframului, a magneziului, calciului, bariului, litiului, precum și a unor feroaliaje. În Figura 10.9 sunt prezentate variațiile entalpiei libere standard ale unor reacții de reducere a oxizilor cu siliciu.

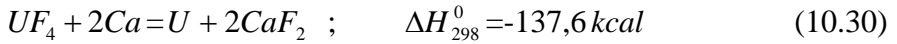
O mare importanță industrială are reacția de reducere electrosilicotermică a dolomitului pentru extracția magneziului:



Deoarece la temperatura la care are loc reducerea, magneziul trece în stare de vapori pentru a preveni reoxidarea acestuia reacția se va desfășura în vid ceea ce va favoriza deplasarea acesteia de la stânga la dreapta.

Calciul și magneziul se utilizează ca reducători în metalurgia metalelor neferoase, în principal pentru extracția din cloruri și fluoruri.

Astfel, uraniul metalic se obține prin reacția:



iar titanul și zirconiu de puritate se obțin prin reacțiile:

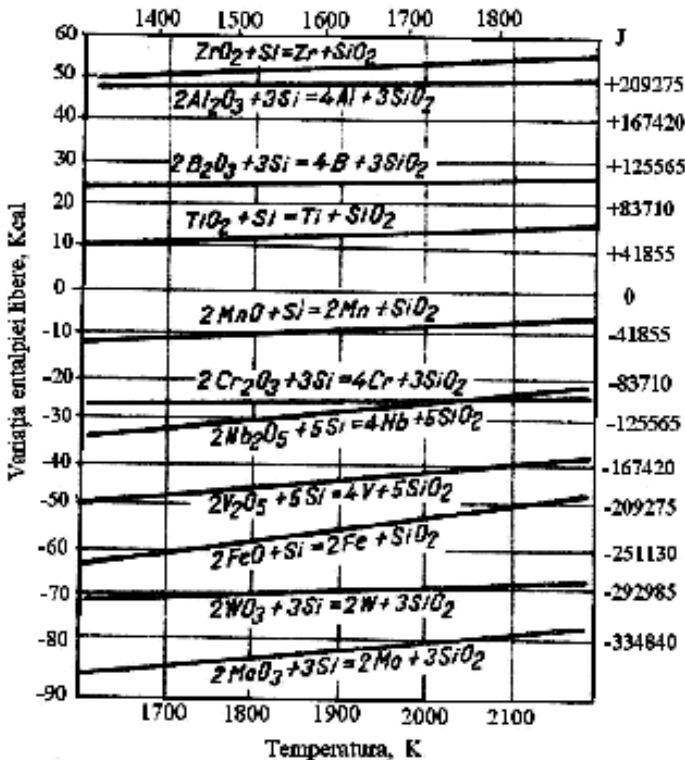
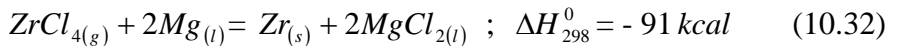
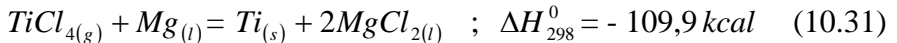


Figura 10.9. Variația entalpiei libere standard a reacțiilor de reducere silicotermică a unor oxizi [23].

Atât *Ti* cât și *Zr* având temperaturi mari de topire se obțin în stare solidă sub formă de burete metalic.

10.2. MECANISMUL PROCESELOR DE REDUCERE

Problematica mecanismelor și a cineticii care stau la baza reducerii oxizilor metalici a frământat lumea cercetătorilor și a inginerilor din metalurgia extractivă atât pentru elucidarea pur științifică a fenomenului cât mai ales pentru îmbunătățirea parametrilor tehnico-economici.

Teoria reducerii oxizilor metalici în două etape:

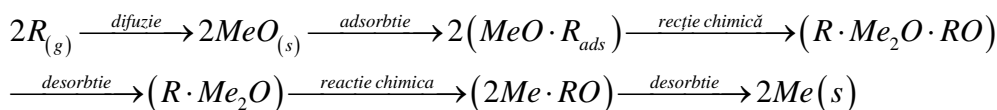
- disocierea oxidului metalic până la obținerea metalului liber și a oxigenului gazos;
- reacția oxigenului gazos cu reducătorul,

este complet abandonată.

Infirmarea acestei teorii s-a făcut atât prin calcule cât și experimental. Astfel, viteza procesului de reducere nu este direct proporțională cu valoarea tensiunii de disociere a oxidului, viteza reducerii unor oxizi inferiori este uneori mai mare decât viteza de reducere a unor oxizi superiori deși tensiunile de disociere a oxizilor inferiori sunt totdeauna mai mici decât tensiunile de disociere a oxizilor superiori.

Astăzi este unanim acceptat principiul succesiunii transformărilor conform căruia oxizii superiori se reduc mai întâi la oxizi inferiori și abia în final se obține metalul.

Studierea bucăților de minereu aflate într-un proces de reducere relevă faptul că la exterior se află metalul redus, imediat sub acesta sunt oxizii inferiori, în ordinea crescătoare a gradului de oxidare și în centru se găsește oxidul superior. Pe măsură ce procesul avansează zonele de oxid se retrag din ce în ce mai mult spre centrul bucății de minereu și apoi dispar conform acestei ordini. Cercetările au dovedit că chiar și atunci când reducerea se realizează direct cu carbonul, rolul important îl deține tot reducerea indirectă cu CO. Astfel, oricât de intim am amesteca oxizii de zinc cu carbon viteza totală a reducerii este dată de reacția dintre oxizii metalici și faza gazoasă. Deoarece oxizii inferiori sau metalele au rețele cristaline diferite de ale oxizilor reduși, procesul de reducere cu ajutorul reducătorilor gazoși este un proces cristalochimic cu un pronunțat caracter autocatalitic. Schema reducerii presupune parcurgerea următoarelor etape:



Acest mecanism pune în evidență rolul proceselor de adsorbție și a celor de desorbție, a proceselor de difuzie, precum și rolul proceselor de transformare a rețelei cristaline. Localizarea proceselor elementare de reducere pe suprafața de separare ușurează din punct de vedere energetic construcția rețelei cristaline a fazei noi prin creșterea acesteia pe o rețea cristalină deja existentă. Reacțiile chimice de reducere ca și procesele de adsorbție și desorbție sunt procese topochemice care depind de suprafața de separare a celor două faze: solidă și gazoasă.

În procesele topochemice, la început, când nu există încă a doua fază cristalină, deci nu există limită interfațială, energia de activare a reacției chimice este mare și ca urmare reacția se produce cu viteză mică. Această etapă este cunoscută sub numele de perioadă de incubație. După apariția suprafeței interfațiale, ca urmare a dezvoltării germinilor din noua fază, energia de activare se micșorează, viteza reacției crește foarte mult, etapa fiind denumită perioada autocatalitică. Perioada de reacție medie are loc după ce frontul de reacție s-a deplasat spre centrul particulelor când are loc micșorarea suprafeței interfațiale. Viteza proceselor poate corespunde regimurilor de difuzie atunci când ponderea o deține transferul agentului reducător și al produselor gazoase de reacție ca funcție de fenomenele de adsorbție-desorbție precum și de fenomenele de difuzie prin filmul gazos ce înconjoară particulele de oxizi sau prin stratul de material reacționat. Regimul cinetic poate să apară numai atunci când viteza procesului de reducere este determinată de reacția chimică de la interfața oxid-reducător.

Importanța proceselor de adsorbție este evidențiată de diferența semnificativă care apare la reducerea oxizilor de fier cu H_2 față de cea cu CO chiar dacă temperaturile sunt mai mici de $810^{\circ}C$ când hidrogenul este mai puțin activ decât monoxidul de carbon. Explicația constă în aceea că adsorbția CO la suprafața oxizilor este mult mai lentă decât cea a hidrogenului ceea ce diminuează efectul total al reducerii.

În mod contrar H_2 este mult mai greu adsorbit pe oxizii de cupru și mangan și de aceea aceștia sunt mai ușor reduși cu CO .

Prezența în atmosfera agregatelor a dioxidului de carbon și a vaporilor de apă conduce la diminuarea proceselor de reducere, chiar blocarea lor, datorită adsorbției acestora pe suprafața oxidurilor metalice și a centrilor activi.

Procesele de difuzie sunt de mare importanță în timpul reducerii atât în ceea ce privește transferul reducătorilor la suprafața oxidului, cât și în ceea ce privește transferul oxidului reducătorului de la suprafața de reacție către interiorul fazei gazoase. Dacă transferul în faza gazoasă se realizează mai ușor, mult mai dificilă este difuzia prin stratul de oxid inferior sau de metal. În urma reacției se creează gradienti de concentrație ca urmare a diminuării conținutului de oxigen de la suprafața oxidului. De aceea atomii de oxigen vor difuza din interiorul solidului spre suprafața lui, iar cationii metalului vor difuza prin stratul de oxid inferior către interiorul solidului. Deoarece cationii de metal au dimensiuni mici vor difuza mai ușor decât atomii de oxigen și vor avea un rol mai important în desfășurarea procesului de reducere. Totuși procesele de difuzie sunt foarte lente și din acest motiv se constată o succesiune a reducerii, cu formarea unui strat din atomi de metal la exterior, sub care se formează un strat de oxid inferior, apoi un strat de alt oxid inferior și în interior stratul de oxid superior.

La apariția germenilor fazei noi, precum și a suprafeței de separare dintre aceasta și faza veche procesul de reducere capătă un caracter autocatalitic. Inițial în perioada de incubație viteza de transformare este extrem de mică deoarece există un număr foarte mic de centrii activi pe care să se adsorbă reducătorul gazos și se consumă multă energie pentru formarea germenilor tridimensionali. În etapa a doua mărimea suprafeței interfazice crește cu timpul ceea ce conduce la creșterea vitezei de transformare datorită efectului autocatalitic. Viteza de reducere maximă se obține când suprafața interfazică este maximă. La scăderea ariei suprafeței interfazice se reduce și viteza procesului de reducere.

10.3. CINETICA PROCESELOR DE REDUCERE

În funcție de mărimea vitezei proceselor de difuzie și a vitezei de transformare cristalochimică propriu-zisă procesele de reducere se realizează în regim de difuzie, în regim cinetic sau în regim intermediar.

a) **Regimul de difuzie** se caracterizează prin aceea că viteza întregului proces este determinată numai de viteza de difuzie a gazelor prin stratul exterior de metal redus. Compoziția amestecului $R - RO$ adsorbit la suprafața de reacție și care corespunde compoziției de echilibru, diferă semnificativ de compoziția fazei gazoase. Viteza de reducere la temperatură constantă v calculată pentru o bucată de minereu paralelipedic de volum V , este:

$$v = \frac{dV}{dt} = C \cdot D_R \cdot S \cdot \frac{p'_R - p_R^0}{x} \quad (10.33)$$

în care C este un coeficient de proporționalitate, D_R este coeficientul de difuzie al reducătorului, p'_R este presiunea parțială a reducătorului în adâncimea stratului de metal redus, p_R^0 este presiunea parțială a reducătorului la echilibru, x este grosimea stratului de difuzie, S este suprafața de reacție.

Dacă înlocuim $S = C \frac{dV}{dx}$ și integrăm, se obține:

$$X^2 = 2C'D_R(p'_R - p_R^0) \cdot t = C''t \quad (10.34)$$

ceea ce înseamnă că grosimea stratului de metal redus crește parabolic cu timpul.

b) **Regimul cinetic** se caracterizează prin aceea că viteza întregului proces de reducere este determinată de viteza reacției chimice, care este mult mai mică decât viteza de difuzie. La temperatură constantă viteza procesului în domeniul cinetic este egală cu produsul dintre aria suprafeței de reacție și diferența dintre viteza reacției directe $k_1 p_R$ și viteza reacției inverse $k_2 p_{RO}$.

$$v = S(k_1 p_R - k_2 p_{RO}) \quad (10.35)$$

în care k_1 și k_2 sunt constantele vitezelor de reacție, iar p_R și p_{RO} sunt presiunile parțiale ale gazelor la suprafața de reacție.

De asemenea, viteza de reacție este egală cu produsul dintre suprafața de reacție S și viteza de înaintare în adâncimea bucății de minereu:

$$v = S \frac{dx}{dt} = S v_0 = S \cdot x_0 \quad (10.36)$$

După un timp t de reacție, suprafața de reacție se reduce de la o sferă de rază R la o sferă de rază r , deci:

$$S = 4\pi \cdot r^2 = 4\pi(R - x_0 t)^2 \quad (10.37)$$

și viteza de reacție va fi:

$$v = Sx_0 = 4\pi \cdot x_0(R - x_0 t)^2 \quad (10.38)$$

c) Regimul intermediar are viteza de reducere determinată atât de viteza difuziei cât și de viteza transformării cristalochimice. Presiunea gazului reducător la suprafața de reacție p_R'' , este mai mică decât presiunea lui parțială în faza gazoasă p_R' și mai mare decât presiunea sa de echilibru p_R^0 . Presiunea oxidului reducătorului la suprafața de reacție p_{RO}'' , este mai mică decât presiunea lui de echilibru p_{RO}^0 și mai mare decât presiunea sa parțială în faza gazoasă p_{RO}' . Viteza de deplasare a suprafeței de reacție în adâncimea bucății de minereu este:

$$v = S \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (10.39)$$

sau

$$\frac{dr}{dt} = \frac{v}{4\pi \cdot r^2} = \frac{RD_{RO}(k_1 + k_2)(p_{RO}^0 - p_{RO}')}{RD_{RO} + r^2(k_1 + k_2)\left(\frac{r}{R} - 1\right)} \quad (10.40)$$

Variația vitezei de reducere și a vitezei de înaintare a suprafeței de reacție funcție de presiunea reducătorului și a oxidului său, de coeficientul de difuzie, de forma și dimensiunile bucăților de minereu este mult mai complexă decât în regimul cinetic sau cel de difuzie.

Datorită complexității proceselor de reducere în regim industrial, ecuațiile de mai sus se verifică doar parțial. Experimental s-a dedus că principalii parametri care influențează viteza proceselor de reducere sunt:

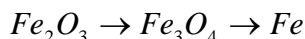
- dimensionarea bucăților de minereu influențează hotărâtor viteza proceselor de reducere în sensul că materialele mai mărunte au o suprafață de contact cu atmosfera mai mare ceea ce conduce la o reducere în regim cinetic;
- porozitatea mărită a minereului sau mai degrabă a aglomeratului majorează suprafața de reacție ceea ce ne conduce tot la un regim cinetic de reducere;

- temperaturile ridicate favorizează procesele de adsorbție, desorbție, difuzie precum și viteza reacțiilor de reducere endoterme;
- presiunea mărită favorizează procesele de reducere în regim de difuzie;
- concentrația mărită a reducătorului determină accelerarea proceselor de reducere atât în regim de difuzie, cât și în regim cinetic;
- viteza de deplasare a fazei gazoase influențează viteza proceselor de reducere prin aceea că grosimea stratului laminar ce înconjoară bucățile de minereu scade și se mărește viteza de difuzie a reducătorului și a oxidului reducătorului.

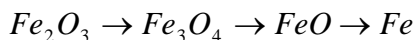
10.4. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE FIER

Exemplul cel mai edificator privind reducerea oxizilor de fier este cel din siderurgie unde se urmărește extragerea fierului din minereurile sale oxidice. În principal extracția se realizează în furnale cu cocs și numai experimental sau în cantități foarte mici în alte tipuri de agregate în care reducerea se realizează cu hidrocarburi sau gaze ce conțin CO și H_2 . Conform principiului succesiunii transformărilor, oxizii superiori ai fierului se vor reduce la oxizii inferiori și în final la fier. Trebuie remarcat faptul că temperatura de $570^{\circ}C$ peste care este stabil oxidul FeO reprezintă un punct distinct de diferențiere a succesiunii reducerii. Astfel:

- $T < 570^{\circ}C$, succesiunea reducerii este:



- $T > 570^{\circ}C$, succesiunea reducerii este:

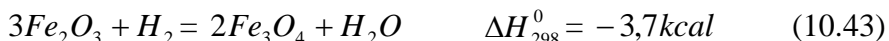
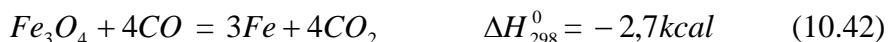


Principalii reducători întâlniți în furnalul cu cocs sunt monoxidul de carbon, hidrogenul și carbonul.

10.4.1. REDUCEREA OXIZILOR DE FIER CU CO ȘI H_2

Zona temperaturilor mai mici de $570^{\circ}C$ corespunde părții superioare

a cuvei, deci imediat sub gura de încărcare. Această zonă destul de redusă și din punct de vedere spațial are o importanță practică minimă în termodinamica reducerii oxizilor de fier. Totuși, din punct de vedere teoretic, dacă concentrația fazei gazoase corespunde, aici există următorul mecanism al reducerii:



Zona temperaturilor mai mari de 570°C corespunde părții celei mai mari din furnal, reacția cu gazele reducătoare desfășurându-se la nivelul cuvei după următorul mecanism:



respectiv



Se remarcă faptul că din cele 4 tipuri de reducere cu CO , 3 sunt exoterme, iar efectul lor termic însumat este pozitiv. La reducerea cu hidrogen din cele 4 tipuri de reacții numai una este exotermă, celelalte fiind endoterme, iar efectul termic însumat este negativ. Concluzia este că temperaturile înalte favorizează reacțiile de reducere cu hidrogen, iar temperaturile mai scăzute favorizează reducerea cu CO . Reacțiile cu CO prezintă marele avantaj că reducerea se realizează cu degajare de căldură în zona cuvei ceea ce conduce la extinderea zonei de desfășurare a reacțiilor de reducere indirectă. Chiar și reducerile cu hidrogen care sunt ușor endoterme sunt de preferat față de reducerea directă cu C care este puternic endotermă și conduce la majorarea consumului de cocs.

Reacțiile (10.41) și (10.43) sunt ireversibile la condițiile concrete din furnal. Aceste reacții se desfășoară de la stânga la dreapta atât la temperaturi

mici de $500 \div 600^{\circ}C$ cât și la temperaturi mai mari, de peste $1200^{\circ}C$, chiar și la concentrații foarte mici ale gazului reducător.

Deoarece în condițiile din furnal activitățile oxizilor de fier și cele ale fierului redus pot fi approximate cu unitatea, atunci sistemul este monovariant și constanta de echilibru a reacțiilor de reducere este:

$$k_{p_1} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{(\% CO_2)}{(\% CO)} = f(T) \quad (10.49)$$

respectiv

$$k_{p_2} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{(\% H_2O)}{(\% H_2)} = f(T) \quad (10.50)$$

Constanta de echilibru a reacțiilor (10.45) și (10.47) crește cu temperatura, ceea ce înseamnă că la mărirea temperaturii concentrația gazului reducător CO respectiv H_2 , din atmosfera furnalului poate să scadă. Această corelație este evidențiată în Figura 10.10 prin alura descendentă a curbei (partea negativă) de variație a concentrației gazului reducător cu temperatura.

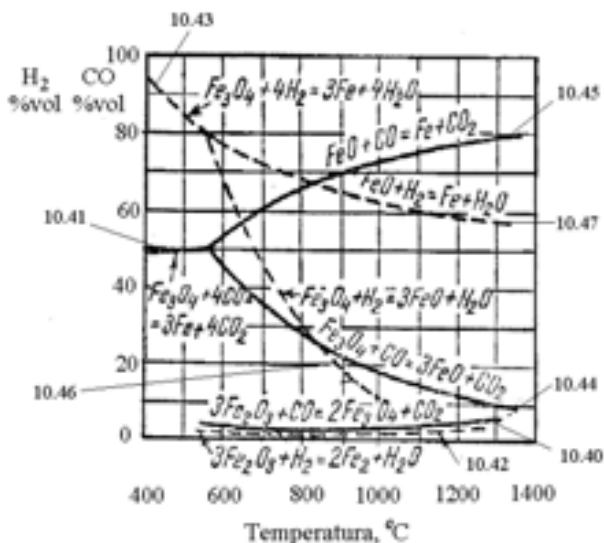


Figura 10.10. Diagrama reducerii oxizilor de fier cu monoxid de carbon și hidrogen [23].

La reducerea oxidului feros cu CO constanta de echilibru a reacției (10.46) scade cu temperatura ceea ce înseamnă că la mărirea temperaturii este necesară o creștere a concentrației de CO în furnal. La reducerea

oxidului feros cu H_2 constanta de echilibru a reacției (10.48) crește cu temperatura ceea ce înseamnă că proporția de H_2 din gazul de furnal poate să scadă la mărirea temperaturii.

Din calcule termodinamice reiese că la temperatura de $572\text{ }^{\circ}\text{C}$ entalpiile libere standard pentru reacțiile (10.45), (10.46) și (10.42) sunt egale ceea ce înseamnă că la această temperatură oxizii Fe_3O_4 și FeO au aceeași reductibilitate, iar grafic cele trei curbe se intersectează într-un punct. La reducerea magnetitei și wüstitei cu hidrogen, entalpiile libere standard ale reacțiilor (10.46), (10.48) și (10.44) sunt egale tot la $572\text{ }^{\circ}\text{C}$ curbele intersectându-se într-un punct în care reductibilitatea oxidului Fe_3O_4 este egală cu cea a oxidului FeO . Compoziția fazei gazoase a punctului triplu de echilibru este de $\sim 55\%$ CO și 45% CO_2 în cazul reducerii cu CO și de 75% H_2 și 25% H_2O la reducerea cu hidrogen. Din punct de vedere termodinamic, pe diagrama de reducere din Figura 10.10, domeniile de stabilitate ale oxizilor de fier în funcție de compoziția amestecului gazos și temperatură sunt:

- oxidul Fe_2O_3 este stabil sub curba (10.41), respectiv (10.43), ceea ce înseamnă că este ușor reductibil chiar și la concentrații foarte scăzute de gaz reducător, indiferent de temperatură;
- oxidul Fe_3O_4 este stabil până sub curbele (10.45) și (10.42), respectiv (10.47) și (10.44) ceea ce înseamnă că la temperaturile din cuvă de peste $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ reducerea lui se realizează la concentrații moderate de CO sau H_2 ;
- oxidul FeO este stabil între curbele (10.45) și (10.46), respectiv (10.47) și (10.48) fiind necesare concentrații mari de CO sau H_2 pentru reducerea sa.

Entalpiile libere standard ale reacțiilor de oxidare a CO și H_2 sunt egale la $810\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperaturi mai mici de $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ monoxidul de carbon are o afinitate față de oxigen mai mare, iar la temperaturi mai mari de $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ hidrogenul are afinitate față de oxigen mai mare. În consecință, la temperaturi mai mici de $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ monoxidul de carbon este un reducător mai activ decât hidrogenul, iar la temperaturi mai mari hidrogenul este un reducător mai puternic decât CO . În diagrama din Figura 10.10 se vede că

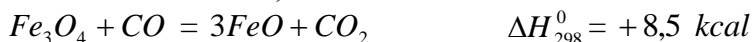
până la 810 °C sunt necesare concentrații mai scăzute ale CO față de CO_2 decât ale H_2 față de H_2O , iar la temperaturi mai mari situația este inversă.

10.4.2. REDUCEREA OXIZILOR DE FIER CU CARBON

Din punct de vedere teoretic pot exista diferite mecanisme de reducere a oxizilor de fier cu carbonul, însă importanță practică prezintă doar reacțiile:



La echilibru aceste reacții pot fi reprezentate ca o sumă a reacțiilor de reducere indirectă ce reacția Bell-Boudouard.



respectiv



Reprezentarea grafică a acestor însumări se face în Figura 10.11 prin suprapunerea curbei de echilibru a reacției Bell-Boudouard peste curbele de echilibru ale reacțiilor de reducere indirectă. Conform diagramei, reducerea directă cu carbon a oxidului Fe_3O_4 are loc la temperaturi mai mari de 650 °C și la concentrații ale CO în faza gazoasă mai mari de 41 %. Oxidul FeO se reduce la temperaturi mai mari de 700 °C și concentrații ale CO mai mari de 58 %. Deoarece curba de echilibru a reacției Bell-Boudouard se deplasează spre stânga la scăderea presiunii, rezultă că și temperatura de începere a reacțiilor de reducere cu carbon scade atingându-se la o anumită depresiune punctul triplu de la 572 °C.

În furnal încărcătura este dispusă în straturi suprapuse de minereu, cocs și fondant deplasându-se de sus în jos în contracurent cu gazul de furnal care este din ce în ce mai bogat în CO . Ca urmare a interacțiunii cu

gazele reducătoare potențialul de oxigen al încărcăturii scade pe măsura coborârii acesteia în furnal. În condiții normale circa 60 % din oxizii de fier se reduc indirect, iar restul direct cu carbonul.

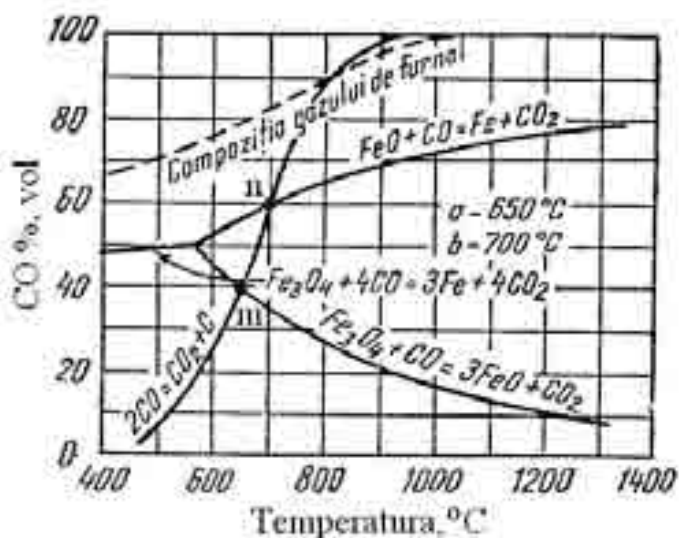


Figura 10.11. Diagrama reducerii cu carbon obținută prin suprapunerea diagramelor de reducere indirectă cu diagrama reacției Bell-Boudouard [23].

Pentru reducerea consumului de cocs se recomandă creșterea ponderii reacțiilor de reducere indirectă ceea ce se poate obține prin:

- pregătirea corespunzătoare a încărcăturii;
- insuflarea de hidrocarburi, vapori de apă sau oxigen;
- creșterea presiunii în furnal.

10.5. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR ELEMENTELOR ÎNSOȚITOARE DIN FONTĂ

Oxizii altor elemente prezenți accidental sau introduși voit în încărcătura furnalului sunt reduși total sau parțial în funcție de stabilitatea lor.

a) Reducerea oxizilor de mangan. Fontele brute de furnal care conțin 0,5 ÷ 2,5% Mn, fontele aliate cu 15 ÷ 25% Mn și feromanganul cu

până la 80% Mn se obțin în urma reducerii indirecte și directe a oxizilor de mangan.

Reducerea respectă următoarea succesiune:



Dacă oxizii superiori se pot reduce indirect cu CO sau cu H_2 , oxidul manganos nu se poate reduce decât direct cu carbon. Reacțiile de reducere sunt:



Ultimele două reacții (10.59) și (10.60) au entalpia liberă pozitivă, deci pentru orice temperatură $\Delta G^0 > 0$, ceea ce înseamnă că reacțiile practic nu pot avea loc. Reducerea oxidului manganos se face conform reacției:



Reacția este puternic endotermă și se desfășoară de la stânga la dreapta la temperaturi mai mari de $1410^{\circ}C$ când $\Delta G^0 < 0$. Practic, datorită dizolvării manganului în fier, precum și datorită formării carburii Mn_3C , reacția se desfășoară la temperaturi de peste $1200^{\circ}C$, deci la nivelul etalajului și al creuzetului. La un mers normal nu se poate reduce mai mult de 60% din MnO , iar la un mers cald, cu un consum de $2 \div 2,5 \text{ t cocs/t fontă}$, se poate reduce până la 80% din MnO .

În concluzie, cantitatea de mangan trecută în fontă este cu atât mai mare cu cât temperatura medie din creuzet și bazicitatea zgurii sunt mai ridicate. Creșterea conținutului de mangan duce la îmbogățirea în carbon. Astfel, la fontele aliate cu mangan conținutul de carbon poate trece de 4%, iar la feromangan atinge 7%.

b) Reducerea oxizilor de siliciu. Siliciul se găsește legat numai sub forma oxidului SiO_2 , care este foarte stabil și greu reductibil în condițiile din agregatele metalurgice. SiO_2 nu poate fi redus cu CO sau cu H_2 deoarece entalpia liberă standard devine negativă la temperaturi greu de realizat industrial, de peste $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Reducerea respectă următorul mecanism:

- la temperaturi mai mici de $1500\text{ }^\circ\text{C}$



(10.62)

- la temperaturi mai mari de $1500\text{ }^\circ\text{C}$



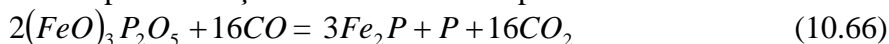
În condițiile din furnal reducerea se realizează la temperaturi mult mai coborâte datorită solubilizării totale a siliciului în fierul redus. Astfel, în fontele care au 1% Si , reacția este:



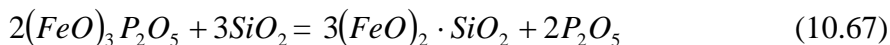
Entalpia liberă standard a reacției (10.65) devine negativă la $1128\text{ }^\circ\text{C}$. Silicea legată sub formă de silicați în zgură este mult mai greu reductibilă deoarece în acest caz activitatea SiO_2 este întotdeauna subunitară.

Cantitatea de siliciu trecută în fontă este cu atât mai mare cu cât temperatura medie din creuzet și aciditatea zgurii sunt mai ridicate. În general, în furnal nu se produc fonte aliate cu peste 5% Si deoarece consumul de cocs este foarte mare, iar temperaturile mari din creuzet reduc durabilitatea căptușelilor refractare. Astfel, pentru a produce o fontă brută aliată cu $16 \div 18\%$ Si , consumul de cocs crește la 3 t cocs/t fontă , iar zgura trebuie să fie puternic acidă. Fontele silicioase au un conținut mai scăzut de carbon deoarece siliciul este un element grafitizant ceea ce împiedică dizolvarea carbonului în fier.

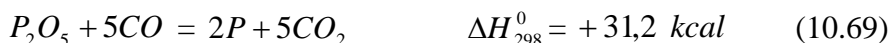
c) Reducerea oxizilor de fosfor. Compușii fosforului ajung în furnal, cu minereurile sau fondanții sub formă de fosfați de fier sau de calciu. Fosfații de fier pot fi reduși indirect cu CO la aproximativ $1100\text{ }^\circ\text{C}$:



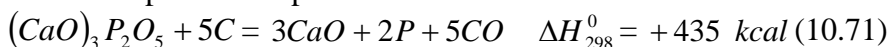
Fosfura Fe_2P solubilizează în fontă, iar fosforul se oxidează la P_2O_5 . În prezența silicei fosfatul de fier disociază:



În condițiile din furnal P_2O_5 poate fi redus cu H_2 , CO și C :



Reacțiile de reducere sunt endoterme și au entalpia liberă standard negativă la temperaturi mai mari de $1000^\circ C$ pentru reacția (10.69) și $763^\circ C$ pentru reacția (10.70). Aceste temperaturi în practică sunt mai coborâte datorită formării fosfurii de fier și a dizolvării acesteia în fontă. Reducerea fosfatului de calciu este mai dificilă datorită căldurii mari de formare a acestuia din oxizii de calciu și din oxizii de fosfor și se poate realiza direct cu carbonul la temperaturi de peste $1360^\circ C$.



În condițiile reale din furnal unde zgurele fac parte din sistemul $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ fosfatul de calciu reacționează cu silicea sau cu alumina formând silicați sau aluminați de calciu, iar pentaoxidul de fosfor este redus cu ușurință. Fără luarea unor măsuri speciale, cum ar fi formarea de zgure puternic bazice și menținerea unui mers rece, fosfații se reduc în totalitate, fosforul regăsindu-se integral în fontă sub formă de Fe_2P sau Fe_3P .

10.6. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE CROM

Reducerea oxizilor de crom prezintă interes atât la extragerea cromului pur cât și la producerea ferocromului. Din calcule termodinamice reiese că reducerea oxizilor de crom cu hidrogen sau monoxid de carbon este practic imposibilă. Reducerea se face numai direct cu carbonul la temperaturi înalte conform următorului mecanism:

- la temperaturi mai mici de $1660^\circ C$



- la temperaturi mai mari de 1660 °C

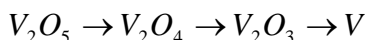


Reacțiile globale de reducere directă sunt puternic endoterme și au entalpiile standard negative la temperaturi ridicate ($\Delta G_{T(10.72)}^0 < 0$ la 1260 °C; $\Delta G_{T(10.73)}^0 < 0$ la 1404 °C și $\Delta G_{T(10.74)}^0 < 0$ la 2440 °C).

Rezultă că reducerea se realizează conform reacției (10.72), practic chiar la temperaturi mai coborâte datorită reacțiilor exoterme de formare a carburilor de crom. Marea capacitate a cromului de a forma carburi face ca ferocromul să dizolve până la 8 % C. Materia primă este formată din cromiți simpli sau complecși de fier și magneziu ceea ce îngreunează procesele de reducere. Din punct de vedere termodinamic trebuie să se consume o cantitate suplimentară de căldură pentru descompunerea cromiților. Pe de altă parte însă deoarece cromul și fierul au o solubilitate reciprocă nelimitată într-un mare interval de temperatură, rezultă că prin formarea soluțiilor de crom și fier se ușurează desfășurarea procesului de reducere.

10.7. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE VANADIU

Reducerea oxizilor de vanadiu în procesul de fabricație a ferovanadiului sau a unor fonte aliate cu vanadiu se realizează după următorul mecanism:



Reducerea oxizilor superiori se poate realiza indirect cu CO sau cu H₂:



respectiv



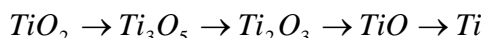
iar oxidul inferior V₂O₃ nu se poate reduce decât direct cu carbonul:



Reducerea oxizilor superiori este exotermă și se realizează la temperaturi joase de $500 \div 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Reacția (10.79) de reducere directă a V_2O_3 are loc în creuzet la $1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ca urmare a carburării și a dizolvării vanadiului în fier, temperatura reducerii directe cu carbon scade, ceea ce face ca reducerea oxizilor de vanadiu să se facă mai ușor decât a celor de crom, mangan sau siliciu.

10.8. PROCESE DE REDUCEREA A OXIZILOR DE TITAN

Reducerea oxizilor de titan este utilizată la fabricarea ferotitanului și se realizează conform următorului mecanism:



Dacă oxizii superiori se pot reduce indirect cu CO și H_2 :



și



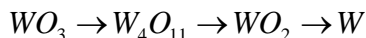
oxizii inferiori nu pot fi reduși decât direct cu carbonul:



Formarea carburii de titan, TiC la $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ și dizolvarea titanului în fier favorizează reacțiile de reducere dar va determina obținerea unui produs puternic carburat denumit ferocarbotitan. Titanul pur nu se poate obține decât prin reducerea directă în vid și la temperaturi de peste $3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

10.9. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE WOLFRAM

Reducerea oxizilor de wolfram se produce la fabricarea ferowolframului și a pulberii de wolfram după următorul mecanism:



Atât oxizii superiori cât și cei inferiori se pot reduce cu CO și H_2 :



dar și direct cu carbonul



Temperatura de desfășurare a acestor reacții de reducere este mai mică de $1000^{\circ}C$, astfel că metalul se obține în stare solidă. La reducerea cu carbon se formează W_2C și WC care favorizează reacția însă în acest caz procesul de carburare este limitat.

10.10. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE MOLIBDEN

Reacțiile de reducere a oxizilor de molibden se întâlnesc la fabricarea molibdenului sau a feromolibdenului. Reducerea se poate realiza atât cu CO și H_2 cât și direct cu C :



Reacțiile de reducere au loc la temperaturi coborâte cu obținerea metalului în stare solidă. Formarea carburii Mo_2C este limitată astfel că feroaliajele obținute prin reducere cu carbon vor fi puțin carburate.

10.11. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE NICHEL ȘI COBALT

Se realizează indirect cu CO și H_2 metalul obținându-se în stare solidă:



Oxizii de nichel și cobalt sunt foarte ușor reductibili, reacția realizându-se la temperaturi coborâte și la concentrații reduse de gaz reducător.

10.12. REDUCEREA OXIZILOR DE ZINC ȘI PLUMB

În majoritatea agregatelor pirometalurgice de reducere și cu atât mai mult în furnal prezența oxizilor de zinc și plumb este nedorită deoarece produc deranjamente în funcționare. Oxizii de zinc și plumb se reduc în totalitate indirect cu CO și H_2 metalul rezultând în stare de vapori de zinc sau topitură de plumb. Zincul formează depuneri de pulbere de Zn sau ZnO în căptușeala refractară, la gura de încărcare și în conductele de gaz, iar plumbul se acumulează pe vatră sub stratul de fontă și prezintă un permanent pericol de infiltrare în zidărie și perforarea acesteia.

10.13. PROCESE DE REDUCERE A OXIZILOR DE BOR, NIOBIU ȘI ZIRCONIU

Se realizează în principal la fabricarea feroborului, feroniobiului și a ferozirconului când reducerea se face direct cu carbonul:



Reacțiile de reducere sunt favorizate de dizolvarea metalelor reduse în fier, precum și de formarea carburilor precum B_4C , NbC sau ZrC .

CAPITOLUL 11

PROCESE DE VAPORIZARE ȘI DISTILARE

Există procese metalurgice la temperaturi atât de ridicate încât tensiunea de vapori a unor metale este suficient de mare pentru ca pierderile prin vaporizare să fie semnificative. Sunt și cazuri când metalul rezultat din procesul de extracție se obține în stare de vapori ca de exemplu în metalurgia zincului și a magneziului. Prezența compușilor metalelor volatile în materia primă utilizată la extracția unor metale este adesea dăunătoare datorită complicațiilor care apar în anumite etape ale proceselor tehnologice. În câteva cazuri volatilizarea la presiunea normală sau în vid este valorificată cu rezultate bune la rafinarea metalelor.

11.1. VAPORIZAREA METALELOR PURE

Majoritatea metalelor se evaporă pentru a forma vapori monoatomici conform reacției: $Me(s,l) = Me(g)$. În acest caz presiunea vaporilor metalelor pure este dată de relația:

$$\Delta G_v^0 = -RT \ln p_{Me}^0 = \Delta H_v^0 - T\Delta S_v^0 \quad (11.1)$$

Atât timp cât nu există transformări de fază în sistemele condensate, ΔH_v^0 și ΔS_v^0 sunt practic independente de temperatură și presiunea vaporilor variază cu temperatura potrivit relației:

$$\log p_{Me}^0 = \frac{A}{T} + B \quad (11.2)$$

Variația presiunii de vapori funcție de temperatură, conform ecuației (11.2), pentru unele metale este ilustrată în Figura 11.1.

Pentru majoritatea substanțelor entropia de vaporizare este cuprinsă între 85 și 100 J/K pentru un mol de gaz. Conform regulii lui Trouton:

$$\Delta H_v^0 = 92 \cdot T_f \quad (11.3)$$

în care T_f este punctul normal de fierbere a substanței, adică temperatura la care presiunea vaporilor săi este de o atmosferă.

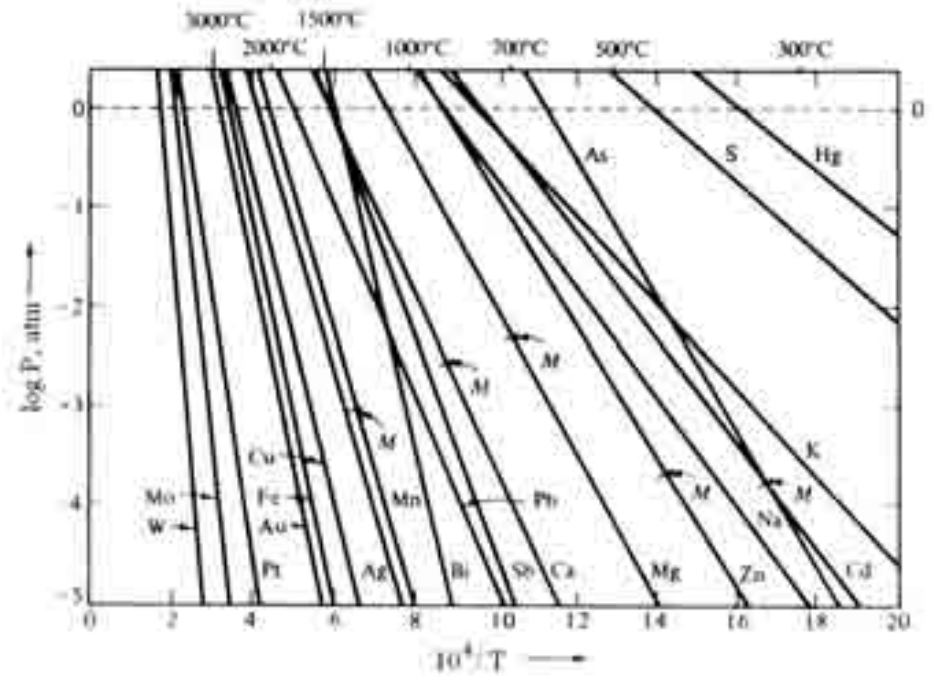


Figura 11.1. Variația presiunii de vaporii cu temperatura pentru unele metale [6].

Dacă metalele normale formează vapori monoatomici, metaloizii și semimetalele deseori polimerizează. Astfel, vaporii de Bi conțin Bi atomi și Bi_2 molecule, iar cei de arsen formează As atomi, As_2 și As_4 molecule, etc. Totuși, s-au determinat cantități mici de gaz diatomic și la metale pure ca Au, Ag, Cu. Regula lui Trouton se aplică și în cazul vaporilor polimerizați.



pentru disociere:



Entalpia de disociere ΔH_3^0 este de obicei mai mică decât ΔH_1^0 ceea ce înseamnă că ΔH_2^0 este mai mică decât ΔH_1^0 . Deoarece $\Delta S_2^0 \approx \Delta S_1^0$, înseamnă că ΔG_2^0 este mai mare decât ΔG_1^0 , iar presiunea p_1^0 este mai mare decât p_2^0 . Acest lucru se vede în Figura 11.2 unde raportul dimer/monomer în vapori saturați este mai mic decât unitatea, dar crește odată cu mărirea

temperaturii. Dacă entalpia de disociere ΔH_3^0 ar fi mai mică decât ΔH_1^0 , atunci raportul dimer/monomer ar fi mai mare decât unitatea și ar descrește pe măsura creșterii temperaturii. Acest ultim caz corespunde sulfurii la care greutatea moleculară medie a vaporilor saturați descrește ușor la creșterea temperaturii.

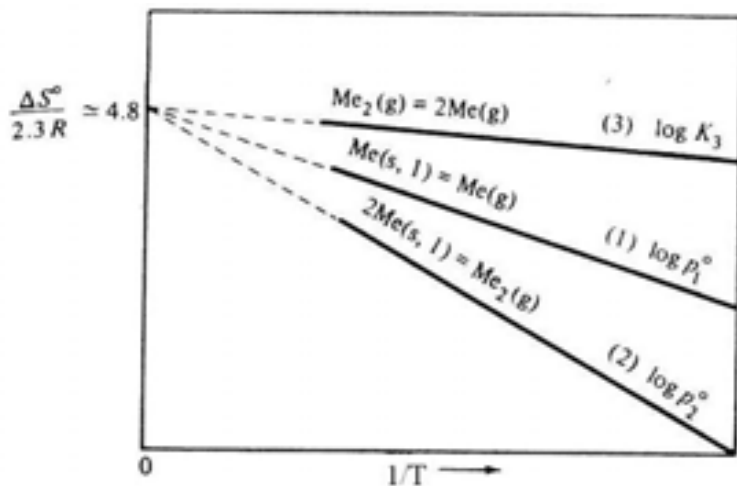


Figura 11.2. Variația logaritmului presiunii de vapori cu inversul temperaturii la vaporizarea atomică și moleculară a metalelor, precum și la disocierea vaporilor diatomici [6].

În cazul vaporilor nesaturați pentru reacția (3) corespunde:

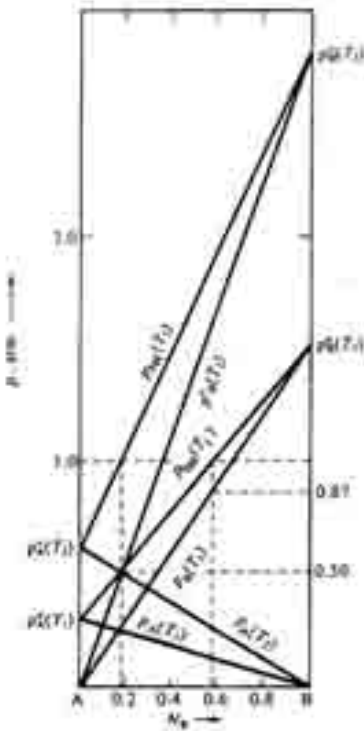
$$RT \ln \left(\frac{P_{Me}}{P_{Me_2}} \right)^2 / P_{Me_2} = -\Delta H_3^0 + T\Delta S_3^0 \quad (11.4)$$

în care atât ΔH_3^0 cât și ΔS_3^0 sunt pozitive.

Rezultă că la o presiune totală constantă conținutul de dimer descrește la creșterea temperaturii, iar la temperatură constantă crește la mărirea presiunii.

11.2. VAPORIZAREA ALIAJELOR ȘI COMPUȘILOR

La vaporizarea aliajelor constituite din două metale normale A și B, vaporii rezultați conțin atomi A și B.



În Figura 11.3. este prezentată presiunea parțială a componentului A și B, precum și presiunea totală pentru soluția ideală în stare lichidă sau solidă la două temperaturi diferite. La valori arbitrare ale presiunii de vapori a componentilor puri se vede că pentru temperatura T_1 și presiunea totală de o atmosferă, componentul B în topitură este de 58% (procente atomice), iar în vapori în proporție de 87 % at., fracția atomică fiind egală cu fracția presiunii parțiale.

La temperatura T_2 mai mare, componentul B la $p_{tot} = 1 \text{ atm}$ se găsește în proporție de 18 % at. în topitură și 50 % at. în vapori.

Figura 11.3. Variația presiunii de vapori totale și parțiale cu compoziția pentru o soluție A-B la două temperaturi diferite [6].

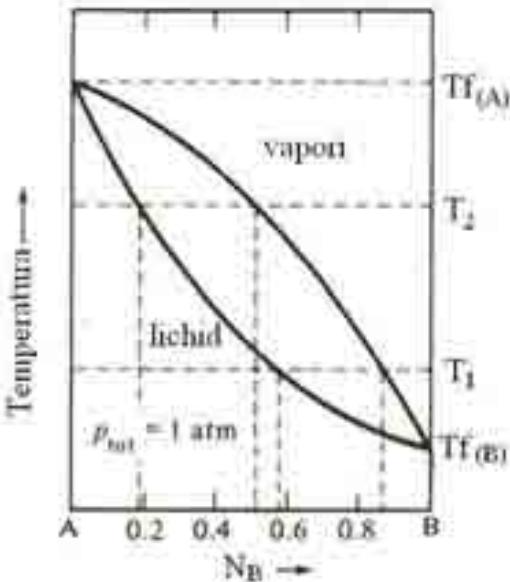


Figura 11.4. Variația cu concentrația a temperaturii de echilibru dintre faza lichidă și faza de vapori la presiunea totală de 1 atm pentru soluția ideală A-B ; T_f – temperatura de fierbere a componentilor [6].

Din Figura 11.4 putem trage unele concluzii privind compoziția chimică a topiturii și a vaporilor, la presiunea constantă de 1 atm, a unei soluții ideale A-B. La punctele normale de fierbere ale celor doi componenți, topitura și vaporii coexistă la aceeași compoziție în timp ce la temperaturi intermediare faza de vapori este îmbogățită în compusul B mai volatil.

În Figura 11.5 este prezentată variația compoziției vaporilor în funcție de compoziția fazei lichide la o presiune constantă de 1 atm. Deoarece componentul cel mai volatil se concentrează în faza de vapori, este posibilă separarea celor două metale prin distilare. Este totuși limpede că o separare de 100% este imposibilă, chiar dacă faza de vapori este condensată și evaporată în mai multe etape. Ultima fază condensată va conține întotdeauna cantități mai mici de component mai puțin volatil.

Trebuie remarcat faptul că acest conținut nu poate fi redus la procentul cel mai mic dorit.

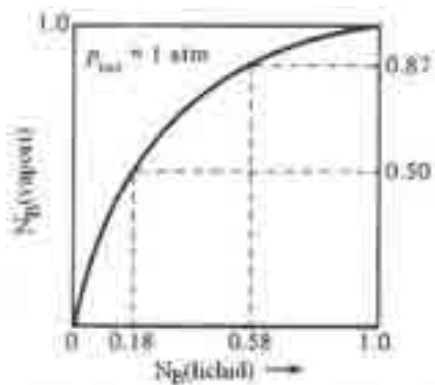


Figura 11.5. Graficul echilibrului componentului B între faza de vapori și faza lichidă la o presiune totală de 1 atm [6].

Comportamentul din Figurile 11.3, 11.4, 11.5 când componentul mai ușor volatil se concentrează în faza de vapori se regăsește și în cazurile cu deviații moderate de la idealitate. În cazul abaterilor mari de la idealitate acest comportament nu mai este valabil. Variația funcție de compoziție, în cazul unor abateri puternic pozitive și negative, a presiunii de vapori totale și parțiale, la temperatură constantă, în Figura 11.6, sau a temperaturii de echilibru dintre vapori și faza lichidă, la presiune constantă, ca în Figura 11.7, arată că există un punct în care compoziția lichidului este identică cu cea a vaporilor. Aceste compoziții sunt denumite constante de fierbere sau amestecuri azeotrope. În Figura 11.7 se observă că la abaterile negative de

la idealitate se obține un punct de fierbere înalt (azeotrop maxim), iar la abaterile pozitive există un punct de fierbere minim (azeotrop minim).

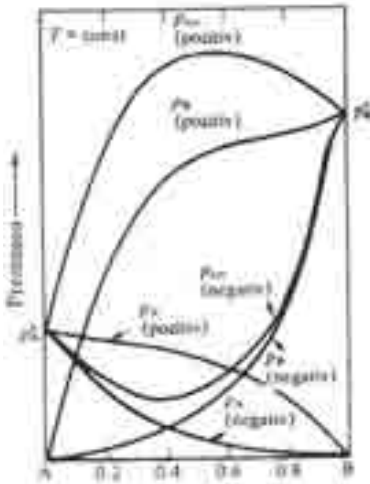


Figura 11.6. Variația presiunilor de vapori totale și parțiale cu compoziția pentru abateri puternic negative și pozitive de la idealitate la temperatură constantă [6].

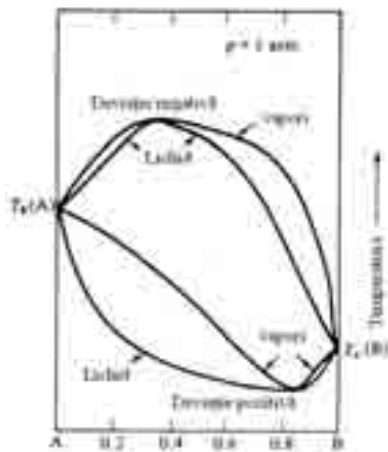
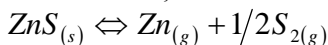


Figura 11.7. Variația temperaturii de echilibru dintre fazele de vapori și lichid funcție de concentrație la presiune constantă pentru abateri puternic negative și pozitive de la idealitate (soluții azeotrope) [6].

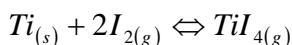
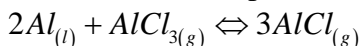
Un exemplu bine cunoscut de azeotrop minim este în sistemul $H_2O-C_2H_5OH$ unde compoziția azeotropă la presiunea atmosferică corespunde la 4 % apă. Un exemplu de maxim azeotrop este în sistemul $H_2O - HCl$ unde amestecul de fierbere constant conține 20,2 % HCl. În metalurgie un exemplu de azeotrop maxim se întâlnește în sistemul Mg-Hg în care aliajul lichid Mg_2Hg se vaporizează fără să-și schimbe compoziția.

O abatere total diferită apare dacă componenții reacționează pentru a forma molecule volatile. Astfel amalgamele alcaline încălzite vor degaja vapori de metal alcalin și de mercur, dar și molecule de $HgNa$ sau HgK . În acest caz presiunea totală de vapori va fi mai mare decât suma presiunilor parțiale ale celor doi componenți. În cazul amestecurilor azeotrope separarea celor doi componenți printr-o simplă distilare nu este posibilă. Compoziția azeotropă poate fi totuși schimbată dacă se modifică presiunea totală a sistemului. Astfel, amestecul $H_2O-C_2H_5OH$ devine normal, adică

nonazeotropic dacă presiunea scade sub 0,1 atm. O altă cale de a modifica curbele presiunii de vapori este de a adăuga în soluție un alt element care să aibă o mare afinitate pentru unul dintre componentii deja implicați. În metalurgie volatilizarea poate avea loc sub forma unui compus molecular cum ar fi As_2O_3 și SnS , sau prin disocierea compusului ca în cazul ZnS . Astfel, în urma reacției:



compusul care se evaporă prin disociere poate fi asemuit unui amestec azeotrop. La răcire reacția de mai sus se desfășoară în sens invers și condensează ZnS solid. Faptul că prin condensare se reformează sulfura de zinc nu înseamnă că în stare de vapori am avut molecule de aceeași compoziție. Modele speciale de distilare sunt acelea în care metalul reacționează cu un compus și formează un alt compus volatil într-un anumit interval de temperatură, iar compusul disociază din nou și eliberează metalul într-un alt domeniu de temperatură. Astfel, reacțiile:

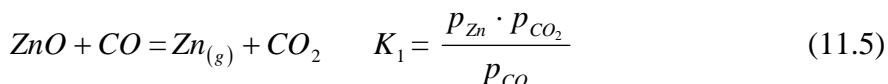


permit extracția și rafinarea aluminiului și a titanului.

11.3. REDUCEREA CU VAPORIZARE A OXIZILOR DE ZINC

11.3.1. CONSIDERAȚII TEORETICE

Mai mult de jumătate din producția mondială de zinc se obține prin reducerea cu carbon a minereurilor sulfuroase prăjite. Reacția principală este:



În Figura 11.8 este prezentată variația logaritmului raportului P_{CO_2}/P_{CO} în funcție de inversul temperaturii pentru presiuni ale vaporilor de zinc de 0,1; 0,5; 1,0 și 10 atmosfere.

Reducerea continuă a ZnO cu carbon la $p_{tot} = 1$ atm se declanșează la punctul A. Raportul p_{CO_2}/p_{CO} la procesul de încălzire și apoi de răcire și condensare în retortă urmează traseul a)-a). Raportul p_{CO_2}/p_{CO} pentru procedeul ISP urmează traseul b)-b). Reducerea $ZnO_{(s)}$ la alamă cu $a_{Zn(l)} = 0,1$ și $p_{CO} = 1$ atm are loc la punctul X.

La reducerea în retortă a ZnO pur cu carbon numărul de atomi de oxigen și de zinc sunt egali. Se poate face legătura între presiunile CO_2 , CO și $Zn_{(g)}$ prin relația stoechiometrică $p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$. Conform legii fazelor (sec.5.2.3) în sistemul $ZnO - C$ avem trei componenți: Zn, O, C și trei faze: $ZnO; C$ și gaz, ceea ce înseamnă că avem două grade de libertate. Dacă ținem cont de restricția $n_{Zn} = n_O$ înseamnă că sistemul este invariabil la o temperatură dată sau la o presiune dată.

În cazul unei reacții totale p_{CO_2} este mult mai mică decât p_{CO} și la presiunea de 1 atm putem considera că $p_{Zn} = 0,5$ atm, iar $p_{CO} = 0,5$ atm. Aceste curbe se intersectează la aproximativ $920^{\circ}C$ (în punctul A). În consecință, aceasta este temperatura cea mai coborâtă la care carbonul solid poate reduce oxidul de zinc la o presiune totală de 1 atm. La punctul de intersecție A, raportul CO_2/CO are valoarea de aproximativ $1,2 \times 10^{-2}$ ceea ce înseamnă că p_{CO_2} este de circa $0,6 \times 10^{-2}$ ceea ce confirmă faptul că p_{CO_2} este mult mai mică în comparație cu p_{CO} .

Dacă combinăm constanta de echilibru a reacției (11.5) și a reacției Bell-Boudouard cu relația stoechiometrică $p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$ și considerăm p_{CO_2} mult mai mică decât p_{CO} , atunci:

$$K_{11,5} = \frac{(p_{CO} + 2p_{CO_2})p_{CO_2}}{p_{CO}} \approx p_{CO_2} \quad (11.6)$$

și

$$K_{B-B} = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}} \approx \frac{(p_{CO})^2}{K_{11,5}} \quad (11.7)$$

Rezultă că dacă cunoaștem $K_{11,5}$ și K_{B-B} la diferite temperaturi putem calcula p_{CO} , p_{CO_2} , p_{Zn} și p_{tot} la aceste temperaturi. Astfel sau

calculat valorile din Figura 11.9 unde se vede că presiunea totală de o atmosferă se atinge tot la temperatura de 920°C.

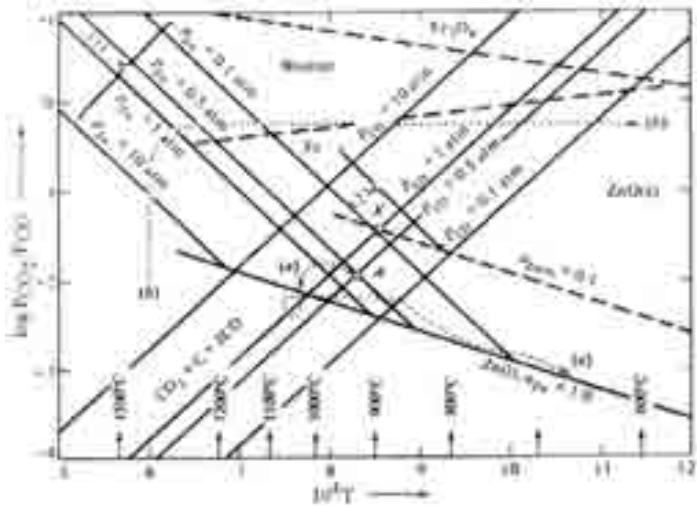


Figura 11.8. Variația cu inversul temperaturii a logaritmului raportului p_{CO_2}/p_{CO} la echilibrul reacțiilor de reducere a $ZnO(s)$ la $Zn(l)$ ($a_{Zn(l)} = 1,0$ și $0,1$); $ZnO(s)$ la $Zn(g)$ ($a_{Zn} = 0,1$; $0,5$; $1,0$ și 10 atm), precum și al reacției Bell-Boudouard (pentru $p_{CO} = 0,1$; $0,5$; $1,0$ și 10 atm.) [6].

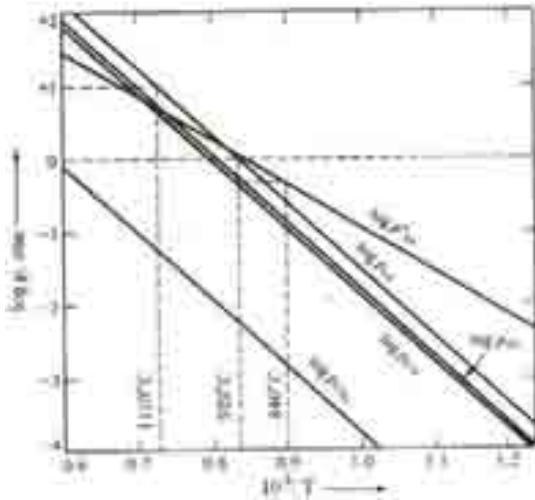


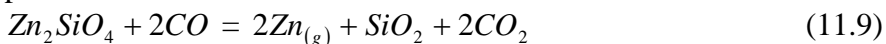
Figura 11.9. Variația cu inversul temperaturii a presiunii de echilibru pentru Zn , CO , CO_2 precum și a presiunii totale la reducerea în retortă a ZnO cu carbon. Totodată este dat $\log p_{Zn}^0$ în care p_{Zn}^0 este presiunea la saturație a zincului lichid pur [6].

La 920⁰C presiunea de vapori a zincului lichid este mai mare decât presiunea parțială a vaporilor de zinc din amestecul de reacție. La presiuni și temperaturi mai mari presiunea zincului din reacție crește mai repede decât presiunea la saturație și cele două curbe se intersectează la 1110⁰C corespunzător pentru $p_{Zn} = 5\text{atm}$ și $p_{tot} = 10\text{atm}$, ceea ce înseamnă că ZnO se poate reduce direct la Zn lichid. Chiar și în acest caz vaporii de zinc rezultați trebuie colectați pentru îmbunătățirea randamentului procesului de reducere. Dacă reducerea oxizilor de zinc cu carbon are loc în prezența unui metal nevolatil care dizolvă zincul, precum cuprul, se poate forma un aliaj lichid la presiunea atmosferică. În figura 11.8 linia întreruptă care marchează variația activității zincului într-un aliaj obținut prin reducerea ZnO în prezența unui metal nevolatil, intersectează curba reacției Bell-Boudouard la $p_{CO} = 1\text{atm}$ la cca 890⁰C în punctul X. Aceasta este explicația producerii alamei cu mult timp înainte de a se obține zincul pur. La temperaturi de peste 900⁰C presiunea zincului în gaz crește ceea ce va conduce la mărirea pierderilor de zinc.

Concentratele prăjite de zinc conțin multe alte impurități și compuși ai zincului precum: ferite, silicați, sulfuri, sulfați, etc. În prezența carbonului la 900⁰C ferii de zinc se descompun astfel:



Deoarece silicea este mai stabilă decât oxizii de zinc, silicații se descompun astfel:



reacție care necesită temperaturi de peste 1000⁰C. Prezența silicaților în materia primă poate fi evitată prin adăugarea de var în materialul supus prăjirii. Sulfura de zinc prezentă în încărcătură ca atare sau sub formă de sulfat nu se descompune la reducerea cu carbon. În acest caz sulfurile se vor regăsi în zgură și vor reprezenta o pierdere echivalentă de zinc. Prăjirea corespunzătoare a concentratelor de zinc conduce la reducerea semnificativă a concentrației sulfurilor sau sulfaților din prăjit și diminuarea pierderilor de zinc în zgură.

11.3.2. CINETICA REDUCERII OXIZILOR DE ZINC

Din punct de vedere cinetic la reducerea ZnO cu carbon au loc:

- a) reducerea la suprafață a ZnO cu CO ;
- b) reacția Bell-Boudouard la suprafața carbonului;
- c) difuzia gazelor prin cele două suprafețe.

Aceste 3 etape sunt cuplate în serie și etapa cea mai lentă va controla viteza întregului proces. Viteza reacției totale este mai mică decât oricare dintre reacțiile intrinseci care au loc fie pe suprafața ZnO , fie pe cea a carbonului, ceea ce înseamnă că difuzia prin cele două suprafețe controlează întregul proces. Creșterea vitezei de reducere se poate obține prin mărirea vitezei gazului, cum ar fi insuflarea de CO printr-un pat fix sau fluidizat de ZnO și praf de cocs, sau prin mărirea suprafeței de contact și reducerea distanței dintre acestea ceea ce se obține printr-o bună amestecare a ZnO și cocs fin măcinat.

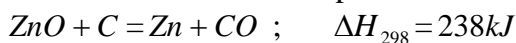
Deoarece la temperatura de echilibru viteza reacției este zero se impune încălzirea la temperaturi de peste $1000^{\circ}C$ sau $1100^{\circ}C$. La aceste temperaturi compoziția gazului pe suprafața ZnO va fi aproape la echilibru cu ZnO , iar pe suprafața cocsului va fi aproape la echilibru cu carbonul. Viteza de reacție intrinsecă pe unitatea de suprafață este mai mare pentru reducerea ZnO decât pentru reacția Bell-Boudouard. Prin utilizarea unui exces de cocs aria totală a suprafeței cocsului va fi timp îndelungat mai mare decât cea a ZnO și se va obține un amestec gazos care va avea raportul CO_2/CO corespunzător valorii pentru echilibrul cu carbonul. În practică, prin utilizarea unei cantități de carbon de la 2 la 3 ori mai mari decât cea stoechiometric necesară și a unor temperaturi cât mai mari se obține reducerea semnificativă a concentrației CO_2 din amestecul gazos și în consecință viteze mari de reducere.

11.3.3. CONDENSAREA VAPORILOR DE ZINC

La scăderea temperaturii atât reacția (11.5) cât și reacția Bell-Boudouard își schimbă sensul, echilibrul stabilindu-se la deplasarea reacției de la dreapta la stânga. Dacă la răcire reacția Bell-Boudouard își deplasează

lent echilibrul de la dreapta la stânga, cu depunerea redusă a negrului de fum pe încărcătură, reacția (11.5) se desfășoară rapid de la dreapta la stânga și o mare parte din vaporii de zinc se vor reoxida cu CO_2 . Astfel, un gaz care conține doar 1% CO_2 , restul $Zn_{(g)}$ și CO în proporții egale, la răcire poate pierde 2% $Zn_{(g)}$ prin reoxidare. În exces de carbon și la temperaturi înalte concentrația CO_2 se menține sub 0,1% ceea ce înseamnă că doar 0,2% $Zn_{(g)}$ se pot pierde prin reoxidare. Chiar dacă conținutul de ZnO este mic dar este distribuit pe suprafața picăturilor de zinc, efectul nefavorabil este amplificat deoarece este frânată coalescența și formarea băii. Conținutul de pulbere albastră, cum se numesc peliculele fine de ZnO , formate la suprafața picăturilor de zinc este cu atât mai mare cu cât concentrația CO_2 este mai mare și suprafața de contact mai extinsă.

Din punct de vedere al echilibrului condensarea zincului va demara atunci când presiunea la saturație a zincului lichid este egală cu presiunea zincului în gaz. Așa cum se vede în Figura 11.8. și Figura 11.9. pentru o presiune a zincului în gaz de 0,5 atm condensarea demarează la aproximativ $840^{\circ}C$. O proporție de condensare de peste 99 % se obține dacă menținem o presiune totală de 1 atm și o presiune de saturație a zincului de 0,01atm, ceea ce se poate obține la temperaturi mai mici de $600^{\circ}C$. Pentru satisfacerea acestor cerințe în practica industrială condensarea are loc la circa $500^{\circ}C$, folosindu-se zinc lichid pentru germinare. Reacția de reducere a oxidului de zinc cu carbon este puternic endotermă:



Dacă la aceasta se adaugă căldura conținută de produșii de reacție la $1000^{\circ}C$ și căldura de vaporizare a zincului se obține un total de căldură de 376 kJ/mol sau 5750 kJ/kg Zn.

Producerea acestei călduri în mediul de reacție la condițiile cerute este o problemă tehnică dificilă și de aceea cea mai bună soluție a fost aceea de utilizare a unor retorte încălzite din exterior. Condițiile impuse au limitat mărimea retortei precum și viteza de desfășurare a proceselor. Rentabilități mai mari s-au obținut prin preîncălzirea încărcăturii și a aerului de combustie ceea ce a permis mărirea spațiului de reacție și a vitezei proceselor.

În timpul răcirii și condensării se eliberează cantități mari de căldură, de aproximativ 1700 kJ/kg zinc ceea ce impune găsire soluțiilor tehnice cele mai potrivite pentru ca eliminarea căldurii din condensator să se facă la viteză adecvată.

11.4. INGINERIA PROCESĂRII ZINCULUI

Peste 50% din producția mondială de zinc se obține pe cale pirometalurgică prin reducerea carbotermică a oxizilor de zinc din concentratele oxidice sau din cele prăjite oxidant. Dacă la extracția pe cale hidrometalurgică se preferă prăjirea oxidantă parțială pentru formarea unei proporții cât mai mari de sulfat de zinc, ușor solubil în apă, pentru reducerea pirometalurgică se recomandă oxidarea totală astfel încât conținutul de sulf din prăjit să fie mai mic de 2%. Prăjirea oxidantă se realizează fie în cuptoare polietajate, fie în cuptoare cu strat fluidizat, așa cum s-a prezentat în Capitolul 6.

Principalele procedee pirometalurgice de extracție a zincului se pot grupa astfel:

a) procedee discontinue, cu retorte orizontale:

- procedeul Birkengang;
- procedeul Overpelt.

b) procedee continue:

- procedeul New Jersey;
- procedeul Imperial Smelting Process.

11.4.1. PROCEDEE DISCONTINUE DE EXTRACȚIE A ZINCULUI

Principalele procese au loc în retortele din carborund amplasate în poziție orizontală într-un cuptor special cu două camere care asigură încălzirea lor la exterior la 1450⁰C. Așa cum se vede în figura 11.10 retortele sunt continuate cu un condensator, în care se acumulează zincul lichid, continuat cu o alonjă metalică, în care se colectează praful de zinc. Cuptoarele Birkengang sau Overpelt sunt de mari dimensiuni fiind posibilă

încărcarea simultană a sute de retorte. La sfârșitul fiecărui ciclu de fabricație, care durează 24 ore, condensatoarele se detașează și zincul se deversează într-un cuptor de acumulare, iar retortele se extrag, se curăță de zgură, se repară, se încarcă și se reintroduc în cuptorul de încălzire.

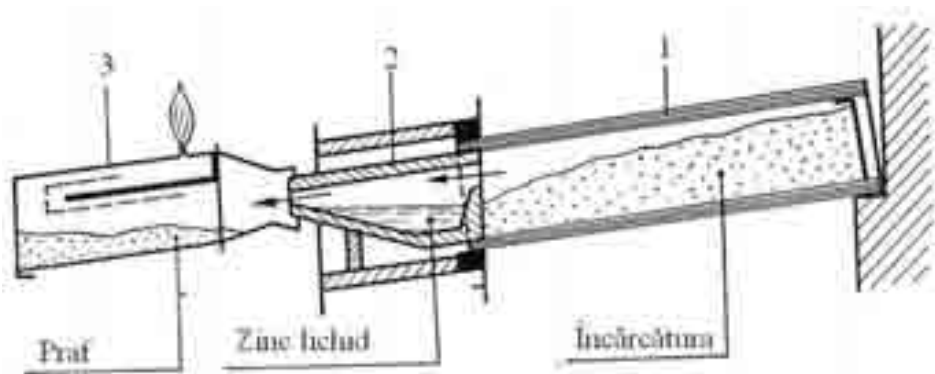


Figura 11.10. Schema unei unități de extracție existente într-un cuptor Birkengang[1]: 1-retortă; 2- condensator; 3- alonjă.

Încărcătura este constituită din aglomerat zincos de 3÷5 mm, materiale recirculate și 30÷40% cărbune reducător în amestec cu praf de cocs. Încărcătura trebuie să aibă o porozitate bună și să conțină cât mai puțin sulf, fier și plumb, deoarece acestea măresc pierderile de zinc și reduc durata de viață a retortelor.

La procedeul Overpelt, care reprezintă o variantă îmbunătățită, condensatoarele individuale sunt înlocuite cu un singur condensator metalic pentru una din fețele cuptorului de încălzire, aglomeratul este înlocuit cu pelete obținute din concentrate prăjite în strat fluidizat, încărcarea și descărcarea cuptorului se face mecanizat, randamentul distilării crește de la 75 % la 94 %, iar productivitatea de la 4 t Zn/24 ore la 8 t Zn/24 ore.

11.4.2. PROCEDEE CONTINUE DE EXTRACȚIE A ZINCULUI

Procedeul implementat în 1929 de New Jersey Zinc Co. este mult mai performant ca urmare a funcționării continue ceea ce a condus la

creșterea productivității, a randamentului de extracție (95÷96 %), reducerea consumului de combustibil și fondant.

Așa cum se vede în Figura 11.11 instalația constă dintr-o retortă verticală din carborund cu secțiunea de 2 x 0,3 m și înălțimea de 10÷15 m, amplasată într-un cuptor vertical care asigură încălzirea acesteia din exterior la 1300 °C pe o înălțime de 7,5 m. Retorta dispune la partea superioară de o instalație de încărcare etanșă, iar la partea inferioară de o instalație de evacuare a zgurii și a sterilului. La partea superioară retorta este pusă în legătură cu un condensator care prin intermediul unui agitator de grafit pulverizează continuu zinc lichid ceea ce va favoriza condensarea vaporilor de zinc. Gazele rezultate după condensarea zincului sunt epurate și apoi arse în cuptorul de încălzire a retortei. Retorta este încărcată pe la partea superioară cu brichete cocsificate obținute dintr-un amestec de aglomerat zincos cu max.0,5 % sulf și granulația de circa 2,5 mm în proporție de 55÷65 %, cărbune bituminos circa 22 %, cocs într-un procent de cca.15 % și liant (leșie sulfurică, bentonită, etc.).

Procedeele are și unele dezavantaje cum ar fi:

- sunt necesare și instalații speciale de brichetare și de preîncălzire a acestora la 700°C;
- se consumă mai mult cărbune cocsificabil;
- se consumă cantități mari de carborund pentru execuția retortei.

Procedeele electrochimice de reducere a oxizilor de zinc în cuptoare electrice cu arc cu cuvă înaltă, în care se montează câte trei electrozi la două nivele diferite, pentru încălzirea în arc a aglomeratelor zincoase, în amestec cu cocs la 1400 °C înregistrează consumuri energetice de 2550 kWh/t Zn și randamente de extracție de circa 80 %. Aceste dezavantaje ca și dificultățile tehnice de realizare a condensării vaporilor de zinc au făcut ca aceste procedee să nu se extindă industrial.

Imperial Smelting Processes, denumit pe scurt I.S.P este cel mai performant procedeu de extracție a zincului dezvoltat la scară industrială. El se bazează pe topirea reducătoare a aglomeratelor plumbo-zincoase într-un cuptor vertical asemănător celor Water-Jacket, dar de dimensiuni mai mari și cu unele adaptări specifice. Așa cum se vede în Figura 11.12 el este dotat cu o instalație de condensare de construcție specială, instalație de

preîncălzire a cocsului, schimbătoare de căldură și recuperatoare sau regeneratoare pentru preîncălzirea aerului de combustie, instalație de epurare a gazelor, etc.

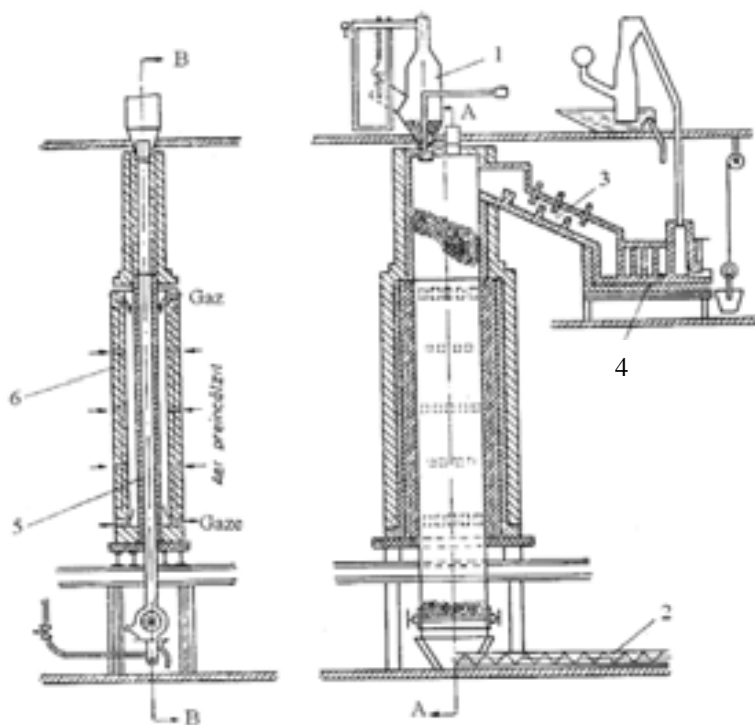


Figura 11.11. Instalație de extracție a zincului cu retortă verticală [15]: 1-sistem de încărcare; 2- transportor cu melc pentru evacuarea zgurii; 3- racord de evacuare a gazelor cu vapori de zinc; 4-condensator; 5-retortă verticală; 6- cuptor de încălzire vertical.

În afară de marele avantaj că permite valorificarea minereurilor complexe plumbo-zincoase, procedeul ISP face posibilă prelucrarea concentratelor sărace de zinc ($20\div 30\% \text{Zn}$) și bogate în fier ($20\div 30\% \text{Fe}$), precum și realizarea unui grad avansat de mecanizare și automatizare.

Conform celor menționate în sec.11.3.1 pentru a evita reoxidarea vaporilor de zinc este necesar ca temperatura amestecului gazos la ieșirea din cuptor să depășească 1000°C , iar răcirea pentru condensarea zincului să se realizeze cu viteză mare. Obținerea temperaturilor ridicate s-a rezolvat prin alimentarea cuptorului cu un amestec de aglomerat și cocs preîncălzit la $800\div 850^{\circ}\text{C}$ și preîncălzirea aerului de combustie la circa 700°C .

Condensarea intensivă a vaporilor de zinc s-a realizat prin pulverizarea în spațiul de condensare a plumbului lichid la 440°C cu ajutorul unor rotoare speciale. La trecerea amestecului gazos, format din $5\div 6\%$ Zn, $20\div 24\%$ CO, $8\div 10\%$ CO₂ și azot, prin condensator, vaporii de zinc se răcesc brusc în ceața de plumb și la 600°C solubilizează. Plumbul saturat în zinc este evacuat continuu din condensator la 550°C , se răcește pe jgheaburi la 440°C când solubilitatea Zn în Pb scade și prin decantare zincul se separă la partea superioară. Cu ajutorul unor palete ceramice schimbătoare de sens zincul este dirijat prin jgheaburi și transferat în sistemul de rafinare, iar plumbul este reintrodus în condensator.

Un alt produs important al procesului este plumbul brut care se colectează în creuzetul cuptorului după ce în drumul său a dizolvat o mare parte din cuprul existent în încărcătură și integral metalele prețioase precum aurul și argintul. Deoarece în condițiile din cuptorul ISP compușii cuprului sunt reduși în mare măsură, există pericolul formării matei care ar îngreuna foarte mult întregul proces tehnologic și de aceea conținutul maxim admis de cupru în încărcătură este de $1,7\%$. La 900°C , în antecreuzet, plumbul brut se separă de zgură și este transferat în sistemul de rafinare.

Pentru reducerea pierderilor de zinc prin solubilizarea ZnO în zgură acesta trebuie să aibă un conținut de CaO mai ridicat decât în mod normal în pirometalurgia plumbului. De asemenea pentru o bună separare de plumb, mată sau eventual speiss și o evacuare ușoară prin antecreuzet, zgurile trebuie să aibă o vâscozitate redusă ($3\div 5$ poise) ceea ce presupune un ușor caracter bazic cu un raport $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (1,35\div 1,4):1$.

11.4.3. RAFINAREA ZINCULUI PRIN DISTILARE FRAȚIONATĂ

Se bazează pe diferența semnificativă dintre temperaturile de fierbere ale zincului și ale elementelor impurificatoare. Aceste temperaturi sunt: Zn- 906°C ; Pb- 1725°C ; Cd- 765°C ; Cu- 2595°C ; Fe- 3000°C ; Ag- 2210°C . Rafinarea prin distilare fracționată sau prin rectificare se realizează în două etape:

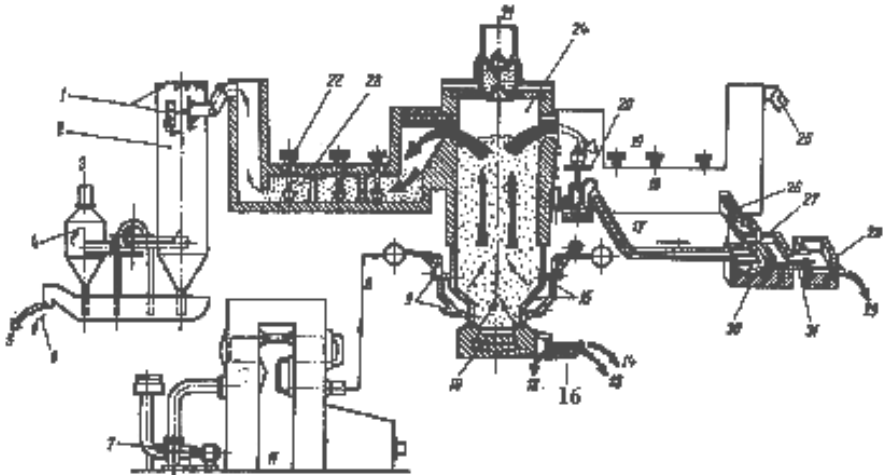


Figura 11.12. Schema generală a unei instalații Imperial Smelting Processes [1]: 1-stropire cu apă; 2-turn de spălare a gazelor; 3-gaze spre încălzitor; 4-separator de picături; 5-pulbere albastră; 6-evacuare lichid; 7-suflantă; 8-conductă aer fierbinte; 9-duze; 10-creuzet; 11-preîncălzitor aer; 12-mată și speiss; 13-plumb brut; 14-zgură; 15-pereți din chesoane; 16-antecreuzet de decantare a plumbului din zgură; 17-jgheab răcit cu apă; 18-condensator; 19-rotoare; 20-pompă de plumb; 21-aparat de încărcare; 22-rotoare; 23-condensator; 24-cuptor ISP; 25-evacuare gaze; 26-jgheab de întoarcere a plumbului; 27-strat inferior de plumb; 28-strat superior de zinc; 29-zinc plăci; 30-baie de separare; 31-preaplîn de zinc.

- separarea plumbului și a celorlalte impurități care au temperatura de fierbere mai mare decât cea a zincului de amestecul $Zn - Cd$;
- separarea zincului de cadmiu.

Instalația de rectificare de tip New-Jersey este constituită din trei coloane de secțiune dreptunghiulară cu înălțimea de 4m dispuse alăturat. Coloanele exterioare, numite coloane de plumb au la bază un cuptor pentru acumularea plumbului, iar la partea superioară un condensator în care se acumulează amestecul $Zn - Cd$. Coloana centrală, denumită coloana de cadmiu, are la bază un cuptor pentru acumularea zincului rectificat (99,99%Zn; 0,001%Pb; 0,0005%Cd; 0,00015%Fe), iar la partea superioară este legată la condensatorul în care se acumulează amestecul $Cd - Zn$. Coloanele sunt prevăzute cu 40÷60 talere din carborund care au orificii ce permit trecerea vaporilor metalici în sus și scurgerea lichidului în jos. Așa

cum se vede în Figura 11.13 aproximativ 60% din partea inferioară a fiecărei coloane, zonă denumită coloana de epuizare, se găsește într-o cameră de combustie care permite atingerea temperaturilor dorite prin arderea gazelor naturale sau a gazului de gazogen. Partea superioară a coloanei aflată deasupra camerei de combustie, denumită deflegmator, este bine izolată.

Zincul brut supraîncălzit se scurge din cuptorul de alimentare pe talerul superior al coloanei de epuizare din coloana de plumb. La prelingerea pe talere Zn, Cd și o mică parte din Pb vaporizează. Vaporii metalici formați circulă în contracurent cu topitura și în deflegmator se răcesc. Vaporii de plumb condensează în totalitate, iar cei de zinc parțial și se reîntorc în coloana de epuizare. Din condensatorul coloanelor de plumb aliajul Zn – Cd este deversat pe talerul superior al coloanei de epuizare din coloana de cadmiu. Vaporii de Cd care vaporizează în totalitate, trec prin deflegmator și lichefiază sau se transformă în praf în condensatorul de cadmiu, iar vaporii de zinc parțial condensează în deflegmator, parțial în condensatorul de cadmiu. Randamentul rafinării prin rectificare este de 96÷97 %.

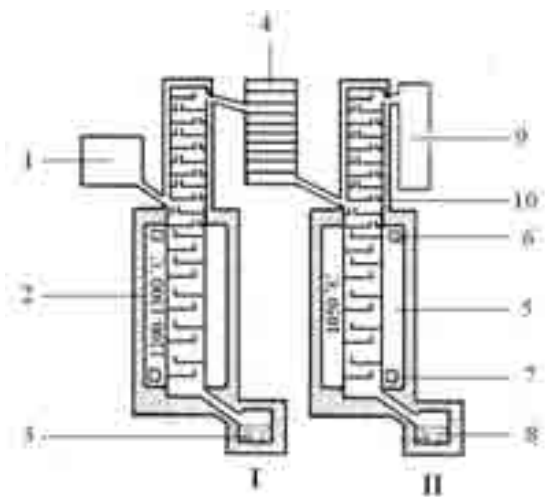
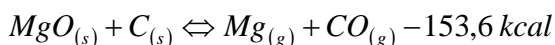


Figura 11.13. Schema instalației de rafinare prin rectificare [1]: I- coloană de plumb; II-coloană de cadmiu; 1- cuptor topire zinc brut; 2- cameră de ardere; 3-cuptor de colectare Pb-Zn; 5-cameră de ardere; 6-arzător; 7-canal de evacuare gaze arse; 8-cuptor de colectare Zn rafinat; 9-condensator Cd-Zn; 10-zidărie refractară.

11.5. REDUCEREA CU VAPORIZARE A OXIZILOR DE MAGNEZIU

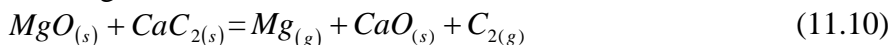
Cea mai mare parte a producției mondiale de magneziu se obține prin electroliza în stare topită a clorurilor de magneziu. Procedeele termice se bazează pe reacția de reducere a oxidului de magneziu. Dacă se ține cont că MgO este un oxid foarte stabil, căldura lui de formare fiind de 146 cal, găsierea reducătorului și crearea condițiilor de desfășurare a reacției $MgO + R = Mg + RO$ cu o viteză suficient de mare este dificil de realizat practic. În acest scop este necesar un aport energetic important pentru atingerea unor temperaturi ridicate și scăderea concentrației produșilor de reacție. Deoarece magneziul fierbe la $1107^{\circ}C$, iar la presiuni de 2mm Hg sublimează direct din solid se preferă variantele de reducere în vid.

Există două grupe de procedee de reducere a oxizilor de magneziu: Procedee carbotermice și procedee metalotermice. În primul caz reducător este carbonul:



Încărcătura este constituită din brichete obținute dintr-un amestec de 76 % MgO și 24 % cocs petrol. Deoarece amândouă produsele de reacție sunt volatile reacția este ușor reversibilă. Pentru a evita reoxidarea vaporilor de magneziu sunt necesare temperaturi de circa $2000^{\circ}C$ care se pot obține în cuptoarele electrice cu arc de construcție specială, cum sunt cele din Figura 11.14. Răcirea trebuie să se facă rapid într-un curent puternic de H_2 . Pulberea de magneziu obținută prin condensarea vaporilor pe un perete rece este comprimată sub formă de brichete și se supune sublimării într-un cuptor încălzit la circa $800^{\circ}C$ la 0,5 mm Hg. Cristalele de magneziu obținute sunt retopite și turnate în lingou. În afară de randamentul de extracție scăzut 65÷80%, procedeul prezintă caracter exploziv, iar pulberea de magneziu este ușor inflamabilă.

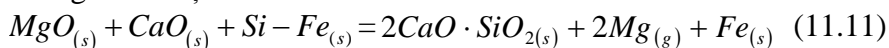
Un procedeu mai sigur în exploatare este acela de reducere a oxidului de magneziu cu carbid:



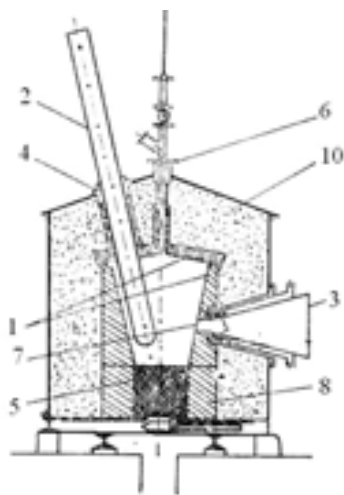
Reducerea se realizează în retorte de oțel vidate în care se introduc brichete dintr-un amestec de MgO măcinat și carbid.

Retorta este amplasată în poziție verticală într-o instalație specială care permite încălzirea din exterior la partea inferioară la $1100 \div 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ și răcirea intensă cu apă la partea superioară. Vaporii de magneziu condensează pe pereții retortei formând un depozit cristalin de magneziu cu o puritate de 99,85%, iar la partea inferioară se formează un reziduu din oxid de calciu și carbon.

Reducerea oxidului de magneziu prin procedee metalotermice are avantajul că produsele de reacție rămân în fază solidă cu excepția magneziului care trece în stare de vapori. Ca reducători se pot utiliza: ferosiliciu, siliciu, silumin și aluminiu. O mare extindere, mai ales în timpul celui de-al doilea război mondial, la avut procedeul silicotermic care permitea prelucrarea dolomitei cu investiții minime și obținerea unui metal cu 99,985 Mg. În reacția:



prezența oxidului de calciu din dolomit este favorabilă deoarece leagă silica rezultată în urma reducerii, evitându-se astfel pierderile de magneziu sub formă de $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Procesul are loc în retorte metalice din oțel refractar, vidate, încălzite într-un capăt la $1100 \div 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ și răcite în celălalt capăt pentru condensarea magneziului.



Încărcătura este constituită din brichete de dolomit măcinat în amestec cu pulbere de ferosiliciu. După evacuarea reziduurilor condensatorul retortei se încălzește până la topirea și scurgerea magneziului.

În situații speciale se poate aplica metoda rafinării prin distilare fracționată pe baza diferenței dintre temperaturile de fierbere în vid dintre magneziu și impurități.

Figura 11.14. Cuptor electric cu arc pentru reducerea oxidurilor de magneziu cu carbon [15]: 1-blocuri carbonice; 2- electrozi; 3- con de răcire; 4- suport electrod; 5- vatră carbonică; 6- sistem de alimentare; 7- orificiu de evacuare a gazelor și vaporilor; 8- umplutură carbonică.

CAPITOLUL 12

PROCESE DE EXTRACȚIE DIN SULFURI

Mata este o topitură de sulfuri ale metalelor grele în care se mai pot găsi procente reduse de oxizi sau chiar de metale. Din punct de vedere economic cea mai mare importanță o au matele cupru-fier și cupru - nichel care reprezintă un produs intermediar de bază la extracția pirometalurgică din sulfuri a cuprului și respectiv a nichelului. Formarea matei ca produs intermediar în fluxul tehnologic de extracție prezintă avantajul că în urma oxidării și zgurificării se poate obține metalul dorit fără a fi necesar procesul de reducere. Astfel, în metalurgia cuprului prin oxidarea și zgurificarea sulfurii feroase se creează condiții pentru “topirea cu reacție” când sulfura de cupru interacționează cu oxidul de cupru și se obține cupru metalic. Metoda prezintă marele avantaj că nu se consumă carbon pentru reducere, reacția de oxidare a sulfului este exotermă, iar temperatura de topire a matelor este mai mică decât cea necesară proceselor de reducere.

12.1. MATA

În principiu, matele sunt considerate amestecuri binare de sulfuri. În realitate însă, se constată că raportul:

$$\frac{n_s}{n_{Fe} + 1/2 n_{Cu}} \quad \text{sau} \quad \frac{n_s}{n_{Fe} + 1/2 n_{Cu} + 3/2 n_{Ni}}$$

variază semnificativ cu presiunea sulfului de deasupra topiturii. În Figura 12.1. în care este prezentată diagrama de echilibru în sistemul Fe-S se vede că între fier și sulfura de fier există o miscibilitate totală în stare lichidă. În sistemul Cu-S, a cărui diagramă de echilibru este prezentată în Figura 12.2, există o zonă de miscibilitate în stare lichidă în sulfuri care au conținuturi diferite de sulf. În Figura 12.3 este prezentată diagrama de echilibru a sistemului Ni-S, în care se vede că în stare lichidă există o miscibilitate totală între nichel și sulfurile de nichel.

În toate cazurile la 1200⁰C presiunea sulfului crește de la 10⁻⁶atm pentru echilibru cu faza metalică, la 1 atm corespunzător compozițiilor aproximative Fe_{0,9}S; Cu_{1,85}S și Ni_{1,5}S.

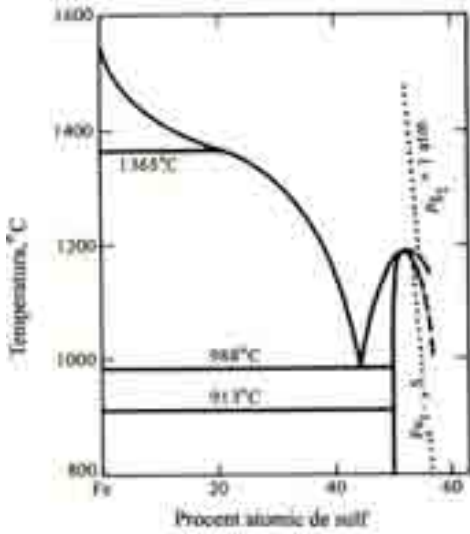


Figura 12.1. Sistemul Fe-S [6].

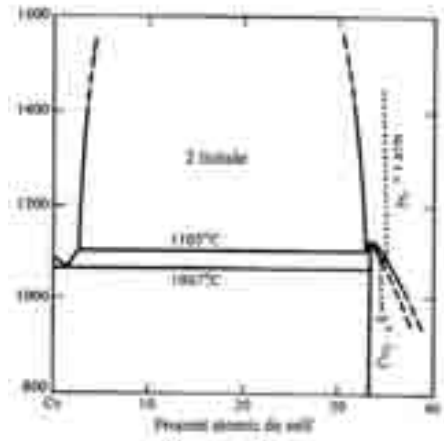
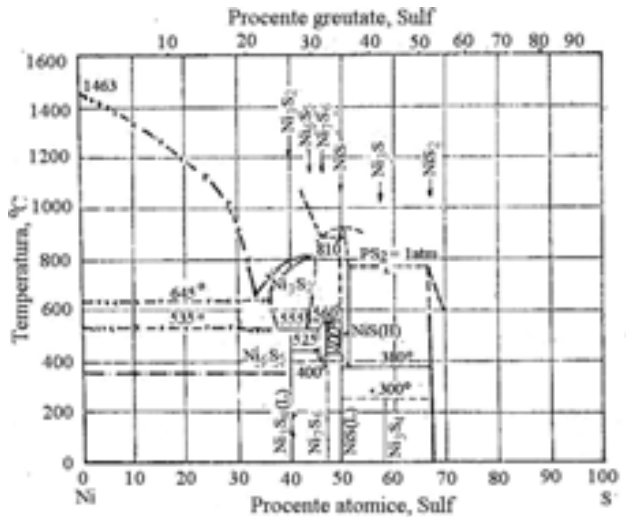


Figura 12.2. Sistemul Cu-S [6].

În diagrama ternară Fe-Cu-S din Figura 12.4 se vede că domeniul de nemiscibilitate în stare lichidă se extinde din domeniul Cu-S până în domeniul Fe-S. Totodată la 1200°C , presiunea sulfurii crește de la aproximativ 10^{-6}atm la echilibru cu faza metalică, la 1 atm de-a lungul liniei pseudobinare $\text{Fe}_{0,9}\text{S} - \text{Cu}_{1,85}\text{S}$.

Figura 12.3. Sistemul Ni-S [24].



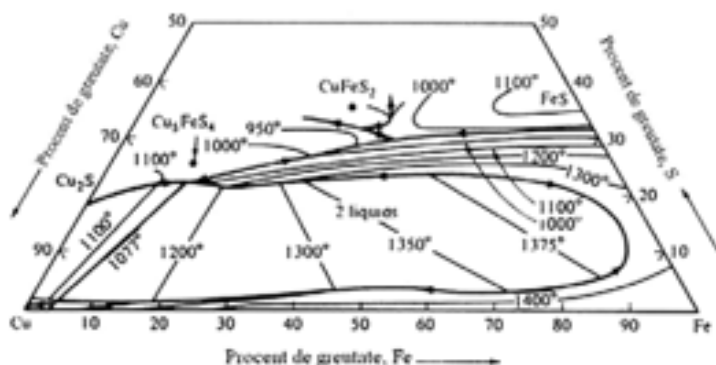


Figura 12.4. Suprafața lichidului în sistemul Fe-Cu-S [6].

În afară de metalele grele și sulf, care în total rareori depășesc 95%, matele pot dizolva cantități variabile de oxigen. Acestea depind de raportul Fe/Cu, presiunea bioxidului de sulf și cea a oxigenului, precum și prezența sau nu a unei zguri lichide la suprafața matei. Deoarece, în majoritatea cazurilor, topirea matelor se face la o presiune a bioxidului de sulf cuprinsă între 0,1 și 1,0 atm, rezultă că în absența zgurii lichide și la creșterea presiunii oxigenului se formează magnetit ca urmare a solubilizării oxigenului până la limita de saturație. În cazul unei mate aflată sub o atmosferă cu $p_{SO_2} = 1$ atm și magnetit la saturație, solubilitatea oxigenului crește odată cu conținutul de cupru, iar sulful are solubilitatea maximă la aproximativ 25 % Cu, așa cum se vede în Figura 12.5.

În cazul formării zgurii cu oxizi de silica (SiO_2) sau var (CaO) conținutul de oxigen din mata aflată sub zgura lichidă variază cu temperatura și crește semnificativ cu raportul Fe/Cu. În Figura 12.6 s-a reprezentat cu linie continuă variația conținutului de oxigen într-o mată în echilibru cu magnetit la saturație, iar cu linie întreruptă conținutul de oxigen din mata aflată în echilibru cu zgura de silicat de fier saturată în silica, în funcție de raportul Fe/Cu, în procente de greutate. Este de remarcat că în cel de-al doilea caz conținutul de oxigen este independent de temperatură în intervalul $1200 \div 1400$ °C.

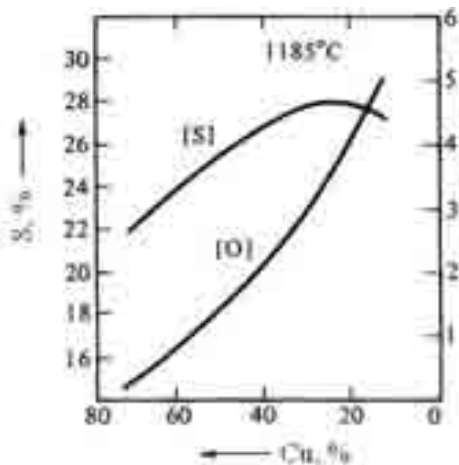


Figura 12.5. Conținutul de oxigen și sulf în matele saturate cu magnetit și la 1 atm SO₂ [6].

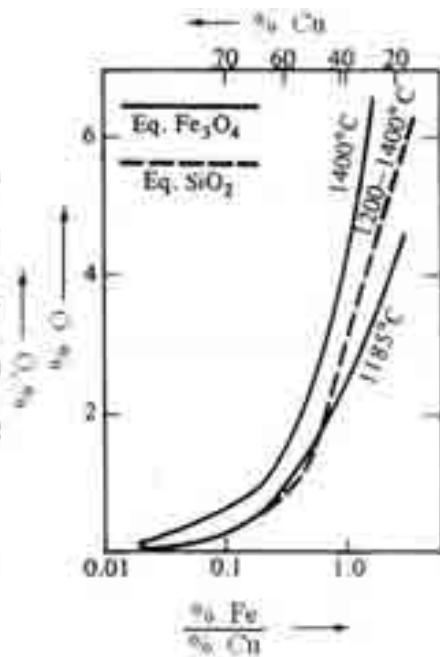


Figura 12.6. Conținutul de oxigen al matedelor în echilibru cu magnetita (liniile continue) și în echilibru cu zgurile de silicat de fier saturate în silica (liniile întrerupte) [6].

12.2. TERMODINAMICA TOPIRII MATELOR

Topirea concentratelor sulfuroase pentru transformarea lor în mată este un proces oxidant în care sulful și fierul sunt oxidate treptat și îndepărtate în gaze, respectiv în zgură. În cazul unei topiri necorespunzătoare se poate forma un strat de magnetită care se poate separa între mată și zgură. Stabilirea echilibrului între cele trei faze-solid, lichid, gaz – depinde de potențialul de oxigen, de temperatură, de prezența altor oxizi în zgura formată, de activitatea FeO și de presiunea SO₂. Pe baza datelor din Figura 12.7, stabilite la o activitate $a_{FeO} = 0,3$ într-o zgură cu silicat de fier saturată în silica și presiunea $p_{SO_2} = 1 \text{ atm}$ se poate calcula variația echilibrului de fază.

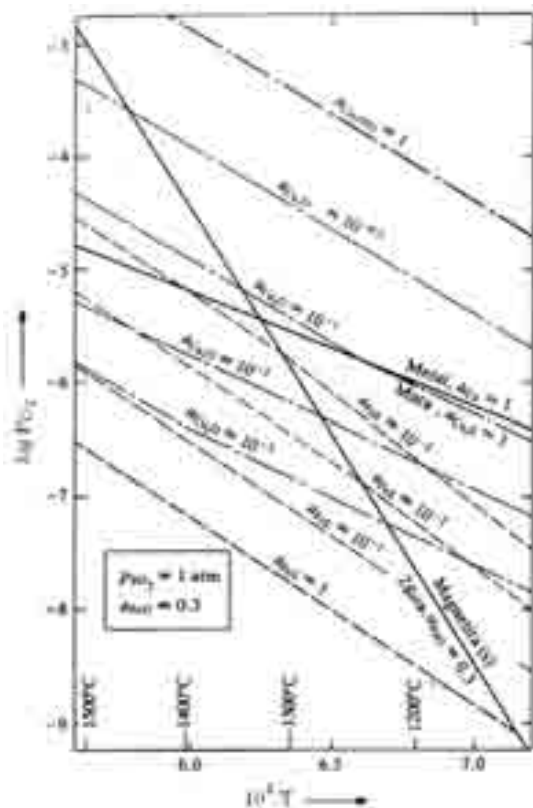
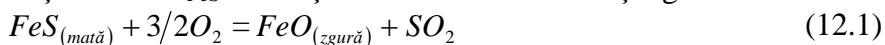
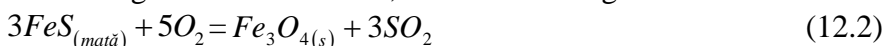


Figura 12.7. Variația potențialului de oxigen cu temperatura pentru o topitură cuproasă în echilibru cu o zgură care are $a_{FeO} = 0,3$ și atmosfera cu $p_{SO_2} = 1 \text{ atm}$ [6].

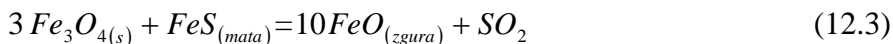
La un potențial de oxigen scăzut matele Cu-Fe care au activitatea a_{FeS} cuprinsă între 0,1 și 1,0 vor coexista cu zgura. Dacă potențialul de oxigen crește atunci a_{FeS} descreește ca urmare a oxidării și zgurificării:



Sub o anumită temperatură, care va fi cu atât mai mare cu cât potențialul de oxigen va fi mai ridicat, se va forma magnetit solid:



Echilibrul dintre zgura lichidă și magnetită este determinat de ecuația:



Pe măsura creșterii potențialului de oxigen activitatea FeS descreește și la valori foarte mici, $a_{FeS} < 10^{-3}$, matele sunt aproape pure în Cu_2S . Printr-o oxidare suplimentară se poate obține cupru brut sau cupru blister:



Așa cum se vede în Figura 12.2 la echilibru cu mata albă, cupru blister mai conține încă 1% S. Această valoare se micșorează la creșterea potențialului de oxigen ca urmare a desfășurării următoarelor reacții:



Conform Figurii 12.7. la temperaturi mai mari de 1300 °C cuprul metalic apare înaintea precipitării magnetitei, iar la temperaturi mai mici magnetita se formează înaintea cuprului. Activitatea oxidului cupros este mai mică de 10^{-3} atunci când activitatea sulfurii feroase este mai mare de 10^{-1} . Deoarece la echilibrul dintre mata albă și cupru blister $a_{Cu_2O} = 0,1$, rezultă că pierderea de cupru în zgură nu este semnificativă decât la creșterea potențialului de oxigen. La alte valori ale p_{SO_2} și a_{FeO} decât cele corespunzătoare Figurii 12.7 liniile de variație se vor deplasa la stânga sau la dreapta până la stabilirea echilibrului reacțiilor de mai sus. Astfel, linia corespunzătoare echilibrului dintre zgura lichidă și magnetita solidă se deplasează la stânga, în zona temperaturilor ridicate, la creșterea a_{FeO} în zgură. Dacă a_{FeO} și p_{SO_2} scad, atunci deplasarea se face la dreapta, în zona temperaturilor scăzute. Magnetita este mai ușor zgurificată la activități mici ale FeO și presiuni coborâte ale SO₂.

Din punct de vedere termodinamic matele Cu-Fe formate dintr-un amestec de Cu₂S, FeS și FeO, conform modelului lui Temkin, nu conțin cele 3 molecule ca atare cât mai degrabă un amestec de cationi de Cu⁺ și Fe²⁺ cuprinși într-o rețea de anioni S²⁻ și O²⁻. Activitățile chimice ale Cu₂S și FeS sunt:

$$a_{Cu_2S} = \left(\frac{n_{Cu}}{n_{Cu} + n_{Fe}} \right)^2 \frac{n_S}{n_S + n_O} \quad (12.7)$$

$$a_{FeS} = \frac{n_{Fe}}{n_{Cu} + n_{Fe}} \cdot \frac{n_S}{n_S + n_O} \quad (12.8)$$

La concentrații mari ale oxigenului în mată abaterea de la modelul lui Temkin este evidentă datorită interacțiunii puternice dintre ionii de fier și oxigen conform reacției de schimb.



care are entalpia liberă puternic negativă.

12.3. ACTIVITATEA Cu_2O ÎN ZGURĂ

Conform modelului lui Temkin activitatea oxidului cupros la echilibrul $2Cu^+ + O^{2-} = Cu_2O$ în zgura formată la topirea pentru mată este: $a_{Cu_2O} = N_{Cu}^2 \cdot N_O$. În cazul în care zgura are compoziția constantă, N_O va fi constant, iar N_{Cu} va fi proporțional cu procentul de cupru din zgură $a_{Cu_2O} = k(\%Cu)^2$. Zgurile de silicat de fier saturate în silica și care nu conțin sulf au constanta k , care poate fi numită și coeficient de activitate pentru Cu_2O , egală cu 10^{-3} . Rezultă $\%Cu \approx 30(a_{Cu_2O})^{1/2}$. La zgurile corespunzătoare coexistenței dintre mata albă și cupru blister, $a_{Cu_2O} = 0,05$, iar concentrația $\%Cu \approx 6,7$. În condiții normale, în procesele industriale $a_{Cu_2O} = 10^{-4}$, iar concentrația cuprului în zgură $\%Cu = 0,3$.

Totuși coeficientul de activitate pentru Cu_2O este funcție de compoziția zgurii. Astfel zgurile de la topirea pentru mată conțin până la 1 % S sub formă de S^{2-} . Deși interacțiunea dintre cupru și ionii de sulf micșorează coeficientul de activitate pentru Cu_2O totuși conținutul din zgură rămâne ridicat. Dacă considerăm că cel mai probabil cuprul se găsește sub formă de ioni, atunci activitatea oxidului cât și cea a sulfurii se poate obține din modelul lui Temkin.

Coeficientul de activitate a oxidului de cupru se modifică în funcție de compoziția generală a zgurii. Astfel, pentru o activitate a Cu_2O dată, concentrația cuprului într-o zgură ferito-calcică este aproape 60% din cea a zgurilor saturate în silica, iar N_O este de 3 ori mai mare.

În timpul răcirii zgurii cuprul cristalizează fie ca sulfură, fie ca fază metalică deoarece atât oxidul cât și silicatul sunt relativ instabile. În zgurile bogate în sulf, cum sunt cele de la topirea pentru mată, cuprul precipită ca o fază de sulfuri cupro-feroase. Pentru zgurile cu un conținut scăzut de sulf, cum se întâlnesc la convertizare, cuprul se separă adesea sub formă de picături metalice formate pe baza reacției $Cu^+ + Fe^{2+} = Cu + Fe^{3+}$. Această

reacție se deplasează de la stânga la dreapta atunci când magnetita solidă precipită în timpul răcirii zgurii. Jumătate din pierderile de cupru sunt sub formă de picături de mată dispersate în zgură. Micșorarea acestor pierderi se poate obține prin prelungirea timpului de menținere și reducerea densității și vâscozității zgurilor.

12.4. TOPIREA INDUSTRIALĂ PENTRU MATĂ

Minereurile sulfuroase de cupru formate în principal din calcopirită ($CuFeS_2$), bornit Cu_5FeS_4 , calcozină (Cu_2S) sau covelină (CuS) întotdeauna sunt asociate cu pirita (FeS_2) sau pirotina ($Fe_{1-x}S$). Concentratul obținut în urma operațiilor de preparare a minereurilor este supus sau nu unei prăjiri parțiale după care se topește pentru eliminarea în zgură a sterilului și a unei părți importante din fierul oxidat. La topirea concentratelor prăjite, oxizii de fier se zgurifică mai ușor obținându-se o mată mai bogată în cupru ceea ce va reduce cheltuielile de convertizare. Deși asigură și formarea mai ușoară a zgurii totuși prăjirea poate conduce la creșterea pierderilor de cupru în zgură, pierderea altor metale utile și degajarea unor cantități mari de praf.

De obicei, în practica industrială concentratele sărace care conțin 10÷15 % Cu se supun prăjirii pentru a mări proporția de cupru, iar concentratele bogate cu 25÷30 % Cu se topesc fără prăjire. Funcție de tipul de agregat utilizat, încărcătura la topirea pentru mată este formată din: concentrat crud, concentrat prăjit, nisip cuarțos, var, zgură de convertizor, praf recirculat.

Topirea în cuptoare cu cuvă, care se pretează mai bine la prelucrarea materiilor prime sărace:

- topirea piritică a minereurilor cu 70÷75 % FeS_2 și 1÷3 % cocs;
- topirea semipiritică a concentratelor prăjite și aglomerate cu 3÷16 % cocs.

a fost abandonată în ultimele decenii datorită posibilităților extraordinare de îmbogățire oferite de concentrarea prin flotație.

Cuptorul cu vatră cu încălzire prin reverberație are dimensiuni mari ($L= 5\div35m$; $l =3\div8 m$), capacități de 200÷2000 t/24 ore și utilizează

combustibili gazoși, lichizi sau solizi pulverulenți (Figura 12.8). În astfel de cuptoare se pot topi atât concentratele crude sărace în sulf cât și concentratele bogate în sulf după o prăjire oxidantă parțială. În unele cazuri încărcătura este constituită din concentrat prăjit parțial, concentrat crud și fonđați. Natura și cantitatea fonđaților trebuie astfel stabilită încât să fie posibilă legarea sterilului și a oxizilor de fier într-o zgură cu proprietăți corespunzătoare: vâscozitate, greutate specifică, temperatură de topire. Încărcarea se face prin niște orificii laterale în zona din fața arzătorului.

Mata se elimină prin dezobturarea orificiilor amplasate la mijlocul cuptorului, iar zgura se evacuează prin orificiul aflat într-un plan superior la capătul cuptorului. Temperatura necesară topirii și zgurificării este de peste 1200 °C ceea ce înseamnă că gazele de ardere vor părăsi cuptorul la temperaturi mai mari. Pentru a utiliza căldura conținută de gaze acestea vor fi trecute printr-un schimbător de căldură sau printr-un regenerador care permite preîncălzirea aerului de combustie.

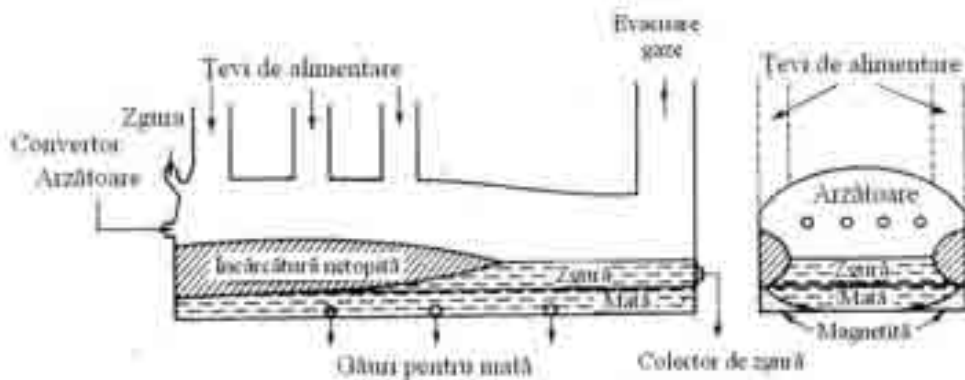


Figura 12.8. Cuptor cu vatră cu reverberație pentru topirea mătii [6].

Pierderile de cupru în zgură variază între 0,3÷1,0% fiind cu atât mai mari cu cât mata este mai bogată

În ultimul timp sunt încercări de utilizare a cuptorului electric de formă rectangulară și electrozii în linie. Zgura lichidă, în care electrozii de carbon sunt scufundați, funcționează ca un rezistor. Spre deosebire de cuptorul cu vatră cu reverberație în cuptorul electric se pot obține temperaturi mai ridicate ceea ce va conduce la diminuarea cantității de magnetită formată. Cu toate că pierderile de cupru sunt mai mici și

cantitatea de gaze mult diminuată totuși procedeul nu se aplică decât în țările care produc energie electrică ieftină.

Procedeul de topire în suspensie dezvoltat simultan de International Nickel Company din Canada și Outokumpu O/Y din Finlanda este cea mai performantă și extinsă tehnologie de topire pentru mată. În acest caz concentratul de cupru fin măcinat și bogat în pirită este supus oxidării intense prin insuflarea de oxigen tehnic în cazul INCo sau de aer preîncălzit la procedeul Outokumpu. Deoarece în cazul insuflării oxigenului cantitatea de gaze este mult mai mică și concentrația SO_2 este foarte mare prin compresare poate avea loc condensarea în fază lichidă a gazului. Procedeul INCo utilizează un cuptor cu vatră prevăzut lateral cu guri de încărcare prin care concentratul este insuflat cu oxigen.

Procedeul Outokumpu utilizează un agregat special, ca cel schițat în Figura 12.9, compus dintr-un cuptor cu vatră continuat la partea superioară cu o cuvă de reacție cu $D=3,5$ m și $H=8$ m. Aceasta este prevăzută în boltă cu un arzător special prin care se insuflă concentrat crud, concentrat uscat și fondant cu ajutorul aerului preîncălzit la $450\div 650^{\circ}C$. La partea superioară a cuvei are loc prăjirea spontană a sulfurilor cu degajarea unei cantități mari de căldură ceea ce va conduce la topirea materialului în timpul căderii.

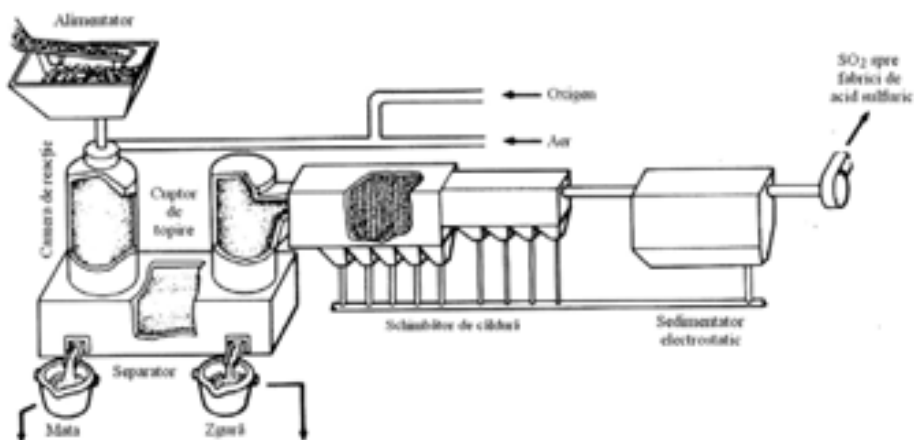
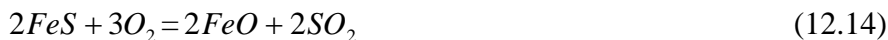


Figura 12.9. Instalația de topire pentru mată prin procedeul Outokumpu [6].

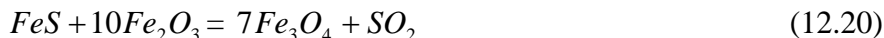
Inițial au loc reacțiile de descompunere a sulfurilor superioare și complexe:



apoi oxidarea intensă a acestora



În zona inferioară au loc reacțiile:



La topirea în suspensie se obțin mate cu un conținut ridicat de până la 50÷60 % Cu. Deoarece pierderile de cupru în zgură sunt în acest caz mai mari de 1% este necesară tratarea zgurii cu sulfură de fier, carbon sau chiar deșeuri de fier. Uneori zgura lichidă rezultată la topirea în suspensie este introdusă într-un cuptor cu reverberație sau într-un cuptor electric cu arc unde se tratează cu pirită. Rezultă o mată săracă cu circa 30 % Cu și o zgură cu maximum 0,6 % cupru. Gazele cu circa 15 % SO₂ evacuate la 1300 °C sunt trecute în instalații de desprăfuire și recuperare a căldurii după care sunt utilizate la fabricarea acidului sulfuric.

12.5. CONVERTIZAREA MATEI

Convertizarea este un proces de oxidare controlată a matei topite astfel încât sulfurile elementelor însoțitoare să treacă în oxizi iar sulfurile metalului de bază să se reducă la metal. Întreaga cantitate de căldură necesară desfășurării procesului este asigurată de reacțiile exoterme de oxidare. Mata lichidă la 1100 °C, împreună cu fondantul necesar, este

introdusă în convertizoare verticale de tip Bessemer sau în convertizoare orizontale Peirce-Smith (Figura 12.10).

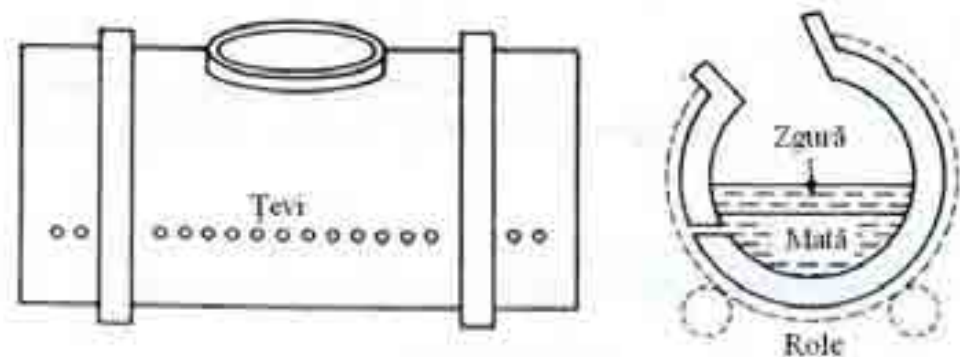
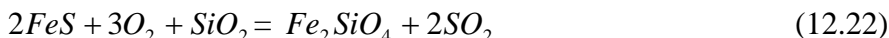
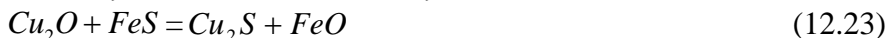


Figura 12.10. Convertizorul Peirce-Smith [6].

În urma insuflării aerului cu presiunea de 1,2 at prin orificiile laterale amplasate sub nivelul zgurii are loc reacția de zgurificare a fierului:

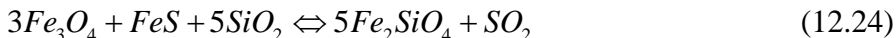


În condițiile din convertizor reacția:

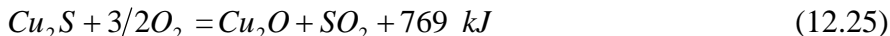


se desfășoară până la epuizarea totală a reactanților.

Pentru a preveni formarea magnetitei, care fie se depune pe pereții convertizorului reducându-i productivitatea, fie se separă între mată și zgură când mărește pierderile de cupru, sunt necesare temperaturi de peste 1200°C și cantități suficiente de silice pentru a avea loc reacția:



Zgura formată se elimină, operația se repetă până când se obține cantitatea necesară de mată albă formată din Cu_2S . După eliminarea ultimei zguri insuflarea aerului continuă și au loc următoarele reacții:



O parte din impurități, precum Fe, Zn, Pb sunt zgurificate, altele ca: As, Sb, Bi, Pb, Zn volatilizează, iar cuprul brut rezultat mai conține încă 1÷3% impurități (Ni, Pb, Zn, Fe, As, Sb, Bi) și metale prețioase (Au, Ag, Pt, Se, Te, etc.).

12.6. PROCEDEE SPECIALE DE EXTRACȚIE A CUPRULUI

Deoarece la tehnologiile clasice materialul este trecut prin mai multe etape, fiecare din aceasta utilizând un alt tip de agregat s-a pus problema simplificării traseului parcurs pentru micșorarea consumurilor energetice și reducerea poluării. Astfel, au apărut procedee continue de topire, procedee cu trei cuptoare în cascadă sau topirea ciclonară [24].

12.6.1. PROCEDEUL WORCRA

Este un procedeu australian de prelucrare a concentratelor cu peste 23 % Cu și circa 30 % Fe care utilizează un cuptor static de construcție specială ce asigură desfășurarea simultană a următoarelor procese: topirea concentratului, convertizarea matei și decuprarea zgurii. Se obține un cupru brut cu peste 98,5 % Cu, o zgură cu maximum 0,85 % Cu, la un randament de extracție de circa 98 %.

12.6.2. PROCEDEUL NORANDA

Este un procedeu canadian care utilizează un convertizor orizontal lung cu $D=5$ m și $L=21$ m și prelucrează concentrate cu 20÷28 % Cu, 25÷36 % Fe, 25÷35 % S, 1÷10 % Zn. La insuflarea de aer se poate obține mata albă sau cupru brut și o zgură cu până la 12 % Cu care este recirculată pentru recuperarea cuprului.

Dacă se insuflă aer îmbogățit în oxigen crește capacitatea de producție precum și concentrația cuprului din mata albă sau cupru brut.

Zgura rezultată se toarnă în decantoare speciale în vederea segregării cuprului după care se macină și se concentrează prin flotație.

12.6.3. PROCEDEUL MITSUBISHI

Sunt utilizate trei cuptoare. Cuptorul de topire, cuptor electric cu arc pentru decuprarea zgurii și cuptorul pentru convertizarea matei. Încărcătura supusă topirii constituită din concentrat cupros cu circa 20 % Cu, 25 % Fe și

30 % S, nisip cuarțos, prafuri recirculate și zgură de convertizor granulată este insuflată în cuptorul de topire prin lănci verticale cu aer îmbogățit în oxigen. Topitura rezultată este evacuată într-un cuptor electric cu arc unde are loc decantarea matei de zgură precum și decuprarea zgurii prin adaosuri de pirită. Mata rezultată cu până la 70 % Cu se evacuează în cuptorul de convertizare de unde rezultă cupru brut cu 98-99% Cu. Zgurile rezultate atât de la cuptorul electric cu arc cât și cele de la cuptorul de convertizare sunt granulate cu jet de apă, iar după uscare sunt recirculate la topire.

12.6.4. PROCEDEUL TOPIRII CICLONARE

Se aplică cu bune rezultate la prelucrarea minereurilor sulfuroase de cupru cu conținut ridicat în zinc. Cuptorul este constituit din două zone distincte: zona de topire ciclonară caracterizată printr-o atmosferă puternic oxidantă și zona de decantare și încălzire electrică cu o atmosferă puternic reducătoare. Cuptorul cu dimensiuni mari 5,4mx19m, are vatra înclinată spre orificiul de evacuare a matei și plumbului. Mantaua metalică în zonele supraîncălzite este înlocuită cu chesoane răcite cu apă, iar căptușeala este realizată din cărămizi de cromomagnezită.

În ciclonul care are diametrul de 1,4 m și înălțimea de 2 m au loc reacții intense de oxidare a sulfurilor de fier, de zinc, de plumb și mai puțin a celor de cupru. Încărcătura măcinată la dimensiuni submilimetrice este adusă cu ajutorul unui transportor special până la arzătorul de concentrat de unde este insuflată cu oxigen. Gazele rezultate în procesul de topire sunt evacuate prin cuva de răcire într-un recuperator de căldură și după desprăfuirea pe electrofiltre sunt utilizate la fabricarea acidului sulfuric. Amestecul lichid de mată și zgură trece în zona de încălzire electrică unde are loc reducerea și decantarea produselor topite. În această zonă se încarcă cocs de 2÷50 mm care va conduce la reducerea oxizilor de zinc și plumb din zgură. Gazele la 1250÷1350 °C sunt trecute într-un condensator pentru lichefierea zincului sau sunt din nou oxidate pentru obținerea oxidului de zinc.

Procedeul asigură randamente ridicate de extracție de peste 99% la valorificarea concentratelor bogate și de 96÷97% la prelucrarea concentratelor sărace (8 % Cu, 7 % Zn și 1,6 % Pb).

12.7. PROCEDEE DE EXTRACȚIE A NICHELULUI

Nichelul se găsește în scoarța terestră în special sub formă de sulfuri, în asociere în principal cu sulfurile de fier și cupru. În principiu, prelucrarea acestor materii prime constă în formarea unei mase în care să se concentreze întreaga cantitate de nichel și cupru și apoi separarea celor două sulfuri. Uneori chiar și minereurile oxidice de nichel sunt tratate cu pirită pentru trecerea nichelului în suflură și apoi obținerea masei:



Minereurile sunt supuse concentrării prin flotație colectivă sau selectivă funcție de natura lor și procedeele ulterioare de prelucrare. Funcție de natura sterilului și de sursele energetice disponibile topirea pentru masă se face în cuptoare cu vatră, în cuptoare cu cuvă sau în cuptoare electrice.

Topirea în cuptoare cu vatră se aplică concentratelor care au sterilul ușor fuzibil. Încărcătura este constituită din concentrat crud, minereu prăjit și deșeuri pulverulente. Eliminarea totală a fierului în această etapă este nedorită deoarece s-ar înregistra pierderi mari de metale în zgură. Se obține o masă săracă cu 15÷25 % (Ni+Cu); 50÷55 % Fe și 25÷27 % S și o zgură bogată în oxizi de fier, 47÷52 % FeO și oxizi de siliciu 34÷40 % SiO₂. Randamentul de trecere a nichelului și cuprului în masă este de 95÷96 %.

Topirea în cuptoarele cu cuvă de tip Water-Jacket, care au lungimea de 3÷8 m, lățimea de 1,4 m și productivitatea de 70÷130 t/m²·24h, se aplică minereurilor sulfuroase bogate care au sterilul ușor fuzibil. Deoarece consumul de cocs este de 9÷11% din masa șarjei, procedeul se aplică acolo unde există resurse de cocs ieftin. Se obțin mase sărace cu 12÷22 % (Ni+Cu); 50÷55 % Fe și 25÷27 % S, iar zgurile au 30÷45 % FeO; 30 % SiO₂; 4÷6 % CaO; 7÷14 % Al₂O₃; 0,1÷0,2 % Cu și 0,3÷0,5 % Ni. Deși separarea masei de zgură se face în antecreuzete speciale randamentul de extracție a nichelului și cuprului în masă este de 80÷90 %.

Topirea în cuptoare electrice se aplică minereurilor bogate în MgO, deci care au sterilul greu fuzibil. Curentul electric adus în cuptor prin 3 sau 6 electrozi, funcție de mărimea acestuia, închide circuitul prin stratul de zgură topită înalt de 1,4÷1,8 m. În acest caz gradul de extracție a nichelului și cuprului în mată este de 96÷97 %.

Matele sărace, obținute în urma topirii concentratelor și minereurilor sunt oxidate în convertizoare bazice orizontale pentru zgurificarea fierului cu ajutorul silicei. Se obține o mată bogată cu circa 75 % (Ni+Cu) și o zgură cu 65 % Fe; 16÷25 % SiO₂ și 2÷5 % (Cu+Ni). Separarea sulfurii de nichel de sulfura de cupru este o operațiune dificilă care se poate realiza prin 2 procedee pirometalurgice, un procedeu hidrometalurgic și prin flotație.

Procedeu Orford, mai puțin aplicat astăzi, utilizează un principiu interesant și anume separarea pe baza diferenței de solubilitate și de greutate specifică. Astfel, sulfura de nichel este mai puțin solubilă în sulfura de sodiu decât sulfura de cupru. După adăugarea de sulfat de sodiu și carbon în mata topită, la răcire se formează două straturi de sulfuri: unul la suprafață denumit *top* cu circa 40 % Cu și 4 % Ni și unul la partea inferioară denumit *bottom* cu circa 65 % Ni și 9 % Cu. Atât *topul* cât și *bottomul* se supun unei serii de topiri succesive în prezența Na₂S pentru a obține Cu₂S, respectiv Ni₃S₂ cât mai pure în vederea extracției cuprului sau a nichelului. *Bottomul* îmbogățit, care conține peste 70 % Ni, se macină și leșiază prin percolare cu apă acidulată cu H₂SO₄ în bazine de beton, la circa 80 °C. Se obține o soluție de Na₂S care se recirculă și un precipitat, care conține sulfura de nichel, care este supus prăjirii și aglomerării la 800÷850 °C. Aglomeratul se topește reducător obținându-se nichel brut cu 95÷97 % Ni.

Procedeu Mond-carbonil. Acest procedeu se bazează pe faptul că nichelul, cobaltul și fierul formează carbonili volatili de forma Me(CO)_n, în timp ce cuprul nu formează astfel de compuși.

Nichelul formează Ni(CO)₄ la 50÷80 °C iar fierul formează Fe(CO)₄ la 120÷200 °C. *Bottomul* obținut prin procedeu Orford, sau mata albă cupro-nicheliferă se macină și se prăjesc la 650÷750 °C. Prăjitul se supune reducerii la 350÷400 °C cu un gaz de generator, iar prin răcire la 80 °C apa condensează și se formează Ni(CO)₄. Gazele care conțin Ni(CO)₄ trec prin

turnurile de descompunere și la 320 °C se separă pulberea de Ni, care se topește pentru obținerea nichelului și CO care se recirculă.

Complicațiile mari în ceea ce privește prelucrarea sulfurilor de nichel provin din faptul că topirea cu reacție,



specifică metalurgiei cuprului, nu are loc în cazul nichelului deoarece la 1200 °C entalpia liberă este de +20 kJ. Faptul că la temperaturile plauzibile din convertizor entalpia liberă este pozitivă înseamnă că reacția nu poate avea loc și trebuie să apelăm la soluția reducerii cu alți reducători. Sulfura de nichel poate fi oxidată pentru a rezulta metal pur numai dacă încălzirea se face la peste 1600 °C, iar presiunea parțială a SO₂ se menține sub 0,01 atm.

12.8. SPEISS

Speissul se obține la prelucrarea minereurilor sulfuroase complexe care au un conținut ridicat de As și Sb. El conține combinații ale metalelor cu arsenul și antimoniul și în special arseniuri și antimoniuri de fier, nichel, cobalt și cupru. În speiss se întâlnesc deseori cantități însemnate de metale nobile precum: Au, Ag, Pt.

Speissul din pirometalurgia plumbului conține Cu₃As și Cu₂S. Concentrația sulfurii de cupru în speiss este funcție de compoziția mamei și de temperatură, acestea influențând solubilitatea mamei în speiss. Fierul se găsește sub formă de arseniură Fe₂As sau FeAs₂, precum și în eutecticul ternar Cu₃As- Fe₂As-Fe. Dintre combinațiile pe care nichelul le poate forma cu arsenul: NiAs₂, NiAs, Ni₃As₂ și Ni₅As₂ cele superioare se descompun la temperatură ridicată rezistând NiAs și Ni₃As₂. Stibiul se găsește în cantități mici și mai ales sub forma compusului Fe₂(As,Sb). Dintre toate arseniurile pe care cobaltul le poate forma: CoAs₃, CoAs₂, Co₂As₃, CoAs, Co₃As₂, Co₂As, Co₅As₂, la temperaturile ridicate de formare a speissului numai cele inferioare nu se vor descompune. Arseniurile de Fe, Ni și Co se topesc la temperaturi mai mari de 1000°C, se dizolvă reciproc și formează o topitură omogenă. Plumbul se găsește în speiss sub formă metalică. Funcție de temperatură, compoziția minereului și a gazelor din cuptor o parte din arsen, până la 40 ÷60%, poate trece în gaze la topirea pentru speiss.

CAPITOLUL 13

PROCESE DE RAFINARE

Operațiile și procesele metalurgice au scopul principal de a obține un produs metalic cu o compoziție chimică bine determinată în care elementele dăunătoare sau cele care diminuează proprietățile să lipsească sau să se afle într-o proporție suficient de redusă astfel încât să nu influențeze nefavorabil aceste proprietăți. Pentru atingerea acestui deziderat în condiții de eficiență economică se iau măsuri de concentrare în metal încă din etapele premetalurgice de prelucrare. Astfel, operațiile de sfărâmare și concentrare, cele de aglomerare, calcinare sau prăjire, precum și cele de precipitare, decantare și filtrare urmăresc îmbogățirea materiei prime în metalul ce urmează a fi extras. Aceste eforturi sunt pe deplin justificate deoarece cheltuielile necesare rafinării sunt cu atât mai mici cu cât materia primă introdusă în fluxul metalurgic de extracție este mai puțin impurificată.

În majoritatea cazurilor metalul brut obținut în urma proceselor de extracție este supus uneia sau mai multor etape de rafinare. În unele cazuri, cum ar fi oțelul și unele feroaliaje se obțin printr-un proces de rafinare a altor produși metalurgici.

13.1. RAFINAREA PRIN METODE CHIMICE

13.1.1. RAFINAREA PRIN OXIDARE

Rafinarea prin oxidare, proces frecvent denumit afinare, se aplică în metalurgia extractivă și la elaborarea aliajelor pentru reducerea conținutului anumitor elemente în metalele sau aliajele produse.

Rafinarea prin oxidare este posibilă dacă topitura metalică dizolvă oxigen, impuritățile au afinitate față de oxigen mai mare decât metalul de bază, iar produșii de reacție sunt insolubili. Procesele de afinare se realizează în două etape:

- oxidarea elementelor impurificatoare, dizolvate în topitură pe care le vom simboliza cu litera **I**;

- separarea oxizilor formați de tip **IO** din topitură fie prin zgurificare, fie prin trecerea în stare gazoasă.

Viteza de oxidare a elementelor dizolvate în baia metalică depinde de afinitatea lor față de oxigen, de concentrația acestora în topitură, de gradul de oxidare al băii metalice, etc. Echilibrul reacției de oxidare a unei anumite impurități este perturbat la cele mai mici variații ale parametrilor de reacție. Astfel, stabilitatea, respectiv disocierea oxidului impurității este semnificativ influențată de concentrația acesteia sau a altor elemente însoțitoare. În figura 13.1. este prezentată variația tensiunii de disociere a oxizilor impurităților în funcție de concentrația acestora în baia metalică. Se observă că procesul este cu atât mai intens cu cât concentrația impurităților este mai mare și mai dificil de realizat cu cât concentrația acestora este mai redusă.

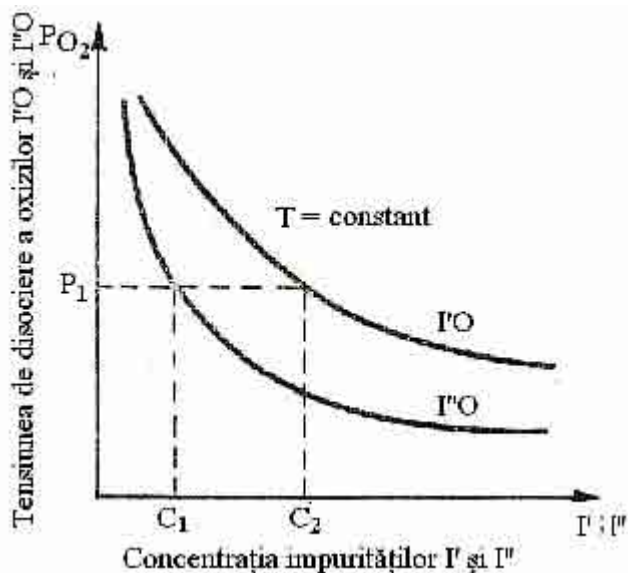
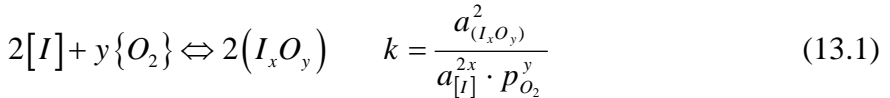


Fig.13.1. Variația tensiunii de disociere a oxizilor impurităților în funcție de concentrația acestora în baia metalică [9].

În condiții reale, afinarea se poate realiza într-un interval de timp rezonabil dacă oxigenul introdus în baia metalică se găsește în exces față de necesarul stoichiometric. Posibilitățile rapide de a crește conținutul de oxigen din baie se deduc din analizarea surselor de oxigen, astfel:

a) Oxigenul gazos existent în atmosfera agregatului de elaborare:

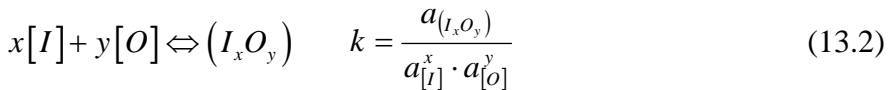


Pentru ca impuritatea să fie oxidată este necesar ca potențialul de oxigen să fie mai mare decât cel al oxigenului impurității:

$$\pi_{O_{(fg)}} > \pi_{O_{(io)}}$$

Oxidarea impurității este cu atât mai intensă cu cât presiunea parțială a oxigenului este mai mare și cu cât activitatea, deci concentrația impurității este mai ridicată. Suprafața de contact dintre baie și atmosferă este în general redusă, iar pe măsura desfășurării reacției de oxidare stratul superficial de oxizi frânează transferul oxigenului ceea ce înseamnă că influența oxigenului gazos din atmosfera agregatului este redusă și se diminuează în timp. Deși reacția de oxidare se desfășoară cu viteză mare, viteza totală a procesului de oxidare este mult mai redusă deoarece procesele de difuzie și transfer de masă, ale oxigenului la interfața cu impuritățile sau ale oxidului în zgură, sunt lente. Pentru intensificarea oxidării și reducerea timpului necesar afinării, în procesele industriale se insuflă aer sau oxigen tehnic ceea ce conduce la o mărire deosebită a suprafeței de contact oxigen / topitură.

b) Oxigenul atomic dizolvat în baia metalică:



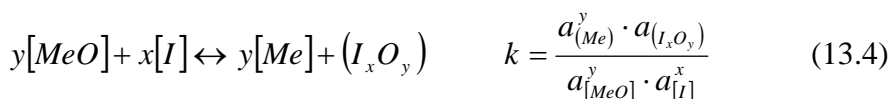
Concentrația redusă a incluziunii și solubilitatea limitată a oxigenului în majoritatea topiturilor metalice determină o pondere redusă a acestei reacții în procesele de afinare.

c) Oxigenul legat sub formă de oxid al metalului de bază:

Conform legii acțiunii maselor reacția principală la contactul unui metal bivalent cu oxigenul gazos este:



Impuritățile cu afinitatea față de oxigen mai mare decât cea a metalului de bază interacționează conform reacției:



Metalul de bază poate fi considerat un solvent puțin impurificat, deci $a_{[Me]} \approx 1$, iar oxidul $(I_x O_y)$ fiind insolubil în topitură, înseamnă că $a_{(I_x O_y)} \approx 1$. Rezultă:

$$a_{[I]} = \frac{k'}{a_{[MeO]}^{y/x}} \quad \text{în care} \quad k' = \frac{1}{k^{1/x}}. \quad (13.5)$$

Dacă avem în vedere că activitatea se poate exprima sub forma $a = \gamma x$, în care γ este coeficientul de activitate, iar x fracția molară, rezultă că o bună eliminare a impurităților se realizează atunci când concentrația oxidului $[MeO]$ este mai mare.

Funcție de afinitatea față de oxigen, de concentrație, de solubilitatea oxidilor în metalul supus afinării, de gradul de oxidare a băii metalice, de temperatură, etc. se stabilește ordinea de oxidare a elementelor. Astfel, la concentrații ridicate, se oxidează cu viteză mare și metalele cu afinitate scăzută față de oxigen. Pe măsura reducerii concentrației, viteza de oxidare scade și la o anumită valoare oxidarea impurităților încetează.

Din punct de vedere termodinamic pentru ca impuritatea I să se elimine prin oxidare este necesar ca:

$$P_{O_2[MeO]} > P_{O_2[I_x O_y]} \quad \text{sau} \quad \pi_{O_2[MeO]} > \pi_{O_2[I_x O_y]} \quad (13.6)$$

în care cu P_{O_2} s-au notat tensiunile de disociere ale oxidului de bază și al oxidului impurității, iar cu π_{O_2} potențialele de oxigen ale celor doi oxizi.

Calculul teoretic al concentrației reziduale a impurității se determină din condiția de echilibru a tensiunilor de disociere:

$$P_{O_2[MeO]} = P_{O_2[I_x O_y]} \quad (13.7)$$

Pentru cazul când atât metalul cât și impuritatea sunt bivalente:

$$2[Me] + \{O_2\} = 2[MeO], \quad K_1 = \frac{[MeO]^2}{[Me]^2 \cdot P_{O_2(MeO)}} \quad (13.8)$$

$$2[I] + \{O_2\} = 2[IO], \quad K_2 = \frac{(IO)^2}{[I]^2 \cdot P_{O_2(10)}} \quad (13.9)$$

Deci
$$\frac{[MeO]^2}{K_1 [Me]^2} = \frac{(IO)^2}{K_2 [I]^2} \quad (13.10)$$

sau
$$[I]^2 = \frac{K_1 [Me]^2 (IO)^2}{K_2 [MeO]^2} \quad (13.11)$$

Concentrația impurității este minimă atunci când concentrația $[MeO]$ este maximă, deci la saturație, iar concentrația oxidului impurității, (IO) , este minimă.

$$[I]_{\min}^2 = \frac{[Me]^2 (IO)_{\min}^2}{K_c [MeO]_{\text{sat}}^2}, \quad \text{unde } K_c = \frac{K_2}{K_1} \quad (13.12)$$

Constanta de echilibru funcție de concentrație se găsește în relația $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}$ cu constanta de echilibru exprimată funcție de presiune, în care Δv este variația numărului de moli gazoși ai reacției.

Din expresia entalpiei libere standard se determină K_p :

$$\Delta G^0 = \Delta G_{IO}^0 - \Delta G_{MeO}^0 = -RT \ln K_p \quad (13.13)$$

$$K_c = (RT)^{-\Delta v} \cdot e^{\frac{\Delta G_{MeO}^0 - \Delta G_{IO}^0}{RT}} \quad (13.14)$$

Oxidarea impurităților nu este favorizată de temperaturile prea ridicate. La supraîncălziri exagerate este posibilă desfășurarea în sens invers a reacțiilor și regenerarea impurităților. Intensificarea oxidării impurităților este posibilă prin agitarea topiturii, când se amplifică transferul de masă al oxidului metalului de bază, format la interfață, către interiorul băii și deplasarea în sens invers a oxidului impurității.

Viteza maximă de oxidare a impurităților metalice se realizează atunci când topitura este barbotată cu un gaz oxidant (aer, oxigen).

Aplicații ale rafinării prin oxidare sunt atât în siderurgie, în metalurgia metalelor neferoase, cât și în domeniul elaborării și turnării aliajelor.

Cea mai importantă aplicație a rafinării prin oxidare din punct de vedere cantitativ și al efectelor economice este cea legată de fabricația oțelurilor. Indiferent de tehnologia aplicată sau de tipul de agregat folosit

procesul fizico-chimic determinant este rafinarea prin oxidare, denumită uzual afinarea oțelului. Astfel, atât oțelurile Martin, oțelurile de convertizor cât și oțelurile electrice, elaborate prin procedee bazice sau acide se obțin în urma afinării cu oxizi de fier din minereuri sau cu oxigenul insuflat sub formă pură sau cu aerul. Procedeele pneumatice cu insuflare de oxigen în topitură sunt cele mai eficiente și rapide deoarece reacțiile de oxidare se desfășoară cu viteză foarte mare.

În metalurgia metalelor neferoase procedeul rafinării prin oxidare este foarte răspândit întâlnindu-se în fluxurile tehnologice ale multor metale dintre care amintim: Cu, Pb, Sb, Hg, Se, etc. Deoarece principiile sunt asemănătoare în continuare se va exemplifica cu aspecte de la rafinarea cuprului și a plumbului.

În ceea ce privește rafinarea aliajelor de turnătorie oxidarea asigură eliminarea impurităților cu afinitate mai mare față de oxigen decât elementele de aliere, fiind posibilă intensificarea degazării și a eliminării incluziunilor nemetalice atunci când se formează oxizi în stare de gaz.

13.1.1.1. Afinarea aliajelor feroase

Reducerea minereurilor oxidice de fier în furnalul cu cocs produce fonta, un aliaj al fierului cu carbonul în care totdeauna se vor găsi procente variabile ale elementelor însoțitoare siliciu, mangan, fosfor, sulf și uneori ale unor elemente de aliere precum cromul, nichelul, vanadiul, etc.

Reducerea conținutului de carbon precum și al elementelor însoțitoare este un proces de rafinare și se realizează prin oxidarea fontei de afinare. Oxigenul necesar afinării poate proveni din:

- atmosfera oxidantă a agregatului de elaborare;
- oxigenul tehnic insuflat în fonta lichidă;
- minereul oxidic de fier sau de mangan.

Experimental s-a demonstrat că existența oxigenului în topitura feroasă este posibilă numai în prezența ionului de fier Fe^{2+} , ceea ce înseamnă că transferul oxigenului este nemijlocit legat de prezența oxidului feros.

La contactul cu atmosfera agregatului de elaborare, în care concentrația oxigenului este de 3÷5%, zgura asigură transferul acestuia către baia metalică unde concentrația este de 0,04÷0,06%. La interfața zgură – atmosferă au loc reacții de oxidare superioară:



Oxizii superiori difuzează în zonele inferioare, la interfața zgură – baie metalică, unde au loc reacțiile:



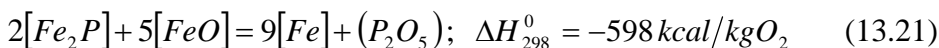
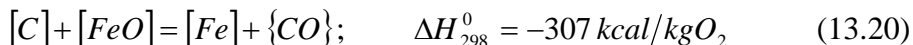
Deoarece la presiunea și temperatura dată oxidul feros se repartizează între zgură și baia metalică într-un raport constant L_{FeO} , denumit indice de repartiție, înseamnă că va avea loc transferul FeO din zgură în topitură. Viteza de trecere a oxigenului prin zgură către baia metalică crește cu:

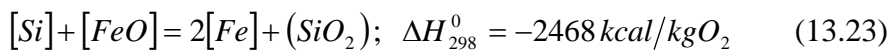
- presiunea parțială a oxigenului din atmosfera agregatului;
- bazicitatea zgurii;
- temperatura (ca urmare a reducerii vâscozității).

Oxigenul tehnic insuflat în topitură determină oxidarea la FeO, iar minereurile oxidice sub formă de bulgări realizează introducerea directă de FeO în fonta lichidă.

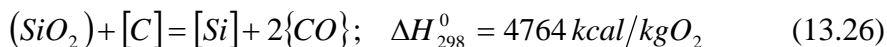
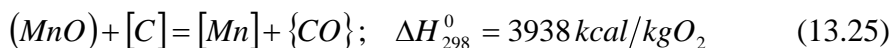
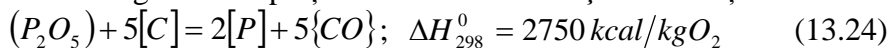
Oxidul feros format ca urmare a faptului că fierul reprezintă aproape întreaga masă va fi redus de acele impurități care au afinitatea față de oxigen mai mare decât cea a fierului. Seria crescândă a afinității față de oxigen în condiții standard, la 1600⁰ C este: Pb, Cu, Ni, Co, W, Fe, C, P, Nb, Cr, Mn, V, Si, Ti, Al, Zr, Mg, Ca.

Elementele din stânga fierului nu se pot elimina prin oxidare, iar cele din dreapta sa se vor oxida în ordinea mărimii efectului termic de oxidare [25]:





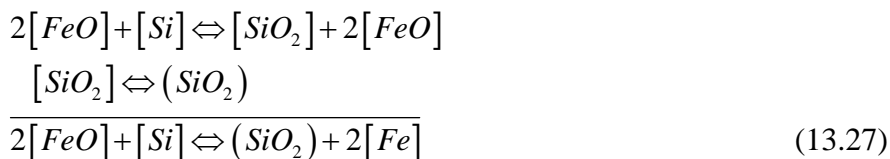
Elementele cu potențiale de oxigen ale oxizilor apropiate de cele ale fierului cum sunt molibdenul și wolframul, se oxidează parțial, iar spre sfârșitul afinării când, temperaturile cresc, se regenerează în totalitate. Chiar și elementele însoțitoare din dreapta fierului la o creștere importantă a temperaturii se regenerează parțial ca urmare a desfășurării reacțiilor:



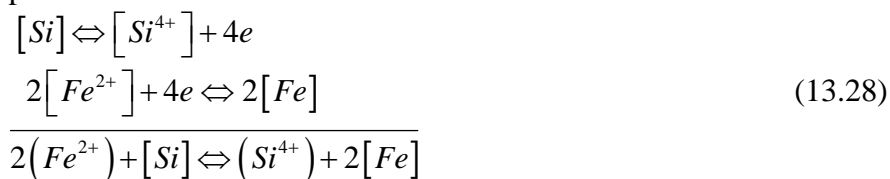
Carbonul nu se mai poate regenera deoarece oxidul de carbon format în urma oxidării este gazos și părăsește mediul de reacție.

Oxidarea și regenerarea siliciului

Siliciul are o solubilitate totală în baia metalică și inițial reprezintă 0,4÷0,8% din aceasta, după care conținutul scade deoarece se oxidează după următorul mecanism:



sau din punct de vedere ionic



SiO₂ solid la temperatura băii metalice (are T_t = 1710⁰C) se combină ușor cu FeO și MnO formând silicați ușor fuzibili, insolubili în baia metalică.

Oxidarea Si și trecerea SiO₂ în zgură este un proces suficient de rapid, astfel că la sfârșitul topirii rămân cantități foarte mici de siliciu și reacția este în echilibru.

Constanta de echilibru a reacției (13.27) este:

$$K_{Si} = \frac{a_{(SiO_2)}}{a_{[Si]} \cdot a_{[FeO]}^2}, \text{ iar } \log K_{Si} = \frac{20.400}{T} - 4,057$$

În cazul zgurilor bazice, silicea este legată în compuși cu CaO, siliciul oxidându-se avansat.

În cazul zgurilor acide saturate în SiO₂, $a_{(SiO_2)} > 1$, și

$$K'_{Si} = [Si][FeO]^2, \text{ iar } \log K'_{Si} = -\frac{26.050}{T} + 10,85$$

$$[Si] = \frac{K'_{Si}}{[FeO]^2}$$

Siliciul se oxidează cu atât mai mult cu cât temperatura este mai scăzută și cu cât conținutul de FeO este mai mare, deci când zgura nu este saturată în SiO₂ sau altfel spus când are caracter bazic.

În cazul zgurilor acide cu 50÷60%SiO₂, când temperatura crește sunt întrunite condiții de regenerare a siliciului.

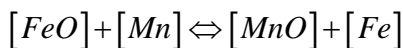


Funcție de procesul tehnologic aplicat siliciul se poate oxida și cu [O] atomic dizolvat sau cu {O₂} molecular insuflat în baia metalică.

La procedeele bazice Si se oxidează complet, iar la procedeele acide după oxidarea de la început, la sfârșit se poate regenera.

Oxidarea și regenerarea manganului

Conținutul inițial de Mn în baia metalică este de 0,5÷1%, dar se reduce datorită oxidării:



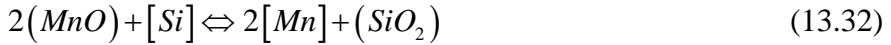
$$K_{Mn} = \frac{(MnO)}{[FeO] \cdot [Mn]}; \log K_{Mn} = \frac{6.440}{T} - 2,92; [Mn] = \frac{(MnO)}{K_{Mn}[FeO]}$$

Manganul se va oxida mai intens cu cât % (MnO) este mai mic, cu cât % [FeO] este mai mare și temperatura mai scăzută (K_{Mn} mai mare).

La creșterea temperaturii și a $\%(\text{MnO})$ și scăderea $\%[\text{FeO}]$ se realizează regenerarea manganului.



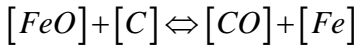
Regenerarea manganului este favorizată de prezența siliciului și carbonului:



Regenerarea manganului se poate realiza până la 0,25%Mn în oțel. Și în acest caz funcție de procedeul aplicat oxidarea se poate realiza cu $[\text{O}]$ atomic sau $\{\text{O}_2\}$ molecular.

Oxidarea carbonului

La început baia metalică va conține 2÷3,5%C din care 25÷35% se va oxida încă în timpul topirii. Oxidarea se realizează după următorul mecanism:



$$K_C = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{[\text{C}]} \cdot a_{[\text{FeO}]}} \quad \text{sau datorită diluției mari} \quad K'_C = \frac{P_{\text{CO}}}{[\text{C}] \cdot [\text{FeO}]};$$

$$\log K'_C = \frac{2.400}{T} + 0,675$$

Pentru temperatura de elaborare de 1600°C, deci de 1873K, rezultă $K'_C = 90$, iar dacă $p_{\text{CO}} = 1\text{at}$

$$[\text{C}] \cdot [\text{FeO}] = \frac{1}{90} = 0,0112 \quad \text{sau} \quad [\text{C}] \cdot [\text{O}] = \frac{1}{K'_C} \cdot \frac{16}{72} = \frac{1}{90} \cdot \frac{16}{72} = 0,0025$$

$$\text{sau} \quad [\text{O}] = \frac{0,0025}{\text{C}}$$

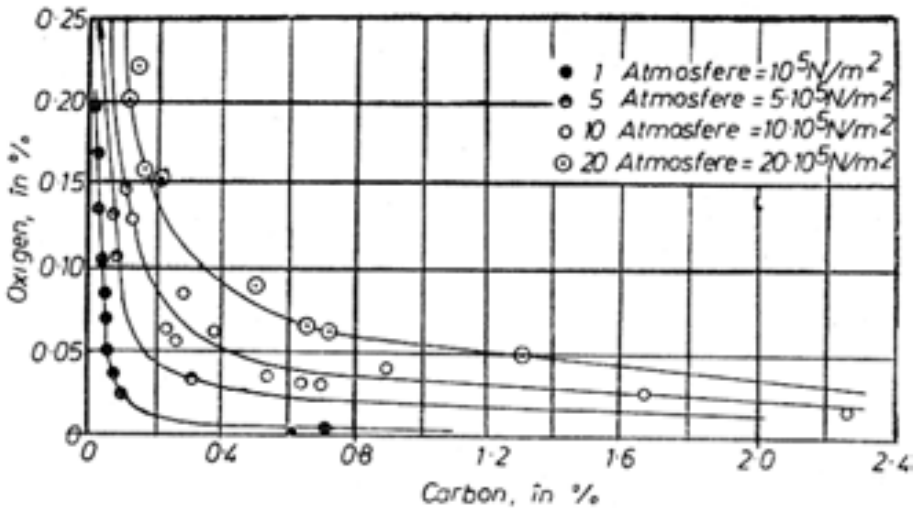


Figura 13.2. Corelația dintre conținutul de carbon și oxigen din fierul lichid în echilibru cu CO la diferite presiuni

Degajarea bulelor de oxid de carbon, produc agitarea puternică a băii metalice, proces denumit fierbere.

În mod normal pentru formarea bulelor de gaz trebuie presiuni foarte mari, greu de atins în medii omogene. Pentru ca o bulă de oxid de carbon să nucleeze omogen în interiorul oțelului este necesar ca presiunea din interiorul acesteia, calculată cu relația:

$$P_{CO} = P_o + \frac{2\sigma}{r} \quad (13.35)$$

în care: P_o este presiunea statică datorată atmosferei, zgurii și oțelului lichid de deasupra bulei; $\frac{2\sigma}{r}$ este presiunea suplimentară datorată energiilor de suprafață care se opun creșterii dimensiunilor bulei.

P_{CO} trebuie să fie mai mare decât cea corespunzătoare razei critice $r_{cr} = 6 \text{ \AA}$, adică $P_{CO} > 5 \cdot 10^4 \text{ atmosfere}$. Acest lucru presupune o suprasaturare exagerată în carbon și oxigen ceea ce nu se poate realiza în practica industrială.

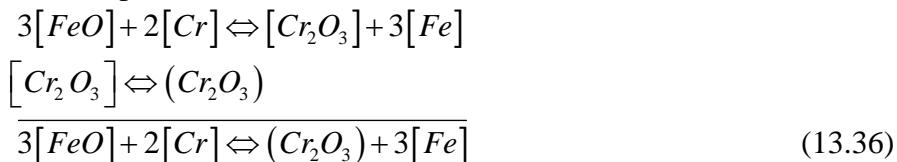
Deoarece la contactul moleculelor de gaz cu materialul solid energia de suprafață scade foarte mult se creează condiții de nucleere a bulelor de CO. Formarea bulelor de CO, în principal, pe vatra cuptoarelor determină o

agitare puternică a băii metalice la deplasarea acestora spre suprafață, procesul fiind denumit fierbere. Acest proces este absolut necesar la elaborarea oțelurilor deoarece, în afara decarburării, se asigură flotarea incluziunilor nemetalice în zgură și diminuarea conținutului de hidrogen și azot care difuzând în bulele de CO sunt antrenate spre atmosferă. Dacă viteza de decarburare este mare, conținutul de oxigen din baia metalică scade, deoarece procesele de difuzie a oxigenului din zgură spre baie sunt mult mai lente. Pentru intensificarea decarburării se insuflă oxigen gazos în baia metalică sau pe suprafața acesteia ceea ce asigură un contact direct și continuu între oxigen și topitură. În acest caz viteza de decarburare crește de peste 10 ori atingând valori de 10% C/h.

Oxidarea și regenerarea cromului

Cromul este elementul de aliere cel mai folosit, după Mn și Si, el este scump și trebuie recuperat.

Când puterea de oxidare este mare (la procedeele bazice) Cr se oxidează la Cr_2O_3 , iar când puterea de oxidare este mică se oxidează la CrO.

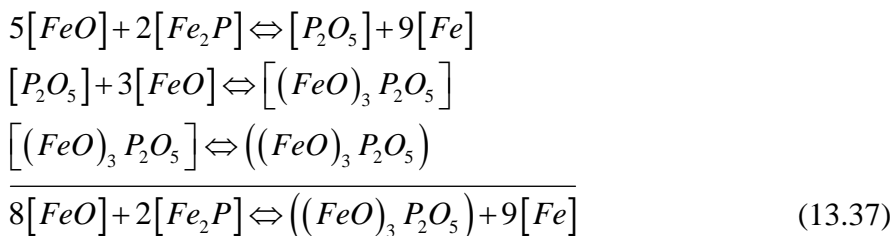


$$K_{Cr} = \frac{(Cr_2O_3)}{[FeO]^3 [Cr]^2} \quad ; \quad \log K_{Cr} = \frac{39.587}{T} - 19,19$$

Cromul trece într-o măsură mai mică în zgură atunci când conținutul de $[FeO]$ este mai mic, bazicitatea zgurii este mică și temperatura mai ridicată. La procedeele acide regenerarea cromului se realizează într-o măsură mai ridicată.

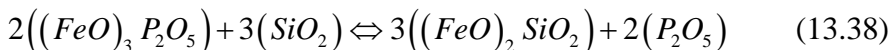
Oxidarea și regenerarea fosforului

Fosforul micșorează proprietățile mecanice ale oțelurilor (rezistența la șoc, plasticitatea) și mărește fragilitatea la rece (la albastru) a acestora. El se găsește în baie sub formă de Fe_2P :

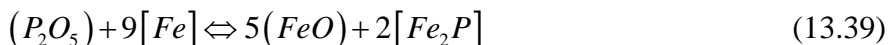


Fosfatul de fier ajuns în zgură se comportă diferit funcție de caracterul zgurii:

- la zgurile acide:

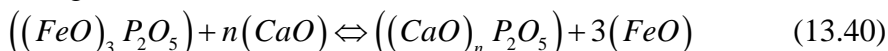


și



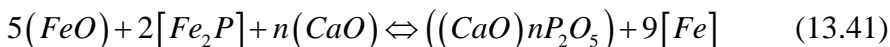
deci defosforarea nu se poate realiza.

- la zgurile bazice:



Indicele n poate avea valoarea 1, 2, 3, 4.

Cel mai stabil este fosfatul tetracalcic $((CaO)_4 P_2O_5)$



$$K_p = \frac{((CaO)_n P_2O_5)}{(FeO)^5 [Fe_2P]^2 (CaO)^n} ; \quad \log \frac{1}{K_p} = -\frac{51.875}{T} + 33,16$$

$$\text{Gradul de defosforare: } \eta_p = \frac{(P)}{[P]} = K_p (FeO)^5 (CaO)^n$$

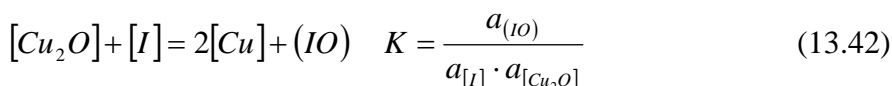
Pentru o bună defosforare zgura trebuie să aibă o putere de oxidare și o bazicitate ridicată. Defosforarea se produce mai intens la temperaturi joase. Cu cât cantitatea de zgură este mai mare cu atât defosforarea este mai avansată.

În majoritatea cazurilor procesele industriale trebuie astfel conduse încât conținutul de fosfor să coboare sub 0,01÷0,005, ceea ce presupune uneori eliminarea zgurii bogate în fosfor și formarea altei zguri bazice.

13.1.1.2. Afinarea cuprului

Eliminarea impurităților (Fe, Pb, S, Sb, As, Bi, Te, Au, Ag, etc.) prezente în procent de până la 2% în cuprul negru de convertizor se realizează prin oxidarea acestora la 1200⁰C. Rafinarea este necesară deoarece impuritățile înrăutățesc proprietățile fizico-mecanice, dar în mod deosebit conductibilitatea termică și electrică. Condiția termodinamică de oxidare a elementelor dăunătoare este ca acestea să aibă afinitate față de oxigen mai mare decât cea a cuprului, sau astfel spus oxizii lor să aibă potențialul de oxigen mai mare decât cel al oxidului cupros.

Deoarece cuprul lichid dizolvă foarte puțin oxigen, principala sursă de oxidare o reprezintă oxidul cupros format prin insuflarea aerului sub presiune. Cu₂O este solubil în topitura de cupru ceea ce înseamnă că reacția de oxidare a impurităților va fi permanent alimentată cu oxigen:



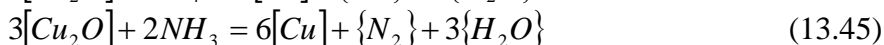
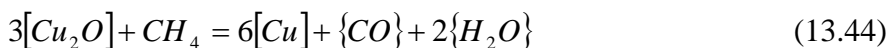
În funcție de entalpia liberă de formare a oxizilor, impuritățile se vor oxida în următoarea ordine: Al, Si, Mn, Zn, Sn, Fe, Ni, As, Sb, Pb, Bi. Dacă primele elemente se vor oxida ușor, cele din urmă precum As, Sb, Pb, Bi se elimină mai greu, afinitatea lor față de oxigen la temperaturi înalte este apropiată de cea a cuprului.

Dacă baia metalică este saturată în Cu₂O atunci concentrația reziduală a impurităților se poate calcula din ecuația:

$$\left(p_{Cu_2O}\right)_{\max} = \left(p_{O_2IO}\right)_{\max} \frac{[I]_{\max}^2}{[I]^2} \quad (13.43)$$

La saturarea în oxigen după oxidarea impurităților metalice începe oxidarea sulfurii, proces evidențiat prin fierberea băii datorită degajării SO₂. Insuflarea aerului se continuă până când conținutul de sulf scade sub 0,002%.

La sfârșitul oxidării se înlătură toată cantitatea de zgură formată la suprafață, iar topitura se acoperă cu un strat de mangal în vederea efectuării operației de *perşaj*. Dezoxidarea băii prin *perşaj* se realizează cu prăjini de mesteacăn sau plop precum și prin reducere cu hidrocarburi sau amoniac.



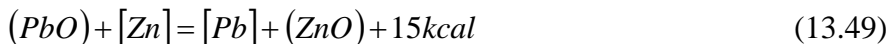
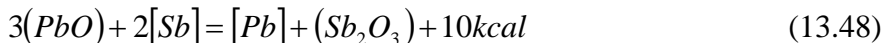
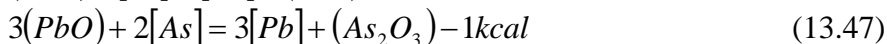
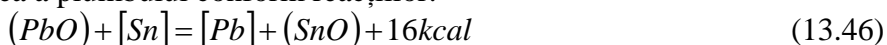
Rafinarea termică prin oxidare se realizează în cuptoare cu vatră de 200÷400 tone sau în cuptoare rotative basculante în care aerul este insuflat în baia metalică prin țevi de oțel.

Cuprul rafinat termic cu un conținut de minim 99%Cu se toarnă în plăci anodice groase de 30÷50 mm și greutatea de 200÷300 kg destinate rafinării electrolitice.

13.1.1.3. Afinarea plumbului

Plumbul brut obținut prin topirea reducătoare a aglomeratelor de plumb conține impurități precum: Zn, Sn, As, Sb, Bi, Cu, Ni, Fe, Co, Ag, Au, S. După decuprarea primară bazată pe variația cu temperatura a solubilității în plumb a unor elemente precum: Cu, Fe, Ni, Co, etc. și separarea acestora prin decantare sub formă de scoarțe, urmată de decuprarea fină ce se realizează cu sulf elementar, plumbul este supus rafinării prin oxidare.

Deoarece PbO nu este solubil în plumb reacțiile de oxidare a impurităților au loc la interfața baie metalică – atmosferă gazoasă sau baie metalică – bule de aer insuflat. Conform legii acțiunii maselor la insuflarea aerului primul care se va oxida va fi plumbul. Oxidul de plumb interacționează cu impuritățile care au afinitatea față de oxigen mai mare decât cea a plumbului conform reacțiilor:



Oxizii impurităților formează compuși complecși cu oxizii de plumb precum: stanați ($PbO \cdot SnO_2$), arseniați ($xPbO \cdot yAs_2O_5$), arseniți ($xPbO \cdot yAs_2O_3$), antimoniați ($xPbO \cdot ySb_2O_5$), antimoniți ($xPbO \cdot ySb_2O_3$), care sunt insolubili în baie și se separă la suprafață sub forma unor scoarțe.

Afinarea se realizează în cuptoare cu vatră întinsă care au capacități de până la 600t/24h. La temperaturi de 500⁰C se colectează scoarțele stanoase, iar la 700÷900⁰C se colectează scoarțele arsenoase și stibioase. Insuflarea aerului în baia metalică continuă până când conținutul de staniu scade la 0,024%.

13.1.2. DEZOXIDAREA

Metalele și aliajele care au fost supuse unui proces de rafinare prin oxidare vor avea un conținut de oxigen mult mai ridicat decât cel acceptat. În acest caz oxigenul devine o impuritate care poate genera incluziuni și sufluri în lingouri și piese fiind necesare măsuri pentru reducerea conținutului său sub limita admisibilă.

Deoarece procedeele de reducere a conținutului de oxigen din oțeluri sunt mai numeroase și mai bine dezvoltate teoretic și practic, se vor face exemplificări din domeniul dezoxidării oțelurilor cu mențiunea că principiile sunt valabile și în cazul dezoxidării metalelor și aliajelor neferoase.

Atingerea conținutului de carbon dorit, constituie sfârșitul afinării și se numește punct de oprire. În acest moment conținutul de oxigen din baie este mai mare decât cel corespunzător echilibrului și depinde de gradul de decarburare, de temperatura băii și de caracteristicile zgurii.

La răcirea oțelului, solubilitatea C și a O scade, produsul $[O] \cdot [C] = const.$ va avea o valoare mai mică, cele 2 elemente (C, O₂) rămânând în exces ceea ce creează condiții pentru desfășurarea reacției $[C] + [O] = \{CO\}$ în continuare. Aceasta va determina fierberea oțelului la solidificare, iar datorită creșterii vâscozității CO nu se mai poate degaja și rămâne prins în oțel, producând sufluri.

Conținutul maxim admis de oxigen în oțel este de 0,004÷0,006%, deoarece acesta imprimă oțelului fragilitatea la cald.

Oțelurile dezoxidate se numesc oțeluri calmate, iar cele incomplet dezoxidate sunt semicalmate sau necalmate. Oțelurile cu conținuturi reduse de carbon sunt oțeluri necalmate cu sudabilitate foarte bună.

Dezoxidarea, urmează afinării și este operația tehnologică prin care conținutul de O₂ al oțelului lichid este diminuat la limitele admise. Dezoxidarea se poate face prin: precipitare, difuzie, vidare.

13.1.2.1. Dezoxidarea prin precipitare

Se realizează prin introducerea în baia metalică a unor elemente mai avide de oxigen decât fierul care formează oxizi insolubili în baia metalică. Totodată elementele folosite ca dezoxidant trebuie să fie solubile în baia metalică, să nu influențeze negativ caracteristicile oțelului (deoarece o parte rămân în oțel) și să aibă un cost scăzut. Cele mai utilizate elemente în acest scop sunt:

Mn, Si, Al, Ca și numai în unele cazuri: Ti, B, V, Zr, La, Ce introduse sub formă de feroaliaje.

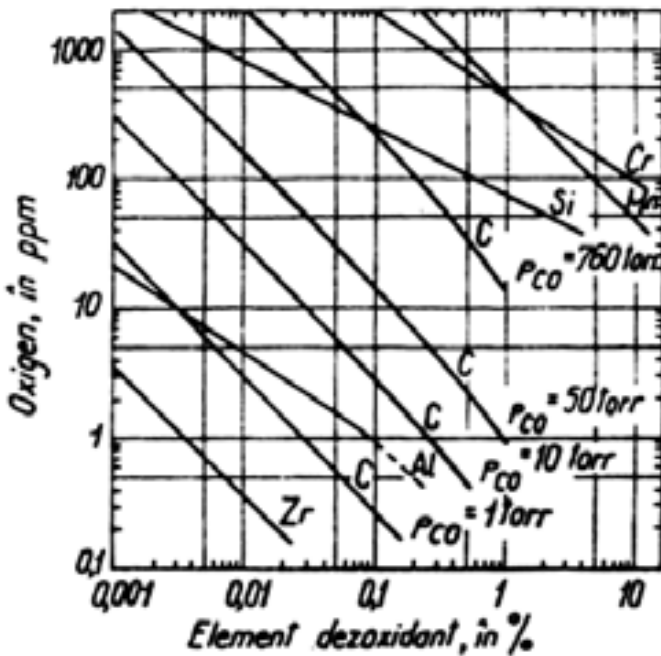
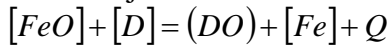


Figura 13.3. Dependența conținutului de oxigen din oțel de conținutul elementelor dezoxidante în baia metalică [26].

Reacțiile sunt favorizate de:

- afinitatea cât mai mare a dezoxidantului față de oxigen
- cantitatea cât mai mare de dezoxidant
- temperaturi scăzute
- introducerea în mod corespunzător a dezoxidanților.

Puterea de dezoxidare a unor elemente este redată în diagrama din

Figura 13.3.

Se vede că la conținuturi normale în Mn și Si nu se poate obține o dezoxidare corespunzătoare, fiind necesară completarea dezoxidării cu Al.

Pentru a se separa din baia metalică, oxizii rezultați trebuie să îndeplinească anumite condiții, rezultate din aplicarea legii lui Stokes.

$$F_a = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\gamma_1 - \gamma_0) \text{ - forța ascensională}$$

$$R = 6\pi r v_a \eta \text{ - forța rezistivă}$$

$$F_a = R \Rightarrow v_a = \frac{2r^2}{9\eta} g (\gamma_1 - \gamma_2) \quad \left[\frac{m}{s} \right] \quad (13.50)$$

Deci, viteza de ridicare este cu atât mai mare cu cât raza oxidului este mai mare. Particulele pot avea dimensiuni mai mari dacă la temperatura de elaborare se găsesc în stare lichidă.

Oxizii rezultați au însă temperatura de topire mai mare decât temperatura de elaborare $T_{topMnO} = 1785^{\circ}C$; $T_{topSiO_2} = 1710^{\circ}C$; $T_{topAl_2O_3} = 2050^{\circ}C$; $T_{topCaO} = 2570^{\circ}C$ și de aceea dezoxidanții se vor adăuga succesiv pentru a crea condiții de formare a unor compuși complecși cu temperatură mai scăzută de topire.

O importanță deosebită o are și tensiunea superficială a particulei la contactul cu baia metalică.

Cele cu tensiune superficială mică sunt udate de baia metalică, se ridică cu viteză mai mică și se separă mai greu la suprafața băii. Particulele cu tensiune superficială mare nu sunt udate de baia metalică, se ridică cu viteză mare și sunt „expulzate” deasupra suprafeței băii metalice.

Ținând cont de acestea, dezoxidarea se face cu mai mulți dezoxidanți, introduși succesiv în ordinea creșterii afinității lor față de oxigen. La început se face dezoxidarea cu Mn, apoi cu Si și vor rezulta silicați ușor fuzibili ce se vor separa ușor. Dezoxidarea se completează cu Al sau cu Ca. Oxidul Al_2O_3 format are dimensiuni mici și se separă parțial din baia metalică, însă particulele ce rămân sunt puține și pot constitui centre de cristalizare.

Dacă se folosește la început Al, se obține o cantitate mare de Al_2O_3 care va impurifica baia, iar Mn și Si nu se mai poate combina cu O_2 deoarece Al_2O_3 este mai stabil decât SiO_2 sau MnO .

Prin precipitare se realizează o dezoxidare bună, cu o viteză mare de dezoxidare, însă se impurifică oțelul cu oxizi sau silicați și costul feroaliajelor utilizate este ridicat.

a) Dezoxidarea cu Mn

Din diagramă se vede că la 0,5% Mn în oțel, corespunde 0,1% oxigen. Manganul este un dezoxidant slab; efectul lui se explică prin faptul că la sfârșitul afinării, oxigenul este în exces față de echilibrul cu carbonul, puterea dezoxidantă crește cu scăderea temperaturii, se înregistrează concentrații locale mari de Mn în zona de dizolvare a bucăților. Tratatamentul se face cu feromangan cu 60÷80% Mn. Dezoxidarea numai cu Mn se poate face doar pentru oțelurile necalmate, deoarece în acest caz oxigenul nu poate fi scăzut până sub conținutul de echilibru cu concentrația medie de carbon. În general Mn este utilizat pentru predezoxidarea în cuptor.

b) Dezoxidarea cu Si

Din diagramă se vede că la 0,25% Si, corespunde 0,01% O₂.

Puterea dezoxidantă a Si crește cu scăderea temperaturii. La adaosuri mici de Si se formează faialit $(FeO)_2SiO_2$ cu $T_{top} = 1205^{\circ}C$, iar la adaosuri mai mari se formează SiO_2 cu $T_{topSiO_2} = 1710^{\circ}C$. De aceea este indicată o predezoxidare în cuptor cu 0,03÷0,07% Si, completată cu o dezoxidare cu siliciu în oala de turnare.

La oțelul calmat, conținutul remanent de Si trebuie să fie de min.0,22%, iar la cel semicalmat de maximum 0,17%. Oțelul necalmat nu se dezoxidează cu siliciu. Dezoxidarea cu Si se face după dezoxidarea cu Mn.

c) Dezoxidarea cu Al

La 0,001% Al în oțel, pot rămâne dizolvate în oțel 0,001% oxigen.

Aluminiul este un dezoxidant puternic și este utilizat la completarea dezoxidării cu Mn a oțelurilor necalmate și la dezoxidarea finală a oțelurilor

calmate. La adaosuri mici de Al, rezultă aluminați de fier, deci în stare solidă la temperatura de elaborare.

Dacă dezoxidarea cu Al se face la final se vor forma compuși ușor fuzibili ca $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

d) Dezoxidarea complexă

Deoarece dezoxidarea cu un singur element nu dă rezultate bune, iar conținutul de Mn sau Si în oțel se prescrie funcție de marca oțelului, este necesar să facem dezoxidarea cu mai multe elemente. Gradul de calmare η_c , funcție de conținutul remanent de Mn, Si, Al este:

$$\eta_c = [\%Mn] + 5,2[\%Si] + 90[\%Al] \quad (13.51)$$

Calciul are afinitate față de oxigen mai mare decât aluminiul, dar este mai greu utilizabil deoarece fierbe la 1440°C , deci sub temperatura de elaborare a oțelului. Se poate introduce sub formă de aliaj CaAl sau CaSiAl.

Dezoxidanții pot fi utilizați sub formă de feroaliaje simple: feromangan, ferosiliciu sau complexe: silico-mangan, silico-aluminiu, calciu-siliciu-aluminiu, etc.

13.1.2.2. Dezoxidarea prin difuzie

Se știe că FeO este repartizat între baia metalică și zgură după un indice (de repartiție) L_{FeO} , constant pentru o temperatură dată.

$$L_{FeO} = \frac{(\%FeO)}{[\%FeO]}, \quad L_{FeO} - \text{constanta de repartiție depinde de temperatură}$$

astfel: $L_{FeO} = 5,88 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,0793$

Dacă micșorăm concentrația de FeO din zgură, FeO din baia metalică va difuza în zgură până la atingerea din nou a L_{FeO} .

O măsură eficientă și rapidă o constituie îndepărtarea zgurii oxidante și formarea unei zguri noi, reducătoare.

Procesul de dezoxidare se produce încet, cantitatea de FeO difuzată depinde de diferența de concentrație și de suprafața de contact dintre zgură și baia metalică.

Obținerea unei zguri reducătoare se realizează prin aruncarea de materiale dezoxidante precum: cocs, pulbere de FeSi, Al, mangan, dar și var și CaF₂.

În cuptorul electric cu arc dezoxidarea se face cu:

- zguri albe ce conțin 0,5÷1,0% CaC₂;
- zguri carbidice ce conțin 1,0÷1,5% CaC₂;
- zguri aluminoase.

Deoarece suprafața de contact zgură – baia metalică este foarte redusă, iar procesele de difuzie sunt lente, dezoxidarea durează mult (40÷50 min.).

Se realizează o bună dezoxidare, conținutul de oxigen scăzând la 0,003÷0,004% dar este necesară supraîncălzirea oțelului, crește conținutul de carbon în oțel, iar zgura se separă greu de oțel ceea ce duce la impurificarea acestuia.

Zguri aluminoase sunt utilizate la dezoxidarea oțelurilor cu conținut redus în C și a celor care conțin Cr.

O variantă a acestei metode o constituie dezoxidarea cu zguri sintetice preparate separat într-un cuptor vertical cu flacăra. Peste aceste zguri din sistemul CaO – Al₂O₃ – CaF₂ introduse în oala de turnare se evacuează oțelul ce trebuie dezoxidat.

13.1.2.3. Dezoxidarea în vid

Știind că

$$[C] + [O] = \{CO\}, \quad k_c = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot [O]} \quad (13.52)$$

rezultă că $[C] \cdot [O] = \frac{P_{CO}}{K_c}$.

Deci pentru o temperatură dată, $[C] \cdot [O]$ depinde numai de presiunea parțială a $\{CO\}$.

La scăderea presiunii se realizează de fapt o dezoxidare avansată cu carbon [27]. Totodată se realizează și o purificare a oțelului.

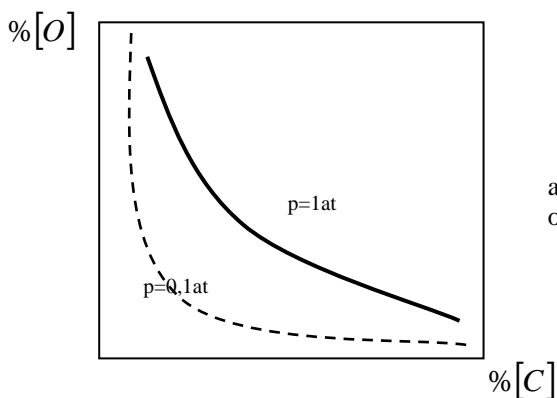


Fig.13.4. Influența presiunii asupra corelației dintre conținutul de oxigen și carbon



Pentru a stimula degajarea bulelor de CO care se concentrează în special pe pereții este necesară agitarea electromagnetice sau barbotarea băii cu gaz inert.

13.1.3. DESULFURAREA

Sulfurul este unul dintre elementele cu cea mai puternică influență negativă asupra proprietăților metalelor și aliajelor. La temperaturi înalte sulfurul interacționează cu metalele de tranziție și formează diferite tipuri de sulfuri care la rândul lor formează cu metalul de bază eutectice cu temperatura de topire mai mică decât cea necesară deformării plastice.

Așa se explică de ce în aliajele fierului, nichelului, cuprului, etc. sulfurul este drastic limitat, impunându-se uneori procese speciale de desulfurare.

La metalele și aliajele neferoase cu afinitate mai redusă față de oxigen (Cu, Ni) desulfurarea se realizează în condiții optime prin oxidare. SO₂ format se degajă sub formă de bule de gaz care barbotează topitura.

În cazul aliajelor feroase sulfurul se dizolvă în baia metalică sub formă de FeS; la răcire solubilitatea lui scade și se separă sub formă de eutectic la limita grăunților cristalini, determinând fragilitatea la roșu (la cald), la temperatura de 800÷1000⁰C și micșorarea ductilității. În fonte sulfurul provine

în principal din cocsul metalurgic, iar în oțeluri din fonta de afinare care conține $0,05 \div 0,07\%$ S și din gazele de ardere a unor combustibili. Astfel la cuptorul Siemens – Martin, păcura conține sulf și este posibilă reacția:

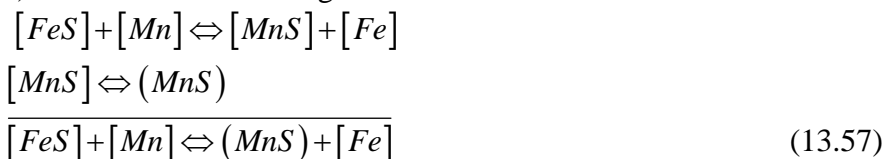


Conținutul maxim admis pentru majoritatea mărcilor de oțel este de $0,01 \div 0,02\%$ S, iar în cazuri deosebite chiar până la $0,004 \div 0,006\%$ S.

Desulfurarea, proces de îndepărtare a sulfului din baie, se realizează cu ajutorul unor elemente cu afinitate mai mare față de sulf decât Fe, și a căror produși de reacție sunt insolubili în baia metalică.

Astfel de elemente sunt: Mn, Ca, Ba, lantanide.

a) Desulfurarea cu mangan



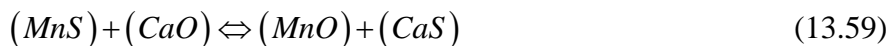
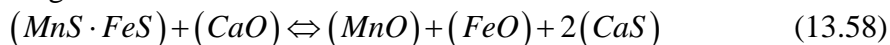
$$k_s^{Mn} = \frac{(MnS)}{[FeS][Mn]}$$

$$\text{Gradul de desulfurare } \eta = \frac{(MnS)}{[FeS]} = k_s^{Mn} [Mn]$$

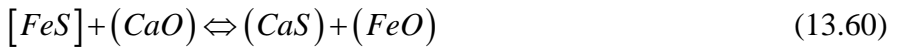
Din relația entalpiei rezultă că reacția se desfășoară la temperaturi mai mici de 1620°C . Desulfurarea este cu atât mai intensă cu cât temperatura este mai scăzută și conținutul de mangan al băii metalice mai ridicat. Dacă încărcătura conține Mn, desulfurarea cu acesta se realizează în perioada topirii.

a) Desulfurarea cu Ca

Sulfura de Mn formează cu sulfura de Fe soluții lichide (chiar și solide) și va antrena la ridicarea ei la suprafață și o parte din sulfura de fier. De aceea zgurile bazice favorizează desulfurarea.



La contactul baie metalică – zgură



$$k_s^{Ca} = \frac{(CaS) \cdot (FeO)}{[FeS](CaO)} \quad ; \quad \log \frac{1}{k_s^{Ca}} = \frac{5700}{T} - 3,72$$

$$\text{Gradul de desulfurare } \eta_s = \frac{(CaS)}{[FeS]} = k_s^{Ca} \frac{(CaO)}{(FeO)}$$

Gradul de desulfurare crește la mărirea temperaturii, la creșterea bazicității zgurii, la scăderea puterii de oxidare a zgurii, (scăderea conținutului de FeO), precum și la creșterea cantității de zgură. La cuptoarele electrice cu arc, cantitatea optimă de zgură este 4÷5% din șarjă. Dacă $[FeO] \cdot [C] = const.$, rezultă că oțelurile mai bogate în carbon sunt desulfurate mai avansat.

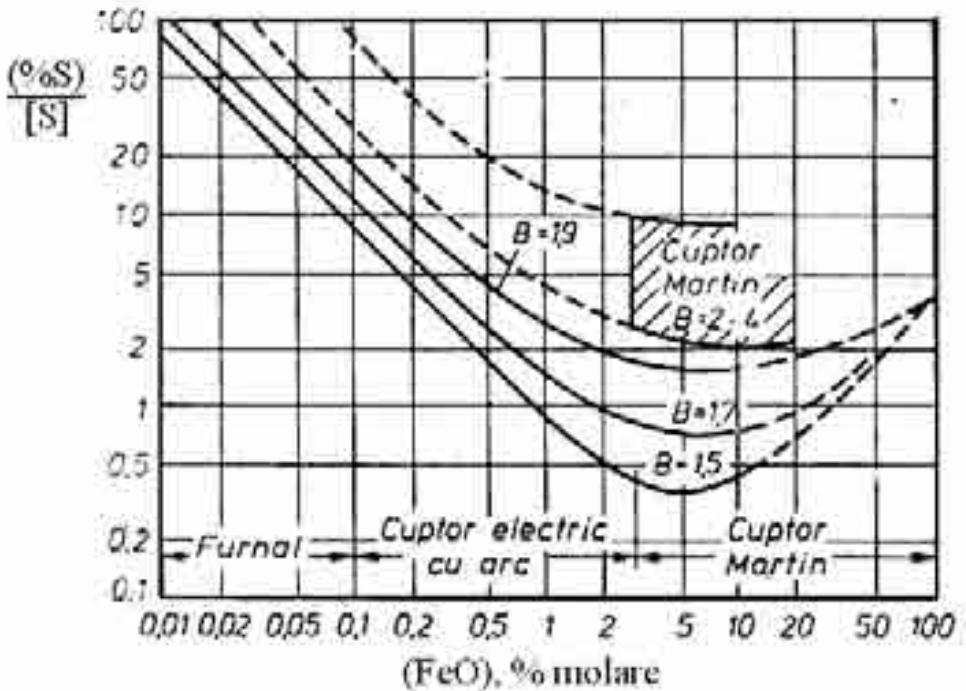
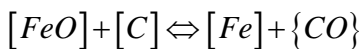
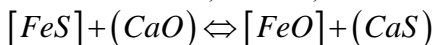
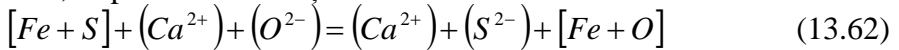


Figura 13.5. Variația raportului de distribuție a sulfului între zgură și baia metalică funcție de conținutul de FeO și bazicitatea zgurii [15].



Deoarece zgura este un electrolit în care sulful se găsește sub formă de anion S^{2-} , se poate scrie reacția:



sau după reducerea termenilor identici



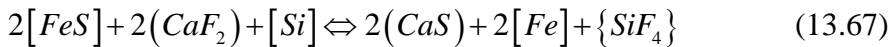
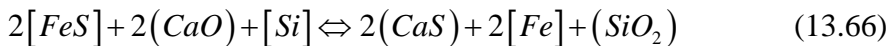
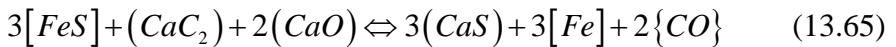
$$k_s = \frac{(S^{2-}) \cdot [O]}{[S] \cdot (O^{2-})} \quad \text{deci} \quad \eta_s = \frac{(S^{2-})}{[S]} = k_s \frac{(O^{2-})}{[O]}$$

Desulfurarea este cu atât mai bună cu cât zgura este mai bazică (O^{2-}) și conține mai puțin FeO (care se va repartiza și în baie, măbind $[O]$). La zgurile acide unde anionii de O^{2-} sunt captați de SiO_2

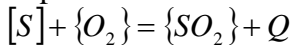


desulfurarea nu este posibilă.

În cazul cuptorului electric cu arc se desfășoară și următoarele reacții:



În cazul însuflării oxigenului tehnic în baia metalică ~5% din sulf se poate îndepărta astfel:



O altă metodă, este electroliza zgurii, când S^{2-} merge la anod și este eliminat sub formă de $\{SO_2\}$.

13.1.4. RAFINAREA CU REACȚII CHIMICE SPECIFICE

Pentru îndepărtarea unor impurități se utilizează metale sau nemetale care formează cu acestea compuși chimici insolubili în topitură.

Un exemplu interesant în acest scop îl reprezintă eliminarea aurului și argintului din plumbul dezantimoniât. Se formează compuși intermetalici insolubili în plumbul topit și greutatea specifică mai mică decât a acestuia, conform reacțiilor:





O bună rafinare se realizează dacă baia este saturată în zinc, iar temperatura scăzută. Prima scoarță care conține cea mai mare parte a aurului și argintului din plumb se colectează la 420⁰C. A doua scoarță bogată în argint, se colectează la 380⁰C. Celelalte scoarțe, sărace în argint și bogate în zinc, se colectează la 325⁰C și sunt recirculate. Scoarțele argintifere bogate sunt supuse distilării pentru eliminarea zincului și apoi cupelării în vederea recuperării aurului și argintului.

Pentru eliminarea bismutului din plumb se utilizează calciul și magneziul care la răcirea lentă a băii interacționează și formează compuși intermetalici precum: BiCa, Bi₂Ca₃, Bi₂Mg₃, Bi₃Ca, etc. Acești compuși cu temperaturi de topire de 800÷900⁰C sunt solizi și insolubili în baia de plumb ceea ce face să se separe sub forma unor scoarțe. Procedeu discontinuu denumit Kroll se realizează în căldări metalice la 450⁰C și necesită folosirea de prealaje sau a unor dispozitive speciale care să prevină oxidarea calciului și magneziului.

Rezultate mult mai bune se obțin dacă se utilizează procedeul Jollivet care este continuu și utilizează potasiu și magneziu. Se formează compusul Bi₇Mg₆K₉, care este insolubil în plumb și fiind mai ușor se ridică la suprafață unde formează scoarțe. La ambele procedee scoarțele bogate în bismut sunt prelucrate pentru valorificarea bismutului, iar scoarțele sărace sunt recirculate.

Rafinarea termică a plumbului și stibiului cuprinde etapa decuprării pentru a elimina: Cu, Fe, Ni, Co. O îndepărtare avansată a acestora se face cu sulf activ ce formează cu aceste impurități sulfuri insolubile. După îndepărtarea scoarțelor conținutul acestor impurități scade sub 0,005%.

Rafinarea prin barbotare cu clor realizează atât îndepărtarea elementelor care interacționează cu acesta și formează cloruri volatile sau insolubile cât și degazarea și eliminarea incluziunilor nemetalice. Aplicații deosebite ale acestei metode se întâlnesc în metalurgia aluminiului, a plumbului și a bismutului.

Pentru a îndepărta Mg, Ca, Na, K și incluziunile nemetalice aluminiul obținut prin electroliză, care are o puritate de 99,5÷99,85%, este

barbotat cu clor gazos. Clorurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase se elimină, iar clorura de aluminiu în stare gazoasă degazeifică topitura și flotează la suprafață incluziunile nemetalice.

Îndepărtarea zincului din plumb se realizează prin clorurare conform reacției:



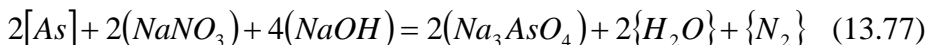
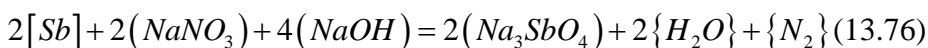
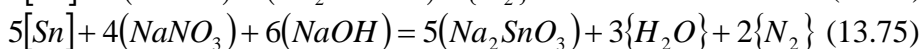
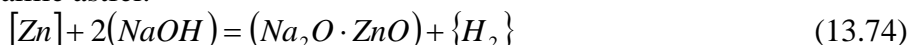
Eliminarea zincului și plumbului din bismut se realizează prin clorurare conform reacțiilor.



Uneori pentru îndepărtarea totală din topitură se face barbotarea acesteia cu azot.

Purificarea titanului se realizează în capsule de sticlă în care se introduce titan brut și iod după care se vedează. La încălzire se formează TiI_4 volatilă care se descompune la $1300^{\circ}C$ în prezența unui filament de wolfram în Ti pur și I care se recirculă.

În unele cazuri cum ar fi metalurgia plumbului și stibiului eliminarea anumitor impurități se face prin tratarea topiturilor cu substanțe alcaline. Elemente ca: Zn, Sn, Sb, As, care sunt impurități în plumb, interacționează cu alcaliile astfel:



Procedeele denumite Harris utilizează un reactor din care scoarțele se recuperează și se prelucrează pentru recuperarea metalelor pe care le conțin și pentru regenerarea NaOH.

13.2. RAFINAREA PRIN METODE FIZICE

13.2.1. RAFINAREA PRIN LICUAȚIE

Licuația este procesul fizic de separare a metalelor ca urmare a insolubilității acestora și a diferențelor de densitate. Metalele insolubile sau

cu solubilitate extrem de redusă la orice temperatură se separă relativ ușor, procesul desfășurându-se continuu pe toată perioada de existență a fazei lichide [28]. Exemplul cel mai edificator îl reprezintă separarea plumbului pe vatra furnalului cu cocs utilizat la obținerea fontei.

Variația solubilității cu temperatura este mult mai des întâlnită atât în metalurgia neferoasă extractivă, cât și la elaborarea aliajelor. Astfel, ca urmare a reducerii solubilității elemente ca: Fe, Ni, Cu, Co se separă din plumbul lichid în urma răcirii lente a acestuia la $330\div 350^{\circ}\text{C}$.

Micșorarea solubilității și diferența de densitate fac ca impuritățile sus menționate să se separe la suprafața plumbului în stare elementară sau combinată sub forma unor scoarțe solide. Operația, denumită decuprare primară, asigură o reducere a concentrației acestor impurități sub 0,1%.

La răcirea lentă a zincului brut de la 550°C la 430°C , într-un cuptor cu vatră înclinată, ca urmare a micșorării solubilității și a licuației se separă un strat inferior din plumb impurificat, un strat intermediar din compuși ai fierului cu zincul și stratul superior de zinc rafinat.

Elementele a căror solubilitate scade la micșorarea temperaturii și care formează compuși chimici insolubili se pot îndepărta atât din metale cât și din aliajele acestora. Astfel, fierul și manganul se îndepărtează din aluminiu sau magneziu și din aliajele lor după o menținere de câteva ore la temperatura lichidus ca urmare a formării unor compuși precum: FeAl, Fe₂Al₅, Al₈Mn₅, (Mn,Fe)Al, care sunt insolubili și decantează la baza topiturii. În mod asemănător zirconiul prezent în magneziu și aliajele sale formează zirconiuri cu alte impurități precum: Fe, Ni, Si, etc. ce decantează la baza topiturii.

O metodă interesantă, dar greu de aplicat în practică, este aceea de rafinare a topiturilor metalice prin adaosuri de metale insolubile în metalul de bază, dar în care să solubilizeze impuritățile.

13.2.2. RAFINAREA PRIN SOLIDIFICARE SAU TOPIRE FRAȚIONATĂ

Rafinarea prin solidificare sau topire parțială se bazează pe diferența de solubilitate a impurităților între faza lichidă și faza solidă. Separarea fazei

lichide de cea solidă permite obținerea unei concentrări, respectiv diluări a impurității față de concentrația sa inițială.

Unul dintre cele mai răspândite procese de rafinare avansată a metalelor și aliajelor este topirea zonară care constă în topirea și deplasarea lentă a unei bare metalice de secțiune mică. Pentru menținerea plană a interfeței lichid-solid, solidificarea se face la viteze mici de creștere sub un gradient de temperatură mare. În cazul în care coeficientul de repartiție este subunitar $k < 1$, impuritățile dizolvate sunt respinse în lichid obținându-se un solid purificat.

Pentru obținerea unor rezultate semnificative procesul trebuie repetat timp îndelungat, ceea ce ridică foarte mult cheltuielile de rafinare. Din acest motiv procesul este rentabil numai pentru materialele scumpe cu conținut redus de impurități dizolvate cum sunt materialele pentru semiconductori.

Dacă solidificarea sau topirea se realizează mai rapid sau metalul are un conținut mai mare de impurități, faza lichidă se amestecă intim cu cea solidă. În acest caz purificarea se realizează prin următoarele metode fizice de separare a fazei lichide de cea solidă:

- decantarea – se aplică topiturilor metalice care conțin fracții reduse de fază solidă cum ar fi de exemplu la eliminarea impurităților greu fuzibile din aluminiu și aliajele sale sau separarea drosurilor la topirea în vid a superaliajelor cu baza nichel;

- centrifugarea – intensifică procesele de separare însă mărește cheltuielile de procesare, aplicații practice sunt la rafinarea unor siluminuri;

- filtrarea – este o metodă cu largi aplicații mai ales la rafinarea aliajelor de turnătorie, cum ar fi de exemplu separarea incluziunilor nemetalice și a celor intermetalice din aliajele de aluminiu sau magneziu;

- presarea – asigură separarea rapidă a fazei lichide de cea solidă în urma comprimării la presiuni mari.

Rafinarea prin solidificare sau topire fracționată se poate aplica cu rezultate deosebite la purificarea aliajelor de turnătorie cu interval mare de solidificare. În acest caz unele impurități se concentrează în faza solidă sau în cea lichidă ceea ce permite ca la câteva treceri de la punctul solidus la punctul lichidus și invers să se obțină un grad avansat de rafinare. Deoarece variația termică este foarte redusă procesul se poate realiza cu viteză mare,

consumuri energetice reduse, materialul rezultat fiind omogen, cu structură fină și fără porozități.

13.2.3. RAFINAREA PRIN DISTILARE

Rafinarea prin distilare se bazează pe diferența dintre punctele de fierbere ale metalelor și se poate realiza la presiunea normală sau în vid. Metoda se aplică atât la rafinarea metalelor brute cât și la rafinarea aliajelor. În metalurgia extractivă rafinarea prin distilare se aplică la rafinarea plumbului, zincului, magneziului și telurului.

Rafinarea plumbului prin distilare asigură eliminarea zincului ca urmare a diferenței mari dintre temperaturile lor de vaporizare: $T_{\text{Pb}}=1740^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{Zn}}=906^{\circ}\text{C}$. Distilarea se realizează în recipiente de oțel eventual conectate la o pompă de vid. Recipientul este încălzit la partea inferioară, iar la partea superioară este răcit intens cu apă pentru a asigura condensarea zincului. Depresiunea asigurată de pompele mecanice de vid determină vaporizarea zincului la 600°C . La concentrația de 2÷3% Zn specifică plumbului brut presiunea de vapori a zincului este constantă și apropiată de cea a zincului pur, ceea ce permite evaporarea intensă la suprafață. Procesul poate continua în aceste condiții până când presiunea vaporilor de zinc $p_{\text{Zn}}=2\text{N/m}^2$, iar puritatea plumbului ajunge la sutimi de procent de zinc.

Rafinarea zincului se realizează prin distilare fracționată pentru a elimina din zincul brut: Pb, Cd, Cu, Fe, As, Sb, Bi, pe baza diferenței dintre presiunile lor de vapori. Conform Figurii 11.13 instalația industrială utilizată este alcătuită din două coloane de distilare căptușite cu cărămizi din carborund. Coloanele sunt împărțite în două zone termice:

- zona inferioară denumită *coloana de epuizare*, are 28 talere din carborund și este încălzită din exterior fiind amplasată într-un cuptor vertical;

- zona superioară, denumită *deflegmator* cu 22 talere din carborund, neîncălzită din exterior și care face legătura cu condensatorul.

Zincul brut, supraîncălzit, se introduce pe talerul superior al zonei de epuizare din prima coloană încălzită din exterior la $1200\div 1300^{\circ}\text{C}$. În această

coloană denumită *coloana de plumb* are loc separarea plumbului de zinc și acumularea lui într-un cuptor cu vatră aflat la baza coloanei. Topitura ajunsă pe talerele supraîncălzite peste care se prelinge gravitațional, parțial vaporizează (Zn,Cd), parțial ajunge în cuptor (Pb). Datorită temperaturilor ridicate chiar și o parte din plumb vaporizează și pătrunde împreună cu vaporii de zinc și cadmiu în zona deflegmatorului. Deoarece aici temperaturile sunt mai coborâte, plumbul condensează și se scurge în zona inferioară. Astfel se limitează pierderile de zinc în plumbul acumulat pe vatră cât și impurificarea vaporilor de Zn-Cd cu Pb. Din cuptorul cu vatră se separă prin licuație Zn, Pb, Cu, Fe, In. Vaporii Zn-Cd trec în condensatorul coloanei de plumb, iar topitura rezultată este trecută pe talerul superior al zonei de epuizare din coloana de cadmiu. Tot prin încălzire din exterior temperatura se menține aici la 1050°C ceea ce face ca tot cadmiul ($T_{\text{fCd}}=767^{\circ}\text{C}$) și 40÷60% din zinc să treacă în vapori. În deflegmator unde temperaturile sunt de cca. 700°C vaporii de zinc condensează, iar topitura de Zn cu puritatea de 99,99% se scurge într-un cuptor cu vatră amplasat la baza coloanei. În condensatorul coloanei de cadmiu se acumulează un aliaj Cd-Zn care conține 15÷25% Cd și 75÷80% Zn care este utilizat pentru extracția cadmiului.

Instalațiile formate din câte o coloană pentru Pb și pentru Cd au o capacitate de rafinare de 10÷15t/24h, iar dacă se folosesc două coloane de Pb și una de Cd capacitatea se dublează.

Rafinarea prin distilare a aliajelor Al-Mg se bazează pe diferența dintre presiunile de vapori, respectiv temperaturile de fierbere a celor două metale ($T_{\text{fMg}}=110^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{fAl}}=2450^{\circ}\text{C}$). Între aluminiu și magneziu se formează doi compuși chimici Mg_5Al_8 , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ și mai multe soluții solide [29].

Rafinarea se realizează într-o retortă verticală sau înclinată din oțel prevăzută la partea inferioară cu o rezistență electrică, iar la partea superioară cu o instalație de răcire cu apă sau cu un condensator. În vid prin încălzire la 600°C se creează condiții pentru evaporarea magneziului, proces desfășurat intens la 900°C . Aluminiul purificat până la 0,1÷0,2%Mg se colectează la partea inferioară a instalației de unde este evacuat periodic, iar magneziul cu o puritate de 94%Mg condensează la partea superioară.

13.2.4. RAFINAREA ÎN VID

Vidul este starea unui gaz rarefiat care se definește prin valoarea absolută a presiunii, deci comparativ cu presiunea atmosferică la nivelul mării la temperatura de 0°C. Pe măsura micșorării presiunii gazului caracteristicile vidului se apropie de cele ale unui gaz perfect, între moleculele căruia nu există interacțiuni date de forțele gravitaționale, columbiene și moleculare. În condiții tehnice reale, la gradele de vacuumare atinse, mai există încă multe molecule ale elementelor care compun gazul. Astfel, chiar și la un vid înaintat de $1,33 \times 10^{-4}$ Pa mai există circa $3,5 \times 10^{10}$ molecule/cm³. Atmosferele vidate au caracterul unor atmosfere de protecție ce împiedică interacțiunea metal-gaz sau dirijează reacțiile în sensul dorit.

Neutralitatea vidului este dată de concentrația foarte scăzută a gazelor active: O₂, H₂, vapori de apă. Presiunile parțiale ale gazelor active componente sunt cu $10^{-3} \div 10^{-4}$ mai scăzute față de presiunea globală a atmosferei vidate.

În cazul aerului, reducerea presiunii de la $1,01 \times 10^5$ Pa la 10^{-4} Pa determină reducerea presiunii parțiale a oxigenului de la 2×10^4 Pa la 2×10^{-4} Pa [17]. Vidarea atmosferelor din agregatele de elaborare deplasează echilibrele reacțiilor chimice către concentrații mai mici ale elementelor și compușilor ce se transformă în faza gazoasă. Acest lucru determină amplificarea proceselor de degazare, de disociere a compușilor chimici și de distilare, precum și micșorarea temperaturii de vaporizare și mărirea vitezei de evaporare. Depresurizarea incintelor de elaborare a metalelor și aliajelor asigură următoarele condiții:

- protecția metalelor și aliajelor de acțiunea gazelor;
- deplasarea către produși a echilibrului reacțiilor chimice ce au loc cu formare de componenți gazoși;
- deplasarea echilibrului fazic în procesele de evaporare;
- degazarea.

Rafinarea metalelor brute în instalații vidate este utilizată pe scară tot mai largă atât pentru rezultatele calitativ superioare cât și pentru faptul că în

unele cazuri: Ca, Cd, In, Se, reprezintă singura metodă eficientă de purificare.

13.2.4.1. Procese de degazare a metalelor și aliajelor în vid

La topire și turnare, metalele și aliajele pot interacționa cu hidrogenul, oxigenul, azotul, vaporii de apă, oxidul și dioxidul de carbon, hidrocarburile, etc. formând soluții, compuși chimici și amestecuri mecanice. În condiții reale de elaborare gazele complexe se descompun, în metal solubilizându-se gazele: H_2 , O_2 , N_2 , care, în general, înrăutățesc calitatea metalului. Solubilitatea gazelor crește cu temperatura, deci la răcire ele devin suprasaturate în metal și formează pori în piesele turnate. Soluțiile și compușii chimici ce se formează între metal și gaze determină durificarea, reducerea plasticității și uneori formarea de pelicule de compuși (incluziuni) la limita grăunților ce vor compromite toate caracteristicile fizico-mecanice.

Dacă procesele de dizolvare (solubilizare) a gazelor în metale sunt condiționate de adsorbția lor la suprafața metalului și difuzia în masă, procesele de degazare în vid se desfășoară exact în sens contrar.

Exceptând domeniul presiunilor înalte și al sistemelor cu solubilitate mare, influența presiunii parțiale a gazelor asupra solubilității lor este dată de legea lui Henry.

$$[S] = KP^n \quad (13.78)$$

în care:

S – solubilitatea gazului;

K – constantă de solubilitate ce depinde de natura metalului și a gazului;

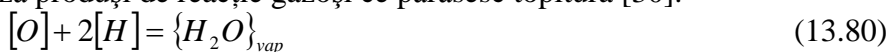
$$n = \frac{1}{2} \text{ pentru cazul dizolvării în stare atomică.}$$

Deci pentru gazele amintite: H_2 , O_2 , N_2 , care se dizolvă sub formă atomică, este valabilă legea lui Sieverts:

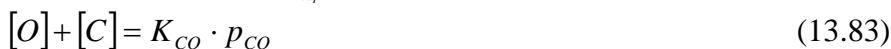
$$[S] = K\sqrt{P} \quad (13.79)$$

La topirea în atmosferă vidată, ca urmare a scăderii presiunii sistemului și implicit a presiunilor parțiale ale gazelor, se va reduce semnificativ și solubilitatea lor în baia metalică. Spre deosebire de hidrogen

și azot, care au solubilități ridicate în metale, oxigenul are o solubilitate scăzută și formează oxizi cu majoritatea metalelor. Oxizii precipită în topitură și, dacă coagulează sub formă de pelicule și aglomerări mari, coboară toate caracteristicile aliajului. Dezoxidarea acestora este favorizată de prezența hidrogenului și a carbonului, care la temperatura de elaborare formează produși de reacție gazoși ce părăsesc topitura [30].



Conform legii acțiunii maselor:



Prin tratarea în vid, când presiunea parțială a H_2O_{vap} și CO scade, se creează condiții de dehidrogenare și decarburare a aliajelor. Sunt posibile reacții de reducere a oxizilor existenți în baie și la interfața baie-zgură [31].



13.2.4.2. Mecanismul și cinetica proceselor de degazare în vid

În general, degazarea topiturilor metalice se face după următorul mecanism:

- transportul atomilor de gaz prin difuzie și convecție din interiorul topiturii la limita interfazică;
- trecerea atomilor de gaz din soluție în stare de atomi adsorbiți la suprafața topiturii;
- reacția dintre atomii de gaz adsorbiți la interfața și formarea de molecule sau reacția lor cu atomii altor elemente;
- desorbția moleculelor de gaz de la suprafața topiturii;
- difuzia sau deplasarea convectivă a moleculelor în faza gazoasă.

În Figura 13.6 este reprezentată cinetica procesului de degazare considerându-se că întregul proces este limitat de fenomenele de transport în topitură, de transportul în faza gazoasă, de fenomenele ce au loc la interfață și, simultan, de toate acestea.

a) Transportul de substanță în topitura metalică

Transportul atomilor de gaz din interiorul băii, metalice către limitele sale exterioare se face prin difuzie și convecție. Deoarece procesele de difuzie sunt mai lente, transportul se realizează în principal prin convecție forțată (agitare electromagnetică și barbotare cu gaze) sau naturală (gradienți de densitate).

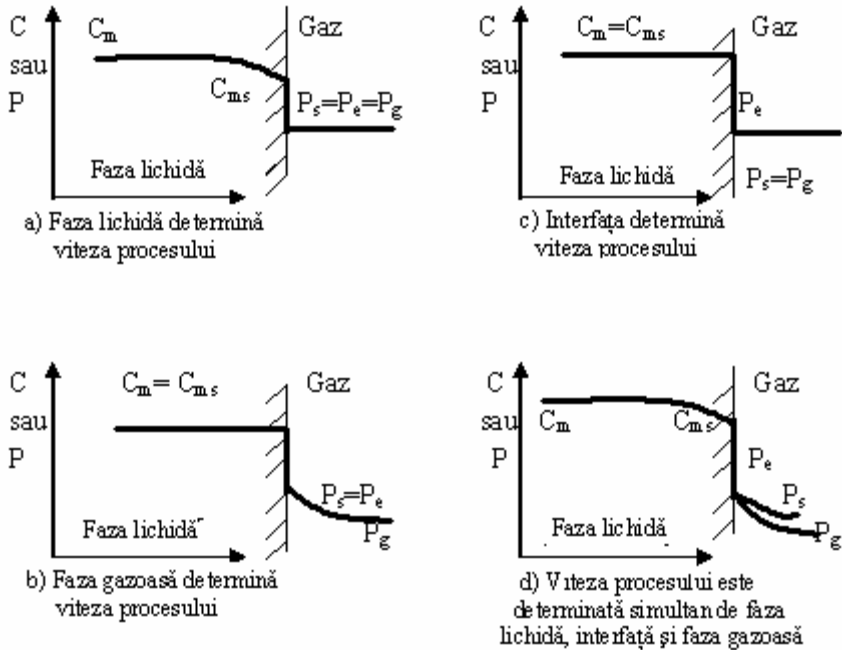


Figura 13.6. Schema variației concentrației și presiunii în procesul de degazare limitat cinetic în diferite etape [9]: C_m – concentrația medie a substanței dizolvate în topitură; C_{ms} – concentrația în stratul superficial; P_e – presiunea parțială de echilibru corespunzătoare concentrației C_{ms} ; P_s – presiunea la suprafața topiturii; P_g – presiunea în faza gazoasă .

La o viteză mare de desorbție a moleculelor din stratul superficial se formează un strat limită de concentrație care determină viteza transferului de masă și a întregului proces de degazare. În aceste condiții, fluxul de difuzie prin stratul limită se poate exprima prin modelul dublului film.

$$J = \frac{D}{\delta} (C_{ms} - C_m) = K_d (C_{ms} - C_m) \quad (13.86)$$

unde:

D – coeficientul de difuzie prin stratul limită;

δ - grosimea stratului limită;

K_d - coeficientul de transfer de masă;

C_m - concentrația medie a gazului în topitură;

C_{ms} - concentrația gazului în stratul superficial.

Fluxul de masă exprimat prin cantitatea de gaz ce părăsește topitura de volum V și suprafață A , în timpul t , este.

$$J = \frac{V}{A} \cdot \frac{d(C_m)}{dt} \quad (13.87)$$

Prin egalarea celor două fluxuri rezultă:

$$\frac{d(C_m)}{dt} = \frac{A}{V} K_d (C_{ms} - C_m) \quad (13.88)$$

După integrare se obține:

$$\ln \frac{C_{ms} - C_m}{C_{ms} - C_{mo}} = -\frac{A}{V} K_d \cdot t \quad (13.89)$$

în care C_{mo} este concentrația medie la momentul inițial.

În timpul procesului de degazare în vid grosimea stratului limită variază, ceea ce determină o variație a cantității de substanță conținută în acesta, figura 13.7.

Prin definiție, fluxul de difuzie poate fi exprimat astfel:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (13.90)$$

în care n reprezintă numărul de moli de gaz difuzat.

Pentru o suprafață unitară de difuzie, din figura 13.7 pe cale geometrică se obține:

$$dn = \frac{1}{2} (C_{ms} - C_m) d\delta \quad (13.91)$$

sau

$$dn = \frac{1}{2} (C_{ms} - C_m) \frac{d\delta}{dt} \quad (13.92)$$

Prin combinarea relațiilor (13.86), (13.90) și (13.92) rezultă:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2D}{\delta} \quad (13.93)$$

din care, după integrare, se obține:

$$\delta = 2\sqrt{Dt} \quad (13.94)$$

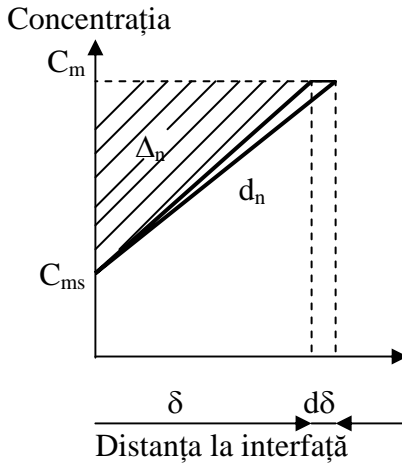


Figura 13.7. Variația concentrației într-un element unitar de volum din stratul limită [32].

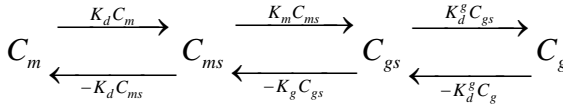
Valoarea medie a grosimii stratului limită, δ_m , după un anumit timp, se exprimă prin relația:

$$\delta_m = \sqrt{Dt} \tag{13.95}$$

Deci grosimea medie a stratului limită variază aproximativ cu rădăcina pătrată a timpului de difuzie.

Transferul de masă între faza lichidă și faza gazoasă

Mecanismul procesului de degazare în vid se poate reprezenta astfel:



Transferul prin difuzie în stratul limită din topitură	Schimbarea fazei în zona de reacție	Transportul în faza gazoasă
--	---	-----------------------------------

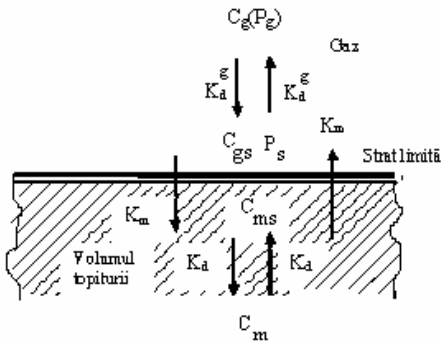


Figura 13.8. Reprezentarea schematică a procesului de transfer de masă între topitură și masa gazoasă

Din Figura 13.8, unde este simbolizat transferul de masă între topitură și faza gazoasă, reiese că fluxul masic în baia metalică este dat de diferența dintre transferul de masă către suprafață, ce este proporțional cu concentrația medie, C_m , din topitură și transferul de masă în sens invers, care este proporțional cu concentrația medie din stratul superficial, C_{ms} .

$$\frac{dn_m}{dt} = K_d (C_{ms} - C_m) \quad (13.96)$$

unde n_m este numărul de moli difuzați prin masa topiturii.

La trecerea atomilor din stratul superficial al topiturii în stratul limită din faza gazoasă constantele de proporționalitate ale transferului de masă sunt diferite, K_m și, respectiv, K_g , și prin urmare fluxul masic va fi:

$$\frac{dn_g}{dt} = -K_m C_{ms} + K_g C_{gs} \quad (13.97)$$

în care:

n_g – numărul de moli ce trec în faza gazoasă;

C_{gs} – concentrația molară în stratul limită din faza gazoasă aflată în contact cu topitura.

Analog, fluxul masic al transferului în fază gazoasă se exprimă:

$$\frac{dn_g}{dt} = -K_d^g (C_g - C_{gs}) = \frac{K_d^g}{RT} (p_g - p_s) \quad (13.98)$$

în care:

K_d^g - coeficientul de transfer de masă în faza gazoasă;

C_g - concentrația molară în faza gazoasă;

p_g - presiunea parțială în volumul fazei gazoase;

p_s - presiunea parțială în stratul limită al fazei gazoase;

R - constanta generală a gazelor.

Relația este valabilă pentru o comportare ideală a fazei gazoase, când $pv = nRT$.

La echilibru $\frac{dn_g}{dt} = 0$ și, respectiv,

$$\frac{K_g}{K_m} = \frac{C_{ms}}{C_{gse}} = L \quad (13.99)$$

în care:

C_{gse} – concentrația de echilibru în stratul limită din faza gazoasă;

L – coeficientul de solubilitate al lui Ostwald.

Coeficientul lui Ostwald are o valoare constantă dacă există o dependență liniară între concentrația în topitură a gazului dizolvat și presiunea sa parțială la suprafața acesteia.

Dacă atomii ce părăsesc topitura formează molecule din câte Z atomi, atunci:

$$\frac{dn_m}{dt} = Z \frac{dn_g}{dt} \quad (13.100)$$

Din ecuațiile (13.96)÷(13.100) se obține:

$$\frac{dn_m}{dt} = \frac{\left(L \frac{C_g}{C_m} - 1 \right) C_m}{\frac{1}{K_d} + \frac{1}{ZK_m} + \frac{1}{ZK_d^g}} \quad (13.101)$$

sau

$$\frac{dn_m}{dt} = KC_m \left(\frac{LC_g}{C_m} - 1 \right) \quad (13.102)$$

în care:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{ZK_m} + \frac{1}{ZK_d^g} \quad (13.103)$$

K este coeficientul global de transfer de masă și reprezintă rezistența totală opusă transferului de masă.

Pentru calcularea lui K_m considerăm că la echilibru numărul de molecule transferat de la suprafața topiturii în faza gazoasă este egal cu numărul de molecule adsorbite din faza gazoasă pe unitatea de suprafață și unitatea de timp.

Numărul de moli adsorbiți se poate calcula pe baza unei ecuații asemănătoare celei a lui Langmuir, ce exprimă viteza de evaporare în regim molecular.

$$\frac{dn_g}{dt} = -\varepsilon \frac{p_e}{RT_{ms}} \sqrt{\frac{RT_{ms}}{2\pi M}} \quad (13.104)$$

în care:

p_e – presiunea de echilibru corespunzătoare concentrației de suprafață C_{ms} ;

T_{ms} – temperatura gazului la suprafața topiturii, egală cu temperatura topiturii la suprafață;

ε - coeficient de adsorbție sau condensare a moleculelor ce ating suprafața;

R – constanta generală a gazelor.

Conform legii acțiunii maselor, la trecerea atomilor din stratul superficial al topiturii în stratul limită al fazei gazoase sub formă de molecule cu Z atomi, se obține.

$$K_1 = \frac{C_{ms}}{p_e^{1/Z}}, \text{ deci } p_e = \left(\frac{C_{ms}}{K_1} \right)^Z \quad (13.105)$$

Prin înlocuire în ecuația (13.104) rezultă:

$$\frac{dn_g}{dt} = -\varepsilon \left(\frac{C_{ms}}{K_1} \right)^Z \cdot \frac{1}{R} \sqrt{\frac{R}{2\pi MT_{ms}}} \quad (13.106)$$

sau

$$\frac{dn_m}{dt} = -C_{ms} Z \frac{\varepsilon C_{ms}^{Z-1}}{K_1^Z R} \sqrt{\frac{R}{2\pi MT_{ms}}} \quad (13.107)$$

iar

$$K_m = \frac{\varepsilon C_{ms}^{Z-1}}{K_1^Z R} \sqrt{\frac{R}{2\pi MT_{ms}}} \quad (13.108)$$

Dacă $C_{ms} \rightarrow 0$, atunci rezistența opusă la trecerea atomilor în faza gazoasă $\left(\frac{1}{ZK_m} \right)$ este infinit mai mare. În acest caz procesul de degazare va

fi determinat din punct de vedere cinetic de trecerea atomilor de la suprafața topiturii în faza gazoasă. Constanta de echilibru K_1 se poate exprima astfel:

$$K_1^Z = \frac{C_{ms}^Z}{p_e} = \frac{C_{ms}^Z}{RTC_{gse}} \quad (13.109)$$

dar

$$\frac{C_{ms}}{C_{gse}} = L$$

deci

$$K_1^Z = \frac{C_{ms}^{Z-1} L}{RT_{ms}} \quad (13.110)$$

iar

$$K_m = \frac{\varepsilon}{L} \sqrt{\frac{RT_{ms}}{2\pi M}} \quad (13.111)$$

dar $\sqrt{\frac{RT_{ms}}{2\pi M}} = K_d^g$ exprimă viteza medie a fazei gazoase și este echivalentă cu coeficientul de transfer de masă în fază gazoasă.

Prin urmare

$$K_m = \frac{\varepsilon}{L} K_d^g \quad (13.112)$$

Deoarece rezistența opusă transferului de masă de către faza gazoasă este foarte mică, ea se poate neglija și coeficientul global al transferului de masă va fi:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{Z\varepsilon K_d^g} \quad (13.113)$$

Dacă

$$\frac{L}{\varepsilon K_d^g} \ll \frac{1}{K_d} \quad \text{și} \quad L \ll \frac{\varepsilon K_d^g}{K_d}$$

atunci rezistența opusă transportului de substanță este dată de rezistența opusă transferului de masă de către topitură.

Curbele de variație ale coeficientului de solubilitate a hidrogenului și azotului prezentate în Figura (13.9) arată scăderea rapidă a acestuia la mărirea concentrației. Deoarece $\varepsilon \ll 1$, neglijarea rezistenței opuse trecerii atomilor în faza gazoasă este posibilă numai la concentrații mari ale gazelor în topitură.

În concluzie, viteza procesului de degazare la concentrații mari ale gazelor în aliajul lichid este determinată de viteza de difuzie a gazului din masa topiturii către stratul limită atunci când depresiunea realizată deasupra acesteia asigură transferul în faza gazoasă cu viteză mare.

Din punct de vedere cinetic, degazarea aliajelor se realizează pe două căi:

- prin formarea de bule de gaz;
- prin difuzia gazului spre suprafața interfazică.

Degazarea prin bule de gaz se produce numai într-un strat superficial subțire, de grosime h , dată de relația [32]:

$$h = \frac{10}{\gamma} (p_{ge} - p), \text{ în mm} \quad (13.114)$$

unde:

γ - greutatea specifică a aliajului, în $\text{daN}/\text{dm}^3 \cdot 10^{-6}$;

p_{ge} – presiunea parțială a gazului în faza gazoasă, aflată la echilibru cu baia metalică, în mmHg;

p – presiunea realizată în faza gazoasă, în mmHg.

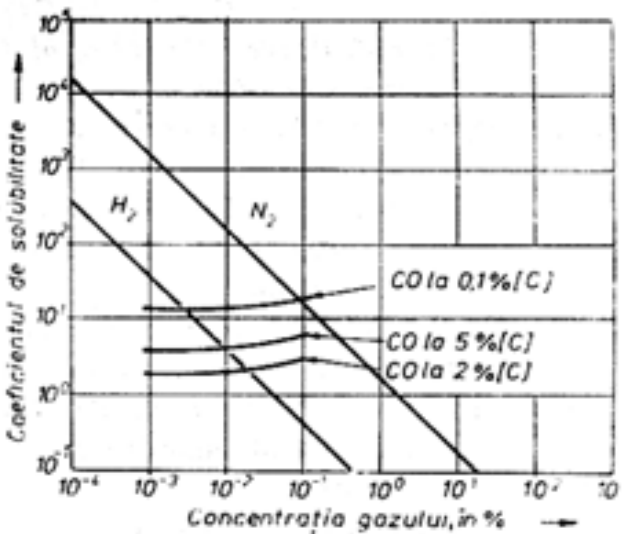


Figura 13.9. Variația coeficientului de solubilitate cu concentrația gazului în topitură [33].

În cazul băilor metalice de adâncime mare procesul de degazare este îngreunat deoarece suprafața de formare a bulelor este mică în condițiile în care adâncimea de formare a bulelor ce pot învinge presiunea metalostatică reprezintă foarte puțin din înălțimea totală a coloanei de aliaj lichid. În

aceste situații, degazarea este facilitată de barbotarea intensă a băii cu gaze inerte sau active, sau de agitarea electromagnetică puternică a băii.

13.2.4.3. Procese de vaporizare la elaborarea aliajelor în vid

Vaporizarea metalelor începe la temperaturi obișnuite și se desfășoară intens la temperatura de fierbere. Vaporizarea are loc până se atinge un echilibru între vapori și lichid, adică până la apariția vaporilor saturați. În Figura (13.10.) sunt prezentate corelațiile dintre temperatură și presiunea de vapori pentru condițiile de presiune normală deasupra băii metalice [34].

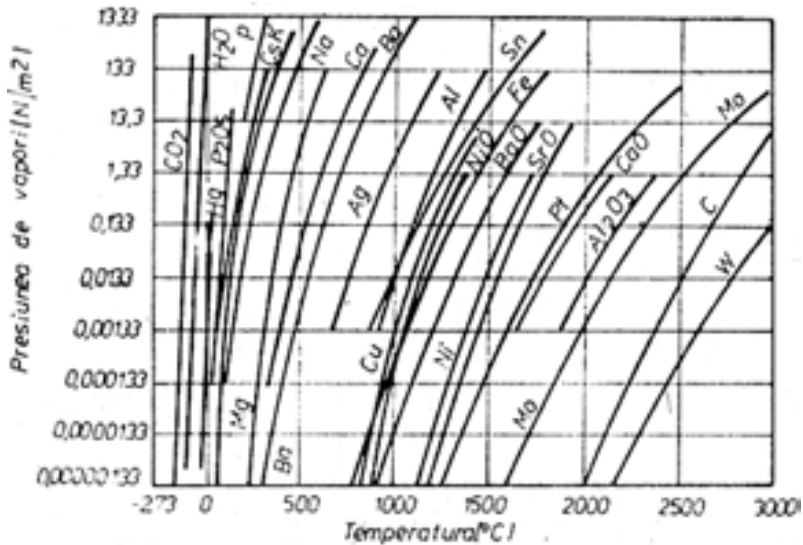


Figura 13.10. Dependența de temperatură a presiunii de vapori a unor metale și oxizi [34].

La scăderea presiunii totale deasupra băilor metalice, presiunea de vaporizare a metalelor se atinge la temperaturi mai scăzute. Micșorarea temperaturii de fierbere pe măsura scăderii presiunii deasupra topiturii are o importanță mare la topirea în vid când metalele se pot vaporiza atât de intens încât topitura nu se poate obține în mod practic.

Vaporizarea se realizează fie direct de la suprafața topiturii, fie prin formarea de bule în interiorul topiturii, fie prin ambele mecanisme [9].

Formarea bulelor este greu de realizat datorită valorilor mari ale presiunii metalostatice, ale căldurii latente de evaporare, ale tensiunii superficiale și ale conductivității termice. Formarea bulelor este posibilă atunci când concomitent se degajă și gazele din topitură și se creează condiții ca presiunea în bula de gaz să fie :

$$P_b \gg \rho gh + \frac{2\sigma}{r} + P \quad (13.115)$$

în care:

P_b – presiunea în bula de gaz sau vapori;

ρ - densitatea topiturii;

h – adâncimea la care se formează bula;

σ - tensiunea superficială;

r – raza bulei;

P – presiunea totală la suprafața topiturii.

Vaporizarea straturilor superficiale de la contactul cu atmosfera vidată se realizează cu viteză mare ca urmare a presiunii de vapori mai mari sau egale cu presiunea exterioară. Conductibilitatea termică fiind mare, întreaga cantitate de căldură se consumă în procesul de vaporizare la suprafața topiturii.

Viteza de evaporare la topirea în vid, care reprezintă cantitatea de substanță evaporată în unitate de timp pe unitatea de suprafață, se calculează cu relația lui Langmuir, stabilită pe baza teoriei cinetico-moleculare a gazelor.

$$V_{\max} = 0,05833 \cdot P_v \sqrt{\frac{M}{T_v}} \quad (13.116)$$

în care:

P_v – presiunea de vapori a topiturii la temperatura de evaporare T_v , în mmHg;

M – masa atomică a elementului ce se evaporă.

Vaporizarea în regim molecular se realizează la presiuni de $10^{-1} \div 10^{-2}$ Pa, destul de greu de obținut în instalații obișnuite. Dacă presiunile sunt mai ridicate se produc ciocniri ale atomilor vaporilor cu atomii gazelor remanente și viteza de vaporizare va fi:

$$v = 0.05833(P_v - p_1) \sqrt{\frac{M}{T_v}} \quad (13.117)$$

în care p_1 reprezintă presiunea vaporilor la suprafața de evaporare. Presiunea gazelor reziduale peste o anumită valoare, numită presiune critică, determină viteza de evaporare a metalelor din topitură.

Pentru aliajele complexe, cu mai multe elemente ce volatilizează la temperatura T_v și la depresiunea dată, relația lui Langmuir este de forma [29,35]:

$$V_i = 0,05833\gamma_i x_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{T_v}}, \quad [\text{kg/m}^2\text{s}] \quad (13.118)$$

în care:

γ_i – coeficientul de activitate termodinamică al elementului i ;

x_i – fracția molară a elementului i în topitură;

p_i – presiunea de vapori a elementului i ;

M_i – masa atomică a elementului i .

În general, pierderile de metal prin vaporizarea în vid sunt nedorite în practica elaborării, deoarece modifică compoziția chimică a aliajelor și numai în cazuri deosebite se acceptă degazarea aliajelor prin vaporizarea unor elemente componente.

13.2.5. RAFINAREA PRIN TRATARE CU FONDANȚI

Tratarea topiturilor metalice cu fondanți de rafinare se utilizează mai puțin în metalurgia extractivă, cum ar fi de exemplu rafinarea magneziului, dar mai ales la elaborarea aliajelor.

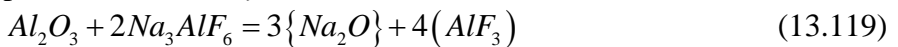
Principalul rol al fondanților este de a capta incluziunile nemetalice, gazele precum și unele impurități metalice formând compuși zgurificabili sau volatili [36].

În general, fondanții sunt constituiți din săruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase precum: cloruri, fluoruri, carbonați, borați, etc., utilizate individual sau în amestec. Trecerea incluziunilor nemetalice din topitură în fondant este posibilă atunci când tensiunea interfazică fondant-

incluziune are o valoare redusă și se realizează o umectare bună a incluziunilor de către fondant.

Clorurile micșorează unghiul de umectare, $\theta < \pi/2$, deoarece anionul Cl^- are raza mare, $r_{Cl^-} = 1,81\text{Å}$, spre deosebire de fluoruri, care măresc unghiul de contact $\theta > \pi/2$, ca urmare a faptului că $r_{F^-} = 1,31\text{Å}$, este mult mai mică. Capacitatea de umectare a clorurilor și fluorurilor crește cu mărimea razei cationului: $r_{Be^{2+}} = 0,31\text{Å}$; $r_{Ca^{2+}} = 0,99\text{Å}$; $r_{Mg^{2+}} = 0,65\text{Å}$; $r_{Ba^{2+}} = 1,35\text{Å}$. Fondanții care conțin cloruri au tensiunea superficială mai mică, umectarea mai bună și în consecință protejează mai bine topitura metalică. În acest caz există riscul ca la turnare fondantul să nu se separe ușor de metal ceea ce poate conduce la impurificarea lui. Din acest motiv, la evacuare, fondantul trebuie să nu umecteze topitura ceea ce se poate obține prin adaosuri de fluoruri [33].

Fondantul de rafinare trebuie ales în funcție de metalul de bază al aliajului, dar și funcție de caracteristicile impurităților. Fondanții utilizați la rafinarea băilor de cupru conțin borați, sulfați, carbonați și cloruri de sodiu. Topiturile de aluminiu se rafinează sub cloruri și fluoruri de sodiu și potasiu. Criolitul are un rol deosebit, el dizolvând alumina în suspensie pe care o descompune conform reacției:



Topiturile de magneziu se protejează și se rafinează cu fluoruri și cloruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase [37].

La alegerea fondanților se va ține cont și de diferența dintre densitatea topiturii și cea a incluziunilor. Pentru eliminarea incluziunilor ce au densitatea mai mică decât cea a aliajului lichid se utilizează fondanți de suprafață. Prin captarea incluziunilor din straturile superioare ale topiturii, acestea își măresc densitatea și tind să coboare locul lor fiind luat de volume de aliaj cu densitate mai mică. La eliminarea incluziunilor ce au densitatea mai mare decât cea a aliajului se utilizează fondanți de fund ce au greutatea specifică mai mare decât cea a aliajului. În acest caz straturile impurificate tind să ocupe zonele inferioare la contactul cu fondantul, iar aliajul purificat se ridică la suprafață. O altă posibilitate este cea de amestecare a topiturii cu

fondantul și antrenarea incluziunilor de către fondant la decantarea și separarea acestuia din lichid.

13.2.6. RAFINAREA PRIN FILTRARE

Rafinarea topiturilor metalice prin filtrare reprezintă una din metodele cele mai eficiente de îndepărtare a incluziunilor nemetalice, a gazelor și chiar a unor impurități metalice [38]. Filtrarea topiturilor metalice se efectuează în instalații speciale sau chiar în forme de turnare.

Funcție de modul de realizare, filtrarea se poate efectua pe filtre inerte sau pe filtre active. Filtrele inerte permit reținerea mecanică a particulelor de incluziuni nemetalice de dimensiuni mai mari decât cele ale canalelor elementului de filtrare executat dintr-un material refractar. Din punct de vedere geometric, materialele utilizate pentru filtrare se găsesc sub formă de granule, fibre, tuburi, plăci, iar din punct de vedere chimic din alumina, zircon, mullit, carbură de siliciu, corund, magnezit, șamot, etc.

Filtrele active sunt confecționate din fonanți și zguri cu temperaturi de topire mai mari decât temperatura de filtrare a aliajului. Pentru acestea se utilizează cloruri, fluoruri, acizi, compuși chimici complecși cu bor, clor, fluor, carbon.

Funcție de mecanismul și locul de reținere, filtrarea se poate realiza la suprafața filtrului și / sau în interiorul filtrului.

Filtrarea de suprafață are loc atunci când incluziunile au cel puțin aceleași dimensiuni ca și porii filtrului prin care curge aliajul [39]. Incluziunile reținute la suprafața filtrului sub acțiunea căldurii și a forțelor de compresiune sinterizează, constituind un nou mediu de blocare pentru celelalte incluziuni. După un timp este posibilă blocarea trecerii în continuare a aliajului, Figura 13.11.

Filtrarea de suprafață se realizează pe filtre de tip fagure, obținute prin extrudarea materialelor ceramice.

Filtrarea internă se realizează atunci când incluziunile au dimensiuni mai mici decât cele ale orificiilor filtrului, depunerea acestora, realizându-se pe pereții canalelor, indiferent de dimensiunea lor.

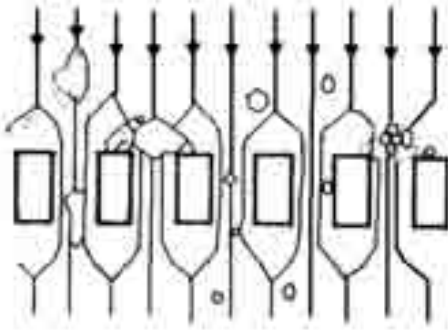


Figura 13.11. Schema de principiu a filtrării de suprafață [33].

Sunt utilizate filtre multicelulare din spumă ceramică cu porozitate de 75÷90%. Principiul de funcționare al unui filtru realizat din spumă ceramică este prezentat în Figura 13.12.

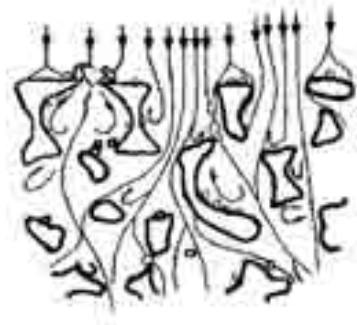


Figura 13.12. Schema de principiu a filtrării interioare

Filtrarea presupune transportul particulelor de incluziuni în interiorul filtrului și apoi reținerea incluziunilor. Deplasarea incluziunilor în interiorul filtrului este consecința forțelor datorate curgerii aliajului lichid, efectului hidrodinamic, când acestea se află sub influența a doi curenți de lichid ce se deplasează cu viteze diferite, a forțelor ascensionale, ce imprimă particulelor viteză:

$$v_a = \frac{d_i^2}{18\eta m} (\rho_m - \rho_i) g \quad (13.120)$$

a forțelor inerțiale:

$$F_i = \frac{\pi d_i^3}{3} (\rho_m - \rho_i) \frac{u_m^2}{d_g} \quad (13.121)$$

și a mișcării browniene caracterizate de raportul:

$$\frac{\bar{X}}{d_g} = \frac{2D_B \Delta t}{u_m} \quad (13.122)$$

în care, conform ecuației Stokes - Einstein,

$$D_B = \frac{TK}{3\pi\eta_m d_i} \quad (13.123)$$

în care:

d_i, d_g - diametrul incluziunii, respectiv al granulei filtrului;

ρ_m, ρ_i - densitatea metalului lichid, respectiv a incluziunii;

$u_m = u_a / \varepsilon$ - viteza medie de curgere prin filtru;

u_a - viteza aliajului;

ε - porozitatea filtrului;

\bar{X} - drumul mediu parcurs de incluziune;

Δt - intervalul de timp în care incluziunea parcurge distanța \bar{X} ;

η_m - vâscozitatea metalului lichid;

T - temperatura metalului lichid;

K - constanta lui Boltzmann;

D_B - difuzivitatea.

Reținerea incluziunilor în interiorul filtrului se realizează prin:

- interceptia directă ca urmare a lovirii suprafeței filtrului;
- depunerea sub efectul greutatei proprii,
- efectul inerției particulelor de densitate mare la schimbarea traiectoriei de curgere a aliajului;
- frecarea dintre incluziuni și pereții filtrului;
- apariția forțelor Van der Waals;
- forțe de tensiune superficială.

Variația energiei libere la reținerea incluziunilor în filtru este [32]:

$$\Delta G = \sigma_{i-f} - \sigma_{m-f} - \sigma_{m-i} \quad (13.124)$$

în care $\sigma_{i-f}, \sigma_{m-f}, \sigma_{m-i}$ reprezintă tensiunile interfazice incluziune-filtru, metal-filtru, respectiv metal-incluziune.

Dar,

$$\sigma_{i-f} = \sigma_{i-g} + \sigma_{f-g} \quad (13.125)$$

în care σ_{i-g} și σ_{f-g} sunt tensiunile interfazice incluziune-gaz și filtru-gaz.

Reținerea incluziunilor se produce atunci când:

$$\sigma_{i-g} + \sigma_{f-g} < \sigma_{m-f} + \sigma_{m-i} \quad (13.126)$$

Dacă se notează cu σ volumul de incluziuni reținute pe unitatea de volum a filtrului și cu τ timpul, atunci viteza de captare a incluziunilor este [40]:

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = KC \quad (13.127)$$

în care:

K – parametru cinetic;

C – concentrația de incluziuni în topitură.

Parametrul cinetic K este funcție de concentrația de incluziuni captate, de proprietățile fizice ale topiturii, de viteza de curgere, de forma și dimensiunile incluziunilor.

$$K = K_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_m} \right) \quad (13.128)$$

în care:

K_0 – coeficientul parametrului cinetic;

σ_m – capacitatea de reținere a incluziunilor de către stratul filtrant.

Din bilanțul masic al incluziunilor se determină soluția ecuației generale a filtrării [34]:

$$\frac{C}{C_1} = \frac{e^{\frac{C_1}{\sigma_m} \varepsilon_i \phi (\theta - \eta)}}{e^{\phi \eta} + e^{\frac{C_1}{\sigma_m} \varepsilon_i \phi (\theta - \eta)} - 1} \quad (13.129)$$

în care indicele "i" se referă la condițiile inițiale, iar ϕ , θ și η sunt parametrii adimensionali, ce se pot determina din:

$$\theta = \frac{tu_m}{\varepsilon_i L}; \quad \eta = \frac{Z}{L}; \quad \phi = \frac{K_0 L}{u_m} \quad (13.130)$$

în care:

ε_i – porozitatea inițială a stratului filtrant,

t – durata;

u_m – viteza medie de alimentare cu aliaj lichid;

L – grosimea stratului filtrant;

Z – distanța de la partea superioară a filtrului.

În stadiul inițial $\frac{\sigma}{\sigma_m} \rightarrow 0$ și deci expresia $\frac{C_i}{\sigma_m} \varepsilon_i \phi(\theta - \eta) \rightarrow 0$.

Ecuția (13.129) devine:

$$\frac{C_f}{C_i} = e^{-\phi\eta} = e^{-\frac{K_0 L}{u_m}} \quad (13.131)$$

în care:

C_i – concentrația inițială de incluziuni;

C_f – concentrația în incluziuni a aliajului filtrat.

Randamentul sau eficiența operației de filtrare, η , este:

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} = 1 - e^{-\frac{K_0 L}{u_m}} \quad (13.132)$$

Dar $\frac{K_0}{u_m} = \lambda$ este coeficientul de filtrare și atunci:

$$\eta = 1 - e^{-\lambda L} \quad (13.133)$$

Din cele de mai sus rezultă că eficiența filtrării este influențată de valoarea parametrului cinetic K și este cu atât mai mare cu cât viteza de trecere a metalului lichid prin filtru este mai mică și grosimea filtrului este mai mare.

Determinarea conținutului de incluziuni se face cu relația:

$$C = \frac{S_i}{rS} \cdot 100, \% \quad (13.134)$$

în care:

S_i – aria suprafeței incluziunilor;

S – aria suprafeței totale;

r – raportul dintre densitatea aliajului și a incluziunilor.

În ultimii ani, literatura de specialitate [40,41,42,43], menționează tendința de efectuare în flux continuu a operațiilor de filtrare, precum și de tratare complexă a topiturilor metalice, când, simultan cu filtrarea, se efectuează degazarea și modificarea.

O astfel de unitate de rafinare-degazare continuă a topiturilor metalice este prezentată în Figura 13.13., în care degazarea în ceea ce privește hidrogenul se realizează prin filtrare în burete de titan și barbotare

cu argon, iar reținerea incluziunilor nemetalice se face prin filtrare într-un strat de bile din aluminiă acoperite cu fondanți.

În Figura 13.14. este prezentată o instalație de rafinare-degazare prin aplicarea vidului sub placa filtrantă.

În cazul filtrării de suprafață, debitul de aliaj lichid se determină cu expresia [32]:

$$Q = \frac{\Delta p}{\frac{\eta_m}{A\varepsilon} \left(\frac{f\alpha V}{A} + r \right)} \quad (13.135)$$

în care:

Δp – căderea de presiune pe grosimea filtrului;

A – aria suprafeței superioare a filtrului;

f – fracția de incluziuni reținute din unitatea de volum de aliaj;

α - rezistența specifică a filtrului;

r – rezistența la filtrare;

η_m - viscozitatea metalului lichid.

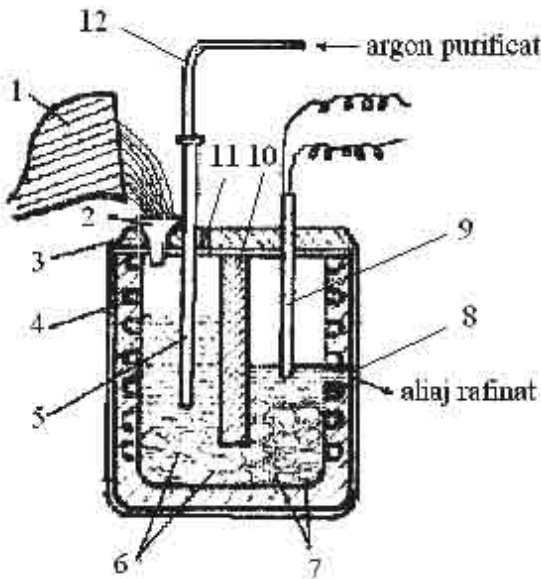


Figura 13.13. Instalație de filtrare-degazare continuă a aliajelor: 1-cuptor basculant de turnare; 2 – pâlnie de turnare; 3 – capac de marinită; 4 – cuptor electric; 5 – tub de grafit poros; 6 – burete de titan; 7 – bile de aluminiu; 8- orificiu de curgere; 9 – termocuplu Pt-PtRh; 10 – perete despărțitor de marinită; 11 – orificiu de evacuare a gazelor; 12 – conductă de oțel inoxidabil.

Pentru cazul prezentat în figura 13.14 debitul de aliaj lichid filtrat va fi cu atât mai mare cu cât depresiunea la partea inferioară a plăcii filtrante este mai ridicată.

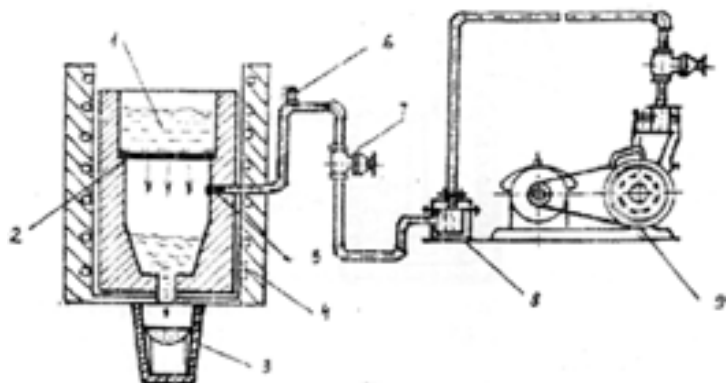


Figura 13.14. Instalație de filtrare în vid: 1-aliaj lichid impurificat; 2-element filtrant; 3-cochilă cu aliaj filtrat; 4-cuptor electric cu rezistență; 5-disc poros; 6-manovacumetru; 7-ventil de vid; 8-filtrul sistemului de vidare; 9-pompă de vid.

13.2.7. RAFINAREA PRIN BARBOTARE CU GAZE

Tratarea topiturilor metalice prin insuflarea de gaze inerte sau active se poate realiza atât în agregatul de topire, într-un agregat special, cât și în oala de turnare. Efectul barbotării este complex și, dacă parametrii tehnologici sunt corect aleși și bine stăpâniți, aliajele obținute sunt de înaltă calitate. Aliajele speciale necesare ramurilor de vârf ale tehnicii, uneori elaborate chiar și în vid, sunt tratate prin acest procedeu care are implicații metalurgice deosebite, legate în special de omogenizare și rafinare.

Principalele efecte ale barbotării cu gaze inerte sunt:

- omogenizarea termică a băii metalice ca urmare a agitării produse de trecerea gazului;
- omogenizarea chimică a topiturii datorită intensificării proceselor de transfer de masă;
- rafinarea de incluziuni nemetalice ca urmare a creșterii vitezei ascensionale a acestora în urma ciocnirii și măririi diametrului lor;
- degazarea prin difuzia gazelor din topitură în bulele ce barbotează și se elimină în atmosferă;
- interacțiunea gazelor active cu elementele nedorite din topitură și formarea unor compuși insolubili în baia metalică;

- intensificarea proceselor fizico-chimice și deci reducerea timpilor de desfășurare a proceselor ca urmare a creșterii vitezei de transfer de masă.

Insuflarea gazului în topitură se face cu ajutorul unei lănci, protejate sau nu cu material refractar, prevăzute la capăt cu o piesă refractară cu o porozitate convenabilă sau, în cazul oalelor, printr-un dop poros aflat la fundul acestora. Varianta de suflare prin dop poros sau duză pe la fundul oalei permite barbotarea de la începutul deversării aliajului în oală fără riscuri de împrôscare în exterior, agitarea mai puternică a aliajului și afectarea unui volum maxim de aliaj de către bulele de gaz.

Neajunsurile esențiale ale acestui procedeu sunt cele legate de calitatea deosebită a materialelor refractare și de uzura avansată a acestora, de purificarea gazului insuflat, de răcirea topiturii în timpul tratamentului și de instalațiile complexe de captare a gazelor în cazul tratării cu gaze active toxice.

Presiunea de insuflare a gazului în baia de aliaj lichid, p_i , trebuie să respecte relația:

$$p_i > p_1 + p_2 + \frac{2\sigma}{r} + g\rho_m h_m + g\rho_z h_z \quad (13.136)$$

în care:

p_1 – pierderea de presiune în sistemul de transport al gazului;

p_2 – pierderea de presiune în dopul poros;

σ - tensiunea interfacică lichid-gaz;

r – raza bulelor de gaz;

$g\rho_m h_m$ – presiunea metalostatică a coloanei de metal;

$g\rho_z h_z$ – presiunea exercitată de coloana de zgură;

ρ_m și ρ_z - densitatea metalului, respectiv a zgurii;

h_m și h_z – înălțimea coloanei de metal, respectiv de zgură;

Puterea dezvoltată la barbotarea topiturii de către gazul inert este [44]:

$$P = 11,58Q \left[1 - \frac{T_1}{T_2} + \lg \frac{P_1}{P_2} \right] \quad (13.137)$$

în care:

Q – debitul de gaz insuflat;

T_1 - temperatura gazului la intrarea în topitură;

T_2 – temperatura gazului la ieșirea din baie;

P_1 – presiunea gazului la intrarea în topitură;

P_2 – presiunea gazului deasupra topiturii,

P – puterea.

Procesul și frecvența de formare, precum și diametrul bulelor se determină din condiția de echilibru a forțelor ce acționează asupra unei bule [9]:

$$\frac{\pi}{6} d_b^3 \cdot g(\rho_m - \rho_g) = \pi d_0 \sigma \quad (13.138)$$

în care:

d_b – diametrul bulei de gaz;

d_0 – diametrul orificiului de evacuare a gazului;

ρ_m, ρ_g – densitățile metalului, respectiv gazului.

Relația este valabilă pentru viteze mici ale gazului, când numărul Reynolds în orificiu este mai mic de 500 și arată că diametrul bulelor este independent de viteza gazului, fiind funcție de rădăcina cubică a diametrului orificiului și de natura topiturii și a gazului.

Frecvența de formare a bulelor, în acest caz, este funcție de debitul volumetric de gaz și de diametrul orificiului, iar dacă bulele sunt de același diametru se poate scrie:

$$\sigma = \frac{6Q_g}{d_b^3} \quad (13.139)$$

La viteze mari ale gazului, la care numărul Reynolds în orificiu este cuprins între 500 și 2100, în afara forțelor lui Arhimede și cele datorate tensiunii superficiale mai apar forțe de inerție și de mișcare a lichidului în procesul de creștere a bulelor. Pentru acest caz se poate accepta o relație empirică de determinare a frecvenței maxime de formare a bulelor:

$$\sigma_{\max} = 6,7 \cdot v^{0,13} \cdot d_0^{0,43} \quad (13.140)$$

în care.

σ_{\max} - frecvența maximă de formare a bulelor, în bule/s;

v – viteza volumetrică a gazului, în cm^3/s ;

d_0 – diametrul orificiului, în cm.

Diametrul mediu al bulelor se determină din relația:

$$d_b = 0,286 \cdot d_0^{0,5} N_{Re,0}^{0,33} \quad (13.141)$$

în care $N_{Re,0}$ este numărul lui Reynolds în orificiu.

13.2.7.1. Dinamica bulelor de gaz în topiturile metalice

Forțele ce acționează asupra bulelor de gaz, forța arhimedică și forțele de rezistență opuse de topitură determină valoarea vitezei de deplasare a acestora în topitura metalică. Dacă pe parcursul lor ascensional bulele își măresc volumul datorită reacțiilor chimice, a transferului de masă la limita interfazică sau a modificării presiunii externe, atunci și viteza lor de deplasare se modifică. Aprecierea generală a fenomenelor de mișcare a bulelor de gaz se face pe baza valorilor numărului lui Reynolds:

$$N_{Re,o} = \frac{d_b v_a \rho_m}{\eta_m} \quad (13.142)$$

în care:

$N_{Re,o}$ – numărul Reynolds pentru bulele de gaz;

v_a – viteza ascensională a bulelor de gaz;

d_b – diametrul bulelor de gaz

ρ_m , η_m – densitatea și vâscozitatea topiturilor metalice.

Bulele cu diametrul mai mic de 2mm au numărul Reynolds $N_{Re,o} \leq 2$ și o viteză ascensională dată de ecuația lui Stokes:

$$v_a = \frac{1}{18} \frac{d_b^2 g}{\eta_m} (\rho_m - \rho_g) \quad (13.143)$$

Bulele cu $2 \text{ mm} < d_b < 4 \text{ mm}$ au numărul Reynolds $2 < N_{Re,b} < 400$ și se caracterizează printr-o mișcare a interfeței cu faza lichidă, o micșorare a forțelor de rezistență și o viteză ascensională cu 50% mai mare decât viteza rezultată din ecuația lui Stokes.

Bulele ce au un diametru echivalent $5 \text{ mm} < d_b < 9 \text{ mm}$ și $400 < N_{Re,b} < 5000$, iau forma elipsoidală și se deplasează după o traiectorie în spirală.

Bulele de dimensiuni mari, ce au diametrul echivalent $d_b > 10 \text{ mm}$ și $N_{Re,b} > 5000$, iau forma unei calote sferice și se deplasează la vâscozități scăzute ale topiturii cu viteza ascensională:

$$v_a = 2,26\sqrt{d_b} \quad (13.144)$$

Dacă la intrarea în topitură la nivelul orificiului de insuflare aflat la adâncimea H presiunea în bulă, P_0 , este:

$$P_0 = P_{atm} + \rho_m gH \quad (13.145)$$

atunci la o distanță x față de acest orificiu presiunea p_x va fi:

$$p_x = p_0 - \rho_m gx \quad (13.146)$$

Dacă considerăm o comportare ideală a gazelor, în sisteme izoterme:

$$p_x V_x = p_o V_o \quad (13.147)$$

în care V_0 , V_x reprezintă volumele bulelor la nivelul orificiului, respectiv la distanța x față de acesta.

La bulele de dimensiuni mari, a căror viteză ascensională se calculează cu relația (13.144) înlocuirea diametrului cu volumul folosind

relația: $V_b = \frac{\pi d_b^3}{6}$, se obține:

$$v_a = 2,5V_b^{0,167} \quad (13.148)$$

Dar

$$v_a = \frac{dx}{dt} = 2,5V_b^{0,167} \quad (13.149)$$

Din ecuațiile (13.142), (13.143), (13.144) se obține:

$$\frac{dx}{dt} = 2,5 \left(\frac{p_o V_o}{p_o - \rho_m gx} \right)^{0,167} \quad (13.150)$$

Dacă notăm cu t_b timpul necesar bulei să parcurgă distanța H pentru a ajunge la suprafața topiturii și integrăm ecuația de mai sus în limitele:

$$x = 0 \quad \text{la} \quad t = 0$$

$$x = H \quad \text{la} \quad t = t_b, \text{ rezultă:}$$

$$t_b = \frac{p_o^{1,167} - (p_o - \rho_m gH)^{1,167}}{2,29 \rho_m g (p_o V_o)^{0,167}} \quad (13.151)$$

13.2.7.2. Rafinarea de incluziuni nemetalice prin barbotare cu gaze

La barbotarea cu gaze a topiturilor metalice incluziunile nemetalice aflate în suspensie pot suferi un proces de flotare, dacă forțele de coeziune

din lichid sunt mai mari decât forțele de adeziune dintre solid și lichid. Incluziunile ce au unghiul de contact cu gazul și topitura mai mare de $\frac{\pi}{2}$, aderă la bulele de gaz, își măresc viteza ascensională și sunt evacuate în zgură. Cinetica proceselor de transfer al particulelor de incluziuni nemetalice din baia lichidă către atmosfera aflată deasupra topiturii este studiată pe baza echilibrului energetic al forțelor ce acționează asupra particulelor solide.

$$\Sigma E = E_i + E_\sigma + E_a \quad (13.152)$$

unde:

E – energia pentru transferarea particulei din lichid în atmosferă;

E_i – energia datorată forțelor de inerție;

E_σ – componenta energiei superficiale,

E_a – energia dată de forțele ascensionale.

Echilibrul de forțe este:

$$\Sigma F = F_i + F_\sigma + F_a \quad (13.153)$$

Dacă $\Sigma F > 0$, particulele flotează.

Forța inerțială F_i este:

$$F_i = -mg \quad (13.154)$$

unde:

m – masa particulei;

g – accelerația gravitațională.

Forța dată de tensiunea superficială se calculează pe baza variației energiei superficiale [33].

$$\Delta E = \sigma_{PG} + \sigma_{PL} \quad (13.155)$$

Pe baza ecuației de echilibru a lui Young:

$$\sigma_{PG} = \sigma_{PL} + \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (13.156)$$

rezultă:

$$\Delta E = \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (13.157)$$

Pentru întreaga particulă:

$$\Delta E_p = A_p \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (13.158)$$

iar

$$F_{\sigma} = \frac{\Delta E_p}{2r} = \frac{A_p \sigma_{LG} \cdot \cos \theta}{2r} \quad (13.159)$$

în care:

A_p – aria suprafeței particulei;
 r – raza particulei.

Deoarece determinarea ariei suprafeței particulei este greu de efectuat, se preferă exprimarea funcție de masa particulei:

- particule sferice:

$$F_{\sigma} = (6\pi^2)^{1/3} (m/\rho_p)^{1/3} \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (13.160)$$

- particule cubice:

$$F_{\sigma} = (m/\rho_p)^{1/3} \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (13.161)$$

- cazul general:

$$F_{\sigma} = K_s (m/\rho_p)^{1/3} \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (13.162)$$

în care:

K_s – constantă de formă;
 ρ_p – densitatea particulei.

Forța ascensională F_a se calculează astfel:

$$F_a = \rho_L V_p g \quad \text{sau} \quad F_a = mg \frac{\rho_L}{\rho_p} \quad (13.163)$$

în care:

V_p – volumul particulei;
 ρ_L – densitatea lichidului.

Forța rezultantă ce acționează asupra particulei este:

$$\sum F = mg \left(\frac{\rho_L}{\rho_p} - 1 \right) + K_s \left(\frac{m}{\rho_p} \right)^{1/3} \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (13.164)$$

Dacă $\sum F > 0$, atunci particulele au tendința de a flota la suprafața topiturii. Dacă $\sum F < 0$, atunci particulele vor rămâne încorporate în topitura metalică.

Pentru mărirea vitezei de eliminare a incluziunilor aflate în cazul $\sum F > 0$ și pentru a determina și o parte din particulele aflate în cazul

$\sum F < 0$ să floteze la suprafață este necesar ca forța de adeziune dintre particule și bulele de gaz, $F_{adez.}$, să fie mai mare decât $\sum F$.

$$F_{adez.} = 2\pi r \sigma_{LG} \left(\sin \theta - \frac{r}{R} \right) \quad (13.165)$$

unde R este raza bulei de gaz

$$2\pi r \sigma_{LG} \left(\sin \theta - \frac{r}{R} \right) > mg \left(\frac{\rho_L}{\rho_p} - 1 \right) + K_S \left(\frac{m}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{3}} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (13.166)$$

După cum se constată, inegalitatea este cu atât mai mare cu cât unghiul de contact θ are valori mai mari. Pentru incluziunile ce au unghiul de umectare $\theta = \pi/2$, condiția ca acestea să poată fi flotate de bulele de gaz este:

$$\sigma_{LG} > \frac{mg}{2\pi r} \cdot \frac{R}{R-r} \cdot \frac{\rho_L - \rho_p}{\rho_p} \quad (13.167)$$

Prin crearea unor tensiuni superficiale ridicate se asigură deplasarea ascensională a particulelor, iar tensiunea interfazică (metal – lichid – particulă) mare permite desprinderea ușoară a particulelor în suspensie.

13.2.7.3. Transferul de masă din topitură în bulele de gaz

Conform modelului dublului film, fluxul molar de transfer de masă din faza lichidă în bula de gaz:

$$J_a = K_d (C_{A,v} - C_{A,i}) = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (13.168)$$

în care:

$C_{A,v}$ – concentrația speciei A în volumul fazei lichide;

$C_{A,i}$ – concentrația de echilibru la interfața lichid – bulă;

S – aria interfazică lichid – bulă;

$K_d = D_A/\delta$ - coeficientul de transfer de masă;

D_A – coeficientul de difuzie al speciei A;

δ - grosimea interfeței lichid – gaz;

$\frac{dm}{dt}$ - viteza transferului de masă.

Conform legii lui Henry, concentrația de echilibru la interfață, $C_{A,i}$ este:

$$C_{A,i} = Kp_A \quad (13.169)$$

în care:

p_A – presiunea parțială a speciei A, în bula de gaz;

K – constantă de proporționalitate.

Dacă se neglijează presiunea capilară, presiunea totală într-o bulă de gaz depinde de presiunea din atmosfera agregatului și de adâncimea la care se află bula de lichid.

$$P_A = p_{am} + \rho_g (H - x) \quad (13.170)$$

în care:

p_{am} – presiunea deasupra lichidului;

H – adâncimea la care s-a format bula;

x – distanța de la locul de formare la cel în care se află bula la momentul dat;

ρ - densitatea lichidului.

Deci concentrația de echilibru la interfața lichid-bulă, $C_{A,i}$, este:

$$C_{A,i} = K[p_{am} + \rho g(H - x)] \quad (13.171)$$

Pentru cazul gazelor ce se dizolvă sub formă atomică la care se aplică legea lui Sieverts, concentrația acestora la interfață este:

$$C_{A,i} = K'[p_{am} + \rho g(H - x)]^{\frac{1}{2}} \quad (13.172)$$

La presiuni mici ale gazului în interiorul bulelor se poate considera un comportament ideal al gazului și se poate aplica legea generală a gazelor.

$$P_A V_b = nRT$$

în care:

V_b – volumul bulei de gaz;

n – numărul de moli de substanță difuzată în bula de gaz.

Viteza transferului de masă prin intermediul bulelor gazoase, $\frac{dm}{dt}$,

sau exprimând cantitatea de substanță prin numărul de moli, este:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{RT} \left(V_b \frac{dp_A}{dt} + p_A \frac{dV_b}{dt} \right) \quad (13.173)$$

Dar

$$\frac{dV_b}{dt} = \frac{dV_b}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = v_a \frac{dV_b}{dx} \quad (13.174)$$

în care $\frac{dx}{dt} = v_a$ este viteza ascensională a bulelor.

Din relațiile (13.173) și (13.174) rezultă:

$$\frac{dV_b}{dx} = \frac{1}{v_a} \frac{dV_b}{dt} = \frac{1}{v_a p_A} \left(RT \frac{dn}{dt} - V_b \frac{dp_A}{dt} \right) \quad (13.175)$$

Dacă considerăm $x = v_a \cdot t$, atunci, prin derivarea expresiei (13.171)

în raport cu timpul, rezultă:

$$\frac{dp_A}{dt} = \frac{d}{dt} [p_{atm} + \rho g (H - v_a t)] = -\rho g v_a \quad (13.176)$$

Folosind relațiile (13.168); (13.170); (13.171) și (13.176), ecuația (13.175) ia forma:

$$\frac{dV_b}{dx} = \frac{K_d RTS}{v_a} \left[\frac{C_{A,v}}{p_{atm} + \rho g (H - x)} - K \right] + \frac{\rho g V_b}{p_{atm} - \rho g (H - x)} \quad (13.177)$$

Deoarece suprafața bulelor este greu de determinat, acesta se exprimă în funcție de volumul bulei și un coeficient de formă ϕ .

$$S = \phi V_b^{2/3}$$

Coeficientul de transfer de masă și de formă variază nelinier cu volumul bulelor și ecuația (13.177) se rezolvă prin integrare numerică, punând condițiile limită:

$$V_b = V_{b,0} \quad \text{la} \quad x = 0$$

Prin rezolvarea ecuației (13.177) se evidențiază faptul că degazarea este cu atât mai bună cu cât bulele sunt de dimensiuni mai reduse și distanța parcursă de acestea prin baie este mai mare.

13.2.7.4. Mecanismul și cinetica procesului de degazare prin insuflare de gaze

Gazul activ interacționează cu gazul dizolvat în baia metalică, uneori și cu metalele ce compun baia, și formează compuși chimici gazoși inerți față de topitură. Dacă acest deziderat nu este îndeplinit, atunci în urma barbotării are loc impurificarea și nu rafinarea metalului. Un exemplu în

acest sens este rafinarea aliajelor de aluminiu prin insuflare de clor gazos, când în urma reacțiilor se formează acid clorhidric și clorură de aluminiu sub formă de vapori la temperatura de elaborare și care barbotează baia de aluminiu eliminând gazele și incluziunile nemetalice după un mecanism asemănător celui de la barbotarea cu gaze inerte. În urma interacțiunii chimice, proces ce se desfășoară cu viteză maximă din punct de vedere cinetic, degazarea decurge după același mecanism ca și la barbotarea cu gaze inerte, și anume:

- difuzia atomilor gazului dizolvat din volumul băii metalice la suprafața bulelor de gaz datorită apariției unui gradient de concentrație;
- adsorbția atomilor gazului dizolvat la suprafața bulelor;
- formarea moleculelor de gaz dizolvat la suprafața bulelor;
- desorbția moleculelor de gaz de la suprafața bulelor în interiorul lor;
- eliminarea bulelor de gaz în atmosferă.

Factorii principali de influență ai procesului de degazare sunt: mărimea bulelor de gaz, viteza de deplasare a bulelor, debitul de gaz, suprafața de barbotare, timpul de barbotare, viteza de agitare a băii metalice, etc.

Dintre modelele matematice propuse pentru determinarea vitezei de degazare cel mai complet este modelul lui Dantzig, care se bazează pe următoarele ipoteze:

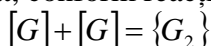
- bulele de gaz formează coloane cilindrice pe înălțimea băii metalice;
- în interiorul coloanei de gaz are loc o agitare intensă, iar în exteriorul ei nu se produc mișcări convective;
- degazarea în interiorul coloanelor de gaz se produce cu viteză foarte mare;
- bulele de gaz sunt de aceeași mărime.

Se consideră o coloană de bule de formă cilindrică cu raza r_1 inclusă concentric într-un cilindru de topitură cu rază r_2 . Viteza de degazare este determinată de viteza de difuzie a gazului dizolvat din zona $r_1 < r < r_2$ în zona $r < r_1$, unde degazarea are loc instantaneu. Variația concentrației

gazului dizolvat într-un volum cuprins între r_1 și r_2 de grosime δ este dată de legea a II-a a lui Fick în coordonate cilindrice:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

pentru $r_1 < r < r_2$, în care C este concentrația gazului dizolvat la distanța r de axa coloanei de bule și la timpul t . Viteza de formare a moleculelor de gaz dizolvat, conform reacției:



care ulterior sunt adsorbite în bula de gaz inert de diametru d_b , este:

$$\frac{dn}{dt} = -K_1(C_s^2 - C_e^2) = -\pi d_b^2 K(C_s^2 - C_e^2) \quad (13.178)$$

în care:

n – numărul de moli de G_2 ;

K_1 – constanta vitezei de reacție;

K - constanta vitezei de reacție raportată la unitatea de suprafață a bulei de gaz inert;

C_s – concentrația la suprafața bulei;

C_e – concentrația gazului dizolvat în echilibru cu gazul inert barbotat.

Dacă se consideră că pe toată înălțimea coloana de bule conține n_b bule, atunci în discul de grosime infinitezimală δ vor exista δn_b bule, iar suprafața lor totală este $\pi d_b^2 n_b \delta$. Viteza totală de formare a moleculelor de gaz dizolvat în elementul de cilindru de rază r_1 și înălțime δ este:

$$\frac{dn_{total}}{dt} = -\pi d_b^2 n_b \delta K (C_s^2 - C_e^2) \quad (13.179)$$

În ipoteza că atomii de gaz difuzați la interfața $r = r_1$ se transformă în totalitate în molecule biatomice, viteza totală de formare a moleculelor este jumătate din viteza de difuzie a atomilor.

$$\frac{dn_{total}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_G}{dt} \quad (13.180)$$

unde $\frac{dn_G}{dt}$ este viteza de difuzie atomilor și se determină din ecuația fluxului de difuzie a atomilor, J_G , la suprafața cilindrică de rază r_1 .

$$J_G = -\frac{1}{S} \frac{dn_G}{dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_1} \quad (13.181)$$

în care $S = 2\pi r_1 \delta$ este suprafața exterioară a coloanei de bure.

Din relațiile (13.180) și (13.181) rezultă:

$$\frac{dn_{total}}{dt} = -\pi r_1 \delta D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_1} \quad (13.182)$$

Prin combinarea relațiilor (13.179) cu (13.182) rezultă:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_1} = \frac{d_b^2 n_b K}{r_1 D} (C_s^2 - C_e^2) \quad (13.183)$$

Prin rezolvarea ecuației (13.176) în condițiile inițiale:

$$C = C_0 \quad \text{la} \quad t = 0 \quad (13.184)$$

și condițiile limită:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{d_b^2 n_b K}{r_1 D} (C_s^2 - C_e^2), \quad \text{pentru } r = r_1 \quad (13.185)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad \text{pentru } r = r_2 \quad (13.186)$$

se obține concentrația gazului dizolvat funcție de distanța da la axa coloanei de bure și funcție de timp. Pentru simplificarea calculului se definesc variabilele adimensionale:

$$\text{- concentrația: } \bar{C} = \frac{C - C_e}{C_0 - C_e}, \quad 0 \leq \bar{C} \leq 1$$

$$\text{- timpul: } \tau = \frac{Dt}{r_2^2}, \quad 0 \leq \tau \leq \infty$$

$$\text{- distanța radială: } \bar{r} = \frac{r}{r_2}, \quad 0 \leq \bar{r} \leq 1$$

Substituind aceste variabile în ecuațiile (13.176); (13.184); (13.185); (13.186) se obține:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{r}}, \quad \text{pentru } \beta \leq \bar{r} \leq 1 \quad (13.187)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} - N_D [\bar{C} + \alpha] = 0, \quad \text{pentru } \bar{r} = \beta \quad (13.188)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} = 0, \text{ pentru } \bar{r} = 1 \quad (13.189)$$

$$\bar{C} = 1, \text{ pentru } \tau = 0 \quad (13.190)$$

în care:

$$\beta = \frac{r_1}{r_2}, \quad \alpha = \frac{2C_e}{C_0 - C_e},$$

$$N_D = \frac{d_b^2 n_b K r_2 (C_0 - C_e)}{r_1 D}, \quad (13.191)$$

unde:

β - factor geometric ce se stabilește prin dispersia coloanei de bule în topitură;

α - constantă cinetică ce se determină din condiții experimentale;

N_D – raport al vitezei de adsorbție a moleculelor de gaz dizolvat în bulele de gaz inert și viteza de difuzie a atomilor în topitură.

Deci valoarea lui N_D dă indicații asupra etapei ce determină procesul de degazare. Pentru valori mai mari ale lui N_D viteza procesului de degazare este dată de viteza de difuzie a atomilor gazului dizolvat spre coloana de bule, iar pentru valori mici ale lui N_D viteza procesului de degazare este dată de viteza de adsorbție a moleculelor de gaz dizolvat în bulele de gaz inert.

Sistemul de ecuații (13.187) ... (13.190) se rezolvă pe cale grafică, pentru fiecare valoare a lui β obținându-se familii de soluții pentru N_D . În Figura 13.15 sunt prezentate câteva soluții grafice pentru parametrii α , β și N_D .

Modelul lui Dantzig a dat o bună concordanță cu datele experimentale la degazarea aliajelor de aluminiu atunci când $\beta < 0,7$. La valori mai mari ale lui β se consideră că mișcarea convectivă are loc în întregul volum de topitură.

Dacă bulele au același diametru, numărul de bule n_b pe unitatea de lungime se poate determina funcție de debitul volumetric al gazului inert și funcție de viteza ascensională a bulelor pin topitură.

a) $\alpha = 0,33$; $\beta = 0,1$; b) $\alpha = 0,33$; $\beta = 0,25$; c) $\alpha = 0,33$; $\beta = 0,5$

$$n_b = \frac{\nu}{v_a} = \frac{6Q}{\pi d_b^3 v_a} \quad (13.192)$$

în care:

ν - frecvența de emisie a bulelor, în bule / s;

v_a – viteza bulelor, în m / s;

Q – debitul volumetric de gaz inert, în m³/s.

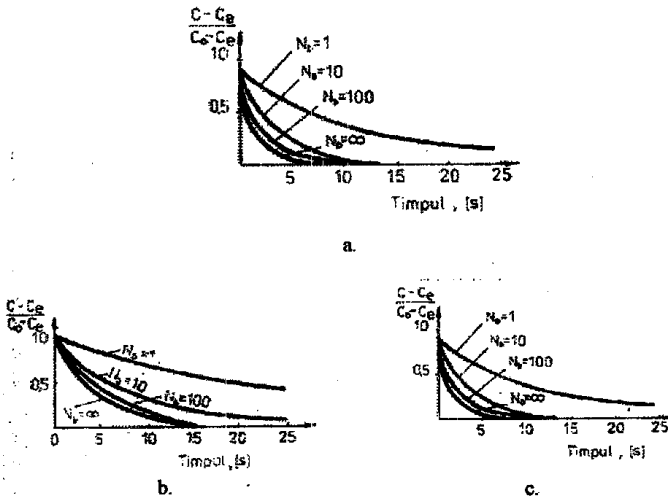


Figura 13.15. Concentrația medie adimensională funcție de timpul adimensional la diferite valori ale parametrilor α , β și N_D .

13.2.8. RAFINAREA SUB ACȚIUNEA VIBRAȚIILOR ȘI A ULTRASUNETELOR

Sub acțiunea vibrațiilor fizice, orice punct din volumul metalului este supus alternativ la presiuni pozitive sau negative cu formarea și dispariția rapidă a golurilor de cavitație ce corespund nodurilor unde armonicele superioare și amplitudinile lor sunt nule [$\Psi(t)=0, a = 0$][36]. Bulele de gaz penetrează în aceste goluri de cavitație unde coagulează și își măresc dimensiunea deplasându-se la suprafața metalului lichid.

Viteza ascensională a bulelor este cu atât mai mică cu cât acestea sunt de dimensiuni mai mici, iar temperatura este mai coborâtă. Prin urmare, temperatura de turnare este strâns legată de alți parametri ai procesului: frecvența, amplitudinea, timpul de vibrație, etc. Când temperatura este prea mare, viteza de dizolvare a gazelor este mai mare decât viteza de eliminare. Când temperatura este prea coborâtă vâscozitatea topiturii este mai mare și eliminarea gazelor împiedică.

Viteza ascensională a bulelor de gaz este determinată de valoarea diferenței dintre suma presiunii gazului în topitura metalică și presiunea exterioară, aceasta din urmă fiind dată de însumarea presiunii atmosferice, a presiunii metalostatice și a presiunii superficiale a metalului.

Deci există două posibilități:

- creșterea presiunii gazului în topitura metalică;
- micșorarea presiunii externe.

Creșterea presiunii gazului se poate obține sub influența vibrațiilor în timpul turnării și solidificării, când orice punct al topiturii metalice este supus alternativ la presiuni ridicate (aproximativ 10 atm.).

Aceste presiuni cauzează creșterea locală a temperaturii și astfel favorizează degazarea. A doua posibilitate de a realiza degazarea este cea de reducere a presiunii externe prin aplicarea vidului. Aplicarea simultană a tratamentului în vid și a vibrațiilor asigură viteze ridicate și randamente superioare ale procesului de degazare.

13.3. RAFINAREA ELECTROLITICĂ

13.3.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Una dintre cele mai răspândite metode de rafinare, în special datorită calității și randamentului, o reprezintă rafinarea electrolitică în soluții apoase sau în săruri topite. Ca urmare a reacțiilor chimice de pe electrozi, sub acțiunea curentului electric, are loc dizolvarea anodică a metalului impurificat și depunerea lui catodică. Anodul, care reprezintă electrodul pozitiv, are un deficit de electroni față de metalul în stare neutră și tendința să primească electroni ceea ce îi conferă un puternic caracter oxidant.

Reacțiile de oxidare anodică și dizolvarea ionilor metalici în soluție au loc datorită atracției electronilor de la suprafața metalului și apariția ionilor pozitivi existenți în rețeaua cristalină.



Catodul, care reprezintă electrodul negativ, are electroni în exces față de starea neutră a metalului, cedează electroni și are un pronunțat caracter reducător



În afara proceselor de oxidare anodică și a celor de reducere catodică, care stau la baza rafinării electrolitice a metalelor, mai au loc reacții secundare la electrozi sau în electrolit, fenomene de polarizare și supratensiuni.

Și în cazul rafinării metalelor se aplică legile cantitative ale electrolizei, stabilite de Faraday încă din 1833, referitoare la relațiile dintre cantitatea de electricitate și cantitatea de substanță depusă.

Legea I – Pentru orice proces de electrod, cantitatea de substanță m (în grame) transformată prin electroliză este direct proporțională cu intensitatea I (în amperi) a curentului și cu durata t (în secunde) a trecerii lui prin electrolit (adică cu cantitatea de electricitate consumată):

$$m = k \cdot I \cdot t \quad (13.195)$$

în care k este coeficientul electrochimic.

Legea a II-a – La trecerea unei cantități egale de electricitate prin soluții de diferiți electroliți, cantitățile fiecăreia dintre substanțele care suferă transformări sunt proporționale cu echivalenții lor chimici.

$$k = \frac{E}{F} \quad (13.196)$$

în care:

$F = 96491,4$ coulombi (amperi-secundă) sau 26,8 Ah (amperi-oră), denumită constanta lui Faraday, reprezintă cantitatea de energie necesară pentru depunerea unui echivalent gram din orice substanță;

$$E = \frac{A}{Z} \text{ este echivalentul gram;}$$

k , reprezintă masa (în grame) de substanță cu echivalentul gram E depusă la trecerea unui curent de un coulomb.

Conform celor două legi:

$$m = k \cdot I \cdot t = \frac{A}{zF} \cdot I \cdot t \quad (13.197)$$

În practică legile lui Faraday trebuie corectate cu valoarea randamentului de curent $\eta = \frac{q_1}{q_2}$ ce ține cont de pierderile ce apar datorită proceselor secundare (q_1 – cantitatea de electricitate consumată conform legilor Faraday și q_2 – cantitatea de electricitate consumată în practică).

Pentru ca procesul de electroliză să poată avea loc este necesară depășirea valorii critice a tensiunii curentului necesare descompunerii electrolitului. Diferența minimă de potențial aplicată din exterior unei celule cu electrozi inerti, pentru a avea loc electroliza în mod continuu, se numește tensiune de descompunere și are valori de $0,7 \div 1,7$ V pentru substanțele care formează soluții apoase și $0,4 \div 3,7$ V pentru unele săruri topite. De cele mai multe ori tensiunea de descompunere a electrolitului este mai mare decât tensiunea electromotoare a celulei de electroliză.

Mecanismul descărcării ionilor în timpul electrolizei presupune următoarele etape:

- a) transportul ionilor prin difuzie sau migrarea acestora din interiorul soluției la suprafața electrodului;
- b) desfacerea ionilor sau descompunerea ionilor complecși în zona de reacție a electrodului;
- c) descărcarea ionilor la suprafața electrodului;
- d) organizarea atomilor în starea stabilă (molecule gazoase, respectiv rețele cristaline).

Deoarece, în realitate una sau mai multe etape se pot desfășura cu viteze mai mici este necesar să se introducă un surplus de energie electrică din exterior. Aceasta determină deplasarea potențialului de electrod de la valoarea sa de echilibru, iar electrozii scoși din starea de echilibru se numesc electrozi polarizați.

Polarizarea η este dată de tot complexul de fenomene care în timpul funcționării celulei de electroliză provoacă modificări la electrod sau în soluția din imediata apropiere a electrozilor. În figura 13.16 în care este redată dependența densităților de curent de supratensiune, curbele

reprezentate cu linie întreruptă se referă la densitatea curenților parțiali (anodic, respectiv catodic), iar cea cu linie continuă la densitatea de curent total. Punctele de intersecție ale densităților curenților parțiali cu ordonata ($\eta=0$) reprezintă densitatea de curent de schimb. La deplasarea potențialului în M procesul devine preponderent anodic, iar la punctul N procesul este preponderent catodic.

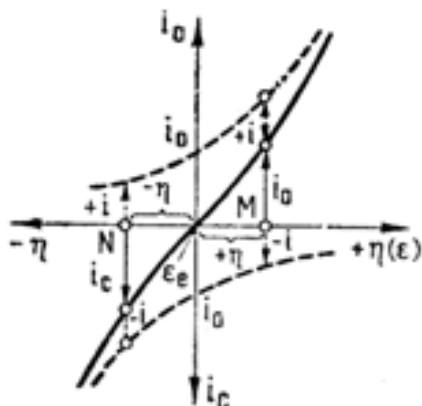


Figura 13.16. Variația densității curenților anodic (i_a), a curenților catodic (i_c) și a curenților exterior (i) cu suprațensiunea (η) [7].

Polarizarea se poate datora acumulării hidrogenului la electrod sau când migrarea ionilor spre electrod este prea lentă. Deoarece, din cauza vitezelor mici de difuzie, concentrația cationilor scade în imediata apropiere a catodului, conform legii lui Nernst, potențialul electrodului crește.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{ZF} \ln C \quad (13.198)$$

La trecerea prin soluție a unui curent de intensitate I , ionii din jurul catodului se descarcă pe electrod și concentrația scade tinzând spre C_0 . În acest caz potențialul de electrod va fi:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{RT}{ZF} \ln C_0 \quad (13.299)$$

Diferența reprezintă valoarea polarizării de concentrație.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon' = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C}{C_0} \quad (13.200)$$

Valoarea lui C_0 în funcție de I se poate calcula atunci când descărcarea ionilor atinge o valoare staționară și viteza de difuzie a ionilor din soluție este egală cu viteza lor de descărcare.

Valoarea polarizării electrochimice care reprezintă diferența dintre potențialul de depunere real și potențialul reversibil se numește supratensiune și se notează cu η . Supratensiunea impune creșterea tensiunii de alimentare a celulei ceea ce conduce la micșorarea randamentului energetic.

Teoretic, rafinarea electrolitică se poate aplica la toate metalele cunoscute, practic însă procedeul se utilizează pentru a rafina: Cu, Pb, Zn, Ni, Sn, Al, Au, Cd, Bi, Sb, Hg, In, Ga, Te. În continuare se vor detalia câteva exemple reprezentative.

13.3.2. RAFINAREA ELECTROLITICĂ A CUPRULUI

Datorită multiplelor combinații chimice care se regăsesc în minereurile și concentratele de cupru, precum și a complexității proceselor de extracție pirometalurgică, cuprul brut, denumit și cupru negru de convertizor sau cupru blister, conține 1÷3% impurități: Pb, Zn, Fe, Sb, Bi, Au, Ag, Pt, Se, Te, etc. După modul cum se comportă în timpul electrolizei acestea se împart în două grupe:

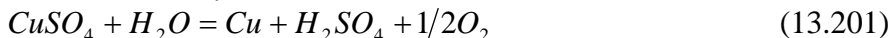
- a) elemente mai electronegative decât cupru care în funcție de potențialul de electrod sunt:
 - impurități solubile în electrolit, mult mai electronegative decât cupru, ex: Fe, Ni, Co, Zn.
 - impurități insolubile în electrolit cu potențialul de depunere foarte apropiat de cel al cuprului, ex: Pb, Bi, Sn, Sb, As, sunt greu de îndepărtat prin electroliză fiind recomandată eliminarea lor pe cale termică.
- b) elemente mai electropozitive decât cupru, ex: Au, Ag, Pt, Se, Te.

Cuprul rafinat termic, cu un conținut ceva mai scăzut în elementele din prima grupă, se toarnă în plăci anodice de 200÷300 kg cu grosimea de 30÷50mm destinate rafinării electrolitice. Datorită cerințelor mari de cupru rafinat pentru electrotehnică și a faptului că se recuperează cantități mari de metale prețioase, aproape întreaga producție de cupru se rafinează electrolitic.

Celulele de electroliză ($L=3,0\div6,0$ m; $l=1,0\div1,1$ m; $h = 1,0\div1,2$ m) executate din PVC sau din beton armat căptușit cu plăci de plumb, conțin ca electrolit soluții acidulate de CuSO_4 ($120\div180$ g/l CuSO_4 și $150\div220$ g/l H_2SO_4) care la temperatura de $55\div70^\circ\text{C}$ are conductibilitatea electrică $1,5\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Catozii din foi subțiri de cupru rafinat electrolitic cu grosimea de $0,5\div0,7$ mm sunt întotdeauna cu unul în plus față de numărul anozilor ($25\div40$).

Electrozii sunt alimentați în curent continuu la o tensiune de $0,35\div0,75\text{V}$. Cuvele de electroliză, în care densitatea de curent este de $210\div260$ A/m², legate în paralel sau în serie, formează baterii de electroliză.

Introducerea unor nitrili organici în electrolit, utilizarea curenților reversibili, modificarea constructivă a celulelor și a bateriilor de electroliză au permis creșterea densității de curent peste 240 A/m² și în consecință creșterea randamentului de curent. În timpul rafinării electrolitul se îmbogățește în sulfat de cupru și sărăcește în acid sulfuric ca urmare a faptului că la anod se dizolvă cu circa 1% mai mult cupru decât se depune la catod. Regenerarea se realizează printr-o electroliză cu anozii insolubili de plumb când are loc reacția:



sau printr-o prelucrare complexă care permite recuperarea tuturor elementelor utile din electrolit (ex.: Ni, Co, Fe). Cuprul rafinat electrolitic are peste 99,96% Cu, $10^{-3}\div10^{-4}\%$ Se, Te, Pb, As, Sb sub 1g/t Au, și $1\div25$ g/t Ag.

Nămolul anodic care reprezintă $0,4\div1,0\%$ din masa anozilor de cupru și care poate conține până la 3500 g Au / t, 190000 g Ag / t, 18% Se, 7% Te, 19% Ni, etc. este supus prelucrării în vederea recuperării metalelor nobile și rare.

13.3.3. RAFINAREA ELECTROLITICĂ A PLUMBULUI

Impuritățile prezente în plumbul brut au un comportament electrochimic diferit. Astfel Cu, Ni, Co, Sn au potențialele de electrod apropiat de cel al plumbului și în consecință se vor depune la catod impurificându-l. Acesta este motivul pentru care întotdeauna anozii se vor

turna din plumb decuprat. Fe și Zn trec în electrolit, iar Au, Ag, Bi, As, Sb nu se dizolvă și rămân în anodul epuizat în stare buretoasă sau cad și formează nămolul anodic.

Anozii, din plumb decuprat au grosimea de 40÷50 mm, iar catozii din plumb rafinat electrolitic au grosimea de 1÷2 mm. Celulele de electroliză din beton, căptușite cu asfalt sau viniplast, sunt legate în baterii la o sursă de curent continuu care asigură o tensiune de 0,35÷0,55 V pe celulă și o densitate de curent de 160÷250 A/m² suprafață catodică.

Electrolitul utilizat industrial este format din acid fluorsilicic H₂SiF₆ în concentrație de 5÷15 % și silicofluorură de plumb PbSiF₆ în concentrație de 135g/l.

Deoarece în timp electrolitul își micșorează concentrația în H₂SiF₆ consumul fiind de 2kg/t Pb rafinat, este necesară alimentarea cu electrolit la 35÷40⁰C cu un debit de 12÷14 l/min. Sub acțiunea curentului electric acidul hexafluorsilicic disociază:



Cationul interacționează cu plumbul din anodul solubil și sub acțiunea curentului electric continuu transportă plumbul la catod. Depunerea plumbului la catod $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$ este proporțională cu intensitatea curentului electric:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{I}{2F} \quad (13.203)$$

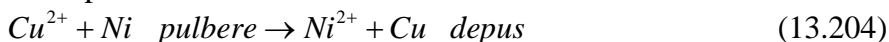
dm – este numărul de moli –gram de plumb depus la catod în intervalul dt ;
 I – intensitatea curentului electric, în A; F – numărul lui Faraday.

La un consum de 100÷110kWh/t Pb și un randament de curent de 97,5% se obține un plumb rafinat cu puritatea de 99,99%. Nămolul anodic, rezultat în proporție de 2÷4 %, conține 12÷14 % Pb, 3÷4% Bi, 40÷50% Sb, 4÷5% As, 1% Cu, 3÷5%Ag și până la 1kg/t Au. După spălări și filtrări repetate nămolul anodic este prelucrat pe cale piro și hidrometalurgică pentru recuperarea metalelor conținute.

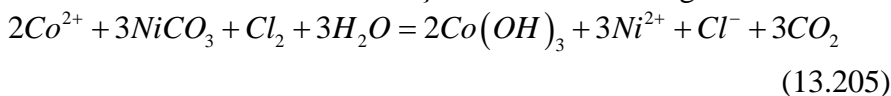
13.3.4. RAFINAREA ELECTROLITICĂ A NICHELULUI

Nichelul brut obținut din minereuri oxidice și sulfuroase la o puritate de 98÷99%, respectiv 93÷95% este supus electrolizei cu anozii solubili în soluții de sulfat de nichel sau amestecuri de sulfat de nichel și clorură de

nihel. În soluție trece Ni, Co și o parte din Cu, iar restul de Cu și metalele prețioase trec în nămolul anodic. Deoarece este posibil ca ionii de Cu^{2+} și H^+ să se descarce la catod înaintea celor de Ni^{2+} și Co^{2+} se vor lua măsuri de separare a spațiilor catodice de cele anodice prin diafragme de pânză de in și fibre sintetice, precum și menținerea unui nivel mai ridicat al lichidului de la catod (catolitul) față de cel de la anod (anolitul). Anolitul, care conține Cu^{2+} și alte impurități dizolvate, este continuu îndepărtat și purificat prin cementare cu pulbere de nichel la $50\div 70^{\circ}\text{C}$.



Electrolitul astfel purificat este alimentat în spațiul catodic la un debit care să asigure permanent menținerea unui nivel mai ridicat ceea ce va împiedica trecerea anolitolui în spațiul catodic. Pentru îndepărtarea fierului din anolit se introduce carbonat de nichel la $60\div 70^{\circ}\text{C}$ și se insuflă aer timp de 2÷3 ore când se formează hidroxid de fier care se depune. Precipitarea cobaltului se face cu carbonat de nichel și insuflarea de clor gazos.



Deoarece descărcarea hidrogenului la catod micșorează semnificativ randamentul de curent se iau măsuri de prevenire precum alimentarea catolitolului la $\text{pH}=3,5$ cu adaos de acid boric. Electroliza se realizează la $55\div 65^{\circ}\text{C}$, densitatea de curent este de $150\div 250\text{A/m}^2$, tensiunea de $2,4\div 2,8\text{V}$ la electroliții din sulfați și $1,8\div 2,0\text{V}$ la electroliții sulfați - cloruri. La un randament de curent de 96% și un consum de $2900\div 3000\text{kWh/t}$ se obțin catozi de nichel cu puritatea de 99,99% care ulterior sunt topiți și turnați în lingouri.

13.3.5. RAFINAREA ELECTROLITICĂ A ALUMINIULUI

Rafinarea electrolitică a aluminiului se realizează la $750\div 800^{\circ}\text{C}$ într-un amestec de fluoruri și cloruri topite nemiscibile în aluminiu, fiind cunoscută sub numele de „rafinarea în trei straturi”. Denumirea provine de la faptul că în celulă se formează trei faze lichide nemiscibile:

a) anodul – aluminiul brut aliat cu 25÷40%Cu, are densitatea de 3kg/dm^3 , temperatura de topire de 550°C și formează un strat de 60÷70mm pe vatra celulei;

b) electrolitul– de compoziție medie: 23% AlF_3 +17% NaF +60% BaCl_2 are densitatea de $2,7\text{kg/dm}^3$ la 800°C și rezistivitatea electrică de $0,65\Omega\text{cm}^2/\text{cm}$;

c) catodul – aluminiul rafinat cu puritatea de 99,992%Al și densitatea de $2,3\text{kg/dm}^3$, la temperatura de desfășurare a procesului de electroliză, se colectează la suprafața băii.

Cuva de electroliză de secțiune pătrată este zidită din cărămizi refractare silico – aluminoase și magnezitice, iar vatra este realizată din blocuri carbonice. Acestea, reprezentând anodul, sunt legate la sursa de curent prin bare metalice încastrate în zidărie, iar catodii din grafit sunt susținuți la partea superioară a celulei printr-o construcție metalică specială. Cuvele legate în serie sunt alimentate în curent continuu la intensități mari de 18000÷45000A și tensiuni de 6÷7V. La o densitate de curent de $0,5\div 0,6\text{A/cm}^2$ și la un consum de 18000kWh/tAl, randamentul de curent este de 98,8 %.

CAPITOLUL 14

METALE RARE ȘI REACTIVE, FEROALIAJE

Expresia *metale rare* sau *mai puțin comune* nu este ușor de definit. Se utilizează pentru unele metale care au început să fie produse pe scară industrială în ultimele decenii, cum ar fi wolframul, molibdenul, beriliul, titanul, zirconiu și niobiul. Aceste metale sunt produse în cantități relativ mici și sunt utilizate în reactoare atomice, nave spațiale, motoare cu reacție, etc. Cu excepția wolframului și molibdenului, celelalte formează compuși extrem de stabili cu oxigenul, azotul și carbonul, așa încât sunt necesare metode speciale pentru a le obține în stare pură. Unele din aceste metale sunt mult mai ușor de produs ca *feroaliaje*. Câteva feroaliaje importante sunt ferocromul, feromanganul și ferosiliciul. În acest capitol se va discuta mai întâi despre producerea de feroaliaje, iar în al doilea rând despre producerea unor materiale reactive în formă pură.

14.1. FEROALIAJE

Feroaliajele sunt produse relativ impure, care, pe lângă componentul valoros a cărui concentrație variază de la 10...12% la mai mult de 90 %, conține o cantitate apreciabilă de fier. Feroaliajele sunt utilizate ca materii prime pentru metalurgia extractivă, pentru industria chimică (mai rar) și în cea mai mare parte (peste 90 %) ca adaosuri la producerea oțelului. Folosirea elementelor dezoxidante și de aliere sub formă de feroaliaje la producerea oțelurilor este determinată de: (1) prețul de cost mai mic față de cel al elementelor pure, (2) asimilarea în oțel cu pierderi reduse și în timp mai scurt.

14.1.1. PROCESE SPECIFICE PRODUCERII FEROALIAJELOR

Materii prime și auxiliare. Materia primă principală pentru producerea feroaliajelor este oxidul sau compusul oxidat al elementului de aliere, aflat sub formă de minereu, concentrat sau minereu artificial. Fierul poate fi rezultatul fierului din minereu sau poate fi adăugat în mod deliberat

cu scopul de a facilita procesul de reducere sau pentru a scădea punctul de topire al aliajului. Elementul reducător se consideră, de asemenea, materie primă deoarece se regăsește într-o anumită proporție în produsul final. Sunt situații când este necesară și utilizarea unor fondanți, care, în final, alături de steril și produsele procesului de reducere formează zgura.

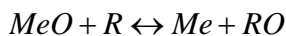
Procese de extragere a feroaliajelor. În general, feroaliajele se obțin prin reducerea oxizilor elementelor de aliere (uneori și cei ai fierului). Evoluția în timp a proceselor este dependentă de [1]:

- *Variația funcțiilor termodinamice:* entalpia, entropia și entalpia liberă;
- *Condițiile de desfășurare a procesului de reducere:* temperatura, presiunea;
- *Existența fierului,* care acționează prin procesele de dizolvare și prin combinarea cu alte elemente;
- *Formarea zgurii,* prin procesele de separare a componentilor sterilului, respectiv a oxidului reducătorului;
- *Cantitățile de reactanți implicate în proces,* care alături de funcțiile termodinamice și condițiile exterioare determină viteza procesului;
- *Proprietățile fizico-chimice* ale produșilor de reacție.

Influența variației funcțiilor termodinamice și a condițiilor termodinamice. Forma generală a reacției de reducere este:



care se poate considera a fi rezultatul a două procese desfășurate simultan:



Pentru reacțiile de disociere a oxizilor, constanta de echilibru se poate înlocui cu tensiunea de disociere p_{O_2} a oxidului. În cazul reacției

(14.1) există relația [1]:

$$K_p = \sqrt{\frac{p_{O_2, MeO}}{p_{O_2, RO}}} \quad (14.4)$$

Pentru ca reacția să se producă în sensul reducerii oxidului metalic este necesar ca:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p < 0 \quad (14.5)$$

de unde rezultă:

$$P_{O_2, MeO} > P_{O_2, RO} \quad (14.6)$$

La temperatura și presiunea dată, procesul de reducere are loc atunci când tensiunea de disociere a oxidului elementului de aliere este mai mare decât cea a oxidului reducătorului.

Stabilitatea oxizilor se poate aprecia fie prin variația entalpiei ΔH^0 corespunzătoare reacției de formare a oxidului, fie prin variația entalpiei libere ΔG^0 de formare a oxidului.

Influența fierului. O caracteristică a proceselor de obținere a feroaliajelor este că procesele de reducere se desfășoară în prezența fierului sau a oxizilor de fier. Oxizii de fier se reduc mai ușor decât majoritatea oxizilor elementelor utile, creându-se astfel condiții termodinamice favorabile desfășurării proceselor de reducere, prin micșorarea valorii totale (în sens algebric) a entalpiei libere a sistemului.

Fierul are rolul de a dizolva elementele utile rezultate în urma procesului de reducere, în acest fel determinând desfășurarea reacției (14.1) spre dreapta. Prin dizolvarea elementului redus în fier, tensiunea de disociere a oxidului elementului $[p_{O_2}]_{MeO}$ depinde invers proporțional de pătratul gradului de saturație s_{Me} , conform relației [1]:

$$[p_{O_2}]_{MeO} = P_{O_2, MeO} \cdot \frac{1}{s_{Me}^2} \quad (14.7)$$

Influența zgurii. Sterilul prezent în minereuri sau concentrate se topește și formează zgura. Impuritățile, provenite din materiile prime și auxiliare, se distribuie între feroaliaj, gaze și zgură, condițiile de desfășurare a procesului influențând proporțiile existente în cele trei faze.

Deși la începutul procesului de reducere compușii utili sunt în stare solidă, odată cu formarea zgurii, se topesc și aceștia. Astfel, dacă inițial reducerea are loc în stare solidă, după formarea zgurii principalele procese de reducere se desfășoară în aceasta. Desfășurarea procesului este determinată de natura oxidului reducătorului: (1) dacă acesta poate părăsi

sistemul (fiind gazos, de exemplu) reducerea continuă în sensul dorit; (2) dacă se formează un oxid al reducătorului care se dizolvă în zgură sau nu poate fi îndepărtat din sistem, procesul continuă doar prin extragerea și separarea metalului util.

Separarea metalului util din zgură este cu atât mai bună cu cât viscozitatea acesteia este mai mică. Viscositatea poate fi micșorată prin creșterea temperaturii sau prin adăugarea de fondanți. Creșterea temperaturii determină intensificarea proceselor de vaporizare și scăderea vitezei de desfășurare a reacțiilor exoterme, motive pentru care mult mai utilă este adăugarea de fondanți. Utilizarea fondanților este limitată de consumul suplimentar de energie și creșterea pierderilor de metal util prin zgură.

Recuperarea elementelor utile. Gradul de recuperare a elementelor utile depinde de natura elementului și concentrația acestuia în feroaliaj. O cantitate mare de element util în feroaliaj implică o cantitate mare de oxid în zgură. Pentru a limita pierderile prin zgură se recomandă utilizarea unei cantități minime de zgură. De asemenea, o cantitate mare de reducător favorizează extragerea elementului util, însă depășirea unui prag critic va determina impurificarea produsului final fie cu alte elemente, fie chiar cu reducător.

14.1.2. PROCEDEE DE PRODUCERE A FEROLIAJELOR

În marea lor majoritate, feroaliajele se obțin prin utilizarea ca reducător a carbonului, a siliciului sau aluminiului.

Reducerea cu carbon. În general, feroaliajele sunt produse prin reducerea minereurilor oxidice cu carbonul. Reducerea cu carbon, posibilă în cazul majorității oxizilor, are loc în cuptoarele electrice cu arc, acestea fiind de două tipuri: (1) cu funcționare continuă (Figura 14.1), (2) cu funcționare discontinuă.

Procedeul electrotermic continuu. Reducerea cu carbon are loc după următoarele reacții:



Majoritatea feroaliajelor se obțin carburate (14.9), cu excepția celor de siliciu. Prin acest procedeu se obțin ferocromul și feromanganul, precum și ferosiliciul.

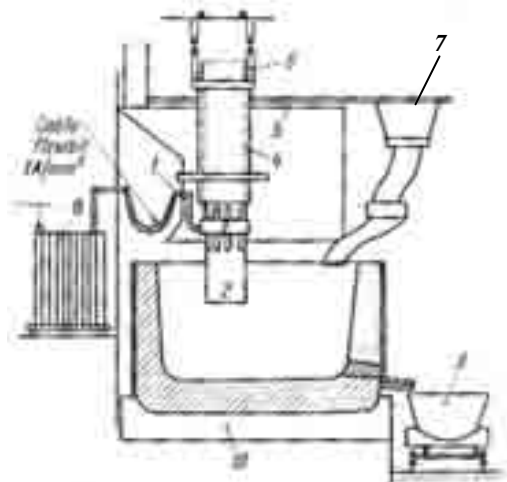


Figura 14.1. Cuptor electric continuu pentru obținerea de feroaliaje [1]: 1 - rețea scurtă; 2 - electroz; 3 - cap de prindere; 4 - manta metalică; 5 - platformă pentru confecționat electrozi; 6 - suport electrod; 7 - buncăr de alimentare; 8 - transformator; 9 - oală de turnare; 10 - fundație.

Procedeu electrotermic discontinuu. În funcție de feroaliaj acest procedeu cunoaște două variante: (1) cu produs lichid, (2) cu produs bloc.

Procedeu discontinuu cu produs lichid. Acest procedeu se folosește când feroaliajul trebuie să conțină o concentrație redusă de carbon și siliciu și o concentrație ridicată de element util. Procesul are loc în două faze:

- Faza de reducere, în care se obține feroaliajul carburat prin reducerea cu carbon;
- Faza de afinare, în care se oxidează carbonul din feroaliaj fie cu ajutorul oxidului elementului util fie cu un alt oxid, conform reacției:



Reacția (14.10) are loc în condițiile formării unei zguri oxidante, prin introducerea de minereu sau concentrat ce conține MeO . Zgura trebuie să fie fluidă, motiv pentru care se introduc fondanți: bazici (var), dacă sterilul este silicios, acizi (cuarțită), dacă sterilul conține Al_2O_3 și MgO . Prin acest procedeu se obțin unele feroaliaje cu crom, vanadiu, nichel, wolfram, molibden.

Procedeu discontinuu cu produs bloc. Acest tip de procedeu se utilizează la producerea feroaliajelor cu elemente utile cu temperaturi de topire mari. Reducerea are loc în stare păstoasă într-o zonă restrânsă sub electrozi. Prin acest procedeu se obțin unele feroaliaje de wolfram, zirconiu, molibden.

Dacă se examinează curbele *energiei Gibbs* date în Anexa C, se observă că *energia standard Gibbs* pentru reacția (14.8) devine negativă peste o anumită temperatură, care crește în ordinea Cr_2O_3 , NbO_2 , MnO , V_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO și Al_2O_3 , reducerea ultimului oxid fiind posibilă peste 2100°C . Astfel, dacă nu există nici o reacție secundară, producerea carbotermică de metale rare și reactive ar putea fi ușor de realizat, 2000°C fiind ușor de obținut într-un cuptor electric cu arc. Din nefericire, cu câteva excepții, aceste metale formează, așa cum s-a văzut anterior, carburi foarte stabile. Acest lucru se observă din curbele energiei Gibbs, care arată că stabilitatea carburilor pe mol de carbon crește în ordinea Mn_3C , NbC , Al_4C_3 , CaC_2 , SiC , Cr_{23}C_6 , VC , TiC și ZrC . Astfel, dacă un oxid al unuia din metalele de mai sus este redus cu un exces de carbon, produsul va fi mai curând o carbură decât metalul pur. Dacă amestecul de reacție ar conține numai carbonul necesar pentru a obține metalul pur, produsul ar putea fi un amestec de carbură de metal și oxid metalic nereacționat.

La presiune atmosferică acest tip de reacție se desfășoară de la stânga la dreapta la creșterea temperaturii. La temperatură constantă și descreșterea presiunii se poate descompune faza de carbură prin încălzirea sa cu un exces de oxid metalic, rezultând metal ce conține o cantitate considerabilă de carbon dizolvat. Aceasta este, de exemplu, cazul pentru ferocrom și feromangan, care în stare topită sunt capabili a dizolva până la 10 % carbon. De asemenea, toate măsurile de reducere semnificativă a conținutului de carbon din metal conduc la creșterea pierderilor de oxid în zgură. Cu toate acestea, prin utilizarea combinată de vacuum și temperaturi ridicate, este posibil să se producă, prin reducere carbotermică, feroaliaje cu conținut redus de carbon și metale pure.

O problemă suplimentară în producerea de metale reactive la temperaturi ridicate este formarea de compuși volatili, în particular suboxizi cum ar fi SiO și Al_2O . Este clar că dacă presiunea parțială a oxizilor volatili

devine în mod semnificativ mai mare decât presiunea CO, producerea carboteimică a metalului va fi imposibilă.

Ferosiliciu. Ferosiliciu este produs prin reducerea cuarțului cu cărbune într-un cuptor electric cu vatră joasă. Fierul vechi sau minereul de fier este adăugat pentru a obține calitatea dorită. Cele mai comune tipuri au concentrațiile de 45 %, 75 % și 90 % Si. Siliciu metalic cu 99 % Si poate fi produs prin aceeași tehnică, dar fără adaos de fier și cu mangal în loc de cărbune.

În forma sa cea mai simplă, reducerea cuarțului (SiO_2) cu carbon poate fi dată prin reacția:



Așa cum deja am văzut, siliciul va reacționa, în prezența carbonului, pentru a forma carbura de siliciu. De asemenea, se va forma o cantitate oarecare de SiO volatil. Chiar dacă producerea carboteimică a ferosiliciului și a siliciului metalic, la scară industrială, are loc de mult timp, termodinamica și mecanismul procesului au fost înțelese mult mai recent.

Aplicând regula fazelor într-un sistem de trei componente, siliciu, oxigen și carbon, suma $P+F$ (faze + grade de libertate) = 5. Pentru o temperatură și presiune arbitrare pot exista cel mult trei faze, de exemplu, două faze condensate și un gaz. Fazele condensate posibile sunt SiO_2 , C, SiC și Si, în timp ce gazul va fi un amestec în principal din CO și SiO.

Între aceste faze pot exista echilibre monovariante, precum [6]:



Dacă, la o temperatură dată, presiunea parțială a unuia din gazele componente este dată, presiunea parțială a celuilalt component este fixată pentru fiecare din combinațiile de faze de mai sus, adică, compoziția gazului este fixată.

Pentru o presiune de lucru totală $p_{\text{CO}+\text{SiO}}$ de o atmosferă, presiunea parțială a SiO este arătată în Figura 14.2, ca o funcție de temperatură pentru

fiecare din echilibrele monovariante de mai sus, de unde se observă că setul de curbe se intersectează în punctele A (1510°C) și B (1820°C), corespunzător combinațiilor invariabile de faze $\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ și respectiv $\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{Si}$.

În această figură, curbele continue se referă la combinațiile de fază stabile, iar curbele întrerupte la combinațiile instabile. Astfel, în punctul C, care corespunde echilibrului dintre SiO_2 , C și Si, sistemul este instabil și tinde să reacționeze pentru a da SiC. Se observă că în punctele A și B, gazul conține 0,4 și respectiv 67 % SiO.

Toate curbele se referă la siliciul ca fază pură. Dacă fierul este adăugat, activitatea siliciului va fi micșorată, așa încât curbele (14.14) și (14.15) vor fi mutate la o presiune parțială mai mică a SiO.

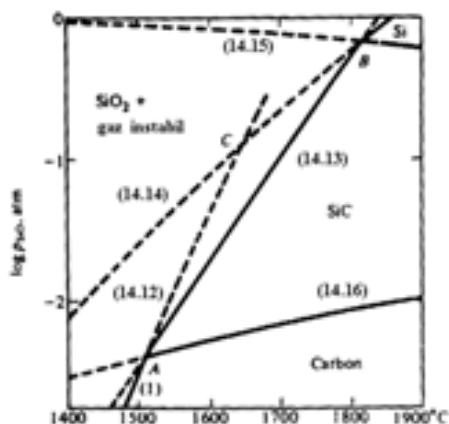
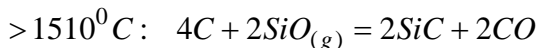


Figura 14.2. Domeniile de preponderență și presiunea SiO pentru $p_{\text{CO}} + p_{\text{SiO}} = 1 \text{ atm}$ în funcție de temperatură în sistemul Si-C-O. Liniile continue corespund echilibrului stabil, iar cele discontinue echilibrului instabil [6].

Pentru producerea siliciului și ferosiliciului în cuptorul electric cu vatră joasă, la presiune atmosferică, amestecul de reacție constă din cuarț și cărbune, cu sau fără deșeuri de fier, iar atmosfera este formată din CO și SiO. La temperaturi peste 1510°C cărbunele reacționează cu SiO și formează SiC, conform inversului reacției (14.16). O reacție directă dintre SiO_2 în stare solidă și C cu formare de SiC, pare puțin posibilă. La temperaturi peste 1820°C , amestecul de SiO_2 și SiC reacționează printr-o combinație a reacțiilor (14.12), (14.13) și (14.14) cu formare de siliciu, CO și $\text{SiO}_{(\text{g})}$.

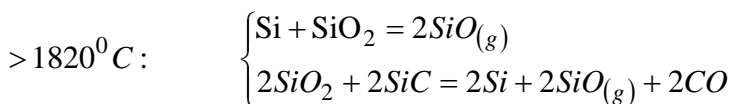
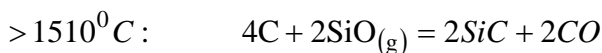
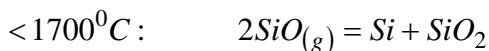
Dacă se consideră că în zonele mai reci ale cuptorului are loc numai reacția de formare a SiC, printr-o inversare a reacției (14.15) se ajunge la

următoarea schemă stoechiometrică, (I) [6]:



La echilibru în punctul *B* amestecul gazos conține circa 67 % SiO și numai 33 % CO. Se observă că zona fierbinte produce de două ori mai mult SiO față de cantitatea absorbită de carbon în zona rece. Prin arderea SiO în aer se formează SiO₂, care se evacuează din cuptor sub formă de fum alb. În acest caz, numai o treime din cuarț ar putea fi convertit în metal, ceea ce înseamnă o eficiență energetică nesatisfăcătoare.

Din fericire, gazul din zona de temperatură mare poate conține mai puțin SiO decât cel corespunzător echilibrului în punctul *B*. Dacă reacția inversă reacției (14.15) este mai rapidă decât reacția (14.14) va rezulta un produs gazos cu mai mult CO și mai puțin SiO decât cel dat pentru punctul *B*. În plus reacția cu carbonul (14.14), la temperaturi sub 1700 °C, se desfășoară de la dreapta la stânga cu separarea SiO din vapori în SiO₂ și Si, care sunt faze condensate. Dacă se consideră că tot SiO, care nu reacționează cu carbonul, condensează în cuptor, se obține următoarea schemă stoechiometrică (II) [6]:



A treia reacție este reevaporarea depozitului format în prima reacție. Se observă că în acest caz cuptorul acționează ca un condensator cu reflux și o anumită cantitate de SiO₂+Si circulă între zona caldă și zona rece, menținând-se astfel compoziția de echilibru a gazului în zona caldă. În practică toată cantitatea de cuarț este convertită în metal, și fără nicio pierdere de SiO prin gazul cuptorului. Cel mai probabil cuptoarele industriale operează undeva între schemele I și II pe baza unei considerabile îndemânări și experiențe astfel încât gazul SiO este reținut și împiedicat să scape în atmosferă.

Un dezavantaj al condensării SiO este că depozitul tinde să blocheze cuptorul, împiedicând o coborâre lină a încărcăturii. Din acest motiv, încărcătura trebuie împinsă regulat, operație bine cunoscută oricărui operator al cuptoarelor de siliciu. Adaosul de fier în cuptor facilitează în mare măsură procesul. Fierul scade activitatea siliciului și acționează de asemenea ca un extra captator pentru SiO în zona mai rece a cuptorului prin absorbția siliciului format în timpul condensării. Prezența fierului vechi poate influența de asemenea în mod favorabil distribuția gazului în cuptor. Este bine cunoscut că ferosiliciul este mult mai ușor de produs decât Si metalic, recuperarea este mai bună, iar consumul de energie mai mic.

Dacă este utilizat cuarțul pur, fabricarea siliciului nu produce nici o zgură. Cu materii prime impure se formează o mică cantitate de zgură puternic acidă și vâscoasă. O parte din aluminiul și calciul din materiile prime vor fi de asemenea reduse și introduse în produsul metalic, ceea ce poate afecta calitatea acestuia. Orice cantitate de sulf din încărcătură va reacționa cu siliciul formând sulfură de siliciu volatilă care se elimină cu gazele de cuptor, în timp ce fosforul din încărcătură intră și contaminează metalul.

Alte feroaliaje. În comparație cu ferosiliciul, producerea prin reducerea carbotermică a altor feroaliaje este relativ simplă. Feromanganul și ferocromul cu conținut ridicat de carbon pot fi produse prin metode care se aseamănă cu topirea electrică a fontei brute). Feromanganul poate fi produs chiar în furnal. Deoarece minereul întotdeauna conține și steril, pentru a obține o recuperare ridicată a metalului și o bună desulfurare este necesară adăugarea unei cantități suficiente de carbonat de calciu (calcar) pentru a obține o zgură bazică. Producții metalici în mod obișnuit, conțin 7÷9 % carbon și pot fi utilizați ca dezoxidanți sau adaosuri de aliere pentru oțelurile slab aliate. Pentru oțelurile înalt aliate sunt necesare conținuturi reduse de carbon. Reducerea conținutului de carbon până la 1 % poate fi obținută prin retopirea aliajului cu un exces de minereu. Pentru conținuturi mai mici de carbon, cum se cere pentru oțelurile cu un conținut ridicat de crom, se va utiliza reducerea silicotermică sau tratamentul în vid.

Feromolibdenul și ferowolframul pot de asemenea fi produse prin reducere carbotermică. Datorită punctelor de topire ridicate, cuptoarele nu

sunt evacuate, iar metalul se răcește în interiorul cuptorului. După ce s-a produs o cantitate suficientă cuptorul este răcit iar mai târziu distrus pentru a recupera lingoul aliajului solidificat. Carbura de siliciu este produsă prin reducerea nisipului cuarțos cu un exces de cărbune în cuptoare rectangulare și este recuperată ca un produs solid după răcirea cuptorului. Carbura de calciu este produsă prin reducerea calcarului cu cărbune. Carbura de calciu pură se topește la circa $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$, dar punctul său de topire este micșorat de către impurități, în special calcar nereacționat, iar topitura poate fi ușor evacuată din cuptor. Rocile fosfatice pot fi de asemenea reduse în cuptorul electric. Cu scopul de a facilita reducerea se utilizează o zgură acidă. Cea mai mare parte din fosfor este eliminat cu gazele de cuptor și poate fi recuperat prin condensare sau oxidare la P_2O_5 pur. Partea rămasă se combină cu fierul pentru a forma ferofosfor topit cu circa 25 % fosfor.

În ultimii ani s-au făcut încercări pentru a produce aluminiu prin reducerea carbotermică a oxidului cu reacții analoge cu cele utilizate la obținerea siliciului. Dacă va avea succes, un astfel de proces ar putea produce pierderi de energie mai mici și o capacitate de producție pe cuptor mai mare în raport cu metoda electrolitică actuală. Deocamdată producerea carbotermică a aluminiului pur nu este posibilă. Mult mai promițătoare pare a fi reducerea simultană a aluminei și silicei pentru a obține un aliaj aluminiu-siliciu cu 50 până la 60 % aluminiu. Prin răcirea unui astfel de aliaj chiar sub temperatura eutectică de $577\text{ }^{\circ}\text{C}$ precipită siliciu solid și rămâne o topitură cu circa 90 % aluminiu. Ultimul produs poate fi utilizat ca materie primă pentru aliajele pentru turnătorie Al-Si.

Dacă sunt utilizate materii prime impure, cum ar fi bauxita, prin reducere carbotermică se obține un aliaj care, pe lângă aluminiu și siliciu, conține fier, titan etc. Un astfel de aliaj poate fi utilizat ca dezoxidant pentru oțel sau ca agent de reducere pentru producerea metalotermică a magneziului.

14.2. REDUCEREA METALOTERMICĂ

Procesul de reducere metalotermică, care constă în reducerea unor oxizi metalici cu ajutorul altor metale, este foarte util când feroaliajul

trebuie să fie sărac în fier, sau carbon și nu există alte procedee mai economice.

Teoretic, orice metal a cărui entalpie liberă de formare a oxidului este mai mică în valoare algebrică decât cea a oxidului ce urmează să fie redus, poate fi un agent reducător. Pentru ca procesul să poată avea loc este necesar ca prin reacție să se producă o cantitate de căldură Q_r care să compenseze căldura de topire a feroaliajului Q_{tf} și a zgurii $Q_{t zg}$, căldura de formare a produșilor de reacție Q_f , pierderile de căldură specifice procesului Q_p și căldura disponibilă pentru încălzirea produselor Q_d . În final, poate fi scrisă ecuația bilanțului termic al procesului [1]:

$$Q_r = Q_{tf} + Q_{t zg} \pm Q_f + Q_p + Q_d \quad (14.17)$$

Siliciu și aluminiu, și de asemenea, uneori și magneziul, pot fi utilizați ca agenți reducători cu scopul de a produce metale cu conținut scăzut de carbon. De asemenea, pot fi utilizate și aliaje de tipul Fe-Si, Al-Si, Si-Ca, Al-Ca, Si-Al-Ca, Al-Mg, care sunt mai economice și cu influență pozitivă asupra fluidității și temperaturii de topire a zgurilor.

Procesul de reducere poate fi apreciat pe baza reacției [1]:



$$K_{Me} = K_{MeO} \cdot \frac{a_{MeO} \cdot a_{Me'}}{a_{Me'O}} \quad (14.19)$$

Analizând reacția (14.18) și relația (14.19) se observă că procesul de reducere este favorizat de [1]:

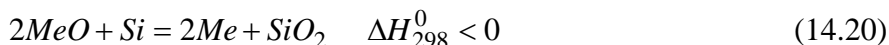
- *Mărirea activității MeO*, adică cei doi oxizi nu trebuie să reacționeze;
- *Mărirea activității Me'*, dacă nu există restricții asupra conținutului de reducător în produsul util;
- *Micșorarea activității Me'O*, realizabilă prin împiedicarea desfășurării reacției în sens invers folosind adaosul de fondanți pentru legarea acestui oxid în compuși inactivi, fondanți care să nu afecteze desfășurarea reacției sau bilanțul energetic al procesului;
- *Micșorarea activității Me*, prin dizolvarea metalului redus în alt metal (fier, de exemplu), pentru a evita modificarea sensului reacției la creșterea temperaturii.

Întrucât reducerea metalotermică se desfășoară cu viteză foarte mare, iar controlul procesului este dificil, se impune folosirea unor materiale de mare puritate, adăugate treptat pe măsura desfășurării procesului.

Când reducerea are loc la forma de oxid inferior, datorită unui dezechilibru energetic (căldură insuficientă), procesul poate fi menținut prin:

- *Folosirea reducătorului în exces*, a oxizilor auxiliari și oxidanților suplimentari;
- *Preîncălzirea materialelor* înainte de începerea procesului la o temperatură inferioară în raport cu cea a procesului și în absența aerului și a gazelor de ardere;
- *Furnizarea căldurii din sursă exterioară*, de exemplu folosirea cuptoarelor electrice pentru desfășurarea procesului (procese electrometalotermice).

Reducerea cu siliciu. Reducerea cu siliciu are loc conform reacției:



Reacția este exotermă, și viteza ei scade pe măsura creșterii temperaturii. Date despre sensul de desfășurare a reacției, precum și a vitezei acesteia se obțin din Figura 10.9, unde se prezintă variația entalpiei libere cu temperatura.

Din reacție rezultă SiO_2 , care se topește la $1710\text{ }^{\circ}C$ și are un puternic caracter acid. Deoarece oxidul MeO , în general, are un caracter bazic, există șansa combinării acestuia cu oxidul de siliciu, și trecerea cel puțin parțială, în zgură. Pentru a evita acest lucru este necesară utilizarea fondanților bazici, ceea ce determină un consum energetic suplimentar, asigurat prin utilizarea cuptoarelor electrice cu arc (procese electrosilicotermice). În feroaliaj rămâne dizolvată o anumită cantitate de siliciu, din care cauză procesul nu se poate folosi pentru producerea de feroaliaje fără siliciu.

Siliciul poate fi utilizat în producerea de ferocrom cu conținut scăzut de carbon, de obicei sub forma unui aliaj fier-crom-siliciu cu circa 40 % de crom, respectiv siliciu. Acest aliaj poate fi produs prin reducere carbotermică ca un amestec de minereu de crom și cuarț, în mod asemănător cu producerea ferossiliciului. În acest aliaj solubilitatea carbonului este mică,

așa cum se arată în Figura 14.3, care dă solubilitatea carbonului în fier, feromangan și ferocrom ca o funcție de conținutul de siliciu. O procedură este ilustrată în Figura 14.4.

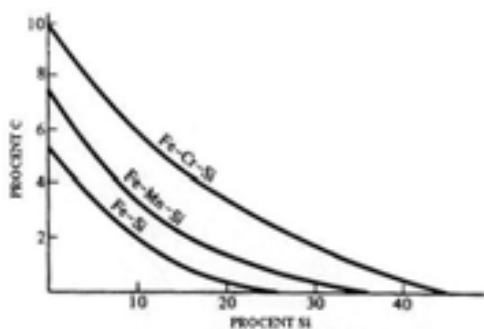


Figura 14.3. Variația solubilității carbonului în feroaliaje, funcție de conținutul de siliciu [6].

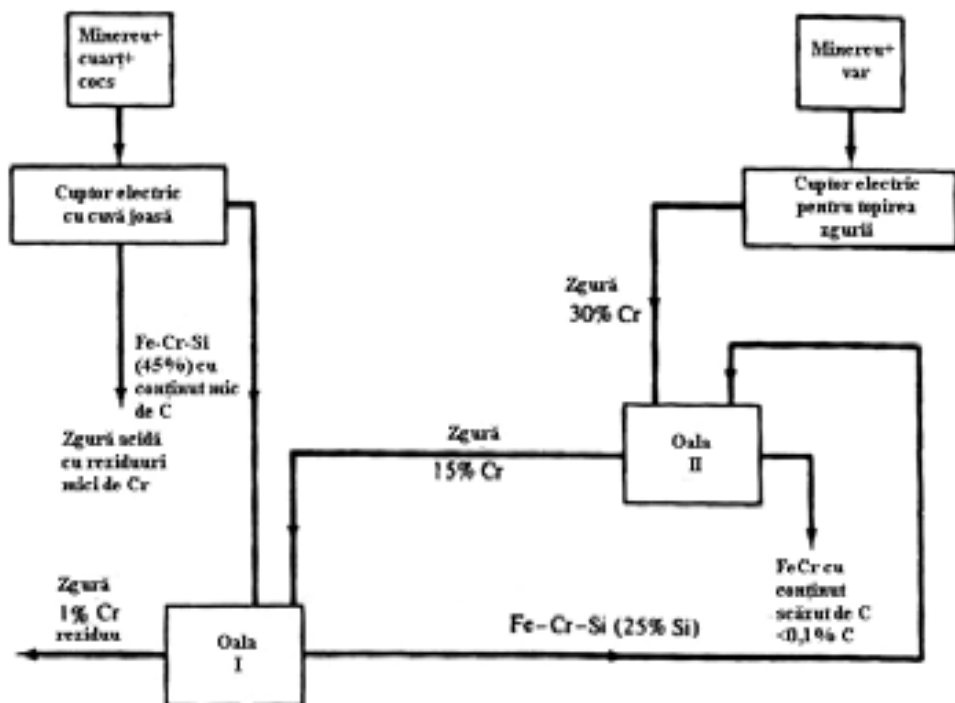


Figura 14.4. Diagrama producerii ferocromului prin reducere silicotermică [6].

Aici, într-un cuptor este produs fero-crom-siliciu, iar în alt cuptor, minerul de crom este topit cu calcar pentru a obține o zgură bogată în

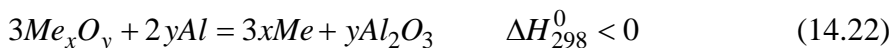
Cr_2O_3 . Aceasta reacționează cu aliajul Fe-Cr-Si într-un sistem în contracurent de două oale de turnare, pentru a produce un aliaj final cu conținut scăzut de siliciu și o zgură deșeu cu conținut scăzut de crom.

Reducerea silicotermică este exotermă, căldura de reacție fiind mai mult decât suficientă pentru a acoperi pierderile de căldură din oală. Reacția de reducere:



este favorizată de temperatura scăzută, astfel că se poate adăuga metal rece pentru a menține temperatura chiar sub punctul de topire al aliajului. De asemenea, reacția este favorizată de o zgură bazică. Un procedeu similar poate fi utilizat pentru producerea de feromangan cu conținut scăzut de carbon.

Reducerea cu aluminiu. Procesul de reducere aluminotermic se desfășoară conform reacției [1]:



Reacția este puternic exotermă, iar viteza de reacție scade cu creșterea temperaturii și în ordinea corespunzătoare valorii ΔG^0 , așa cum se poate vedea în Figura 10.8.

Produsul de reacție (Al_2O_3) cu temperatură de topire de 2050°C dă naștere la o zgură cu fluiditate scăzută astfel încât este necesară introducerea unor fondanți (var, fluorură de calciu), care implică un consum mai mare de energie. O soluție mai economică este utilizarea ca reducător a aliajelor Al-Ca, Al-Ca-Si, Al-Mg, când se formează zguri ușor fuzibile pe baza sistemelor $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ sau $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, fără a fi necesar să se adăuge fondanți.

O altă problemă este legată de faptul că aluminiul fiind un reducător puternic poate reduce o diversitate de oxizi din steril, ceea ce face necesară utilizarea unor materii prime cu puritate mare și compoziție bine cunoscută.

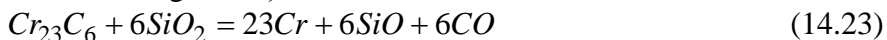
Ferotitanul, ferovanadiul, feroniobiul și cromul metalic cu 99 % Cr pot fi produse prin reducere aluminotermică. Reducerea aluminotermică este chiar mai exotermă decât cea cu siliciul, și în condiții favorabile reacția poate decurge autogen, adică prin arderea unui amestec de oxid rece și pulbere de aluminiu. Dacă căldura de reacție nu este suficientă pentru a produce un produs topit, materiile prime pot fi preîncălzite, de exemplu, la

500 °C înaintea introducerii lor sau este adăugat un compus care să mărească căldura reacției. Un astfel de accelerator pot fi un oxid superior, de exemplu CrO₃, sau o sare bogată în oxigen. Uneori, este adăugat calcarul pentru a scădea punctul de topire a zgurii.

În comparație cu reducerea carboterică, unde se formează CO sub formă de gaz, volumul de zgură în procesul metalotermic este mai mare. Drept rezultat, pierderile totale de metal util în zgură pot fi mai mari chiar dacă concentrația sa este relativ mai mică. De asemenea, nu este posibil să se producă un metal care să nu conțină siliciu sau aluminiu.

14.3. REDUCEREA ÎN VID

Reacția dintre o carbură și un oxid este favorizată de presiunea scăzută, astfel încât reducerea și rafinarea în vid a metalelor reactive este o altă metodă utilizată în acest domeniu. Chiar după eliminarea fazei de carbură, o cantitate oarecare de carbon rămâne dizolvată în metal. Deoarece solubilitatea este mai mică în stare solidă decât în metalele lichide, condițiile cele mai favorabile pentru desfășurarea reacției sunt chiar sub punctul de topire al metalului. Un exemplu de utilizare a metodei în vid este conversia ferocromului cu conținut ridicat de carbon într-un produs cu conținut scăzut de carbon. Produsul cu un conținut ridicat de carbon este obținut prin metode convenționale, după care este concasat și amestecat cu un oxidant adecvat care poate fi nisipul cuarțos sau este oxidat superficial pentru a forma Cr₂O₃. Pulberea este apoi brichetată și încălzită la circa 1375 °C sub vid de circa 1 mm Hg. Reacțiile care au loc sunt următoarele [6]:



În ambele cazuri se obține un produs cu mai puțin de 0,01 % carbon. Pentru primul caz, produsul conține circa 6,5 % siliciu, în timp ce pentru al doilea caz siliciul este de circa 1,5 %.

Un proces similar este folosit pentru producerea de niobiu pur. Aici oxidul pur este redus cu carbon pentru a obține carbura de niobiu. Aceasta este apoi amestecată cu cantități stoichiometrice de oxid de niobiu și

încălzite în vid înaintat la temperaturi peste 2000 °C pentru a obține un produs cu un conținut scăzut de carbon.

Reducerea în vid, de asemenea, poate fi realizată într-o singură etapă prin încălzirea unui amestec de oxid și carbon în vid. În acest mod, s-a obținut vanadiu aproape pur prin reacția dintre un amestec de V_2O_3 și carbon la 1700 °C sub un vid de 10^{-4} mm Hg. Reducerea cu carbon implică formarea unui volum destul de mare de gaz, care necesită o capacitate de pompare mare. Un agent de reducere alternativ poate fi siliciul, care ar putea reacționa după următoarea schemă [6]:



Oxidul volatil SiO se evaporă din zona caldă, dar condensează într-o capcană rece înainte ca el să ajungă la pompa de vid. Astfel, un vid înaintat poate fi menținut cu o capacitate de pompare relativ mică.

14.4. PRODUCEREA DE METALE PURE

Este aproape la fel de dificil să fie definite metalele *pure*, ca și metalele *rare*. Unele metale sunt obținute suficient de pure prin metode normale de producere. Pentru metalele cu reactivitate mai mare, mici cantități de impurități cum ar fi carbonul, azotul și oxigenul pot afecta proprietățile și utilitatea acestora. În lipsa unei definiții mai bune, se poate spune că un metal pur este acel metal pentru care efectele dăunătoare ale impurităților au fost posibil eliminate. În timp ce metale mai nobile cum ar fi fierul, cuprul etc., pot fi obținute relativ pure prin rafinarea metalelor brute, acest lucru nu poate fi făcut pentru metalele cu reactivitate crescută. Mai mult, pentru metalele reactive este necesar a se folosi materii prime pure. Acestea pot fi obținute prin diverse metode hidrometalurgice. Minereul este solubilizat, soluția este purificată, iar un compus metalic pur este precipitat prin metode ce vor fi discutate în Capitolul 15. În alte cazuri, feroaliajele impure pot servi ca materie primă pentru obținerea unui produs metalic pur. În ambele cazuri, compusul metalic pur este apoi redus pentru a obține metal pur. Figura 14.5 ilustrează un număr de căi (fluxuri) care pot fi urmate în producerea de metale reactive relativ pure din materii prime impure.



Figura 14.5. Căi alternative pentru producerea de metale pure [6].

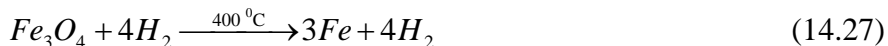
Se cunosc o mare varietate de metode de obținere a metalelor, metode alese în funcție de natura minereului folosit, a fluxului adoptat și a proprietăților fizico-chimice ale metalului ce trebuie produs.

Obținerea metalelor se face prin *reducere*, *disociere termică* și *procedee electrolitice*.

Metoda reducerii. Se cunosc numeroase reacții de reducere utile în obținerea de metale. În cazul reducerii pe cale uscată, agenții reducători cu

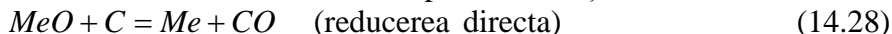
largă utilizare sunt: hidrogenul, carbonul și unele metale. În continuare, sunt date exemple de astfel de reacții de reducere.

Reducere cu hidrogen. Prin reducerea oxizilor metalici cu hidrogen se obțin diverse metale. Temperaturile de desfășurare a acestor reacții sunt dependente de natura oxidului. Astfel, Ag_2O se reduce la Ag metalic la temperatura camerei, CuO la Cu la aproximativ $200\text{ }^\circ\text{C}$, iar Fe_2O_3 la Fe la $400\text{ }^\circ\text{C}$ [1,6]:



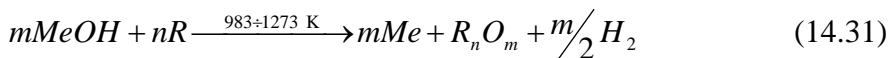
Pe lângă oxizi metalice, hidrogenul poate reduce halogenuri, sulfuri sau combinații complexe ale unor metale tranziționale.

Reducere indirectă cu carbon și monoxid de carbon. La reducerea oxizilor metalici cu carbon sau CO sunt posibile reacțiile [1,6]:



Topirea reducătoare cu carbon a oxizilor metalici reprezintă procedeul principal utilizat în producerea unui număr relativ mare de metale, cum ar fi Fe, Pb, Bi, Sb, Ni, Sn etc. O caracteristică a reducerii cu carbon o reprezintă formarea carburilor, la temperaturi de peste $900\text{ }^\circ\text{C}$. Acest lucru determină formarea carburilor ce impurifică metalul, ceea ce face ca procedeul să nu poată fi utilizat în cazul metalelor din grupele I, II IIIA și a unor metale tranziționale, cum ar fi: Mo, W, Ti, Zr, Cr, etc.

Reducerea metalotermică. Reducerea cu metale se folosește pentru producerea metalelor active, cum ar fi: Na, Ca, Al, Mg, Si etc. Prin acest procedeu se reduc oxizii, hidroxizii și carbonații metalelor alcaline, halogenurile, sulfurile sau diverse combinații complexe ale unor metale tranziționale. Reacțiile de reducere, în acest caz, sunt:



În cazul reducerii prin reacția (14.30), ca agent reducător poate fi utilizat aluminiul (aluminotermie), când se obțin metalele: Ca, Sr, Ba, Ge, Sn, Ti, V, Cr, W, Mn etc. Toate reacțiile aluminotermice, inclusiv cele

prezentate în Figura 10.8, sunt puternic exoterme, producând lumină și temperaturi de până la 3000 °C. Alte metale folosite ca reducători sunt siliciul, magneziul, zincul.

Reacția (14.31) este utilă în producerea Fe, Ca, Mg, iar (14.32) pentru Na, K, Cs etc.

Există și metode de reducere pe cale uscată: *metoda cementării*, aplicată pentru obținerea metalelor situate după hidrogen în seria tensiunilor (Sb, Bi, Cu, Hg, Au, Pt etc.), *metoda precipitării*, aplicată în cazul obținerii elementelor metalice și semimetalice mai puțin active.

Așa cum deja s-a menționat, oxizii puri pot fi reduși cu carbon sau siliciu în vid, sau cu aluminiu, magneziu sau calciu la presiune atmosferică. Oxizii metalelor mai nobile cum ar fi molibdenul sau wolframul pot fi de asemenea reduși cu hidrogen într-un cuptor tubular. În cazul utilizării reducerii oxizilor, o problemă deosebită este reprezentată de solubilitatea oxigenului în metal. În Figura 14.6 se indică energia parțială relativă Gibbs a oxigenului în sistemele binare titan-oxigen și zirconiu-oxigen la circa 1000 °C. Pe scala din stânga este indicat potențialul de oxigen în kJ, iar pe scala din dreapta raportul corespunzător al gazelor p_{H_2O}/p_{H_2} , precum și potențialele oxigenului pentru reducerea cu Ba, Al, Mg și Ca. Se vede că fazele oxidice pot fi reduse la potențiale de oxigen de circa -800 kJ, dar metalul rezultat va conține cantități considerabile de oxigen în soluția solidă.

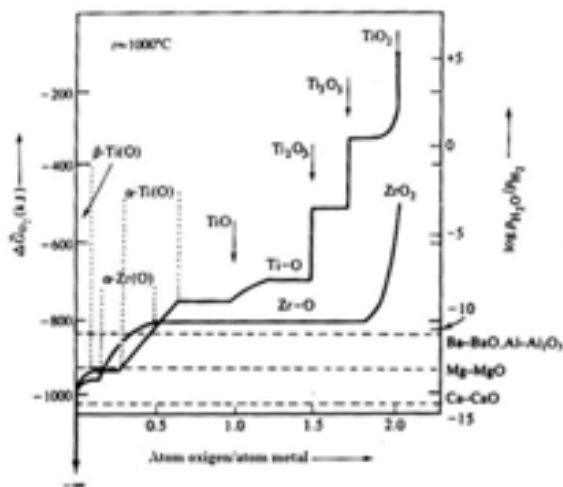
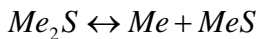
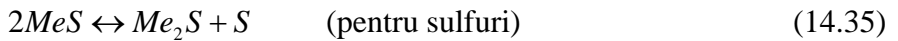
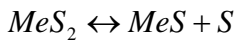
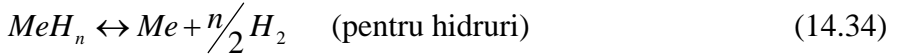
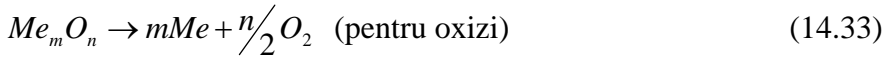


Figura 14.6. Potențialul de oxigen în sistemele Ti-O și Zr-O la aproximativ 1000 °C [6]. Liniile întrerupte indică potențialele pentru reducerea cu Ba, Al, Mg și Ca. Liniile punctate delimitează intervalele de compoziție pentru soluțiile solide ale oxigenului în α -Zr, α -Ti și β -Ti.

Proprietățile fizice ale metalelor rare, de exemplu ductilitatea, depind în mare măsură de conținutul de oxigen, motiv pentru care este necesar a obține un metal cu puritate mare. Din păcate, în unele cazuri este imposibil de obținut un produs suficient de pur prin reducerea oxidului. Pentru astfel de cazuri, metalul poate fi mai ușor obținut din halogenuri.

Metoda disocierii termice. Unele elemente metalice se pot obține în stare de înaltă puritate, prin descompunerea termică a compușilor (oxizi, halogenuri, sulfuri, hidroxizi, acizi etc.). Reacții specifice acestei metode pot fi [6]:



Temperatura de disociere a sulfurilor este cu atât mai mică cu cât presiunea parțială a sulfurului provenit din disociere are valoarea de 1 atm la o temperatură mai scăzută (Figura 14.7).

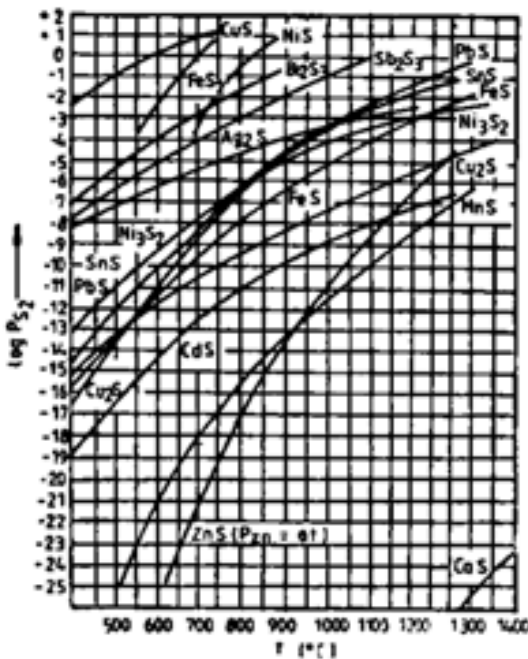


Figura 14.7. Variația $\log p_{S_2}$ cu temperatura la descompunerea sulfurilor [6].

Metoda electrolitică. După condițiile în care se desfășoară electroliza în vederea obținerii elementelor, se disting două variante: (1) electroliza în topituri (halogenuri, hidroxizi), (2) electroliza în soluții apoase.

14.5. METALURGIA CLORURILOR

Halogenurile, în particular clorurile, sunt utilizate în multe procese metalurgice. Clorura este utilizată de asemenea în rafinarea unor metale prin formarea de cloruri volatile sau condensate cu impuritățile. În plus, unele metale cum ar fi magneziul și sodiul sunt preparate prin electroliza clorurilor topite.

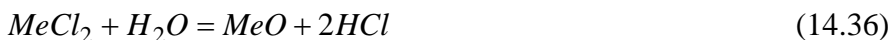
Motivele utilizării clorurilor în producerea de metale reactive pot fi listate după cum urmează:

1. presiunea mare de vapori face posibilă purificarea prin distilare
2. solubilitatea scăzută în stare solidă, în metal, face posibilă producerea de metale pure.
3. solubilizarea apoasă face posibilă purificarea prin cristalizare
4. punctele de topire scăzute și conductivitatea electrică ridicată face posibilă reducerea electrolitică.

Din curbele termodinamice date în Anexa 3 se observă că energia Gibbs de formare a clorurilor urmează mai mult sau mai puțin aceeași secvență ce se aplică la oxizi, dar prezintă întreruperi corespunzătoare punctelor de topire și fierbere ale clorurilor. O excepție este tetraclorura de carbon care este mult mai stabilă decât CO sau CO₂. De aceea, carbonul nu poate fi utilizat ca agent de reducere pentru cloruri. Clorura de hidrogen devine mai stabilă la creșterea temperaturii, iar hidrogenul va reduce multe cloruri metalice la temperatură ridicată.

Proprietățile celorlalte halogenuri se aseamănă cu cele ale clorurilor, dar ele sunt mai puțin cunoscute. Stabilitatea descrește în ordinea: fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri. Iodurile metalice sunt relativ instabile, și unele din ele se descompun complet la temperatură ridicată.

În prezența apei sau vaporilor de apă multe halogenuri sunt ușor hidrolizate:



Astfel, tetraclorurile de staniu sau titan hidrolizează și în contact cu aerul umed emană un fum oxidic alb. Alte cloruri, cum sunt cele ale fierului și nichelului, pot fi transformate în oxizi prin reacția cu aburul la temperaturi ridicate. Mult mai rezistente la hidroliză sunt halogenurile alcaline care pot fi cristalizate din soluții apoase și încălzite în prezența vaporilor de apă fără reacție.

Unele halogenuri pot reacționa de asemenea cu oxigenul:

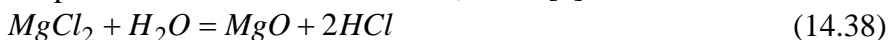


Această reacție este mult mai lentă decât hidroliza, și cele mai multe halogenuri sunt rezistente în aer uscat la temperatura camerei.

14.5.1. PREPARAREA HALOGENURILOR

Halogenurile anhidre pot fi preparate prin (1) cristalizarea din soluții apoase, (2) halogenarea oxizilor și (3) halogenarea feroaliajelor.

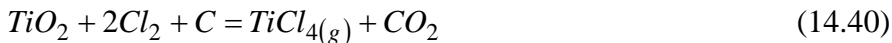
Cristalizarea din soluții apoase este utilizată în principal pentru halogenurile alcaline. În general, celelalte halogenuri sunt parțial hidrolizate în apă. Astfel $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ poate fi ușor cristalizată dintr-o soluție apoasă. La încălzire, apa se elimină până la o compoziție $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$. La o încălzire suplimentară aceasta hidrolizează, adică [6]:



Astfel nu este posibil să se obțină clorură de magneziu anhidră prin simpla încălzire a sării hidratate. Dacă încălzirea este făcută într-un curent de HCl gazos se poate obține clorura anhidră.

Anumite săruri complexe ale metalelor rare pot fi obținute direct din soluții apoase: K_2TiF_6 , K_2NbF_6 și $(NH_4)_2BeF_4$. Primele două săruri au fost propuse ca posibile materii prime pentru producerea de titan și niobiu. A treia sare, la încălzire degajă NH_4F volatil și va produce BeF_2 anhidră.

Halogenarea oxizilor este cea mai comună metodă utilizată pentru prepararea de cloruri anhidre, în particular cloruri. Cu scopul de a obține un echilibru favorabil, oxidul este amestecat cu un agent reducător adecvat, de obicei carbon, însă pot fi utilizate și sulful sau sulfurile. Exemple:



Reacțiile de mai sus sunt exoterme și odată inițiate ele pot avea loc autogen. De asemenea, echilibrul este cel mai favorabil la temperatură scăzută, așa încât este utilizată o temperatură de 500÷700 °C, necesară pentru a obține o bună viteză de reacție.

Reacțiile pot fi realizate într-un cuptor cu cuvă (Figura 14.8).

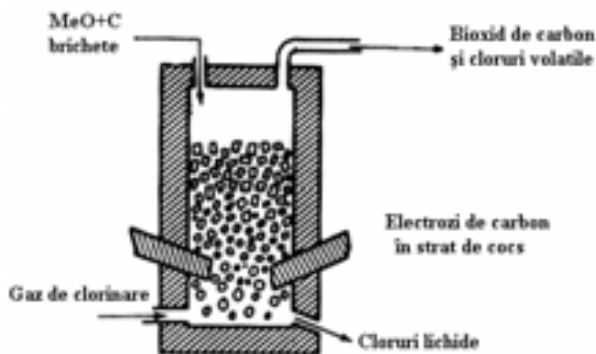


Figura 14.8. Schema de principiu a unui cuptor cu cuvă pentru clorinarea oxidurilor metalice [6].

Brichetele de oxid și carbon sunt încărcate pe la partea superioară a cuptorului, iar clorul este introdus pe la partea inferioară. Căldura pentru activarea reacției și menținerea unei temperaturi convenabile este produsă electric într-un strat de cărbune care acționează ca un rezistor

electric. În primul exemplu de mai sus $MgCl_2$ formează un lichid și este evacuată pe la partea inferioară a cuptorului, în timp ce $TiCl_4$ este obținut ca un gaz care se evacuează cu gazele din cuptor și poate fi recuperată prin condensare. Clorinarea TiO_2 poate fi obținută de asemenea într-un reactor cu pat fluidizat. Este important ca materiile prime să fie complet uscate. Dacă nu, apa va reacționa formându-se HCl , provocând astfel pierderi de clor. De asemenea, vaporii de apă pot determina hidroliza clorurilor metalice.

Una din complicațiile clorinării oxidurilor este posibila formare a oxiclourilor, cum ar fi $WOCl_4$, $VOCl_3$ și $NbOCl_3$. Oxiclourile sunt adesea volatile și sunt greu separabile de cloruri. Dacă o astfel de oxiclură este redusă la metal, oxigenul va contamina produsul. Halogenarea feroaliajelor și carburilor ar putea face posibilă producerea unei halogenuri virtual liberă de oxihalogenuri. Reacția dintre feroaliaj și clorură, de exemplu, este puternic exotermă și odată inițiată se va produce cu viteză mare. Clorura

rezultată va fi impură și va necesita purificarea ulterioară pentru a îndepărta fierul etc.

14.5.2. PURIFICAREA HALOGENURILOR

Clorurile solubile în apă pot fi purificate prin recristalizare sau reprecipitare prin diverse metode. De asemenea, pot fi utilizate extracția cu solvent sau schimbătoarele ionice. Clorurile volatile se purifică cel mai ușor prin *distilare fracționată*. Cum punctele de fierbere sunt mici, distilarea poate fi realizată în coloane de sticlă. Pot fi separate chiar și clorurile similare, cum sunt cele de niobiu și tantal. De exemplu, un amestec de cloruri cu 67,2 % NbCl_5 (punct de fierbere 254°C), 6,0 % TaCl_5 (punct de fierbere 239°C), 26,4 % FeCl_3 (punct de fierbere 315°C) și 0,4 % WOCl_4 (punct de fierbere 228°C) a fost separat prin distilare în două coloane, într-o fracție pentru niobiu cu 99,98 % NbCl_5 și 0,01 % TaCl_5 , o fracție pentru tantal cu 93,2 % TaCl_5 , 0,6 % NbCl_5 și 6,2 % WOCl_4 și o fracție pentru fier cu 98,7 % FeCl_3 , 1,2 % NbCl_5 și 0,06 % TaCl_5 . Clorurile pot fi de asemenea purificate prin *reducere fracționată*. Printr-o atentă tratare a gazului de clorură de niobiu impur cu hidrogen la 350°C , FeCl_3 este redusă la FeCl_2 , care condensează ca fază solidă. Printr-o reducere suplimentară cu hidrogen la 500°C , NbCl_5 este redusă la NbCl_3 solidă, în timp ce TaCl_5 este neredusă și îndepărtată cu fluxul de gaz.

14.5.3. REDUCEREA HALOGENURILOR

Reducerea cu hidrogen. Hidrogenul poate fi utilizat pentru reducerea clorurilor solide și mai puțin stabile, cum ar fi VCl_3 sau CrCl_3 . Reducerea poate fi realizată într-un cuptor tubular obișnuit. O complicație este faptul că clorurile pot să fie parțial volatile sau pot disocia pentru a forma produși volatili. Volatilele vor urma fluxul de gaz, vor fi condensate și reintroduse în proces.

La temperaturi mai ridicate, hidrogenul poate reduce clorurile mai stabile. Un exemplu este producerea titanului la trecerea unui amestec de H_2 și TiCl_4 printr-un arc electric. Titanul rezultă în stare lichidă, iar gazul

este tratat pentru a îndepărta HCl și a-l returna în proces. Această metodă nu a găsit nici o aplicație industrială.

Reducerea metalotermică. Aceasta este metoda clasică utilizată pentru reducerea halogenurilor metalelor reactive. Ca agenți metalici reducători sunt utilizați magneziul, aluminiul sau calciul. Dacă halogenura este nevolatilă, reducerea poate fi realizată în mod asemănător cu reducerea metalotermică a oxizilor. Exemplu:



Reducerea este realizată într-un creuzet de grafit cu adaos de clorură de calciu ce acționează ca un flux. Reacția este inițiată la 650 °C, iar temperatura este crescută gradual până la 1300 °C, temperatură necesară pentru a topi și separa produșii.

Reducerea halogenurilor mult mai volatile este realizată într-un reactor închis într-o atmosferă de heliu sau argon. Figura 14.9 arată principiul reactorului Kroll, care este utilizat pentru producția comercială a titanului și zirconului.

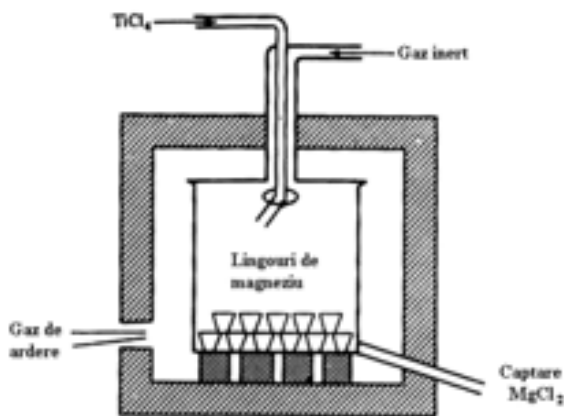


Figura 14.9. Reactorul Kroll (schema de principiu) [6].

Reactorul este făcut din oțel și este încălzit din exterior până când încărcătura de lingouri de magneziu se topește. Halogenura este apoi introdusă. Halogenurile solide cum ar fi VCl_3 sau ZrCl_4 sunt introduse printr-un mecanism de încărcare, în timp ce halogenurile cum ar fi TiCl_4 sunt aduse printr-o țevă de alimentare. Ca agent reducător în locul magneziului se poate utiliza sodiul.

De exemplu reducerea:



este exotermă și produce suficientă căldură pentru a menține o temperatură de 800÷1000 °C. Temperaturile mai ridicate sunt periculoase, deoarece pot conduce la reacția cu containerul de oțel sau la o incompletă reducere. Titanul solid se depune sub formă de burete pe pereții containerului și este impregnat cu clorură de magneziu. După desfășurarea completă a reacției o gaură de evacuare este deschisă și cea mai mare parte a topiturii de clorură poate fi evacuată. După răcirea reactorului, conținutul solid este îndepărtat, iar clorura de magneziu și magneziul rămase în buretele de titan pot fi îndepărtate prin distilare în vid.

Teoretic procesul ar putea produce clorură de magneziu anhidră echivalentă cu cantitatea de magneziu metalic consumat, iar această clorură poate fi reelectrolizată pentru a produce magneziu și clorură de magneziu, care ulterior pot fi din nou utilizate pentru a produce tetraclorură de titan. Astfel, se poate spune că magneziul acționează ca un purtător intermediar de energie de la celula electrochimică la reactorul Kroll. În practică vor fi pierderi atât de magneziu cât și de clorură.

Procedura în șarje și separarea dificilă a produșilor face procesul Kroll relativ scump. În timp, au fost sugerate modificări pentru a face procesul continuu. Reducerea electrolitică a halogenurilor va fi discutată în Capitolul 16.

14.6. TOPIREA BURETELUI METALIC

În procesul Kroll și alte câteva procese de reducere metalul cu temperatură de topire ridicată este obținut ca un burete. În unele cazuri acesta poate fi laminat pentru a obține un metal compact. În cele mai multe cazuri, se dorește topirea metalului și turnarea în lingouri. Aceasta este, în principal, cazul când se dorește adăugarea unor elemente de aliere. Deoarece metalul este foarte reactiv, el nu trebuie să vină în contact cu oxigenul, azotul sau carbonul în timpul procesului de turnare. De asemenea, în cele mai multe cazuri nu pot fi utilizate refractarele ceramice. Topirea poate fi realizată într-un cristalizor de cupru răcit, a cărui schemă de principiu este indicată în Figura 14.10.

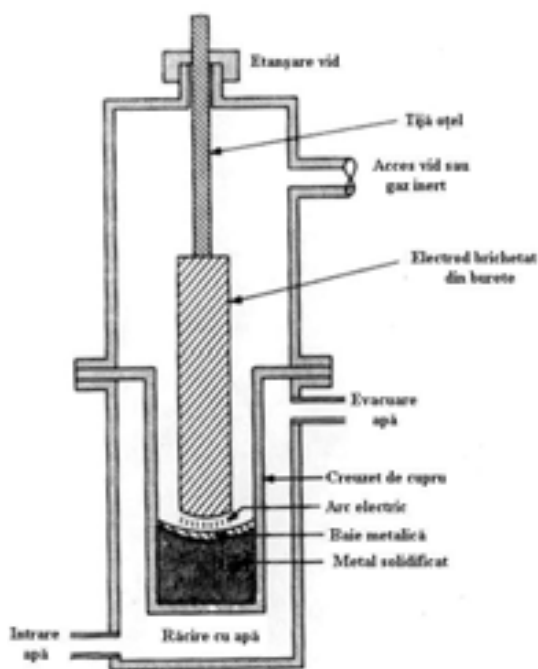
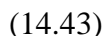


Figura 14.10. Principiul topirii cu arc în atmosferă vidată sau inertă [6].

La început a fost utilizat un cristalizor răcit cu apă. Aceasta are dezavantajul că dacă metalul topit ar pătrunde prin peretele de cupru ar avea loc reacție exotermă, explozivă:



În plus, hidrogenul eliberat ar putea arde în aer. În practica modernă, ca mediu de răcire este utilizat un aliaj eutectic sodiu-potasiu, care este lichid la temperatura camerei. Este important de notat că metalele alcaline, care în mod normal sunt privite ca periculoase, aici sunt utilizate pentru a evita pericolele de explozie și foc.

Cuptorul este fie umplut cu un gaz inert sau este vidat. În ultimul caz se obține o degazare a topiturii. Electrocul este uzual făcut din burete metalic presat, care este consumat continuu în timpul topirii, sau din wolfram, când este un electrod neconsumabil. În ultimul caz, buretele brichetat, cu elementele de aliere adăugate, este continuu încărcat în cuptor. Cum baia metalică crește, electrodul este ridicat încet, topitura se răcește la partea inferioară și în final este obținut un lingou solid. În acest mod pot fi produse lingouri de câteva tone.

Pentru a produce un material omogen acest prim lingou este făcut electrod la un al doilea cristalizor unde este retopit pentru a obține un lingou secundar. Acest lingou secundar este curățat de stratul superficial și este forjat sau laminat în produse de diferite forme. În ultimii ani, topirea cu fascicul de electroni a venit ca o alternativă la topirea cu arc. Un cuptor cu încălzire cu fascicul de electroni are același principiu de funcționare ca un

tub cu raze X. Cuptorul este o cameră închisă și vidată la 10^{-4} mmHg. Un filament incandescent de wolfram acționează ca un catod, emițând electroni. Anodul este o bară presată sau sinterizată din burete metalic precum și baia metalică, ultima fiind formată într-un cristalizor de cupru răcit cu apă. Când o tensiune de 5÷20 kV este aplicată la cuptor, electronii care sunt emiși din catod sunt accelerați și lovesc anodul cu mare energie, obținându-se temperaturi de peste 3000 °C. În acest mod este posibilă topirea metalelor greu fuzibile, cum este niobiul, care are un punct de topire de 2500 °C. Combinația dintre temperatura ridicată și presiunea scăzută face posibilă o purificare în masă a metalului. Astfel, un burete de niobiu, care inițial conținea 207 ppm carbon, 2750 ppm oxigen și 580 ppm azot, are după topirea cu fascicul de electroni 35 ppm carbon, 106 ppm oxigen și 73 ppm azot. De notat că scăderea conținutului de oxigen este mai pronunțată decât cantitatea îndepărtată stoichiometric prin reacția $C + O = CO_{(g)}$, ca urmare a evaporării unui suboxid volatil de niobiu. De asemenea, impuritățile metalice, cum ar fi fierul, se pot evapora într-un cuptor cu fascicul de electroni. Cuptoarele de încălzire cu fascicul de electroni au fost construite cu puteri de până la 1000 de kW și se pare că nu exista nici un motiv pentru care ele să nu poată fi mai mari.

14.7. REACȚII DE TRANSPORT

În timp ce metalele nevolatile nu pot fi separate prin metode obișnuite de distilare, o astfel de separare poate fi posibilă în unele cazuri prin utilizarea unui al treilea element sau compus care formează compuși volatili cu metalul respectiv. Exemple tipice de astfel de *reacții de transport* sau *distilări catalitice* sunt:



Variațiile energiilor Gibbs standard cu temperatura pentru aceste reacții sunt arătate în Figura 14.11.

Pentru reacțiile (14.44) și (14.45) coeficientul de temperatură al

energiei Gibbs se vede a fi pozitiv, corespunzând unei entropii de reacție negative.

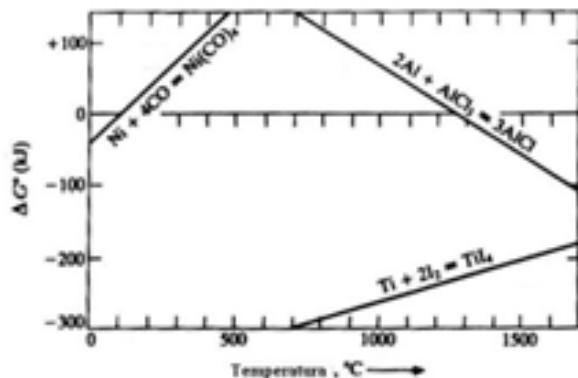


Figura 14.11. Variația cu temperatura a entalpiei libere standard pentru unele reacții de transport tipice [6].

Pentru reacțiile (14.44) și (14.45) coeficientul de temperatură al energiei Gibbs se vede a fi pozitiv, corespunzând unei entropii de reacție negative. Pentru reacția (14.45) există o creștere a numărului de molecule gazoase în timpul reacției. Constantele de echilibru pentru aceste reacții se schimbă puternic cu temperatura, care le fac adecvate pentru scopuri de rafinare a metalelor.

În *procesul Mond* pentru rafinarea nichelului, nichelul impur reacționează cu gazul CO la circa 50 °C. Acest lucru determină formarea carbonilului de nichel volatil, în timp ce impuritățile metalice nu formează carbonil în aceste condiții. Formarea carbonilului de nichel este exotermă, și odată ce reacția a fost inițiată temperatura reactorului trebuie să fie controlată prin răcire cu apă. Gazul este transferat într-un alt reactor care este menținut la circa 230 °C și care conține nuclee de nichel metalic. Aici carbonilul disociază, nichelul solid se depune pe nuclee, iar gazul este reciclat la primul reactor.

În cazurile de mai sus procesul poate fi realizat la presiune atmosferică. Prin creșterea presiunii, carbonilul de nichel se va forma la temperatură mai ridicată. Astfel, la 100 °C constanta de echilibru pentru reacția (14.44) este aproximativ unitară, care pentru o presiune totală de 18 atm, să spunem, dă 16 atm de Ni(CO)₄ și 2 atm de CO, adică, o conversie de 97 % de CO la Ni(CO)₄. În plus, viteza de reacție crește cu creșterea

temperaturii. Presiunile ridicate sunt, de aceea, utilizate în versiunile moderne ale procesului cu carbonil.

Procesul cu subclorură pentru aluminiu, reacția (14.45), a fost explorat ca o posibilă cale de a produce aluminiu pur dintr-un aliaj aluminiu-siliciu-fier format prin reducerea carbotermică a bauxitei (subcapitolul 14.1). În acest proces aliajul impur reacționează cu $\text{AlCl}_{3(g)}$ la circa $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, cu ajutorul căreia se formează $\text{AlCl}_{(g)}$. La răcirea subclorurii la circa $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ reacția se inversează, aluminiu pur condensează, și AlCl_3 volatilă se reformează și este reintrodusă în proces. Procesul a fost testat la nivel pilot, dar nu a găsit încă nici o aplicație industrială.

Reacția (14.46) de mai sus reprezintă fundamentarea *metodei van Arkel-de Boer* pentru producerea de titan de înaltă puritate. Același principiu a fost utilizat, de asemenea, pentru zirconiu și crom. Așa cum se observă din Figura 14.11 energia Gibbs a reacției (14.46) este negativă în întregul interval de temperatură ce interesează. Aceasta nu înseamnă că reacția nu poate fi inversată la temperaturi ridicate. În același mod ca și formarea de carbonil de nichel ce este favorizată de presiunea ridicată, disocierea tetraiodurii este favorizată de presiunea scăzută în vasul de reacție. În plus, o parte din moleculele de I_2 disociază formând iod monoatomic la temperatură ridicată, ceea ce intensifică reacția.

Principiul metodei este prezentat în Figura 14.12. Metalul impur este plasat de-a lungul pereților containerului de sticlă. În mijlocul containerului este suspendat un filament din sârmă subțire de wolfram sau din metalul considerat, încălzit electric la temperaturi mari.

În containerul vidat și etanșat, este introdusă o cantitate mică de iod. La încălzirea până la câteva sute de grade Celsius, iodul reacționează cu metalul brut, formând ioduri volatile. Când acestea ating filamentul, care este încălzit de la 1000 la $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, ele sunt apoi descompuse și metalul precipită pe filament, în timp ce iodura este eliberată și reacționează încă odată cu metalul brut.

La rafinarea titanului impur, mai întâi se formează TiI_4 sub formă de gaz. Peste $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aceasta reacționează suplimentar cu metal pentru a forma probabil TiI_3 solidă. Aceasta este mai greu volatilă, dar disociază la Ti și TiI_4 peste $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Viteza reacției variază totuși cu temperatura metalului

brut, așa cum se arată în Figura 14.13. Pentru a avea o viteză de reacție mare, metalul brut ar putea avea o temperatură fie de circa 200 °C, fie de

peste 500 °C. În general, este utilizată temperatura mai mare. Metoda a găsit aplicații pentru producerea de metale de puritate mare pentru scopuri de cercetare, însă este prea costisitoare pentru utilizare industrială.

Este de notat că în procedeele *Mond* și *van Arckel-de Boer*, distilarea catalitică are loc de la temperatură joasă la temperatură ridicată. Același principiu este utilizat pentru a îmbunătăți durata de viață a lămpilor pentru iluminat. Lămpile de iluminat se ard, de obicei, deoarece un punct fierbinte s-a format pe sârma de wolfram. Din acest punct fierbinte wolframul se va evapora, ceea ce face filamentul mai subțire în acel punct.

Acest lucru are din nou drept rezultat o rezistență electrică crescută și chiar o temperatură mai mare, care va cauza probabil ruperea filamentului. Prin adăugarea unor mici cantități de iod și

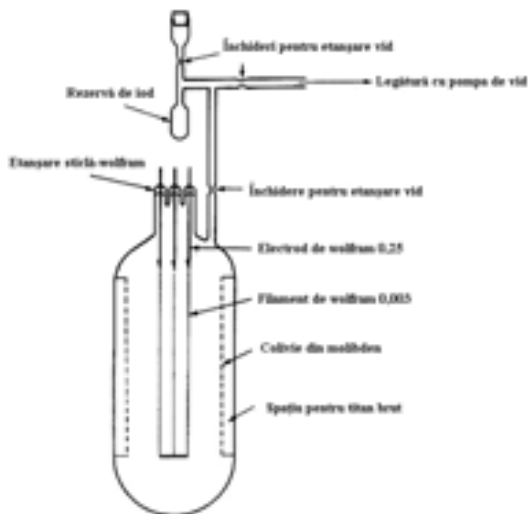


Figura 14.15. Schema de principiu a depunerii prin metoda Arkel-de Boer [6].

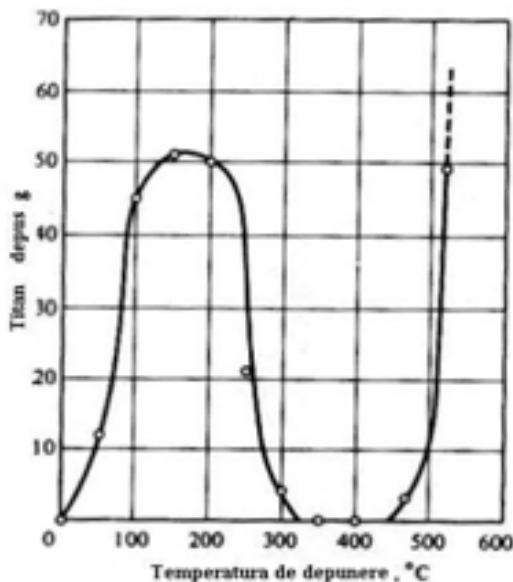


Figura 14.13. Depunerea titanului în funcție de temperatura incintei [6].

oxigen la atmosfera de argon a lămpii, se va forma o cantitate oarecare de WO_2I_2 . Cum formarea acestui compus este exotermă, el se formează la temperatură mică, însă se descompune la temperatură mare. Dacă un punct fierbinte s-ar forma pe filamentul de wolfram, aceasta va conduce imediat la depunerea de ceva wolfram pe acel spot până când grosimea uniformă și temperatura filamentului sunt din nou restabilite. În consecință, se poate utiliza o temperatură mai mare a filamentului de wolfram și se poate obține o cantitate de lumină corespunzător mai mare, în comparație cu lămpile fără iodură.

CAPITOLUL 15

HIDROMETALURGIE

Procesele pentru separarea și recuperarea metalelor utilizând apa și soluțiile apoase formează o categorie aparte, cunoscută sub denumirea de *hidrometalurgie*. Aceasta acoperă o largă varietate de procese pornind de la solubilizarea minereurilor sau sulfurilor prăjite urmată de purificarea soluțiilor și ajungând până la extragerea metalelor sau compușilor acestora prin precipitare chimică sau electrochimică. Rafinarea electrolitică a metalelor impure poate fi uneori clasificată ca hidrometalurgie. În acest capitol vor fi luate în considerare numai procesele chimice, în timp ce procesele electrolitice, fie ele de extragere (reducere) sau de rafinare, vor fi tratate în capitolul ulterior de electrometalurgie.

În ultimii ani, hidrometalurgia a evoluat, folosindu-se și alte tipuri de solvenți, cum ar fi lichidele organice sau rășinile organice solide (schimbători de ioni).

Aceste procedee sunt folosite mai ales în cazul minereurilor de oxid de cupru cu conținut redus de cupru, dificil de concentrat prin alte procedee [1].

Procesele hidrometalurgice convenționale pentru recuperarea metalelor prețioase constau, în general, din etape multiple de solubilizare (leșiere), prelucrare și precipitare. Acestea nu sunt numai consumatoare de efort dar și de timp, astfel încât un efort deosebit a fost făcut în vederea găsirii de metode alternative cum ar fi extracția solventului și schimbătorii de ioni [52].

Fracționarea pe suport spongios este un alt promițător proces de separare bazat pe substanțe tensioactive, care implică valori minime pentru consumul de energie și costurile de producție. Tehnica este atractivă în primul rând pentru tratarea soluțiilor diluate, existând o varietate de aplicații pentru tratarea minereurilor, extracția ionilor metalici periculoși, a proteinelor, a elementelor tensioactive [52].

Procesele hidrometalurgice au cunoscut o puternică dezvoltare între anii 1960-1970, cu o puternică revenire după anii 1990 [53,54]. În această perioadă și utilizările proceselor hidrometalurgice au fost diversificate în

sensul utilizării lor pentru recuperarea unor elemente metalice secundare sau a tratării deșeurilor [53].

15.1. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR APOASE

Legile termodinamicii soluțiilor anterior discutate (topituri metalice, zguri topite) se aplică și în cazul soluțiilor apoase. Există, totuși, unele caracteristici specifice discutate în continuare.

Soluția este formată din cel puțin doi componenți miscibili, între care nu au loc reacții chimice. Soluțiile pot fi clasificate după starea de agregare a solventului, după natura componentilor, după concentrațiile componentilor, și, cel mai important, după proprietățile lor termodinamice [1].

În soluțiile apoase de compuși organici sau de simple gaze anorganice (oxigen sau azot), substanța dizolvată este prezentă sub formă de molecule. În soluțiile diluate de acest tip, dizolvatul va urma legea lui *Henry*, iar solventul legea lui *Raoult*. Pentru marea majoritate a substanțelor anorganice, așa numiții electroliți (acizi, baze și săruri), legea lui Henry nu este satisfăcută.

Concentrația electroliților este exprimată prin *molalitate*, adică, numărul de moli pe kilogramul de apă. La fel ca la soluțiile diluate, starea standard se definește astfel încât activitatea electroliților să fie egală cu molalitatea lor.

O altă convenție definește *activitatea chimică a compusului neutru* în soluție, egală cu produsul activităților ionice:

$$a_{AB} = a_{A^+} \cdot a_{B^-} = m_{A^+} \cdot m_{B^-} \cdot (\gamma_{\pm})^2 \quad (15.1)$$

în care pentru soluția în apă pură $m_{A^+} = m_{B^-} = m_{AB}$ și $\lim \gamma_{\pm} = 1$ pentru $m_{HCl} \rightarrow 0$. Această convenție nu implică faptul că soluția conține unele molecule de AB disociate și unele nedisociate. Dimpotrivă, cel mai probabil este faptul că disocierea așa-numiților *electroliți puternici* este aproape de 100 %.

Relația dintre concentrațiile electrolitice, activități și coeficienții de activitate este adecvat ilustrată în Figura 15.1, care prezintă *activitatea HCl* și a ionilor H^+ , Cl^- , precum și *coeficientul mediu de activitate* ca funcții de

concentrația HCl. Se observă că pentru diluție infinită $a_{\pm} = m_{HCl}$ și $a_{HCl} = (m_{HCl})^2$, în timp ce la concentrații mai mari există deviații. Pentru o soluție 1 molală, activitățile a_{H^+} și a_{Cl^-} sunt egale cu 0,809, corespunzător la $\gamma_{\pm} = 0,809$, iar activitatea HCl = 0,655. O activitate egală cu unitatea pentru H^+ și Cl^- , și HCl se obține la o soluție reală de circa 1,2 molală [6].

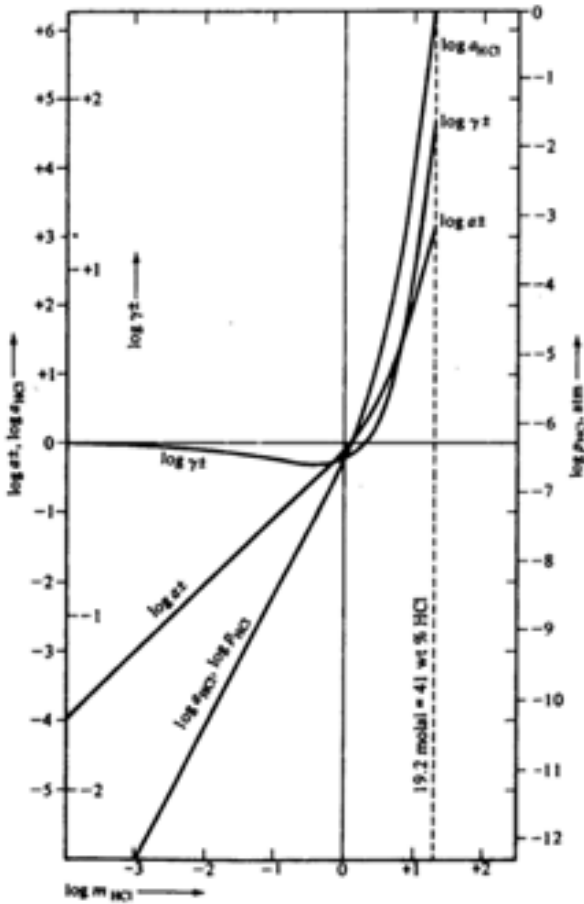


Figura 15.1. Relații ale activității în soluții apoase de HCl. De notat că scara pentru $\log \gamma_{\pm}$ este de 2,5 ori mai mare decât pentru alte mărimi [6].

Pe o scală separată este indicată presiunea parțială a gazului HCl deasupra soluției. Aceasta descrește de la o atmosferă, pentru o soluție molală de 19,2 (41 % masice) la mai puțin de 10^{-12} atm pentru o soluție molală de 10^{-3} .

În final, se pot formula următoarele aprecieri asupra termodinamicii soluțiilor apoase de electroliți puternici [6]:

1. Activitatea ionilor este luată egală cu molalitatea lor multiplicată printr-un coeficient de activitate, ultimul atingând unitatea când concentrația tinde la 0;
2. Coeficienții de activitate ai ionilor pozitivi și negativi sunt prin

convenție luați egali și egali cu coeficientul mediu de activitate;

3. Activitatea compusului neutru este exprimată ca produsul activităților ionilor, fiecare ridicat la puterea care corespunde numărului lor în compus.

Pentru cei mai mulți electroliți de concentrație moderată, mărimea γ_{\pm} este între 1,0 și 0,1. Aceasta înseamnă că pentru un ion dat, concentrația poate fi de până la 10 ori activitatea corespunzătoare. La concentrații mai mari γ_{\pm} crește peste unitate (Figura 15.1).

Pentru toți electroliții puternici, concentrația compusului nedisociat este practic zero. Nu același lucru se poate spune despre așa numiții *electroliți slabi*, cum ar fi acidul carbonic, respectiv acetic. În acest caz, concentrația compusului nedisociat poate fi apreciabilă, deși, de asemenea, în aceste cazuri gradul de disociere devine infinit la diluție infinită.

Apa este electrolitul slab de maxim interes. Apa disociază în concordanță cu reacția $H_2O = H^+ + OH^-$.

Constanta de disociere este foarte mică, de circa 10^{-14} la 25 °C. Aceasta înseamnă că pentru apa pură, concentrația sau activitatea atât a ionilor H^+ cât și a celor OH^- are o valoare molală de 10^{-7} . Dacă HCl sau un alt acid oarecare este adăugat în apă, activitatea H^+ crește și activitatea OH^- descreește. Efectul opus este obținut prin adăugarea unei baze, de exemplu, NaOH.

Deoarece activitatea apei este unitară în toate cazurile, între activitățile H^+ și OH^- există relația $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$. Astfel, activitatea H^+ variază între unitate pentru un acid de activitate unitară și 10^{-14} pentru o bază de activitate unitară, și poate depăși aceste valori pentru soluții acide sau bazice mult mai puternice.

Activitatea ionului de hidrogen este exprimată prin logaritmul său negativ, care este cunoscut ca *pH*-ul soluției [7]. Astfel, $pH = -\log a_{H^+}$. Mărimea *pH* a unei soluții apoase este una din proprietățile cele mai importante și este de mare importanță pentru comportarea sa în hidrometalurgie.

Prin *solubilizare (leșiere)* se înțelege procesul de trecere selectivă a cel puțin unui element din minereu, concentrate sau alte produse în soluții apoase [1]. Procesul de solubilizare este un proces eterogen la care participă

cel puțin două faze: o fază solidă (minereul de solubilizat) și soluția cu componentul activ [1].

În anumite cazuri sunt necesare operații premergătoare (prăjirea clorurantă sau sulfatizantă) înaintea solubilizării compusului metalic util. Solubilizarea este simplă când metalul util se găsește în materia primă sub forma unui compus solubil, sau are loc printr-un proces chimic (reacții între oxidul metalului cu un acid sau o bază, reacții redox, reacții de formare de complecși) [1].

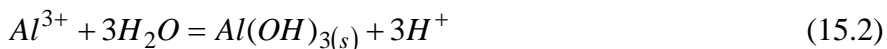
15.2. REACȚII IONICE

În sistemele apoase, ionii pot suferi reacții de diferite tipuri. Acestea pot fi clasificate în următoarele grupe:

1. Reacții datorate schimbărilor de pH (hidroliza);
2. Reacții datorate schimbărilor în potențialul de oxigen (red-ox);
3. Formarea complecșilor;
4. Precipitarea de compuși.

Primele două grupe de reacții se aplică la soluțiile pentru care ioni diferiți nu pot interacționa unii cu alții.

Hidroliza. Prin hidroliză se înțelege o reacție care implică apa sau ionii săi. Exemplele tipice sunt:



La creșterea pH -ului, cationul aluminiu va reacționa mai întâi pentru a precipita hidroxidul, care va trece apoi în soluție ca un anion. Astfel, aluminiul poate exista atât sub formă de cation cât și sub formă de anion. În principiu se poate considera că toți cationii metalici prin creșterea pH -ului ar putea forma anioni de diferite tipuri. Totuși, deoarece valoarea maximă a pH -ului ce poate fi obținută într-o soluție caustică saturată este de circa 15, pentru multe metale anionii nu pot fi formați în cantități apreciabile.

Pentru fiecare din reacțiile de mai sus există o schimbare a energiei standard *Gibbs*, precum și o constantă de echilibru care corelează activitatea diferiților ioni cu pH -ul soluției. Astfel, la 25 °C, Al^{3+} de activitate unitară

coexistă cu $\text{Al}(\text{OH})_3$ la $pH=3,3$, iar $\text{Al}(\text{OH})_3$ coexistă cu AlO_2^- de activitate unitară la $pH=12,4$.

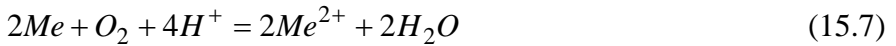
Similar, anumiți anioni la descreșterea pH pot suferi reacțiile [6]:



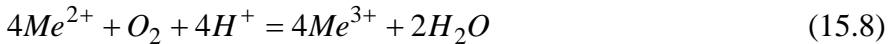
Într-o soluție de sulfat ionul HSO_4^- va fi dominant la $pH < 2$, în timp ce într-o soluție de sulfid ionul HS^- va domina la $pH < 14$, iar gazul H_2S va fi eliminat la $pH < 8$.

Reacții de reducere-oxidare (Red-Ox). Pe lângă pH , cealaltă proprietate importantă a soluției este așa numitul *potențial de oxidare*. În acest capitol, această mărime va fi exprimată în termeni de presiune de oxigen corespunzătoare, ca în cazul proceselor pirometalurgice.

În prezența oxigenului multe metale pot fi transferate într-o soluție apoasă:



Aceasta este reacția globală pentru coroziunea celor mai multe metale în condiții de umiditate și în prezența aerului. De asemenea, în unele cazuri, Me^{2+} poate fi oxidat la ioni de valență mai mare:



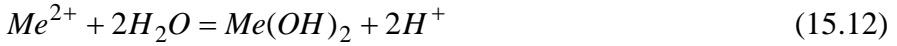
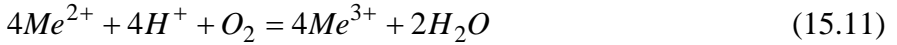
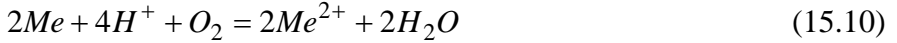
În soluții acide, există metale care se pot dizolva cu eliminarea hidrogenului:



Astfel, pentru echilibrul dintre $\text{Fe}_{(s)}$, Fe^{2+} și H^+ , fiecare de activitate unitară și la 25°C , presiunea de oxigen corespunzătoare este de 10^{-113} atm iar presiunea hidrogenului de 10^{15} atm. Pentru echilibrul dintre Fe^{2+} , Fe^{3+} și H^+ , fiecare de activitate unitară, presiunea oxigenului este 10^{-31} atm, iar presiunea hidrogenului este de 10^{-26} atm. Chiar dacă aceste presiuni sunt mult în afara intervalului care poate fi stabilit sau măsurat în mod direct, ele totuși exprimă condiții chimice bine-definite care pot fi stabilite și măsurate prin metode indirecte.

În continuare sunt prezentate aspecte referitoare la modul în care poate acționa un metal oarecare, Me asupra pH -ului și *potențialului de*

oxigen. Se consideră că metalul poate forma cationii Me^{2+} și Me^{3+} , anionii MeO_2^{2-} și MeO_2^- , precum și hidroxizii solizi $Me(OH)_2$ și $Me(OH)_3$. Între metal, oxigen, ioni diferiți, hidroxizi și apă, se pot stabili următoarele reacții de echilibru:



Fiecare din cele șase ecuații este descrisă de o constantă de echilibru care corelează activitățile diferiților ioni, pH -ul și presiunea oxigenului [6]:

$$2\log a_{Me^{2+}} + 4pH = \log p_{O_2} + \log K_{15.15} \quad (15.16)$$

$$4\log a_{Me^{3+}} + 4pH = 4\log a_{Me^{2+}} + \log p_{O_2} + \log K_{15.16} \quad (15.17)$$

$$0 = \log a_{Me^{2+}} + 2pH + \log K_{15.17} \quad (15.18)$$

$$0 = \log a_{Me^{3+}} + 3pH + \log K_{15.18} \quad (15.19)$$

$$\log a_{MeO_2^{2-}} = 2pH + \log K_{15.19} \quad (15.20)$$

$$\log a_{MeO_2^-} = pH + \log K_{15.20} \quad (15.21)$$

Valorile numerice pentru constantele de echilibru pot fi diferite pentru diverse metale, aspect susținut de faptul că pentru multe metale unii dintre ionii de mai sus nu pot fi formați în cantități apreciabile. Cele șase constante de echilibru de mai sus sunt suficiente pentru o descriere completă a sistemului. Oricare altă reacție între speciile implicate poate fi obținută prin adunarea sau scăderea aritmetică a ecuațiilor de mai sus. Astfel prin însumarea primelor două ecuații se obține [6]:



cu

$$0 = \log p_{O_2} + \log K_{15.15} + \log K_{15.16} \quad (15.23)$$

și așa mai departe.

Pentru un metal oarecare aceste relații sunt descrise grafic în Figura 15.2, considerând valori arbitrare pentru diferitele constante de echilibru. De notat că schimbările în constantele de echilibru modifică numai poziția curbelor, în timp ce pantele lor sunt fixate de stoichiometria reacțiilor.

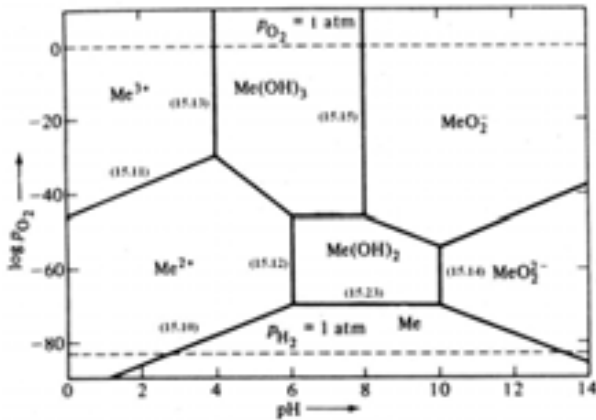


Figura 15.2. Ariile de existență a speciilor ionice și moleculare pentru sistemul Me-H₂O. Numerele din paranteză corespund ecuațiilor de reacție din text [6].

Liniile din Figura 15.2 indică echilibrul dintre diversele faze solide și ioni de activitate unitară ca funcție de pH și presiunea de oxigen. Liniile împart figura în arii de predominanță pentru diferite specii. Principala diferență este că, în timp ce liniile pentru echilibrul dintre fazele solide sunt fixate și independente de cantitățile de solid, liniile pentru echilibrele cu speciile dizolvate depind de concentrațiile lor. Astfel, în Figura 15.2 linia (15.10) dă echilibrul dintre metalul solid și Me²⁺ de activitate unitară. Pentru $a_{Me^{2+}} = 0,1$, linia ar putea fi coborâtă cu două unități logaritmice. În mod similar, pentru echilibrul dintre $a_{Me^{2+}} = 0,1$ și $a_{Me^{3+}} = 1,0$, linia (15.11) ar putea fi mutată cu până la patru unități logaritmice și așa mai departe.

Curba pentru degajarea hidrogenului din Figura 15.2 corespunzătoare unei presiuni egală cu o atmosferă este desenată cu linie întreruptă. La 25 °C această curbă corespunde unei presiuni de oxigen de 10⁻⁸³ atm, în concordanță cu energia standard Gibbs pentru reacția $2H_2O = 2H_2 + O_2$, care este de +473 kJ. Sub această linie, hidrogenul ar putea fi degajat în condiții de echilibru. Degajarea hidrogenului este foarte lentă în apropierea liniei de echilibru, însă, în practică, această linie poate fi

depășită, echilibrul dintre Me și Me^{2+} putându-se stabili chiar la presiuni de oxigen mai mici.

În Figura 15.2 se arată că faza metalică este stabilă numai sub linia (15.10)-(15.23). Pentru un pH dat, o creștere a presiunii oxigenului va cauza dizolvarea metalului sub formă de cationi sau anioni sau transformarea lui în hidroxid. Invers, faza metalică poate fi precipitată din soluțiile de Me^{2+} sau MeO_2^- prin reducere, adică cu hidrogenul, între două valori limită ale pH -ului.

La o creștere suplimentară a presiunii oxigenului se pot forma ionii trivalenți Me^{3+} sau MeO_2^- , precum și hidroxidul trivalent. Cel mai mare potențial de oxidare este, în mod teoretic, reprezentat de linia pentru $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$. În practică, totuși, această linie poate fi depășită, în mare măsură, prin intermediul oxidării chimice sau electrochimice.

După cum se observă din aceeași figură, anionii de valență mai mare și hidroxizii lor sunt mult mai stabili decât cei de valență mai mică și de aceea sunt formați la o valoare mai mică a pH -ului. Un exemplu tipic este fierul pentru care hidroxidul feric precipită la un pH în jur de de $2 \div 3$, în timp ce hidroxidul feros precipită mai întâi în jurul unui pH de $6 \div 7$. De asemenea, hidroxidul feric poate fi dizolvat în soluții puternic caustice, formând ionul ferit FeO_2^- , în timp ce un anion feros, FeO_2^{2-} , este mai puțin stabil.

Exemplul dat în Figura 15.2 este pur formal. Astfel, nu este necesar ca toate metalele să formeze speciile indicate. În loc de hidroxizii simpli, se pot forma oxizi hidratați mult mai complicați, sau chiar oxizi anhidri. Mai mult, unii ioni precum și faze solide pot fi *metastabile*, dar cu o durată de viață considerabilă.

De asemenea, pentru diferite metale, poziția și mărimea diverselor arii de dominanță pot să difere foarte mult. Astfel, un metal relativ nobil, cum ar fi cuprul, poate exista în stare metalică în condiții în care fierul este prezent ca ion Fe^{2+} . Fierul se oxidează la starea trivalentă în condiții în care cobaltul și nichelul sunt încă în starea lor divalentă. Hidroxidul feric precipită la un pH mai mic decât, de exemplu, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, iar aluminiul și siliciul se dizolvă ca anioni în condițiile în care hidroxidul feric mai este

încă prezent. Aceste diferențe în ariile de dominanță ale diverselor metale constituie unul din principalele principii utilizate în hidrometalurgie.

De asemenea, anionii pot fi supuși oxidării și reducerii. Un exemplu tipic este sulfurul. În soluție acidă, H_2S va da la oxidare sulfurul elementar:



La oxidare vor fi formați ionii sulfat:

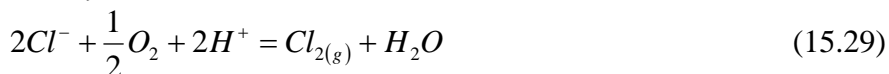


De notat că formarea sulfatului produce ionii H^+ și astfel devine mai favorabil cu creșterea pH -ului. În soluții bazice, sulfurul elementar nu este stabil un timp îndelungat, ionii sulfid oxidându-se direct la sulfat:



Pe lângă ionii sulfid și sulfat, sulfurul poate forma un număr de sulfați și tiosulfați intermediari. Din punct de vedere termodinamic, aceștia sunt metastabili și vor forma eventual disproportional, sulfat și sulfur elementar. În plus, la un potențial de oxigen foarte ridicat, se pot forma ionul persulfat, $S_2O_8^{2-}$ și ionul peroximonosulfat, SO_5^{2-} . Aceștia sunt oxidanți foarte puternici.

În mod similar, la presiuni ridicate de oxigen, ionul clorură va oxida la clor în soluție acidă:

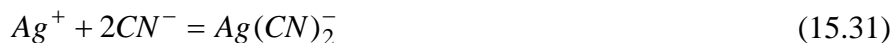


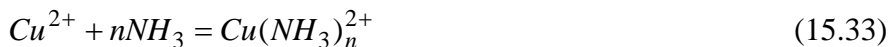
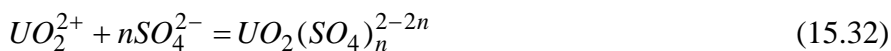
și la hipoclorit în soluții bazice:



La potențiale de oxigen foarte mari, se pot forma ionii clorat, ClO_3^- și perclorat, ClO_4^- .

Formarea de complecși. Ioni complecși se pot forma prin reacțiile dintre diferiți ioni sau dintre ioni și molecule neutre. Exemplele tipice sunt următoarele [6]:





De notat că în primul caz ionii își modifică sarcina din pozitivă în negativă. Astfel, în timp ce argintul în soluție de nitrat este prezent ca un cation, adaosul de NaCN sau KCN îl transformă într-un anion. Cationul uranil UO_2^{2+} , la creșterea concentrației ionului sulfat, va forma complecși în care numărul n crește de la 1 la 3. Pentru $n \geq 2$ complexul va avea încărcare negativă. În mod similar Cu^{2+} poate forma complecși de amoniu, în care numărul n crește cu creșterea concentrației amoniului în soluție, dar fără afectarea încărcării ionului.

Unii ioni complecși pot fi foarte stabili, în mod corespunzător constanta lor de formare având o valoare foarte mare. Astfel, în timp ce nitratul de argint reacționează ușor cu HCl formând precipitatul AgCl, clorul nu poate fi precipitat dintr-o soluție unde argintul este prezent ca anionul $Ag(CN)_2^-$. Dimpotrivă, AgCl solid va reacționa cu o soluție de NaCN pentru a forma ionul cianat de argint solubil în apă. În mod similar, în timp ce adaosul de NaOH la o soluție de Cu^{2+} va conduce la precipitarea de hidroxid cupric, adaosul de NH_3 dă ionul amino-cupric, care este stabil la valori ale pH -ului mari. Astfel, diagrama pH -potențial de oxigen, care se aplică pentru sistemul cupru-apă, va fi în mare măsură modificată când în sistem există ionul amoniu.

Pe lângă bine-cunoscuții complecși stabili pot exista complecși mai puțin stabili, formați fie între diferiți ioni sau între ioni și apă.

Precipitarea compușilor solizi. În același mod prin care hidroxizii solizi pot precipita prin hidroliză, și alți ioni pot reacționa pentru a forma precipitate solide [6]:



Fiecare din aceste reacții este caracterizată printr-o constantă de echilibru. Inversul acestuia este numit *produsul de solubilitate* a solidului. Astfel, pentru NaCl la 25 °C, $a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-} = 380$ în concordanță cu

solubilitatea ridicată cunoscută a NaCl. Pentru AgCl produsul de solubilitate la 25 °C este $1,7 \times 10^{-10}$, iar pentru Ag₂S este de $5,5 \times 10^{-51}$. Ultima valoare arată că Ag₂S poate precipita chiar dintr-o soluție a complexului cianat de argint, deoarece constanta de echilibru pentru formarea ionului Ag(CN)₂⁻ are o valoare de 6×10^{18} .

În același mod ca și în cazul formării complexilor, precipitarea fazelor solide poate altera diagrama *pH-potențial de oxigen*, care se aplică pentru sistemele metal-apă. Astfel, dacă cuprul și sulful sunt prezente împreună vor exista regiuni unde sulfurile Cu₂S și CuS sunt faze solide stabile, și vor fi regiuni unde sulfații bazici cum ar fi CuSO₄·2Cu(OH)₂ și CuSO₄·3Cu(OH)₂ vor exista sub formă de precipitate cu o probabilitate mai mare decât hidroxidul simplu.

Efectul temperaturii asupra echilibrului ionic. Echilibrul dintre ionii din soluție și fazele solide va fi afectat, ca și în cazul altor tipuri de echilibre, de modificările de temperatură în concordanță cu ecuația *van't Hoff*, adică reacțiile endoterme vor tinde către dreapta odată cu creșterea temperaturii. Deoarece oxidarea cu oxigen este întotdeauna exotermă înseamnă că odată cu creșterea temperaturii, diferitele echilibre se vor schimba la presiuni de oxigen mai mari, fără a fi necesare schimbări în mărimea și localizarea diferitelor arii predominante. Mai mult componentele volatile cum ar fi amoniul și dioxidul de carbon pot fi eliminate prin încălzirea soluției.

Deoarece dizolvarea compușilor solizi în apă este de obicei endotermă, solubilitatea lor va crește cu creșterea temperaturii. Acesta este cazul, de exemplu, pentru Al(OH)₃ în soluție alcalină, fapt utilizat în *procesul Bayer* pentru producerea aluminei (Secțiunea 15.4). Pe de altă parte, solubilitatea AlO(OH), FeO(OH) și a altor hidroxizi ai fierului, precum și a sulfaților bazici în soluție acidă descrește cu creșterea temperaturii. Acest lucru este utilizat pentru îndepărtarea fierului din soluția acidă de extragere, în cazul procesului hidrometalurgic de obținere a zincului. În alte cazuri, efectul temperaturii este de mai mare importanță pentru cinetica procesului.

Solubilizarea bacteriologică. În urma utilizării tehnologiilor hidrometalurgice se obțin soluții cu un conținut de sulfat feros. Recircularea

acestui necesită tratarea (piroluzită și acid sulfuric) în vederea regenerării sulfatului feric ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), care este un dizolvant puternic al sulfurilor de cupru. Sulfatul feric se obține printr-o reacție de oxidare a sulfatului feros (FeSO_4) care se desfășoară în prezența bacteriilor din familia *Thiobacillus ferrooxidans*, mari consumatoare de energie eliberată prin reacție chimică [1].

15.3. CINETICA SOLUBILIZĂRII ȘI PRECIPITĂRII

Reacțiile dintre compuși solizi și fazele lichide sunt procese eterogene. Viteza reacției poate fi controlată fie prin transferul de masă la și de la suprafața solidă fie prin reacția chimică pe suprafață, fie prin combinații ale celor două etape. În primul caz viteza de dizolvare crește prin amestecarea lichidului, iar în al doilea caz viteza este independentă de mișcarea lichidului. În ambele cazuri viteza va crește cu creșterea concentrației componentilor de reacție în solvent. De asemenea, transferul de masă la și de la suprafață are o energie de activare mai mică decât reacția chimică.

Solubilizarea este un proces fizico-chimic de complexitate ridicată. Viteza procesului se poate exprima prin variația cantității de substanță solidă care trece în soluție în unitatea de timp. Pentru a evalua viteza procesului trebuie considerat mecanismul solubilizării, care cuprinde următoarele etape [1]:

- Transportul elementelor active din soluție pe suprafața materialului solid și absorbția lor;
- Reacția chimică propriu-zisă pe suprafața interfazică;
- Desorbția și transportul de masă invers.

De interes particular în hidrometalurgie este solubilizarea constituenților de valoare din minereurile sărace. De obicei, în acest caz, componentul util va fi amestecat într-o matrice de steril. Pentru a face componentul util accesibil pentru solvent, minereul trebuie să fie sfărâmat fin. Chiar și așa, componentul util poate fi accesat numai prin difuzie prin porii foarte fini din steril. Este evident că solubilizarea nu va fi influențată

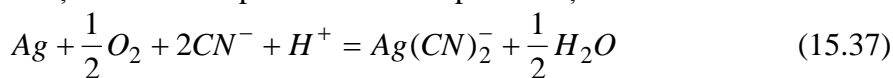
semnificativ prin agitarea lichidului. Un al doilea fenomen care poate avea loc este formarea de produși intermediari insolubili sau produse secundare.

În cazul obținerii de metale neferoase folosind procedee hidrometalurgice se urmărește să se realizeze separarea unui compus chimic pur al metalului de interes, după care metalul este obținut prin reducerea compusului chimic.

Separarea din soluții a metalelor se poate realiza prin precipitarea lor sub forma unei substanțe insolubile, cementare, reducere cu hidrogen, schimb ionic (extracție lichid-lichid, utilizarea schimbătorilor ionici solizi).

Din punct de vedere chimic reacțiile de solubilizare pot fi de două tipuri:

1. *dizolvarea simplă fără oxidare*. Din această categorie face parte și procesul Bayer, utilizat pentru solubilizarea bauxitei, precum și procesele de solubilizare a minereurilor de oxid de cupru și a sulfurilor prăjite. Solubilizarea oxizilor poate avea loc cu viteză mare, fiind adesea controlată de transferul de masă. Viteza este, totuși, dependentă de tipul oxizilor. Un exemplu este solubilizarea matelor prăjite de cupru-nichel cu acid sulfuric. Din punct de vedere termodinamic, atât oxizii de cupru și cât și cei de nichel sunt solubili în acid sulfuric, dar oxidul de cupru se dizolvă mai repede, astfel încât este posibilă o separare.
2. *dizolvarea combinată cu oxidarea*. Specifice acestei categorii sunt procesele pentru solubilizarea sulfurilor, de exemplu, a celor de cupru și de nichel, precum și a metalelor native. Adesea, viteza acestor reacții este mică. Astfel, dizolvarea argintului nativ într-o soluție de cianură poate fi descrisă prin reacția:



Măsurătorile arată că la concentrații scăzute de ioni cianurici și presiuni de oxigen relativ ridicate, viteza este controlată de concentrația cianurii.

O comportare similară se aplică pentru solubilizarea sulfurilor de cupru. În cele mai multe procese industriale, reacția dintre oxigen și suprafața sulfurii este etapa ce determină cinetica reacției. Viteza reacției poate fi, în acest caz, mărită prin creșterea presiunii oxigenului, un fapt care

este utilizat în solubilizarea sub presiune (Secțiunea 15.5). Viteza de reacție a oxigenului poate fi mărită, de asemenea, prin prezența fierului în soluție. În contact cu oxigenul sau aerul, fierul este oxidat la starea trivalentă, ionul Fe^{3+} acționând în continuare ca un agent de oxidare asupra sulfurii, el însuși fiind redus la Fe^{2+} , care apoi este oxidat în prezența aerului. Este interesant faptul că oxidarea ionului Fe^{2+} pare a fi susținută de prezența anumitor bacterii. Experimentele arată că viteza solubilizării sulfurilor poate fi mărită cu un factor de la 10 la 100 în prezența unor astfel de bacterii derivate din apele de mină.

Precipitarea din soluții apoase poate fi, de asemenea, influențată de fenomene cinetice. Precipitarea poate fi de următoarele tipuri: (1) precipitarea hidroxizilor prin schimbarea pH-ului fără schimbarea potențialului de oxigen; (2) precipitarea compușilor insolubili sau a sărurilor prin adăugarea unor substanțe chimice sau prin răcire; (3) precipitarea prin reducere sau oxidare.

Un exemplu specific primului tip este precipitarea de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ din apă de mare prin intermediul $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Un exemplu pentru al doilea tip este precipitarea CuS din soluții de Cu^{2+} și H_2S . Exemple din a treia categorie sunt precipitarea $\text{FeO}(\text{OH})$ prin oxidarea dintr-o soluție de Fe^{2+} și precipitarea Cu prin reducerea Cu^{2+} cu fier sau hidrogen.

Metalele pot fi separate din soluția apoasă atunci când combinația chimică formată fie prin reacții de schimb fie prin hidroliză, are un produs de solubilitate de valoare mică.

În fiecare din grupele de mai sus poate exista fie precipitare omogenă fie precipitare eterogenă, adică, reacția este fie între speciile dizolvate sau între soluție și o fază secundară. În primul caz, nucleerea precipitatului poate fi etapa care determină cinetica procesului. Viteza procesului poate fi mărită prin adăugarea de centre de cristalizare a produsului dorit. Un exemplu tipic este precipitarea $\text{Al}(\text{OH})_3$ în procedeu *Bayer*, care nu ar putea fi posibilă fără adaosul de inoculant. Inocularea poate fi utilizată, de asemenea, pentru a controla mărimea de grăunte a produsului. Astfel, în reacția dintre apa de mare și oxidul de calciu, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se obține sub o formă foarte fină, care este dificil de a fi depusă. Dacă se adaugă centri de cristalizare de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, precipitatul capătă o

granulație mai mare și este mai ușor de manipulat. Nucleerea și creșterea de grăunte este afectată de temperatură. În general, precipitatul capătă o granulație mai mare prin formarea la temperaturi ridicate.

La purificarea soluțiilor leșioase de zinc, fierul este precipitat ca hidroxid prin tratament cu oxid de zinc în exces, care acționează ca o bază. Un fenomen interesant este capacitatea precipitatului de a absorbi ionii altor elemente, cum ar fi arsenul și stibiului, care nu ar putea precipita singure în condițiile existente.

Precipitarea hidroxizilor trivalenți de fier și cobalt prin oxidarea soluțiilor lor divalente este asemănătoare cu solubilizarea prin oxidare, în măsura în care gazul oxidant reacționează foarte încet. Cobaltul nu poate fi oxidat la starea sa trivalentă prin intermediul aerului, chiar dacă aceasta este termodinamic posibil. În schimb oxidarea este realizată cu clor, care este un agent de oxidare mai puternic și mai rapid.

Cobaltul, nichelul și unele metale nobile pot fi reduse din soluțiile sărurilor lor prin intermediul hidrogenului. Hidrogenul reacționează foarte încet la temperatura camerei, în practică fiind utilizate temperaturi între $150\div 200$ °C, precum și presiuni crescute de hidrogen (Secțiunea 15.5). De asemenea, se utilizează inocularea cu pulberi metalice precipitate anterior.

De o importanță industrială deosebită este precipitarea metalelor prin intermediul unui metal mai puțin nobil, care în felul acesta trece în soluție, proces numit *cementare*. Altfel spus, procesul de cementare constă din separarea din soluții a unui metal în stare elementară folosind un alt metal. Mecanismul procesului de cementare implică existența unor elemente micro-galvanice, catodul fiind reprezentat de metalul care se cimentează, iar anodul de metalul cu care se realizează cementarea. Pe baza seriei potențialelor normale de electrod se apreciază dacă un metal poate fi cementat dintr-o soluție prin intermediul unui alt metal mai electronegativ [1]. Un exemplu tipic este cementarea cuprului prin intermediul fierului vechi. Această reacție pare a fi foarte rapidă, fiind probabil controlată de viteza la care ionii difuzează la și de la suprafața fierului. Viteza poate fi prin urmare mărită prin agitare și prin îndepărtarea continuă a cuprului metalic care se depune pe fier.

15.4. APLICAȚII INDUSTRIALE

Procesele hidrometalurgice industriale convenționale constau din următoarele etape:

1. Solubilizarea minereului sau produsului metalurgic intermediar cu solvent acid sau caustic, cu formare de complecși adesea oxidați;
2. Purificarea soluției prin precipitarea compușilor insolubili, cementarea metalelor nedorite sau extragerea solventului;
3. Precipitarea produsului dorit, ca un compus insolubil sau ca metal, prin metode chimice sau prin metode electrochimice.

Dacă minereul conține unele metale de valoare, fiecare dintre acestea pot fi precipitate sau extrase în etape diferite.

Reactoarele utilizate pentru solubilizare depind de natura minereului, calitatea acestuia și dimensiunile particulelor. Pentru un minereu cu granulație mare și medie, sunt utilizate reactoare cu pat fixat, soluția alcalină de solubilizare fiind filtrată prin pat. Pentru minereuri cu granulație fină, este utilizată solubilizarea cu agitare, minereul fiind menținut în suspensie în soluția alcalină. Agitarea poate fi realizată fie prin intermediul aerului (tancuri *Pachuca*), în care caz reactorul seamănă cu un pat fluidizat, fie prin agitare mecanică. Solubilizarea la presiune mai mare decât presiunea atmosferică se realizează în *autoclave*, echipate de obicei cu unități de agitare mecanică. De curând solubilizarea la presiune mare se face în tuburi lungi în care suspensia minereu-leșie se mișcă prin tub, reacția de solubilizare fiind finalizată în timpul trecerii.

Producerea de Al_2O_3 prin *procedeul Bayer*. Materia primă cea mai folosită pentru producția de aluminiu este bauxita. Aceasta este un hidroxid de aluminiu impurificat, având ca principale impurități hidroxidul feric și silica. Majoritatea minereurilor de bauxită sunt tratate prin *procedeul Bayer* pentru a produce alumină pură. În acest proces, bauxita fin măcinată este tratată cu o soluție puternică de *hidroxid de sodiu* (130 la 350 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$) în autoclave la presiuni de la 5 până la 30 atm și temperaturi de la 150 la 240 °C. Aluminiu trece în soluție formând anionul AlO_2^- , în timp ce hidroxidul feric, TiO_2 etc. rămân nedizolvate. Dioxidul de siliciu este de

asemenea solubil în soluția alcalină, dar în prezența sodiului și ionilor de aluminat el este precipitat ca un silicat de aluminiu și sodiu.

După ce soluția a devenit saturată cu hidroxid de aluminiu, părțile insolubile sunt îndepărtate prin decantare, spălare și filtrare. Soluția este răcită la temperatura camerei și diluată cu apă. Această descreștere în temperatură și *pH* aduce soluția într-o zonă de suprasaturație a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Totuși, pentru a precipita hidroxidul, este necesară amorsarea cu $\text{Al}(\text{OH})_3$ proaspăt. Când nu este posibilă nici o altă precipitare, hidroxidul este separat prin concentrare, spălare și filtrare. Hidroxidul este calcinat la circa $1200\text{ }^\circ\text{C}$, când se obține o alumină cu puritate de 99,5 % Al_2O_3 . Soluția rămasă este concentrată prin evaporare și returnată în etapa de solubilizare.

Hidroxidul existent în bauxita naturală poate să fie atât sub formă de trihidrat $\text{Al}(\text{OH})_3$, *gibbsite* sau monohidrat $\text{AlO}(\text{OH})$, *böhmite*. Dintre acestea, primul este termodinamic instabil în raport cu cel de-al doilea și de aceea are o solubilitate mai mare. Pentru a dizolva monohidratul este necesar ca procesul să se desfășoare atât la o temperatură mai mare cât și într-o soluție alcalină mai puternică decât în cazul trihidratului. În ambele cazuri, în timpul procesului de precipitare se formează trihidratul metastabil.

Dacă bauxita a avut un conținut ridicat de silica, partea insolubilă din etapa de solubilizare, *nămolul roșu*, ar putea să conțină cantități considerabile de alumină. Pentru a recupera această alumină au fost dezvoltate procese speciale. Astfel, nămolul roșu poate fi calcinat cu oxid de calciu și sodă calcinată pentru a obține aluminat de sodiu solubil în apă și silicat de calciu insolubil, primul fiind extras prin dizolvare și tratat așa cum s-a arătat anterior. Nămolul roșu rămas este de mică valoare, însă îi poate fi găsită o utilizare ca minereu de fier.

Solubilizarea oxidului de zinc (calcinatului de zinc). Cel mai important minereu de zinc este sulfura, materie primă atât pentru producerea carbotermică cât și electrolitică a zincului. Deoarece ZnS se dizolvă foarte încet în acid, este mai întâi prăjită pentru a da ZnO . La prăjire se produce și o cantitate oarecare de sulfat de zinc. De asemenea, cantitatea de sulfură neprăjită trebuie menținută la o valoare minimă.

Solubilizarea oxidului de zinc și tratamentul soluției sunt ilustrate în fluxul tehnologic dat în Figura 15.3.

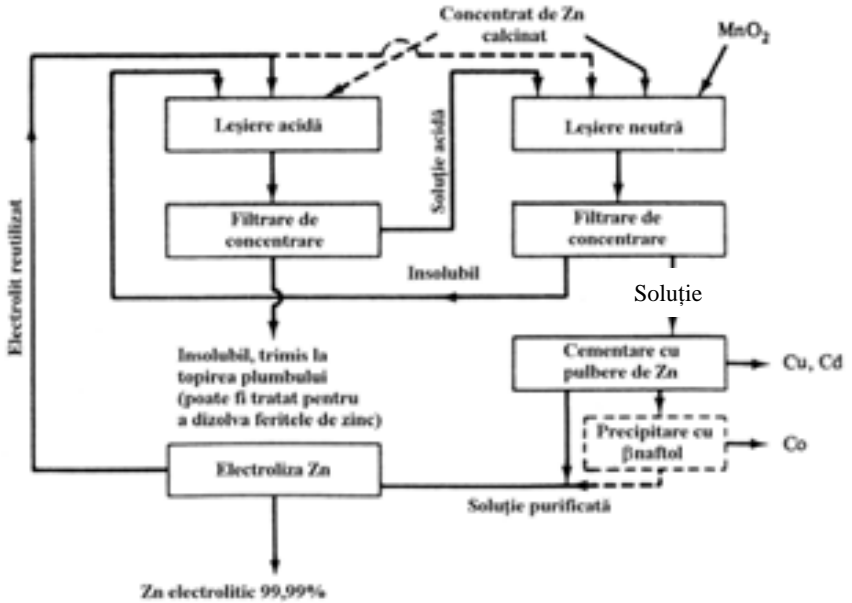


Figura 15.3. Schema de principiu pentru producerea electrolitică a zincului [6].

Cea mai mare parte a oxidului de zinc este tratată în etapa solubilizării neutre, când oxidul de zinc în exces este tratat cu soluție provenită din solubilizarea acidă ulterioară și o cantitate din electrolitul recirculat. Datorită excesului de ZnO, pH -ul soluției după solubilizare va fi în jur de 5. La acest pH orice cantitate de fier și aluminiu provenită din leșia acidă va precipita ca hidroxid împreună cu oxidul de siliciu, arsen și stibiu. Pentru a asigura precipitarea completă a fierului, acesta trebuie să fie prezent în starea sa trivalentă. În acest scop se insuflă aer prin suspensia solid-lichid și se adăuga, de obicei, o anumită cantitate de MnO_2 . Fazele solide sunt separate din soluție prin decantare și filtrare. Pe lângă precipitate, acestea conțin în exces oxid de zinc. În final sunt trecute în leșia acidă.

În leșia acidă fazele solide sunt tratate cu electrolit recirculat în exces. Se poate adăuga o anumită cantitate de oxid nou. Oxidul de zinc este dizolvat, în timp ce marea parte a fierului rămâne nedizolvat, ca oxid și ferită, care sunt puțin solubile chiar la un pH în jur de 2. Astfel, toată cantitatea de silice, fier etc., din minereul original este deversată sub formă

solidă din leșia acidă, împreună cu compușii insolubili de plumb, argint etc. Dacă oxidul de zinc conține cantități apreciabile de ferită de zinc, faza solidă poate fi tratată suplimentar prin diferite metode pentru a lega zincul într-o formă solubilă (vezi mai jos). După solubilizări, decantări și filtrări repetate, faza solidă nedizolvată poate fi transferată la un cuptor pentru topirea plumbului.

Soluția de leșie neutră conține, ca impurități principale, cupru, cadmiu și uneori cobalt. Acestea sunt mai nobile decât zincul și sunt îndepărtate prin cementare cu pulbere de zinc. Amestecul cementat poate fi tratat suplimentar pentru recuperarea acestor metale. Cobaltul rezidual din soluție poate fi precipitat cu ajutorul beta naftolului și nitrurii de sodiu, formând un compus insolubil de cobalt, sau poate fi precipitat cu pulbere de zinc în prezența unei cantități de stibiu.

Soluția neutră, purificată de $ZnSO_4$ este supusă electrolizei pentru a se obține zinc metalic și acid sulfuric. În timpul electrolizei numai circa jumătate din zincul din soluție este depus. Jumătatea rămasă este recirculată cu electrolitul acid în procesele de solubilizare. De asemenea, manganul din soluție este oxidat pe anodul solid de MnO_2 , care este recirculat în leșia neutră. Detalii suplimentare despre electroliza zincului vor fi date în Capitolul 16.

Solubilizarea feritei de zinc. În general oxidul de zinc conține cantități apreciabile de ferită de zinc, care nu se poate dizolva în timpul solubilizării acide standard la un pH în jurul valorii 2, ceea ce ar reprezenta o pierdere apreciabilă de zinc. Pentru a lega ferita de zinc într-o soluție este necesară o leșie fierbinte la un pH de 1 sau mai puțin, iar în aceste condiții oxidul și hidroxidul de fier se pot, de asemenea, dizolva. Dacă oxidul de zinc este adăugat într-o astfel de soluție, hidroxidul feric se separă ca un precipitat vâcos, care este dificil de filtrat. Prin eforturi deosebite s-au dezvoltat o serie de procese pentru a îmbunătăți precipitarea fierului din astfel de soluții, făcând posibilă astfel solubilizarea feritei. Fără a intra în detalii, aceste procese pot fi clasificate în două grupe: (1) procesele de obținere de *goethit* și *hematit*; (2) procesele de obținere de *jarosit*.

Goethitul, $FeO(OH)$, și *hematitul*, Fe_2O_3 , sunt precipitate termodinamic stabile pentru concentrații scăzute ale celorlalți ioni, iar

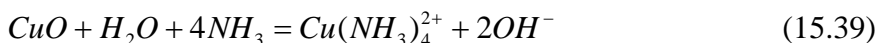
solubilitatea lor la un anumit pH descrește cu creșterea temperaturii. Pentru a obține un precipitat ușor de filtrat, soluția, după solubilizarea feritei de zinc, este redusă, de exemplu, cu SO_2 pentru a lega fierul în stare feroasă, iar pH -ul este ridicat de la 3 la 4 prin adăugarea a unei cantități oarecare de oxid de zinc. Soluția este din nou oxidată cu aer sau oxigen pentru a forma precipitat feric. Dacă oxidarea este făcută sub $100\text{ }^{\circ}C$, la presiune atmosferică, se formează *goethit*, în timp ce la temperaturi peste $150\text{ }^{\circ}C$, când presiunea devine mai mare, precipitatul este *hematit*.

Procesul de obținere a *jarositului* se bazează pe faptul că în prezența ionilor de sulfat și alcalii la un pH de circa 1,5 va precipita un sulfat complex bazic fiero-alkalin. În loc de alcalii, se poate utiliza amoniacul, caz în care precipitatul va fi descris de formula $NH_4[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$. Asemănător ca la obținerea *goethitului*, precipitarea este realizată la temperaturi puțin sub $100\text{ }^{\circ}C$. *Jarositul* se poate obține într-o instalație de solubilizare existentă. Precipitatul este voluminos, cu un conținut scăzut de fier. La obținerea *goethitului* și *hematitului* produsul este bogat în fier și poate fi utilizat ca minereu de fier.

Solubilizarea minereurilor de cupru. Trebuie făcută distincție între solubilizarea minereurilor oxidice sau sulfurilor prăjite, care nu necesită o oxidare suplimentară, și solubilizarea minereurilor sulfuroase. Dintre acestea, solubilizarea minereurilor oxidice este de departe cea mai importantă, întrucât acestea nu pot fi ușor îmbogățite prin metodele de preparare a minereurilor. De asemenea, trebuie făcută distincție între solubilizarea acidă și cea amoniacală. Astfel, în cazul minereurilor oxidice există două posibilități:



și



Dintre acestea, solubilizarea acidă cu acid sulfuric este cea mai comună, iar soluția bogată în sulfat poate fi trecută în mod direct într-o instalație de extracție electrolitică a metalelor pentru a obține cupru metalic (Secțiunea 16.6). Solubilizarea acidă nu este adecvată pentru minereurile care conțin carbonați cum ar fi carbonatul de calciu, deoarece s-ar putea consuma acid. În astfel de cazuri este utilizată solubilizarea amoniacală.

Deoarece soluția amoniacală nu poate fi supusă electrolizei în mod direct, ea trebuie să mai întâi să treacă printr-un proces de fierbere pentru a precipita $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sau cuprul trebuie transferat într-o soluție acidă prin metoda extracției solventului. Așa cum deja a fost menționat, solubilizarea minereurilor oxidice este un proces relativ rapid, așa încât un minereu concasat în mod corespunzător poate fi solubilizat în câteva zile.

Dimpotrivă, solubilizarea minereurilor sulfuroase este un proces lent așa încât el implică oxidarea. Ca exemple pot fi indicate așa numitele procese de solubilizare *dump* și *heap*. În aceste procese minereul sulfuros de calitate slabă pentru a fi tratat economic prin metode de preparare a minereurilor, este supus oxidării atmosferice, iar o soluție acidă diluată, care este produsă în timpul procesului, este trecută prin minereu. În aceste cazuri extragerea cuprului poate lua ani. Cuprul din soluția îmbogățită poate fi recuperat prin cementare pe deșeuri de fier, iar soluția returnată în procesul de solubilizare. Fierul care intră în soluție, fie din minereu fie din deșeuri de fier, eventual va hidroliza și precipita ca hidroxid sau sulfați bazici în cuvele de solubilizare. Ca o alternativă la cementarea pe deșeuri de fier, cuprul poate fi extras din soluția de solubilizare prin extragerea solventului. Această metodă este mult mai utilizată în ultimul timp întrucât soluția de extragere poate fi supusă electrolizei în mod direct. Similar cu solubilizarea *heap* și *dump* este așa numita exploatare minieră *in situ*. Aceasta este utilizată pentru depozitele de cupru care fie sunt prea slabe calitativ sau sunt localizate la o adâncime prea mare pentru a garanta extragerea prin metode convenționale. În aceste cazuri minereul este mai întâi sfărâmat cu ajutorul explozibililor, iar acidul sulfuric diluat și aerul sunt trecute prin minereul sfărâmat. În mod asemănător cu solubilizarea *heap* și *dump*, cuprul este recuperat din soluția îmbogățită prin cementare sau extragerea solventului.

În ultimii ani s-a manifestat un interes considerabil pentru solubilizarea concentratelor sulfuroase de cupru de calitate superioară, astfel încât un mare număr de procese au fost propuse și testate la nivelul instalațiilor pilot. Totuși, dintre acestea numai câteva par a fi competitive cu metodele pirometalurgice existente. Procesele propuse sunt fie acide fie amoniacale. Cele mai atractive par a fi procesele acide, astfel încât sulfurul din minereu poate fi oxidat la sulf elementar, un produs care este ușor de

depozitat și ușor de transportat, iar fierul poate fi transformat în hidroxid sau oxid. Cum mineralele sulfuroase de cupru, cel mai comun fiind calcopirita, oxidează foarte încet în aer, procesele acide se bazează pe utilizarea clorurii ferice ca agent de oxidare. În timpul solubilizării aceasta este redusă la clorură feroasă, care din nou trebuie oxidată la starea sa ferică fie prin intermediul aerului, fie a oxigenului sau clorului.

Solubilizarea amoniacală a sulfurilor este ceva mai rapidă decât solubilizarea acidă. Procesele au fost propuse în cazul solubilizării în prezența aerului sau oxigenului la temperaturi apropiate de 100 °C, dar în general, solubilizarea amoniacală este făcută cel mai adesea la presiuni mari și temperaturi de peste 100 °C, după cum se va discuta în secțiunea următoare. În contrast cu solubilizarea acidă, solubilizarea amoniacală oxidează tot sulfurul din minereu la sulfat. Acesta poate fi folosit ca îngrășământ prin transformare în sulfat de amoniu, sau soluția poate reacționa cu oxid de calciu pentru a da sulfat de calciu, care este îndepărtat, iar amoniacul este recirculat în proces. Unul din dezavantajele solubilizării amoniacale este acela că metalele prețioase, cum ar fi aurul și argintul, nu sunt dizolvate, și ele vor fi pierdute prin reziduuri.

15.5. SOLUBILIZAREA ȘI REDUCEREA SUB PRESIUNE

În ultimii ani au fost dezvoltate o serie de procese pentru solubilizarea minereurilor sulfuroase în autoclave la temperaturi peste 100 °C și presiuni mari ale oxigenului. Avantajul presiunii și al temperaturii mari este că echilibrul este mai favorabil, și mult mai important, viteza de reacție este mai mare. Procesele de solubilizare pot fi realizate în soluții acide sau amoniacale. În cel de-al doilea caz, cobaltul, nichelul și cuprul din soluție sunt legate sub forma unor complecși de amoniu.

În procesul *Sheritt Gordon* (Figura 15.4) minereul sulfuros de Fe-Co-Ni-Cu este solubilizat cu amoniac la circa 105 °C și sub o presiune a aerului de circa 8 atm. Amoniacul leagă cobaltul, nichelul și cuprul în soluție, în timp ce fierul este precipitat ca hidroxid. Sulfurul din minereu este oxidat cel mai adesea la sulfat, dar o parte din el trece sub formă de ioni tiosulfat și politionat.

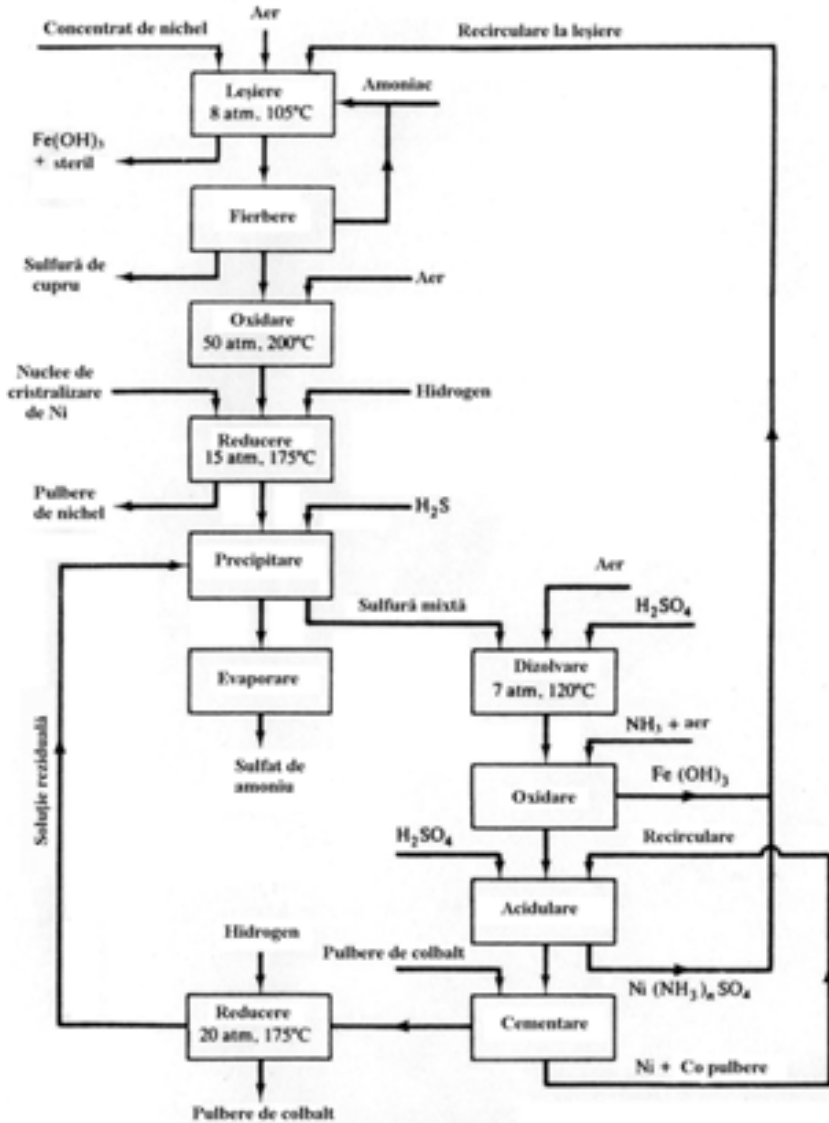


Figura 15.4. Schema procedurii Sherritt Gordon [6].

După separarea de fazele solide nedizolvate, soluția îmbogățită este fiartă la presiune atmosferică pentru a elimina excesul de amoniu. Acest lucru determină ca ionii metastabili de tiosulfat și politionat să se descompună și să reacționeze cu cuprul pentru a precipita sulfura de cupru, care este separată prin filtrare și transportată la un cuptor de topire.

Soluția rămasă conține complecși de amoniu, cobalt și nichel, într-un raport de aproximativ 40 la 1. Soluția este mai întâi tratată cu aer la o presiune de 50 atm la circa 200 °C pentru a oxida tiosulfatul în întregime, după care este apoi redus cu hidrogen la circa 15 atm și aproximativ 175 °C. În aceste condiții, ionul amină de nichel este redus pentru a obține nichel metalic:



Pentru a iniția reacția este necesar să se adăuge fie germeni de pulbere de nichel metalic, fie un catalizator adecvat. Reducerea cu hidrogen are loc în punctul în care majoritatea nichelului este precipitat, dar fără afectarea cobaltului din soluție.

Soluția conține după această etapă cantități aproximativ egale de cobalt și nichel, diluția fiind mare. Pentru a concentra și separa cele două metale, soluția este mai întâi tratată cu hidrogen sulfurat care precipită ca o sulfură mixtă. Aceasta este încă odată trecută în soluție prin oxidare acidă sub presiune. Odată cu adăugarea unei cantități mai mari de amoniac, soluția se oxidează pentru a lega cobaltul în starea sa trivalentă, sub forma ionului amino-cobaltic, $Co(NH_3)_5^{3+}$, iar nichelul rămâne în starea sa divalentă. La acidularea soluției, ionul amino-cobaltic rămâne dizolvat, în timp ce compușii de nichel precipită. Soluția conține cobalt și nichel în proporție de circa 50 la 1. În vederea îndepărtării ultimelor urme de nichel, se adaugă o anumită cantitate de cobalt, fapt ce determină precipitarea nichelului metalic. Cele două precipitate de nichel conțin cantități considerabile de cobalt și sunt returnate în etapele anterioare. Soluția pură de cobalt este în final redusă cu hidrogen la circa 175 °C și 20 atm pentru a obține cobalt metalic sub formă de pulbere.

După reducerea nichelului și cobaltului soluțiile conțin, în principal, sulfat de amoniu, care este recuperat prin evaporare și este vândut ca îngrășământ. Gradele globale de recuperare sunt de 90 la 95 % pentru nichel, 85 la 90 % pentru cupru, 75 % pentru cobalt și 60 la 75 % pentru sulf. Solubilizarea sub presiune la temperaturi ridicate poate fi făcută și în soluție acidă. Un exemplu este solubilizarea sub presiune a concentratelor de zinc, care poate deveni o alternativă la metodele actuale de prăjire-solubilizare.

Câteva noi procese de solubilizare sub presiune bazate pe acid sulfuric au fost dezvoltate pentru concentratele calcopiritice în anii 1990. Acestea includ solubilizarea sub presiune la trei regimuri de temperatură: 100 la 110 °C (adică, sub punctul de topire a sulfurului elementar) cu formarea sulfurului elementar; 150 °C (adică, peste temperatura de topire a sulfurului; așa este în cazul concentratelor de zinc) de asemenea producând sulfurul elementar, și oxidarea la temperaturi mari (220 °C) pentru minereurile și concentratele de aur, cu oxidarea completă a sulfurului la sulfat.

Procesul de solubilizare la temperatură scăzută, cunoscut ca procesul ACTIVOX, folosește măcinarea fină a calcopirititei, 80 % fiind sub 10 μm sau mai fin, și leșierea la 100 °C în acid sulfuric, posibil îmbogățit cu ioni de clor pentru a promova extracția cuprului și conversia sulfurilor în sulf elementar, fierul fiind eliminat ca goethit.

Activox este un proces hidrometalurgic dezvoltat pentru a trata o largă varietate de concentrate de sulfuri metalice. El extrage cu succes nichel, cupru, cobalt și zinc din concentratele minerale sulfurice și leagă aurul din concentratele sulfurilor. Procesul Activox combinând măcinarea ultrafină și oxidarea sub presiune poate extrage mai mult de 95% din nichelul, cuprul și cobaltul conținut. Aceste metale de valoare împreună cu o cantitate oarecare de fier, magneziu, mangan, calciu, sodiu și zinc sunt leșiate într-o soluție de sulfat.

Procesul urmează apoi pașii hirometalurgici convenționali ai separării solid/lichid, îndepărtarea fierului, extracția solventului și electroextracția.

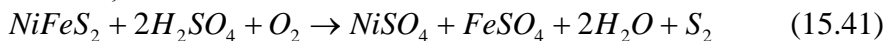
Activox oferă următoarele avantaje:

- condițiile moderate permit oxidarea selectivă a mineralelor sulfuroase, iar formarea de sulf elementar în locul sulfatului se face cu mai puțin oxigen.
- condițiile moderate permite oprirea și pornirea rapidă;
- cinetica oxidării este relativ rapidă; reacțiile sunt în esență complete în interiorul a 2 ore. Permite mai multă producție pe mărimea echipamentului;
- Activox poate opera cu apă de proces puternic salină ce conține contaminanți tolerați de bacterii.

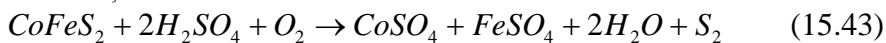
Autoclava operează la 100-110 °C și presiunea absolută de 1100 kPa. Adăugarea a 83 kg/h oxigen la presiune, 48 kg/t acid sulfuric la încărcarea autoclavei, și 4 g/l cloruri în formă de soluție salină de clorură de sodiu catalizează oxidarea mineralelor sulfuroase [52]:

➤ Pentlandit

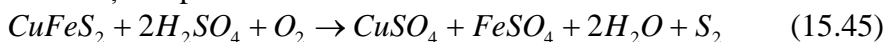
- Extracția nichelului



- Extracția cobaltului



- Extracția cuprului



➤ Pirită

- Extracția fierului

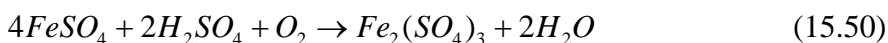


➤ Pirotită (pseudomorfoză de pirită)

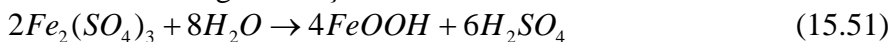
- Extracția fierului



- Oxidarea fierului



- Producerea de goethite și acid



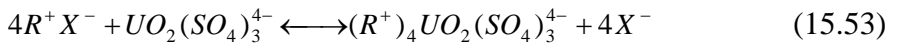
15.6. SCHIMBUL DE IONI ȘI EXTRACȚIA SOLVENTULUI

Schimbătorii de ioni sunt faze solide în care diferiți ioni sunt slab legați vag. Primii schimbători de ioni utilizați au fost mineralele naturale de tipul zeoliților, iar în prezent cele mai utilizate sunt rășinile organice. La imersarea acestor rășini în soluții apoase poate avea loc un schimb între ionii din soluție și cei din rășină.

În metalurgie, prima utilizare importantă a schimbătorilor de ioni a fost în extracția uraniului. Minereurile de uraniu nu pot fi concentrate în mod ușor prin metodele de îmbogățire a minereurilor, așa încât minereul de calitate inferioară va necesita tratarea prin solubilizare. Se practică atât solubilizarea acidă cât și cea alcalină, însă cea acidă este mai utilizată. În condiții oxidante, uraniul se dizolvă în acid sulfuric diluat pentru a forma ionul uranil UO_2^{2+} . Acest ion este transformat mai mult sau mai puțin într-un ion complex prin reacția de echilibru [6]:



Așa cum s-a menționat anterior, ionul complex va avea o încărcare negativă pentru $n \geq 2$. Dacă un astfel de anion este adus în contact cu un schimbător de ioni, va avea loc o reacție de schimb de forma [6]:



Aici R^+ indică cationul rășinii, iar X^- indică anioni de forma Cl^- sau NO_3^- . Întrucât uraniul este unul din cele câteva metale care pot forma anioni în soluții sulfurice acide, schimbul este foarte selectiv, așa încât alte metale cum ar fi Ca, Fe etc. sunt reținute în faza apoasă sub formă de cationi. Capacitatea rășinii poate corespunde la 3 până la 4 miliechivalenți pe gram de rășină uscată, corespunzând de la 50 la 100 g U_3O_8 pe litru de rășină granulată, și atinge valoarea cea mai mare pentru pH de la 1,5 la 2. Contactul dintre soluția de solubilizare și schimbătorul de ioni poate fi realizat prin diferite metode. Cele mai obișnuite sunt paturile fixe de schimbător ionic granulat prin care soluția este filtrată. Prin schimbarea succesivă a paturilor la soluții de concentrații mai mari se obține un contracurent de extracție. După ce coloana schimbătorului de ioni a fost încărcată cu uraniu, ea este mai întâi spălată cu apă și apoi este tratată cu ajutorul unei soluții puternic acide (1 M) de clor sau nitrat. Acest proces aduce din nou uraniul în faza apoasă, în timp ce rășina este pregătită pentru un nou ciclu de încărcare. Raportul concentrației dintre uraniul din soluția de descompunere și cea de solubilizare poate fi de ordinul 20, fiind combinat cu un grad ridicat de separare de alte metale. În final oxidul de uraniu este precipitat din soluția de descompunere prin neutralizare.

Un dezavantaj al rășinilor schimbătoare de ioni este faptul că ele sunt susceptibile la impurificare cu anumiți ioni care formează legături

puternice și adesea permanente cu rășinile, distrugând astfel proprietățile de schimb de ioni. Un efect dăunător îl au în principal cianidele, tiosulfații și politionații, iar silica din soluție poate precipita, de asemenea, micșorând eficiența schimbului de ioni. Pentru aceasta, precum și din alte motive, schimbătorii de ioni au fost înlocuiți în special cu metoda extracției solventului, discutată în continuare.

Extracția solventului. Unii compuși și ioni metalici manifestă o solubilitate ridicată în anumiți solvenți organici. De asemenea, solubilitatea poate fi puternic selectivă, ceea ce face posibilă o separare între diferite metale. Extracția poate avea loc fie prin formarea de perechi ionice neutre ce sunt absorbite de solvent, formând o legătură chimică slabă, fie printr-un cation sau un anion legat la molecule în schimbul a unul sau mai mulți cationi de hidrogen sau anioni de clor sau nitrat. În ultimul caz extracția solventului este similară schimbului ionic, de această dată fiind folosiți schimbători de ioni lichizi.

La fel ca și în cazul schimbătorilor de ioni solizi, extracția solventului și-a găsit prima sa utilizare importantă în extracția uraniului, dar astăzi este utilizată în zone mari ale metalurgiei extractive neferoase. Cea mai importantă este probabil utilizarea sa la extracția cuprului. Sunt utilizați solvenți cationici, cunoscuți sub numele de marcă *Lix* și *Kelex*. În aceste cazuri, reacția de schimb ionic poate fi scrisă astfel:



Aici R reprezintă partea anionică a moleculei organice, iar Cu^{2+} și H^+ reprezintă ionii din faza apoasă. Compusul R_2Cu se numește compus chelatic. În mod similar, pot fi scrise reacții de schimb pentru alți ioni metalici, însă valoarea de echilibru sau constanta de distribuție diferă în funcție de metal, făcând separarea posibilă. De asemenea, din ecuația de mai sus rezultă că pentru un metal dat, absorbția metalului în solventul chelatic devine mai favorabilă cu creșterea pH -ului soluției. Pentru solvenții *Lix* și *Kelex*, coeficientul de distribuție pentru cupru este mare, iar cuprul este extras chiar din soluții acide, în timp ce impuritățile cum ar fi fierul și zincul, rămân în soluția apoasă.

În procesul de extracție, compusul organic este de obicei dizolvat într-un solvent adecvat cum ar fi kerosenul. Pentru a obține extracția cea

mai mare posibilă, fazele apoase și organice sunt făcute să curgă în contracurent una față de cealaltă. Cel mai frecvent utilizat este un sistem de bazine de amestecare. Prin cunoașterea curbei efective de distribuție a echilibrului și domeniul de operare pentru sistem, se poate determina numărul de bazine de amestecare necesare pentru a obține extracția dorită. Solventul organic este trecut printr-un sistem de descompunere, format dintr-o altă serie de bazine de amestecare unde solventul este tratat cu soluție de acid sulfuric (electrolit recirculat). Cuprul este adus astfel înapoi în soluția apoasă, solventul organic fiind recirculat către sistemul de extracție, iar faza apoasă trecută la electroliză. La fel ca și în cazul proceselor de schimb ionic, se poate obține o îmbogățire considerabilă, concentrația metalului în soluția de descompunere fiind de multe ori mai mare decât în leșia de solubilizare.

Pe lângă selectivitatea ridicată pentru diferite metale, extracția solventului are avantajul că un metal, cum ar fi de exemplu cuprul, poate fi transferat dintr-o soluție de solubilizare amoniacală într-o soluție de acid sulfuric, necesară pentru electrodepunere. Extracția solventului poate fi aplicată în mod direct asupra suspensiei de minereu solubilizat. În această situație nu este necesar să se separe leșia de solubilizare de steril, iar după extracție, pasta apoasă este îndepărtată. De asemenea, sunt în dezvoltare procese în care metalele utile sunt precipitate, de exemplu, ca hidroxizi, sau reduse direct din faza organică, combinând astfel etapa de descompunere cu cea de precipitare.

Tratamentul matei cupru-nichel. Un exemplu în care extracția solventului este utilizată pentru a îndepărta impuritățile din soluție este dat de procedeul *Falconbridge* de solubilizare a matei. În acest proces, mata de cupru-nichel este solubilizată cu o soluție puternică de *HCl* (7.5 M). Nichelul, cobaltul și fierul trec în soluție cu degajarea de H_2S , în timp ce sulfura de cupru rămâne nedizolvată și este transferată la un cuptor de topire pentru cupru. După oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} și a ionilor de sulfură la sulf elementar, soluția este purificată prin extracția solventului în două etape. Mai întâi fierul este extras prin *TBP* (tri-butyl-fosfat), apoi cobaltul, respectiv cuprul rezidual sunt extrase prin *TIOA* (tri-izo-octil-amină).

Este interesant de notat că prin utilizarea *TBP* fierul este extras ca moleculă neutră de $FeCl_3$, în timp ce prin *TIOA* cobaltul și cuprul sunt

extrași ca anioni, din complexul pe care îl formează cu ionii de clor. Metalele sunt descompuse din respectivii solvenți cu ajutorul apei acidulate. Este interesant de notat în această context că cobaltul și cuprul, care au fost prezenți în același solvent, sunt separați în timpul operației de extracție, deoarece prin schimbarea concentrației ionului de clor în soluția de descompunere se obține un grad ridicat de selectivitate.

Clorura de nichel precipită din soluția purificată prin adaosul de HCl(g) , când se obține produsul $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Clorura de nichel solidă încălzită cu abur la 850°C se transformă în NiO , care este redus la metal cu hidrogen, iar soluția rămasă este recirculată către etapa de solubilizare.

Într-un procedeu *Falconbridge* mai recent, mata de cupru-nichel este solubilizată într-o soluție ușor acidă și oxidată cu clorul. Aceasta aduce cuprul, nichelul, cobaltul și fierul în soluție ca ioni mono- sau divalenți, iar sulfurile sub formă elementară. În acest caz, suspensia este redusă prin intermediul unei mase măcinate fin. Cuprul, argintul și bismutul precipită ca sulfuri, în timp ce nichelul, cobaltul și fierul rămân în soluție. După îndepărtarea fazelor solide, soluția este din nou oxidată iar fierul precipită ca Fe(OH)_3 , iar cobaltul este obținut prin extracția solventului. Rezultatul, soluția de clorură de nichel purificată este supusă electrolizei cu anod inert (de titan) pentru a obține nichel metalic și clor, care ulterior este recirculat în etapa de solubilizare.

CAPITOLUL 16

ELECTROMETALURGIE

Extracția electrolitică este importantă pentru metalele ușoare foarte reactive, aluminiul și magneziul, care sunt produse aproape exclusiv prin electroliza sărurilor topite. Pentru alte metale cum ar fi cuprul sau zincul, extracția electrolitică din soluții apoase reprezintă o alternativă la procesele pirometalurgice. În fine, rafinarea electrolitică, cu electroliți apoși sau săruri topite, este importantă pentru producția de cupru și aluminiu de înaltă puritate, precum și recuperarea din cupru a impurităților valoroase, cum sunt argintul și aurul.

16.1. CONDUCTIBILITATE ȘI TRANSPORT IONIC

Există următoarele de conductori: (1) *conductori electronici*, (2) *conductori ionici*, (3) *conductori micști*.

Pentru conductorii ionici curentul este format de către ionii pozitivi și negativi, adică, el este asociat cu un transport de materie chimică. Când curentul electric este prezent de-a lungul limitei dintre un conductor ionic și unul electronic, situație întâlnită la imersarea unor electrozi metalici într-o soluție electrolitică, ionii își pierd sarcina electrică, devenind elemente neutre, sau pot reacționa cu electrodul. Astfel, la electrodul la care electronii trec în electrolit există reacții catodice (reducere), iar la electrodul la care electronii trec de la electrolit spre electrod au loc reacții anodice (oxidare).

Conductibilitate ionică. Conductivitatea specifică, k , a unei substanțe este dată prin [6]:

$$k = \frac{I \cdot s}{V \cdot A} \quad (16.1)$$

în care I este curentul electric, V este diferența de potențial, A este aria transversală în centimetri pătrați, iar s lungimea în centimetri. Astfel, dimensiunea conductivității specifice este $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$, adesea scrisă ca mho/cm .

Pentru a putea compara conductivitatea diferiților electroliți se folosesc două mărimi caracteristice: (1) *conductibilitatea echivalentă*, (2) *conductibilitatea molară*.

Conductibilitatea crește puternic prin adăugarea compușilor ionici (acizi, baze sau săruri). Dacă k este împărțit la numărul de echivalenți gram pe centrimetru cub, se determină conductivitatea echivalentă, λ , care în intervalul soluțiilor diluate este proporțională cu concentrația electrolitului și tinde spre o limită, odată cu scăderea concentrației electrolitului, cunoscută ca fiind *conductibilitatea echivalentă limită*. Acest lucru poate fi observat din Tabelul 16.1 care indică unele valori pentru soluțiile KCl.

Tabelul 16.1. Conductivitatea specifică a soluțiilor de KCl[6]

Concentrația electrolitului, (normalitate)	$\kappa, (25^0 C)$	$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{Normalitate}$
1 N	0,111	111
0,1 N	0,0129	129
0,01 N	0,00141	141
Diluție infinită		$150 = \lambda_0$

Se observă că pentru KCl conductivitatea echivalentă se apropie de o valoare limită λ_0 pentru diluție infinită, analog coeficientului de activitate. În Tabelul 16.2 sunt date câteva

Tabelul 16.2. Conductivitatea echivalentă limită a electroliților apoși [1,6]

Electrolit	$\lambda(N/10)$	λ_0
KCl	129	150
NaCl	107	126
AgNO ₃	109	133
KNO ₃	120	145
HCl	391	426

valori pentru conductivitatea echivalentă a unor electroliți, la concentrații de 0,1 N și diluție infinită.

De notat existența unor valori foarte mari ale conductivității soluției de HCl, rezultat al mobilității ridicate a ionilor de hidrogen. La electroliza soluțiilor sărurilor metalice, adesea este adăugat acid cu scopul de a crește conductanța.

Topituri de săruri. Conductivitatea sărurilor solide la temperatura camerei este de obicei mică, dar crește rapid cu creșterea temperaturii. Acest lucru este determinat în parte de mobilitatea crescută a ionilor și în parte de creșterea numărului defectelor de rețea peste care ionii pot face salturi.

Conductibilitatea sărurilor topite se exprimă ca și la soluții apoase prin conductivitate sau prin conductibilitatea echivalentă și au aceeași semnificație.

Sub punctul de topire, conductivitatea este mai mică decât cea a soluțiilor apoase ale aceleiași sări, dar crește la punctul de topire printr-un factor de o mie sau mai mult (pentru KCl printr-un factor de 3000).

În Tabelul 16.3, este indicată conductivitatea la punctul de topire pentru unele săruri. Se observă că pentru halogenurile alcaline conductanța echivalentă este de același ordin de mărime ca pentru soluțiile apoase ale acelorași săruri. Cea mai mare conductanță o are LiF și LiCl, săruri care au cei mai mici cationi. De asemenea, este de notat marea diferență dintre Hg_2Cl_2 și $HgCl_2$. Ultimul nu este un compus ionic.

Tabelul 16.3. Conductivitatea sărurilor topite la temperatura de topire [6]

Sarea	Temperatura de topire, T_{top} , [°C]	κ , la T_{top}	Densitatea	mol-masă	λ , la T_{top}
LiF	905	20,3000	1,80	26,0	290,00
LiCl	708	7,5900	1,50	42,4	214,00
NaCl	850	3,6600	1,50	58,5	143,00
KCl	800	2,1900	1,54	74,5	107,00
Hg_2Cl_2	529	1,0000	5,90	472,1	40,00
$HgCl_2$	295	0,0052	5,10	271,5	0,01

Zgurile topite sunt de asemenea conductori ionici. În Tabelul 16.4, conductivitatea k este arătată pentru unele topituri de silicați. Și în acest caz, conductanța are valoarea cea mai mare pentru cationii cei mai mici.

Tabelul 16.4. Conductanța pentru silicați topiți [6]

Compoziția	κ , la 1750 ⁰ C	Compoziția	κ , la 1750 ⁰ C
MgO·2SiO ₂	0,23	MnO·2SiO ₂	0,55
MgO·SiO ₂	0,72	MnO·SiO ₂	1,80
2MgO·SiO ₂	2,15	2MnO·SiO ₂	6,30
		Compoziția	κ , la 1400 ⁰ C
CaO·2SiO ₂	0,31		
CaO·SiO ₂	0,83	FeO·SiO ₂	1,50
2CaO·2SiO ₂	1,15	2FeO·SiO ₂	3,25

Conductivitatea crește, de asemenea, cu descreșterea conținutului de SiO_2 în concordanță cu creșterea concentrației de cationi și descreșterea mărimii rețelei anionului silicat.

Dacă zgurile sunt răcite pentru a forma sticle ele rețin o conductivitate apreciabilă. Sticla obișnuită pe bază de sodă are o conductanță apreciabilă iar curentul este dat de ionii Na^+ .

Electroliți solizi. Unele substanțe solide au o mare conductivitate ionică. Un exemplu este ZrO_2 cu 5 până la 10 % CaO în soluție solidă. Odată cu înlocuirea Zr^{4+} în rețeaua cationică cu Ca^{2+} , se vor forma vacanțe în rețeaua anionică prin care anionii O^{2-} se vor putea deplasa ușor. Astfel, $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ este un conductor de ioni de oxigen. Conductanța specifică k crește cu creșterea temperaturii, de la circa $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ la 600°C la circa $10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ la 1200°C pentru ZrO_2 cu 15 mole = 7.5 % masice CaO .

Un alt electrolit solid este așa numita β -alumină, care de fapt este un aluminat de sodiu cu o compoziție aproximativă $\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$. Acesta conține vacanțe cationice și are o conductivitate ridicată pentru ionii alcalini.

Transport ionic. Un exemplu de celulă electrolitică este dat în Figura 16.1. Aici doi electrozi de cupru sunt imersați într-o soluție de CuSO_4 . La cei doi electrozi au loc următoarele două reacții:



În absența altor reacții electrolitice și a conducției electronice, un număr total de N (numărul lui Avogadro) electroni este transferat pentru fiecare echivalent gram de cupru. Măsurătorile au arătat că acesta corespunde la:

$$F = 96487 \text{ coulombi} = 26,80 \text{ Ah} = 96,487 \text{ kJ/V} \quad (16.4)$$

toate valorile fiind adevărate pentru un echivalent gram de ioni transferați. Cantitatea F este numită un Faraday și reprezintă sarcina a N electroni.

În electrolit ionii dominanți sunt Cu^{2+} și SO_4^{2-} . Sub influența câmpului electric, cationii încărcăți pozitiv se mișcă în direcția catodului, iar anionii încărcăți negativ în direcția anodului. În timpul trecerii unui Faraday, un număr total de n_c echivalenți gram de cationi și un număr de n_a echivalenți gram de anioni vor trece printr-un plan perpendicular pe direcția

curentului. Noi vom numi aceste numere, *numere de transport* cationic, respectiv anionic.

Numărul de transport exprimă raportul dintre cantitatea parțială de curent transportată de o specie ionică și cantitatea totală de curent transportată de către toți ionii din soluție [1].

În vederea estimării acestor numere se consideră că electrolitul este împărțit în trei secțiuni [6]: (1) spațiul din jurul anodului (anolitul); (2) electrolitul principal; (3) spațiul din jurul catodului (catolit). În timpul trecerii prin celulă a unui Faraday, un echivalent gram de cupru trece din soluție la anod și un echivalent gram este depus pe catod. Din anolit un total de n_c echivalenți gram de cupru trec în electrolitul principal și aceeași cantitate se mută în catolit. De la catolit un total de n_a echivalenți gram de ioni sulfat trec în electrolitul principal și mai departe în anolit. Este ușor de observat că, pentru a menține electroneutralitatea în anolit și catolit, suma n_c+n_a trebuie să fie unitară. Astfel, numerele de transport dau fracția de curent care este realizată prin cele două tipuri de ioni.

Exemple de numere de transport în soluții apoase sunt date în Tabelul 16.5.

Tabelul 16.5. Numere de transport cationic, soluții 0,02 N [6]

Soluție	n_c	Soluție	n_c
NaCl	0,39	HNO ₃	0,84
KCl	0,49	H ₂ SO ₄	0,82
LiCl	0,33	HCl	0,83
CuSO ₄	0,38	NaOH	0,18

Numerele de transport de valori mari pentru acizi este rezultatul mobilității ridicate a ionilor de hidrogen. De asemenea, valoarea scăzută pentru NaOH arată, în mod corespunzător, o valoare

ridicată pentru mobilitatea ionilor OH. Pentru KCl numerele de transport cationice și anionice sunt aproape egale, aspect util pentru realizarea unor anumite măsurători electrochimice.

Există multe cazuri când elementele dizolvate din electrozi, sau cele depuse pe electrozi nu corespund cu ionii care realizează curentul sau cu oricare alt ion. La producerea electrolitică a aluminiului din topitură de *criolit*-Al₂O₃, metalul este depus pe catod în ciuda faptului că el este cel mai probabil prezent în topitură ca un anion complex.

Stoichiometria și termodinamica reacțiilor globale sunt determinate de producții finali și sunt independente de acești pași intermediari.

Pentru topiturile de silicat se pare că curentul este datorat în mod exclusiv cationilor. Pentru conductorii micști, unde curentul este realizat parțial de ioni și parțial de electroni, se poate vorbi despre un număr de transport electronic, care este partea curentului datorată electronilor. Această parte nu este capabilă să realizeze electroliza.

16.2. TIPURI DE CELULE ȘI POTENȚIALE

Celulele electrolitice se pot clasifica în două grupe principale:

1. celule de rafinare (celule de transfer);
2. celule de producție (celule fără transfer).

Dacă reacțiile anodică sau catodică sunt însumate se obține reacția totală a celulei, adică reacția a fost transferul unui mol de metal de la anod la catod. Într-o celulă de transfer cei doi electrozi nu trebuie să fie identici. Foarte des un metal este transferat de la un anod impur, dintr-un aliaj sau compus la un catod de metal pur.

Un exemplu de celulă de producție este dată de [6]:



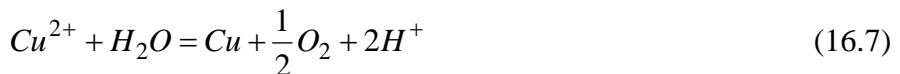
Notăția Pb, O_2 reprezintă un anod insolubil de plumb pe care se degajă oxigenul. Prin convenție, notația de mai sus descrie o celulă în care curentul pozitiv are sensul de la stânga la dreapta. Astfel, în cazul de mai sus reacția anodică este:



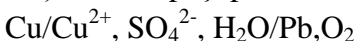
iar reacția catodică:



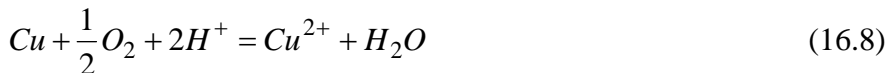
care prin însumare dau reacția totală a celulei:



Astfel, într-o celulă de producție electrolitul este consumat, iar componenții sunt depuși pe electrozi. Celula cu simbolizarea [6]:



ar corespunde reacției celulei:



În timp ce prima celulă ar necesita energie electrică pentru ca reacția să se desfășoare de la stânga la dreapta, ultima celulă produce energie electrică prin desfășurarea spontană a reacției corespunzătoare. De aceea se mai numește celulă galvanică. În principiu orice celulă electrolitică, incluzând celule de transferare, poate funcționa ca o celulă galvanică prin inversarea sensului curentului electric și prin asigurarea reactanților necesari la electrozi. În cazurile în care toți produșii electrolizei rămân pe electrozi, celula poate funcționa în mod alternativ ca o celulă electrolitică și ca o celulă galvanică, adică, se va forma o celulă de stocare sau acumulator.

Potențiale de descompunere. Dacă o reacție electrochimică se desfășoară reversibil, adică, la o densitate de curent infinit de mică, diferența de potențial a celulei este notată E și se numește *forța electromotoare (FEM)* a celulei. În acest caz este adevărată relația:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (16.9)$$

în care ΔG este variația de energie *Gibbs*, n este numărul de electroni transferați, iar F este numărul Faraday = 96,5 kJ/(V·eq). De notat că E este pozitiv pentru valori negative ale ΔG , adică pentru reacții spontane, și negativ pentru valori pozitive ale ΔG , adică pentru reacții care nu pot exista dacă nu se aplică un lucru din afară. Astfel, E este pozitivă pentru celule galvanice și negativă pentru cele electrolitice.

Dacă într-o reacție de celulă sunt prezenți toți compușii în stările lor standard, energia *Gibbs* este notată ΔG^0 iar *fem* E^0 . Dacă pentru o reacție $AX = A + X$ componenții sunt prezenți cu activitățile a_{AX} , a_A și a_X atunci se poate scrie [6]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_A \cdot a_X}{a_{AX}} \quad (16.10)$$

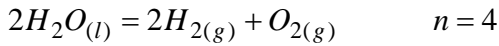
și

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_A \cdot a_X}{a_{AX}} \quad (16.11)$$

și în mod similar pentru alte reacții de celulă.

Tensiunea minimă la care are loc în mod vizibil și constant procesul de electroliză reprezintă *tensiunea de descompunere* [1].

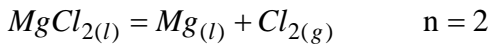
Exemplu 16.1[6]. Pentru descompunerea apei la 25 °C este valabil:



$$\Delta G_{298}^0 = 473 \text{ kJ} \quad E^0 = -1,23 \text{ V}$$

Acesta este un potențial teoretic de descompunere pentru apă. În practică, sunt utilizate potențiale mai mari, în jurul a 2 V, cu scopul de a depăși rezistența ireversibilă (supratensiune) de la electrozi.

Exemplu 16.2[6]. Pentru producerea electrolitică a magneziului la 750 °C noi avem:

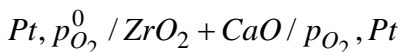


$$\Delta G_{1023}^0 = 477 \text{ kJ} \quad E^0 = -2,47 \text{ V}$$

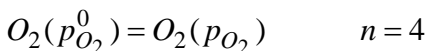
Din nou, în practică sunt utilizate tensiuni mai ridicate, în principal, pentru a depăși supratensiunea și rezistența ohmică a electrolitului.

Măsurători electrochimice. Celulele electrochimice pot fi utilizate pentru a măsura energiile *Gibbs* de reacție, precum și activitățile chimice fie în electrolit fie în electrodul metalic. În general, mărimile termodinamice sunt determinate din *FEM* reversibilă măsurată prin intermediul ecuațiilor 16.9 și 16.11. Dacă toți reactanții și produșii sunt prezenți în starea lor standard, cum ar fi în cazul descompunerii apei sau $MgCl_2$ pure, energia *Gibbs* standard este obținută în mod direct. Dacă electrolitul nu este în starea standard, activitatea sa poate fi derivată din diferența dintre E^0 și E .

Pentru măsurarea activității unui component dintr-un electrod este de obicei utilizată o celulă de transfer, adică o celulă în care ΔG^0 și E^0 sunt zero. Acest lucru va fi exemplificat în cazul utilizării electrolitului solid $ZrO_2 + CaO$ pentru măsurarea potențialului de oxigen în sisteme metal-oxid sau în metale lichide. În acest caz celula poate fi scrisă:



cu reacția de celulă și numărul de încărcare:



Aici Pt indică conductorii electrici, $p_{O_2}^0$ este potențialul de oxigen al electrodului de referință, iar p_{O_2} este potențialul de electrod ce trebuie

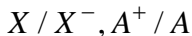
măsurat. Numărul de încărcare $n=4$ rezultă din faptul că pentru fiecare moleculă de O_2 se vor transfera $2O^{2-}$ ioni. Din relații anterior prezentate, se obține:

$$\ln p_{O_2} = \ln p_{O_2}^0 - 4 \cdot \frac{F \cdot E}{R \cdot T} \quad (16.12)$$

Ca electrod de referință s-ar putea utiliza fie oxigenul gazos ($p_{O_2}^0 = 1 \text{ atm}$) fie aerul ($p_{O_2}^0 = 0,21 \text{ atm}$), însă este mult mai obișnuit a utiliza o pereche $Me-MeO$, de exemplu $Ni-NiO$, pentru care potențialul de oxigen este binecunoscut. Celula poate fi utilizată pentru a măsura potențialul de oxigen al unui alte perechi $Me-MeO$ sau a unui sistem mult mai complicat. Electroliții solizi și-au găsit ca aplicație principală măsurarea potențialelor de oxigen în metale lichide, cum ar fi oțelul și cuprul, unde ele sunt utilizate ca dispozitiv de măsurare standard. Ar fi de subliniat, totuși, că poate fi determinată numai activitatea oxigenului în topitură. Pentru a obține concentrația instantanee a oxigenului în topitură este necesară cunoașterea coeficientului de activitate a oxigenului.

16.3. ELECTROCHIMIA SOLUȚIILOR APOASE

Mărimea FEM totală a unei celule poate fi considerată ca fiind formată dintr-un potențial catodic și unul anodic. Astfel, pentru celula:



care corespunde la reacția de celulă:



se poate scrie:

$$E = E_{A^+ / A} + E_{X / X^-} \quad (16.14)$$

Aici cele două potențiale de semicelulă corespund reacțiilor:



Prima reacție dintre acestea poate fi numită *reducere*, iar a două *oxidare*. În mod alternativ, se poate exprima FEM totală ca diferența dintre cele două potențiale de reducere:

$$E = E_{A^+ / A} - E_{X^- / X} \quad (16.17)$$

în care $E_{X^-/X}$ corespunde reacției:



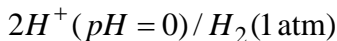
Această ultimă convenție este acceptată internațional.

Potențialele de semicelulă pot fi exprimate în funcție de potențialele standard ale semicelulei și activitățile în electrolit și în electrod, adică:

$$E_{A^+/A} = E_{A^+/A}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_A}{a_{A^+}} \quad (16.19)$$

în care pentru ionii monovalenți $n = 1$. În această expresie a_A și a_{A^+} reprezintă activitatea elementului și respectiv activitatea ionului, iar E^0 este potențialul pentru semicelulă, dacă toți componenții sunt în stările lor standard. Așa cum s-a menționat în Secțiunea 15.1, este un fapt obișnuit să se considere starea standard, pentru ionii din soluțiile apoase, acea stare pentru care activitatea este egală cu molalitatea lor la diluție infinită. Astfel, dacă potențialul semicelulei ar putea fi măsurat pentru concentrații ionice scăzute, iar electrodul ar fi în starea lui standard, atât E^0 cât și coeficientul ionic de activitate γ_+ ar putea fi calculate, ultimul ca o funcție de concentrație.

Din păcate nu este posibil să măsurăm *FEM* pentru o singură semicelulă, ci se utilizează o celulă completă. De ceea, prin convenție s-a acceptat că semicelula pentru reacția hidrogenului:



ar putea reprezenta valoarea zero. Potențialul oricărei alte semicelule poate apoi fi determinat relativ la potențialul de hidrogen. În mod similar, nu se pot determina coeficienții ionici de activitate individuali, numai produsul lor, din care se poate determina coeficientul mediu de activitate, așa cum s-a arătat în Secțiunea 15.1.

În Tabelul 16.6 sunt date potențialele standard de reducere, toate relative la potențialul de hidrogen. Acestea formează ceea ce se numește seriile electro-chimice, în care valorile negative corespund pentru cationii cei mai stabili sau anionii cei mai instabili, iar valorile pozitive corespund celor mai nobile metale sau anioni stabili.

Tabelul 16.6. Potențiale de reducere în soluții apoase la 25°C [6]

Semicelula	$E^0_{A^- / A}$, [V]	Semicelula	$E^0_{X^- / X}$, [V]
Ag ⁺ /Ag	0,7991	Cl ⁻ /Cl ₂	1,3995
Cu ²⁺ /Cu	0,3370	H ₂ O/H ⁺ , O ₂	1,2290
H ⁺ /H ₂	0,0000	Br ⁻ /Br ₂	1,0652
Pb ²⁺ /Pb	-0,1260	I ⁻ /I ₂	0,5355
Sn ²⁺ /Sn	-0,1360	OH ⁻ /O ₂	0,4010
Ni ²⁺ /Ni	-0,2500	S ²⁻ /S	-0,4800
Co ²⁺ /Co	-0,2770	Se ²⁻ /Se	-0,9200
Cd ²⁺ /Cd	-0,4030	Te ²⁻ /Te	-1,1400
Fe ²⁺ /Fe	-0,4400		
Cr ³⁺ /Cr	-0,7400		
Zn ²⁺ /Zn	-0,7630		
Mn ²⁺ /Mn	-1,1800		
Na ⁺ /Na	-2,7140		
K ⁺ /K	-2,9250		
Li ⁺ /Li	-3,0450		

Separarea electrolică.

Dacă o soluție, care conține doi cationi A și B, în care A este mai nobil decât B, este supusă electrolizei în condiții aproape reversibile, metalul mai nobil va fi depus primul pe catod. Considerând că cele două metale nu formează nici un aliaj pe catod, depunerea simultană a celor două metale va avea loc numai dacă potențialele pentru depunerea lor devin egale. Astfel, dacă potențialele lor standard de reducere diferă printr-o valoare oarecare:

$$\Delta E^0 = E^0_{B^+ / B} - E^0_{A^+ / A} \quad (16.20)$$

atunci, pentru depunerea simultană:

$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} \right) \quad (16.21)$$

în care a_{A^+} și a_{B^+} reprezintă activitățile celor doi ioni în soluție. În mod similar, dacă o soluție de A⁺ este adusă în contact cu elementul metalic B, un element local se va forma și A va fi precipitat prin reacția:



Echilibrul va fi stabilit din nou când ecuația 16.21 va fi satisfăcută.

Potențiale Red-Ox. În discuția anterioară s-a luat în considerare numai reacțiile dintre ioni și elementele neutre, fapt care nu este valabil întotdeauna. De asemenea, reducerea sau oxidarea dintr-o stare de valență la

o alta poate fi realizată electrochimic. Un exemplu clasic este semicelula următoare:

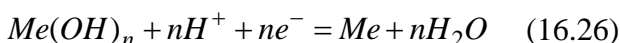
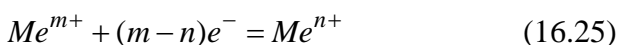
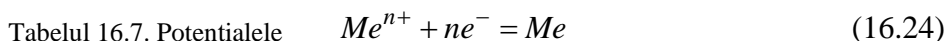


cu reacția de celulă:



În acest caz, electrodul de *Pt* acționează numai ca un receptor pentru electroni. Astfel potențialele reducere-oxidare (*Red-Ox*) pot fi măsurate relativ la electrodul de hidrogen, câteva valori uzuale fiind indicate în Tabelul 16.7.

Pentru un metal *Me*, se pot determina potențialele standard de semicelulă pentru reacții cum ar fi:



Electrod	E° , [V]
Co^{3+}/Co^{2+}	,3370
MnO_4^{-}/Mn^{2+}	,0000
Fe^{3+}/Fe^{2+}	-0,4400
Cu^{2+}/Cu^{+}	-0,7400
Sn^{4+}/Sn^{2+}	-0,7630
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-1,1800

toate acestea fiind relative la electrodul de hidrogen. Se observă că dintre aceste potențiale, cel de-al treilea este o funcție de *pH*, considerând o activitate egală cu unitatea pentru *Me* și *Me(OH)_n*. Pentru un anumit metal, aceste potențiale pot fi reprezentate într-o diagramă $E^{\circ}-pH$, ca cea dată în Figura 16.2.

Diagrame asemănătoare celei arătate în Figura 16.2 se numesc *diagrame Pourbaix*, care sunt de foarte mare utilitate în discuțiile referitoare la reacțiile electrochimice.

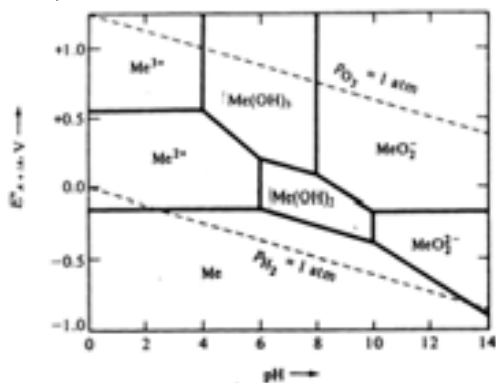
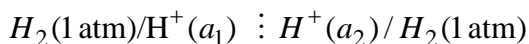


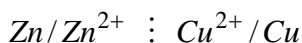
Figura 16.2. Ariile de predominanță (diagrama Pourbaix) pentru sistemul $Me-H_2O$ ca o funcție de *pH* și potențialul de reducere [6].

În Figura 16.2 sunt arătate de asemenea potențialele pentru degajarea hidrogenului și oxigenului, ambele la presiune atmosferică, observându-se că ele diferă printr-o valoare constantă de 1,23 V. Această valoare este în concordanță cu *FEM* a electrolizei apei, fiind independentă de *pH*.

Potențialele joncțiunii lichide. În acest punct trebuie făcută o scurtă mențiune asupra potențialului în celulele pentru care anolitul și catolitul au compoziții diferite, ca de exemplu [1,6,7]:



sau



Aici a_1 și a_2 indică activități diferite ale ionului de hidrogen, iar linia punctată joncțiunea dintre cele două compoziții. În astfel de celule *FEM totală* nu este determinată numai de reacțiile de electrod. Pe lângă potențialele de electrod, care pot fi ușor calculate, va exista un potențial determinat de joncțiunea lichidă. Ultimul potențial este determinat de faptul că numerele de transport ale cationilor și anionilor sunt de obicei diferite. Astfel, la limita cu lichidul se va stabili un strat dublu electric, determinând formarea unui potențial suplimentar. Acest potențial poate fi calculat prin cunoașterea numerelor de transport, sau poate fi obținut prin experiment, în prezența unui exces de *KCl*. În ultimul caz, curentul cel mai mare va fi dat de ionii de K^+ și Cl^- , și întrucât numerele lor de transport sunt aproape egale, potențialul joncțiunii în lichid poate fi în mod virtual eliminat.

Potențialele joncțiunii în lichid pot afecta potențialul unor procese electrolitice, dar ele sunt mici și nu influențează semnificativ electroliza industrială.

16.4. FENOMENE IREVERSIBILE

FEM unei celule poate fi măsurată numai dacă reacția celulei are loc în condiții reversibile, adică, la densități de curent infinit de mici. În practică, electroliza are loc la o viteză finită și vor exista potențiale suplimentare. Unul dintre acestea a fost deja menționat: căderea de potențial datorată rezistenței ohmice a electrolitului. O a doua cădere de potențial este datorată rezistenței ohmice din conductorii electrici și electrozi. Aceste

caracteristici sunt proporționale cu intensitatea curentului și rezistența electrolitului, respectiv a conductorilor. În plus, va exista o cădere de potențial caracteristică celulei, numită supratensiune, notată η . Astfel, tensiunea totală aplicată poate fi exprimată ca:

$$V = -E + (R_1 + R_2) \cdot I + \eta \quad (16.27)$$

Aici, R_1 și R_2 sunt rezistențele electrice ale electrolitului și conductorilor, iar I intensitatea curentului. FEM este dată cu semnul minus, deoarece prin definiție este tensiunea pe care celula o poate produce, în timp ce V , este tensiunea aplicată celulei. Astfel, pentru celulele electrolitice, unde E este cu semn negativ, căderile suplimentare de tensiune determină o creștere a tensiunii aplicate, în timp ce pentru celulele galvanice căderile suplimentare de tensiune scad tensiunea din celulă.

Supratensiunea η , este cauzată fie de reacții care nu pot fi transportați la electrozi în același timp cu consumarea lor, fie de către producția de reacție care nu pot fi îndepărtați la fel de repede ca formarea lor. Această mărime poate fi împărțită într-o supratensiune de concentrație și o supratensiune de activare.

Supratensiunea de concentrație este rezultatul schimbărilor compoziției electrolitului din vecinătatea electrozilor. Astfel, la rafinarea electrolitică, cuprul trece în soluție la anod și este depus la catod. Acest fapt creează o celulă de concentrație, a cărei FEM acționează în sens invers curentului și se adaugă tensiunii necesare pentru electroliză. Supratensiunea de concentrație poate fi redusă sau eliminată prin amestecarea soluției, și de obicei nu afectează în mare măsură procesele electrolitice industriale.

Supratensiunea de activare este un fenomen care se manifestă la scară atomică sau moleculară la nivelul suprafeței electrozilor, iar natura sa este parțial înțeleasă. Această mărime poate fi măsurată ca potențialul dintre electrodul reversibil, adică un electrod care nu realizează curent și un electrod similar cu o anumită densitate de curent.

Mărimea supratensiunii de activare diferă în mare măsură pentru diferite reacții de electrod, de asemenea fiind o funcție de materialul electrodului. În general, are o valoare mare pentru degajarea gazelor, în particular hidrogen și oxigen din soluțiile apoase, dar și în cazul degajării CO_2 în timpul electrolizei aluminiului. În Tabelul 16.8 sunt date unele valori

Tabelul 16.8. Supratensiuni de activare pentru degajarea hidrogenului și oxigenului [6]

Electrod	Supratensiunea H_2 la I/A , [A/cm ²]		Supratensiunea O_2 la $I/A=10^{-3}$, [A/cm ²]
	10^{-3}	1	
Al	0,58	0,78	0,50
Grafit	0,47	1,03	0,53
Cu	0,60	0,84	0,40
Fe	0,40	0,77	-
Hg	1,04	1,24	-
Ni	0,33	0,59	0,35
Pt (compact)	0,09	0,44	0,70
Pt (burete)	0,01	0,07	0,40

ale supratensiunii oxigenului și hidrogenului pentru diferite materiale ale electrodului și pentru diferite densități de curent.

Pentru electroliza apei unde $E^0 = 1,23$ V, supratensiunile de oxigen și hidrogen pe electrozi de platină la o densitate de curent $I/A = 10^{-3}$ A/cm² dau o tensiune suplimentară de 0,8 V sau o tensiune totală mai mare decât 2 V. Pe electrozi

de Ni tensiunea totală este de circa 1,9 V. Supratensiunea de activare poate fi redusă printr-o suprafață spongioasă a electrozilor. Ea descrește de asemenea cu creșterea temperaturii, iar electroliza industrială a apei este realizată în general de la 1,7 la 2 V. În cazul depunerii metalelor, atât din electroliți apoși cât și din săruri topite, supratensiunea este de obicei mică, însă există situații când poate fi măsurabilă.

De asemenea, la dizolvarea electrozilor ia naștere o supratensiune. Astfel, în timpul oxidării electrolitice a hidrogenului cu oxigenul, care este opusul descompunerii electrolitice a apei, există o supratensiune apreciabilă. Acest lucru face ca tensiunea, care poate fi obținută dintr-o astfel de celulă de combustie, să fie mai mică decât *FEM* reversibilă a celulei. De asemenea, la dizolvarea anodică a anumitor metale există o importantă supratensiune. Acest lucru este valabil, de exemplu, în cazul nichelului și plumbului, care pot fi utilizați ca anodi în procesele în care se degajă oxigenul, în ciuda faptului că potențialele lor de reducere sunt mai mici decât pentru oxigen, precum și că ele ar putea trece în soluție odată cu atingerea echilibrului. Alte exemple sunt fierul și cromul care în condiții anodice devin pasivate. În particular, pentru crom această pasivare este pronunțată fiind utilizat ca element de aliere în oțeluri. Când un metal este pasivat, supratensiunea necesară pentru dizolvarea sa anodică face ca potențialul său de reducere să

fie mai pozitiv, adică metalul pare a fi mai nobil decât arată potențialul său reversibil de electrod.

Supratensiunile pot altera în mare măsură rezultatul proceselor electrolitice. Un exemplu foarte important este producerea electrolitică a zincului. În concordanță cu seriile *FEM*, zincul este mai puțin nobil decât hidrogenul ceea ce conduce la ideea că hidrogenul va fi format la catod. Totuși, supratensiunea hidrogenului este destul de mare, astfel încât, printr-o conducere adecvată a procesului, produsul electrolizei este în principal zincul. Un alt exemplu este constituit de procesele de oxidare anodică. Lucrând cu anozii care dau supratensiuni mari pentru realizarea degajării oxigenului, pot fi stabilite condiții de oxidare puternice și formați compuși bogați în oxigen cum ar fi persulfatii, clorații, dioxidul de mangan și dioxidul de plumb. Relația dintre tensiune și densitatea de curent pentru procesele electrolitice este rezumată în Figura 16.3.

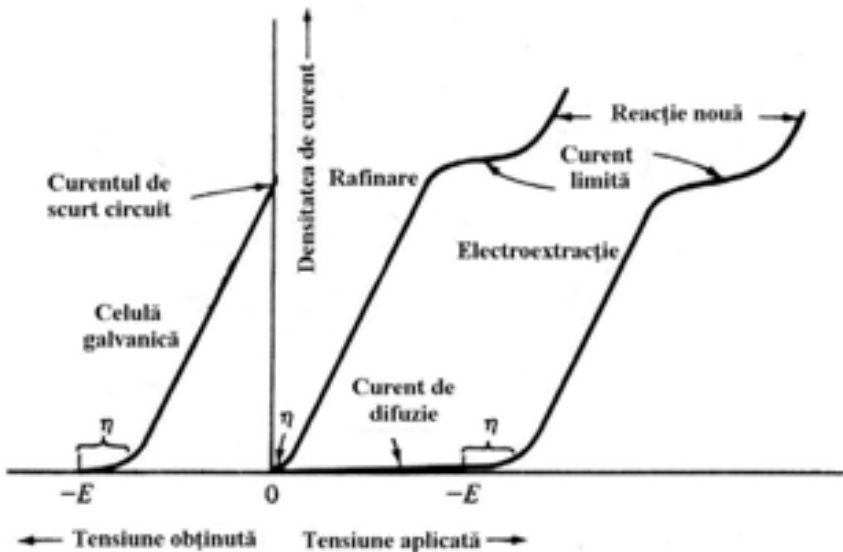


Figura 16.3. Densitatea de curent în funcție de tensiunea aplicată pentru electroextracție și rafinare (dreapta) și celula galvanică (stânga) [6]. Pentru celula galvanică curentul este opus celui existent în cazul electrolizei ($-E = FEM$ reversibilă cu semn schimbat).

Curba din dreapta descrie o celulă de producție (de extracție). Chiar la tensiuni sub *FEM* reversibilă există un curent de mică intensitate, curentul

de difuzie. Acesta este cauzat de depunerea elementelor care se dizolvă în electrolit și difuzează la celălalt electrod unde ele devin din nou ionizate. La *FEM* reversibilă nu există o creștere pronunțată în densitatea de curent, și curentul este mic până când supratensiunea de activare a fost depășită. După depășirea acestei supratensiuni, curentul crește mai mult sau mai puțin proporțional cu tensiunea aplicată în concordanță cu legea lui Ohm. În final, la densități de curent foarte mari, curentul poate din nou să se stabilizeze ca rezultat al creșterii supratensiunii de concentrație. Dacă tensiunea crește în continuare, curentul poate crește din nou datorită depunerii celorlalți produși de reacție (mai puțin nobili).

În cazul electrorafinării *FEM* reversibilă este practic nulă. De obicei supratensiunea este mică, iar căderea de potențial este determinată în principal de rezistența ohmică. Și în această situație poate exista, de asemenea, un curent limită datorat supratensiunii de concentrație, precum și schimbărilor în mecanismul de reacție și depunerea celorlalți produși (Figura 16.3 mijloc).

Pentru o celulă galvanică (Figura 16.3 stânga) supratensiunea și rezistența ohmică are efect opus *FEM* a celulei, iar tensiunea obținută descrește cu creșterea densității de curent. În final, prin scurt-circuitul electrozilor se va ajunge la scurt-circuitul curentului.

16.5. RANDAMENTUL CURENTULUI ȘI ENERGIEI

Eficiența curentului este raportul dintre cantitatea de produs dorit obținută și cantitatea care ar trebui să se producă în concordanță cu *legea lui Faraday*. Valorile eficienței curentului sunt mai mici de 100 % din următoarele motive:

1. depunerea de produși nedorți;
2. conductivitate electronică în electrolit;
3. scurt-circuitul chimic;
4. scurt-circuitul electric în interiorul sau exteriorul celulei electrolitice.

Scurt-circuitul chimic va fi ilustrat prin electroliza soluției sulfatului de fier cu anod insolubil. La anod, pe lângă degajarea oxigenului, se vor

oxida ionii de Fe^{2+} la Fe^{3+} . Ionii ferici difuzează la catod unde se vor reduce din nou la Fe^{2+} . Astfel, la trecerea prin celulă a unei sarcini de un Faraday, nu se depune nicio cantitate de metal. Partea de curent care se transferă în acest mod depinde de viteza de difuzie și convecție din electrolit. Pentru o celulă dată aceasta are loc la o viteză mai mult sau mai puțin constantă, în timp ce depunerea fierului pe catod crește cu creșterea densității de curent. Astfel, eficiența curentului crește dacă densitate de curent crește. Una din căile de a reduce efectul de scurt-circuit chimic este aceea de a introduce o diafragmă semipermeabilă între anolit și catolit. Aceasta împiedică difuzia ionilor ferici și menține o concentrație ridicată a ionilor feroși în catolit. Pe de altă parte diafragma determină o creștere considerabilă a rezistenței ohmice.

În procesele electrochimice *randamentul* se poate exprima fie în funcție de cantitatea de electricitate consumată fie în funcție de cantitatea de produs obținută.

Randamentul energiei este definită, de obicei, ca produsul dintre randamentul curentului și raportul dintre tensiunea teoretică (reversibilă) și cea reală. Ea devine astfel egală cu raportul dintre energia de reacție *Gibbs*, ΔG și energia electrică aplicată în mod real. Ar fi de subliniat totuși, că pentru procesele electrolitice, unde sunt degajate gaze, entropia de reacție este de obicei pozitivă, și de aici entalpia de reacție este mai pozitivă decât energia *Gibbs*. În concordanță cu primul principiu al termodinamicii, pentru reacțiile la presiune și temperatură constantă:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S = q - w' \quad (16.28)$$

Deci, dacă energia electrică furnizată, $-w'$, este egală cu ΔG , ea ar putea fi mult mai mică decât ΔH . Energia rămasă $T \cdot \Delta S$ ar putea să fie asigurată, apoi, din conținutul de căldură al electrolitului, care s-ar răci, sau ar putea fi furnizată din mediul exterior. Astfel, pentru a realiza un proces electrolitic în mod adiabatic și la temperatură constantă, energia electrică trebuie să fie egală cu ΔH și nu cu ΔG al reacției.

De asemenea, pentru electroliza sărurilor topite la temperaturi ridicate, energia este necesară pentru a încălzi reactanții la temperatura celulei. În plus, energia este necesară pentru a acoperi pierderile de căldură. Din necesarul total de entalpie, numai ΔG trebuie să fie furnizată de

electricitate, diferența putând fi asigurată din combustibil. În practică, totuși, pentru a obține o viteză de producție suficient de mare, tensiunea aplicată este, de obicei, mai mare decât cea determinată teoretic, și acest lucru ar putea deveni chiar o problemă, având în vedere necesitatea evitării supraîncălzirii celulei.

16.6. PROCESE ÎN MEDII APOASE

16.6.1. TEHNICI GENERALE

Este necesar a face distincție între extracție (producție) și procesele de rafinare. Pentru ambele tipuri de procese se utilizează frecvent același tip de echipament. Celulele sunt cuve rectangulare cu secțiune transversală de circa 1 m x 1m, care au lungimea dată de capacitatea dorită, însă, uzual este între 5 și 10 m. Electrozii pot avea o secțiune transversală de circa 0,9 m x 0,9 m, și sunt suspențați vertical în cuvă. Anozii și catozii sunt plasați alternativ. Pentru a avea o rezistență mică dar fără a afecta contactul metalic, distanțele dintre anod și catod pot fi de 3 la 5 cm. O excepție este reprezentată de procesele cu diafragme, unde distanțele pot fi de circa 10 cm. Uzual toți anozii și catozii dintr-o cuvă sunt conectați în paralel, făcând căderea de tensiune pentru întreaga cuvă egală cu căderea de tensiune dintre fiecare set de electrozi. Deoarece această cădere de tensiune este de obicei mai mică decât tensiunea disponibilă a curentului continuu, se conectează câteva cuve în serie până când ele corespund tensiunii sursei de curent continuu. O excepție este așa-numitul sistem serie utilizat uneori pentru rafinarea cuprului. Aici se plasează în celulă un anumit număr de electrozi din cupru impur, iar sursa de curent continuu se conectează numai la electrozii de la capetele cuvei, acestea acționând ca anod și respectiv catod. Același curent este valabil pentru toți electrozii, aceștia acționând ca anod pe o parte și catod pe cealaltă. Acest sistem are avantajul unei căderi de tensiune mai mari pe celulă, fiind adecvată pentru instalațiile mici. Totuși, acest sistem are multe dezavantaje, așa încât utilizarea sistemului este redusă.

Densitatea de curent pentru cele mai multe instalații apoase este între 100 și 500 A/m², și este reglată prin intermediul tensiunii de alimentare, precum și prin temperatura și aciditatea electrolitului.

Sistemul este astfel conceput încât electrolitul poate curge dintr-o cuvă în alta. Acest lucru are scopul de a obține parțial amestecarea necesară și parțial pentru a da posibilitatea electrolitului de a circula între solubilizare și electroliza sau între electroliza și purificarea electrolitului.

16.6.2. PROCESE DE EXTRAȚIE ÎN MEDII APOASE

Extracția electrolitică a cuprului. De exemplu, extracția electrolitică a cuprului din soluții leșioase, este un proces relativ simplu, cuprul fiind un metal destul de nobil, iar impuritățile, cum ar fi zincul sau fierul, vor rămâne în electrolit. De asemenea, electroliza poate fi făcută în soluții puternic acide și temperaturi peste temperatura camerei fără pericolul degajării hidrogenului. Cuprul este depus pe catodii de cupru (plăcile inițiale) iar oxigenul este degajat pe anozii insolubili de plumb. Pentru electroliza unei soluții 1 molal de CuSO₄ la $pH = 0$, FEM teoretică are o valoare de $-0,89$ V. În practică se utilizează o tensiune de circa 2,5 V. Datorită prezenței în soluție a ionilor feroși-ferici, eficiența curentului este de numai circa 80 ÷ 90 %. Aceasta necesită un necesar de energie de circa 2,5 kWh/kilogramul de cupru produs.

Dacă instalațiile electrolitice lucrează în combinație cu instalația de leșiere, electrolitul consumat, care conține încă cupru în cantități apreciabile, este recirculat. În cele din urmă conținutul de impurități ajunge până la un nivel la care electrolitul trebuie îndepărtat. Cuprul rămas poate fi apoi precipitat prin cementare pe fier vechi.

Extracția electrolitică a zincului. Extracția electrolitică a zincului este mult mai dificilă. Așa cum deja s-a menționat, potențialul de reducere pentru zinc este mai negativ decât pentru hidrogen. Electroliza zincului este posibilă prin supratensiunea mare a hidrogenului pe zinc, care crește cu creșterea densității de curent. Supratensiunea de hidrogen scade în prezența anumitor impurități cum ar fi *Co*, *Cu* și *Sb*, însă este important, totuși, ca electrolitul să fie foarte pur. De aceea, soluția din instalația de leșiere va fi

puternic purificată așa cum s-a discutat în Secțiunea 15.4. De asemenea, supratensiunea de hidrogen crește cu descreșterea temperaturii, de aceea nu este permis ca temperatura electrolitului să atingă mai mult de 30 °C. Singura impuritate care poate fi tolerată este manganul. Manganul este mai puțin nobil decât zincul și nu afectează reacția de la catod. Totuși, la anod o parte din *Mn* este oxidat pentru a forma *MnO₂* solid, care se depune în celulă. Acest *MnO₂* poate fi recirculat în soluția neutră unde participă la oxidarea *Fe²⁺* la *Fe³⁺* (Secțiunea 15.4).

FEM reversibilă pentru o soluție 1 molal la *pH* = 0 este -1,99 V, în practică fiind utilizată o tensiune de circa 3.5 V. Eficiența curentului este de circa 90%, ceea ce determină un consum de energie de circa 3,5 kWh/kilogramul de zinc. Electroliza este realizată cu catodi de aluminiu durificați prin laminare, supratensiunea hidrogenului pe aluminiu fiind de asemenea foarte mare. La fiecare 1 sau 2 zile produsul de zinc este curățat de pe foliile de aluminiu. Anozii sunt făcuți din plumb sau un aliaj plumb-stibiu sau plumb-argint. Aceste aliaje sunt utilizate în parte pentru a face anozii mai rezistenți mecanic și în parte pentru a scădea supratensiunea pentru degajarea oxigenului, prevenind astfel dizolvarea materialului anodului. Pornind cu o soluție în esență neutră de *ZnSO₄*, electroliza este realizată până la punctul în care circa jumătate din conținutul de zinc este depus. Conținutul acid al electrolitului atinge o valoare ce corespunde unui conținut mai mare de 100 g *H₂SO₄* pe litru de soluție. Această soluție este recirculată în instalația de leșiere.

Fierul. Fierul poate fi produs prin electroliza soluției neutre de *FeSO₄* în mod analog cu electroliza *Mn*. În acest caz, diafragma are rolul suplimentar de a preveni trecerea ionilor ferici, formați la anod, în camera catodului, unde ar putea cauza scurt-circuitul chimic. Consumul de energie este de circa 3,5 kWh/kg, iar metoda are o aplicabilitate limitată.

16.6.3. PROCESE DE RAFINARE ÎN SOLUȚII APOASE

Procesele de rafinare în medii apoase sunt utilizate pentru cupru, argint și aur, precum și pentru nichel și, în anumite cazuri, plumb.

Rafinarea cuprului. Rafinarea cuprului este probabil cel mai important proces de rafinare în medii apoase. Acest proces este utilizat atunci când cuprul conține impurități dăunătoare cum ar fi stibiul și arsenul, sau dacă conține suficient argint și aur, care pot reduce cheltuielile de rafinare. Anozii sunt turnați din cupru rafinat termic sau direct din cupru brut. De obicei, plăcile inițiale pentru catodi sunt din cupru depus electrolitic, devenind astfel parte a produsului final. Electrolitul este o soluție acidă de sulfat de cupru încălzită la 50 ... 60 °C.

În timpul electrolizei cuprul și metalele mai puțin nobile trec în soluție la anod, în timp ce metalele mai nobile, argintul și aurul, rămân neatacate. De asemenea, compușii de cupru cu stibiu, sulf și seleniu rămân nedizolvați, care împreună cu metalele nobile formează nămolul anodic. Cuprul este depus pe catod în timp ce metalele mai puțin nobile, nichelul, fierul și arsenul rămân în soluție. Din timp în timp, o parte din electrolit este îndepărtat pentru a elimina aceste elemente și a preveni acumularea lor. De asemenea, prin acțiunea aerului o cantitate oarecare de cupru se dizolvă chimic de la anod, crescând astfel conținutul de cupru al electrolitului. De aceea, pentru a menține conținutul de cupru la un nivel constant, o parte a electrolitului va fi supus electrolizei cu anozii insolubili de plumb. Pentru rafinarea cuprului potențialul teoretic este zero, însă, pentru a depăși rezistența ohmică din electrolit și supratensiunile posibile, se utilizează circa 0,2 la 0,4 V. Eficiența curentului este de circa 95%, ceea ce conduce la un consum energetic de circa 0,2 la 0,4 kWh/ kilogramul de cupru rafinat. În plus, este necesar circa 1 kg de abur pentru a menține electrolitul la temperatura dorită.

Argintul și aurul sunt recuperate din nămolul anodic. Mai întâi nămolul este tratat cu acid sulfuric concentrat pentru a dizolva cuprul și alte impurități. Metalele nobile rămase sunt turnate în anozii și electrorafinate. În prima etapă de rafinare argintul este depus pe catod, metalele mai puțin nobile cum ar fi cuprul rămân în soluție, în timp ce aurul este lăsat pe fundul nămolului anodic. Acest nămol anodic este încă odată turnat în anozii și supus electrolizei pentru a obține aurul catodic.

Rafinarea nichelului. Rafinarea nichelului este mai dificilă, întrucât principalele impurități cupru, cobalt și fier sunt destul de apropiate de nichel

în seria electromotoare. Ar fi posibilă o separare bună în condiții aproape de echilibru, însă acest lucru ar necesita o viteză foarte mică a procesului de electroliză. Metodele utilizate astăzi sunt bazate pe diafragme care separă celula în camerele anodică și catodică. Scopul diafragmei este diferit de cel din electroliza manganului. În camera anodică, nichelul trece în soluție împreună cu cuprul, cobaltul și fierul, în timp ce elementele mai nobile, cum ar fi metalele platinice, rămân în nămolul anodic. Anolitul este scos din celulă și purificat prin metode hidrometalurgice: fierul este precipitat ca hidroxid prin precipitare cu aer, cobaltul este precipitat prin oxidare cu clor, iar cuprul este precipitat prin cementare pe pulbere de nichel, în maniera descrisă în Capitolul 15. Soluția purificată este reintrodusă în celulă în camera catodului unde nichelul se depune pe catod până când soluția pătrunde prin canafas în camera anodului. Datorită diafragmei, voltajul folosit este mai mare decât pentru rafinarea cuprului, 1,5 la 2 V, cu un consum de energie mai mare.

A fost dezvoltată o metodă prin care sulfura de nichel impură este turnată în anodi și supusă în mod direct electrolizei. Reacția globală este:



Sulfur elementar rămâne pe anod, în timp ce nichelul este depus pe catod. De asemenea, în acest caz este utilizată o diafragmă, iar anolitul este îndepărtat și purificat în același mod ca cel descris mai sus. Tensiunea folosită este de 3 la 4 V, iar eficiența curentului anodic este de circa 95%. Eficiența curentului catodic este oricum mai mare, și cu scopul de a preveni scăderea concentrației de nichel în electrolit, se adaugă o cantitate oarecare de hidroxid sau carbonat de nichel. Un proces similar s-a încercat să se folosească pentru sulfura de cupru (metal alb).

16.7. PROCESE ÎN SĂRURI TOPITE

Cel mai important proces de electroliză a sărurilor topite este cel utilizat pentru producerea aluminiului prin așa-numitul procedeu *Hall-Heroult*. Tipul de celulă utilizată este arătat în Figura 16.4.

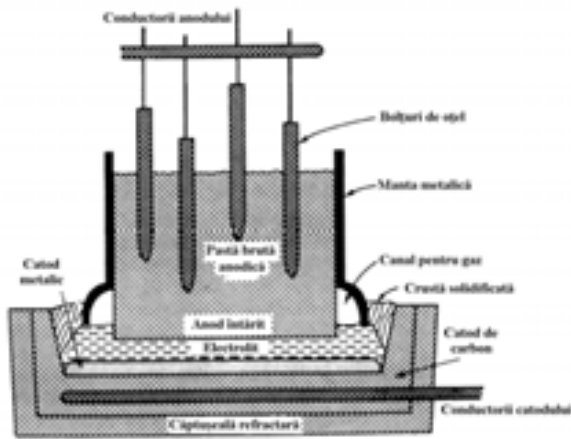


Figura 16.4. Celulă pentru producerea aluminiului cu anod cu autocalcinare [6].

autocalcinați. Anozii precalcinați constau în blocuri individuale de carbon, iar după ce unul din blocuri a fost aproape consumat, este înlocuit cu unul nou. Electroculul autocalcinat este prezentat în Figura 16.4. Anodul este făcut dintr-o pastă de carbon ținută în interiorul unui suport de oțel. Cum el coboară spre zona caldă pasta se durifică, iar odată cu consumarea anodului din partea de jos, este adăugată pastă nouă de carbon. Curentul electric se închide prin bolțurile de oțel încastrate în anod, care sunt trase și deplasate în sus, după cum anodul coboară. La fel ca în cazul proceselor în medii apoase, se conectează în serie un număr de celule sau cuve cu scopul de a obține o cădere de tensiune egală cu cea a sursei utilizate.

Electrolitul este format din criolit topit, Na_3AlF_6 , cu 1 la 8 % Al_2O_3 . Punctul de topire a criolitului este de circa 1010°C , dar el coboară prin adăugarea de Al_2O_3 . De asemenea, alte adaosuri cum ar fi AlF_3 și CaF_2 pot fi introduse. În concordanță cu datele cunoscute, este posibil ca aluminiul din electrolit să fie prezent sub forma unui anion complex de oxifluorină. În timpul electrolizei aluminiul este depus pe catod și oxigenul este degajat pe anod unde reacționează cu carbonul pentru a forma în principal CO_2 . În gazul anodic există, uneori, o cantitate oarecare de CO . Odată cu scăderea conținutului de Al_2O_3 din electrolit se adaugă alumina proaspătă. Dacă din electrolit s-ar elimina complet alumina, rezistența celulei ar crește mult. Deoarece curentul total printr-o linie de cuve conectate în serie este în

Cuva celulei, care este căptușită cu carbon, acționează ca și catod, iar curentul se închide prin bare mari de oțel încastrate în partea de jos a celulei. De asemenea, anodul este făcut din carbon, dar întrucât se consumă în timpul electrolizei, va fi în mod continuu reînnoit. Două tipuri de anozii sunt utilizați: precalcinați și

esență fix, înseamnă că va exista o creștere drastică a căderii de tensiune de-a lungul celulei, de la circa 4 la circa 40 de volți. Acesta fapt este numit efect anodic.

Impuritățile din materiile prime sau din anod care sunt mai nobile decât aluminiul, cum ar fi fierul și siliciul, se vor regăsi la catod. De aceea, este foarte important ca atât alumina cât și pasta anodică să fie fără impurități pe cât este posibil. Printr-un control atent al acestor materiale, aluminiul produs poate avea o puritate de 99,5 % sau mai mare.

Sodiul din electrolit este mai puțin nobil decât aluminiul și nu se va depune pe catod. Cu toate acestea, o anumită cantitate de sodiu va sublima și vaporii de sodiu vor difuza în părțile mai reci ale catodului, unde sodiul se poate dizolva în carbon. Această depunere de sodiu limitează durata de viață a catodului. La catod se pot forma, de asemenea, mici cantități de carbură de aluminiu.

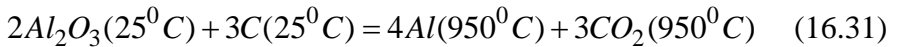
Eficiența curentului în producția de aluminiu este între 80 și 95 %. Scăderile de eficiență a curentului par a fi cauzate de aluminiul care se dizolvă în electrolit și este transferat la anod unde este reoxidat. Această reoxidare ar putea fi electrochimică, dar este mult mai posibil să fie cauzată de gazul anodic, adică:



unde Al^* reprezintă aluminiul dizolvat în electrolit. Într-adevăr, a fost găsită o corelație între eficiența curentului și conținutul de CO al gazului anodic; o eficiență mai mică a curentului se observă atunci când în gaz este un conținut mai mare de CO . Transportul aluminiului de la anod scade cu creșterea distanței de la anod la catod, dând o creștere a eficienței curentului. De asemenea, pentru o temperatură constantă a băii, eficiența curentului crește cu creșterea densității de curent.

Așa cum s-a menționat în Secțiunea 16.2, potențialul standard pentru electroliza aluminiului cu anod de carbon este de circa 1,2 V. În plus există o supratensiune importantă pentru degajarea CO_2 pe anod, de circa 0,4 V, în timp ce supratensiunea catodică pare a fi neglijabilă. Astfel, tensiunea minimă pentru electroliză este de 1,6 V, însă, în practică, se utilizează tensiuni ale celulei de 4V. Combinat cu o eficiență de curent, să spunem, de

88 %, o astfel de tensiune dă un consum de energie de circa 15 kWh/kilogramul de aluminiu. În comparație, pentru reacția globală:



necesarul teoretic de energie este de 2420 kJ, sau 6,22 kWh/kg Al. Aceasta înseamnă că eficiența energetică a procesului este de numai 40 %, restul fiind pierderi de căldură. De aceea, este evident că a fost depusă multă muncă atât pentru creșterea eficienței curentului cât și scăderii tensiunii necesare celulei.

Totuși, ar fi de subliniat faptul că nu trebuie luate în considerare numai costurile datorate consumului de energie, ci și cheltuielile de capital și laborator. Astfel, prin scăderea densității de curent într-o celulă dată, căderea de tensiune și consumul de energie pe kilogramul de aluminiu pot fi diminuate. Pe de altă parte, randamentul de producție pe celulă descrește cu creșterea corespunzătoare a cheltuielilor de capital.

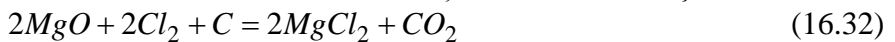
Pe lângă îmbunătățirile procesului *Hall-Heroult*, s-a încercat găsierea unor procese alternative pentru producerea aluminiului. Cel mai interesant pare a fi, în acest sens, electroliza clorurii de aluminiu. În acest proces $AlCl_3$, dizolvată într-o topitură adecvată de halogenură, este supusă electrolizei pentru a se obține aluminiu și clor. Clorul gaz este utilizat din nou pentru a produce clorura necesară din oxid de aluminiu+carbon. Procesul care utilizează clorură are avantajul că poate opera la o temperatură mai mică decât procesul *Hall-Heroult* și că anodul de carbon nu este consumat. S-a raportat un consum de energie electrică de circa 8,9 kWh/kg Al. Pe de altă parte, procesul implică clorurarea oxidului, care determină un consum de energie.

Rafinarea electrolitică. Rafinarea electrolitică a aluminiului este realizată prin așa numita metodă în trei straturi. În acest caz, electrolitul constă dintr-un amestec de cloruri de bariu, sodiu și aluminiu, care are o densitate mai mare decât cea a catodului de aluminiu pur. Anodul constă din aluminiu brut cu suficient cupru adăugat pentru a-l face mai greu decât electrolitul. Electroliza este realizată în celule care seamănă cu celulele de producție, cu excepția faptului că anodul este la partea inferioară iar catodul metalic plutește la suprafață. Curentul de la catod este închis prin electrozi de grafit. Cu scopul de a preveni scurt-circuitul, marginile celulei sunt din

material izolator, de exemplu, cărămizi refractare. Temperatura celulei poate fi de la 700 la 900 °C.

La fel ca și pentru celelalte procese de rafinare tensiunea teoretică este apropiată de zero, însă pentru a genera suficientă căldură în celule relativ mici sunt utilizate tensiuni în jur de 5 V. De asemenea, cu scopul de a preveni contaminarea, este utilizată o distanță anod-catod mai mare (15 la 18 cm). Eficiența curentului este mai bună decât pentru electroextracție, fiind de circa 90 la 95 %. Și în acest caz consumul de energie este aproape același ca cel din procesul *Hall-Heroult*, fiind evident faptul că rafinarea aluminiului devine eficientă economică numai dacă se impune o puritate ridicată a metalului.

Magneziul. Magneziul este produs, în principal, prin electroliza amestecurilor topite de $MgCl_2$ - $CaCl_2$ - $NaCl$ la circa 750 °C. Deoarece magneziul nu se aliază cu fierul, acesta poate fi utilizat ca material pentru cuva cuptorului și catod. Anodul, unde clorul este degajat, este făcut din grafit. Materia primă poate fi fie clorura anhidră de magneziu, produsă prin metodele descrise în Secțiunea 14.5, fie un material ce conține o cantitate oarecare de oxid și apă. În ultimul caz, oxidul este încărcat în jurul anodului de carbon. Odată cu încălzirea acesta reacționează cu clorul și anodul, adică:



În timpul desfășurării procesului va exista un anumit consum din anod. Utilizarea clorurii anhidre va conduce la un consum mai mic al anodului.

Electroliza magneziului diferă de cea a aluminiului prin faptul că metalul este mai ușor decât electrolitul. După depunerea sa pe catodul de fier, el urcă și, în final, plutește pe suprafața electrolitului. Sunt necesare măsuri speciale de protecție pentru a preveni contactul magneziului cu gazul anodic, cum ar fi, de exemplu, separarea compartimentelor anodului și catodului printr-o folie introdusă în electrolit.

Așa cum s-a menționat anterior, tensiunea teoretică de descompunere pentru $MgCl_2$ este de circa 2,5 V. În practică, tensiunea este de 6÷7 V, iar eficiența curentului de 75 la 90 %, cu un consum de energie de 18 la 20 kWh/kg de Mg produs.

Sodiul și calciul. Sodiul și calciul pot fi produse în mod similar ca magneziul. Sodiul poate fi produs fie prin electroliza $NaOH$ fie a $NaCl$ topite. Utilizarea clorurii de sodiu conduce la o eficiență de curent mai mare. Deoarece punctul de topire a $NaCl$ este apropiat de punctul de fierbere a sodiului, se utilizează un electrolit eutectic $NaCl-CaCl_2$. Drept rezultat metalul catodic devine un aliaj $Na-Ca$. Prin răcirea acestui aliaj chiar deasupra punctului de topire a sodiului, topitura segregă formându-se două faze, calciu solid și sodiu lichid pur.

Metalele rare, titan, zirconiu și niobiu nu sunt ușor de produs prin electroliza sărurilor topite. Unul din motive este solubilitatea scăzută a halogenurilor acestor metale în amestecuri de săruri corespunzătoare, un altul fiind punctele lor de topire ridicate, ceea ce înseamnă că metalele vor fi depuse sub formă solidă. Totuși, principalul motiv este faptul că metalele pot forma ioni de valențe diferite. Astfel, titanul poate forma ionii Ti^{2+} , Ti^{3+} și Ti^{4+} . Acest fapt dă naștere la apariția scurt-circuitului chimic, curentul fiind utilizat pentru a oxida ionii pe anod și ai reduce pe catod. Cu toate acestea, s-a încercat utilizarea unor diafragme corespunzătoare, ceea ce a condus la obținerea de metal.

Pentru aceste metale rafinarea electrolitică pare mult mai interesantă. Utilizarea unui anod din deșeuri de titan și trecerea acestuia în soluție, ar conduce la menținerea ionilor de titan într-o stare de valență inferioară, putându-se evita astfel apariția scurt-circuitului chimic. O altă posibilitate ar fi utilizarea anozilor, de exemplu, din carbură de titan formată prin reducerea carbotermică a oxidului. În acest caz carbonul ar putea rămâne ca nămol anodic. Un astfel de proces ar putea concura procedeul de reducere metalotermică a clorurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Gâdea , S., Rău, A., Oprea, F., Tripșa, I., Geru, N. - Manulalul inginerului metalurg, vol.I, E. T., București, 1978.
2. Vacu, S., Dragomir, I., Oprea S. - Metalurgie generală, E.D.P., București, 1975.
3. Hătărăscu, O. - Drumul fierului, Ed. Albatros, București, 1985.
4. Apostolescu, R.E. - Caleidoscop mineralogic, Ed. Tehnică, București, 1987.
5. Apostolescu, R.E. - Cristalografie, mineralogie, E.D.P. București, 1982
6. Rosenqvist, T. -Principles of extractive metallurgy, second edition, McGraw-Hill Book Company, 1983.
7. Vermeșan, E., Ionescu, I., Urseanu, A. - Chimie metalurgică, E.D.P.București, 1981.
8. Stoica, L., Constantinescu,I., Mărculețiu, V.T. – Chimie pentru metalurgi, E.T., București, 1987.
9. Oprea,F., Taloi, D., Constantin, I., Roman, R.- Teoria proceselor metalurgice, E.D.P. București, 1978.
10. Leca,A., Mladin,E.C., Stan, M.- Transfer de căldură și masă, E.T. București, 1998.
11. Macri, V., Dumitrașcu, Gh., Stadoleanu,O.V.- Radiația termică, Ed. Timpul, Iași, 1998.
12. Dima, A.- Agregate și instalații termice metalurgice, curs, vol.I, Iași, 1981.
13. Cojocaru-Filipiuc, V.-Fonte, obținere, Ed. Samia, Iași, 2003.
14. Hotărăscu,O., Iordănescu, P., Rozolimo, P., Tripșa, I. - Mică enciclopedie de metalurgie, Ed. Științifică și enciclopedică, București, 1980.
15. Moldovan, P.,Brabie, V., Tocaci,L., Nagy, I., Badea, S., Cazimirovici, E., Florian, E. -Tehnologii metalurgice, E.D.P. București, 1979.
16. Vârcolacu, I., Bălescu,C.- Mașini și utilaje în secțiile de turnătorie, E.D.P. București, 1981.
17. Samoilă, C., Ionescu, M.S., Drugă,L.- Tehnologii și utilaje moderne de încălzire în metalurgie, E.T. București, 1986.
18. Brunklaus, J.H.- Cuptoare industriale, E.T. București, 1977.
19. Cazimirovici, E., Samoilescu, S., Dimitriu, D.- Utilaje și procese tehnologice în siderurgie, E.D.P. București, 1974.

20. Oprescu, I., Vârcolacu, I., Gheorghiu, F., Bălescu, C., Guțu, M. – Utilaje metalurgice, E.D.P. București, 1977
21. Dobrovici, D., Vacu, S., Tudorică, S., Bratu, I., Vârcolacu, I. – Utilaje și procese tehnologice în siderurgie, E.D.P. București, 1973.
22. Dragomir, I.- Teoria proceselor siderurgice, E.D.P. București, 1985.
23. Tripșa, I., Oprea, F., Dragomir, I.- Bazele teoretice ale metalurgiei extractive, E.T. București, 1967
24. Oprea, F. – Procedee speciale în metalurgia metalelor neferoase, E.T. București, 1974.
25. Butnariu I., Nicolae M., Rusu E., Munteanu V., Rucai V., Constantin N., Popoiu Gh., Necsulescu C., Olteanu Gh. - Procese și tehnologii în metalurgia extractivă, E. T., București, 1995.
26. Brabie, V., Bratu, C., Chira, I. – Tehnologia elaborării și turnării oțelului, E.D.P. București, 1979.
27. Dragomir, I. – Calculul variației conținutului de oxigen și carbon la dezoxidarea oțelului în vid, Metalurgia nr. 11, 1978.
28. Baum, B.A. – Topituri metalice, probleme și ipoteze, E.T. București, 1982.
29. Moldovan, P., s.a. – Cercetări privind cinetica și transferul de masă la tratarea în vid a aliajelor lichide Al-Mg și Al-Zn de mare puritate, Metalurgia, nr.4, 1989.
30. Tripșa, I., Pumnea, C. – Dezoxidarea oțelurilor, E.T. București, 1981.
31. Tripșa, I., Pumnea, C. – Retopirea și rafinarea oțelurilor, E.T. București, 1984.
32. Brabie, V., s.a. – Aspecte teoretice și practice privind filtrarea aliajelor turnate, Metalurgia, nr. 9-12, 1988.
33. Carcea, I. – Bazele elaborării metalelor, aliajelor și superaliajelor neferoase, Ed. Cermin, Iași, 1998.
34. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait, N., Groza, I., Buzatu, M., Marinescu, D. – Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase, E.D.P. București, 1982.
35. Ienciu, M., s.a. – Tratarea în vid a aliajelor lichide complexe pe bază de aluminiu, Metalurgia, nr. 12, 1988.
36. Moldovan, P., Panait, N., Mărginean, Ș. – Bazele tratării topiturilor metalice neferoase, Ed. Intact, București, 1998.
37. Sofroni, L.- Elaborarea și turnarea aliajelor, E.D.P. București, 1975.
38. Brabie, V., s.a. – Aspecte fundamentale ale proceselor de filtrare a aliajelor lichide înainte de turnare, Buletin I.P.B. seria Metalurgia, București, 1989.

39. Brabie, V., s.a. – Rafinarea oțelurilor de turnătorie prin filtrare, *Metalurgia* nr. 5, 1990.
40. Ienciu, M., s.a. – Cercetări privind asimilarea și îmbunătățirea unor materiale metalice pe bază de aluminiu și titan pentru aeronautică, *Metalurgia* nr. 11, 1984.
41. Ienciu, M., s.a. – Cercetări privind filtrarea și degazarea continuă a aliajelor de aluminiu pentru industria aeronautică, *Metalurgia* nr. 5, 1982.
42. Ienciu, M., s.a. – Cercetări privind filtrarea aliajelor speciale din aluminiu prin filtre inerte, *Metalurgia* nr. 8, 1985.
43. Ienciu, M., s.a. – Materiale metalice de puritate ridicată pe bază de aluminiu, obținute prin tratare complexă în stare lichidă, *Metalurgia* nr. 8, 1989.
44. Vacu, S., Rizescu, C., Berceanu, E., Ursu, V., Dobrescu, M., Marinescu, I., Faur, S., Mișu, V., Moldovan, V. – Elaborarea oțelurilor aliate, E.T., București, 1980.
45. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait, N., Buzatu, M. – Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale, E.D.P. București, 1985.
46. Rădoi, I., Nemeș, M., Radovan, C. – Electrochimie, Ed. Facla, 1974.
47. Vacu, S., Berceanu, E., Niță, S., Nicolae, M. – *Metalurgia feroaliajelor*, E.D.P. București, 1980.
48. Bornatki, I.I. – Desulfurarea fontelor și oțelurilor, E.T. București, 1972.
49. Păcuraru, Gh. – Procedee și instalații de desulfurare a fontei în afara furnalului, *Metalurgia* nr.1, 1986.
50. Sternberg, S., Landauer, O., Mateescu, C., Geana, D., Visan, T. – Chimie fizică, E.D.P. București, 1981.
51. Ienciu, M., s.a. – Rafinarea fizică a aliajelor prin filtrare în stare lichidă, *Metalurgia* nr. 6, 1989.
52. Kinoshita, T., Akita, S., Ozawa, S., Nii, S., Kawaizumi, F., Takahashi K.- A Study on Gold(III) Recovery Via Foam Separation with Nonionic Surfactant in Batch Mode, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, No.2, 2003, pp 71-82.
53. R. Berezowsky- Acid pressure leaching of Copper Sulfides-part 2, *Pincock Perspectives*, no.27, february 2002, pp. 1-4.
54. Robertson, S., Jeffrey, M., Zhang, H., Ho, E.- An Introductory Electrochemical Approach to Studying Hydrometallurgical Reactions, *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 36B, June 2005, p. 313-325.

Anexa 1

În Anexa 1 sunt listate entalpiile standard de formare a diverșilor compuși din elemente aflate în stare stabilă, la temperatura de 25°C (298 K) și presiunea de o atmosferă. Pentru acele elemente sau compuși la care apar modificări de la aceste reguli se fac specificațiile necesare în tabele.

Pentru stările de agregare s-au folosit următoarele simboluri: s- solid; l- lichid; g-gaz. Alte modificări au fost evidențiate prin nume sau simboluri acceptate. La unii compuși, de exemplu silicații, entalpia de formare se calculează pentru formarea din oxizi.

Entalpia de formare la temperaturi înalte se calculează cu relația:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0)$$

în care $\Delta(H_T^0 - H_{298}^0)$ reprezintă diferența dintre creșterile de entalpie ale produșilor și elementelor la temperaturi de peste 25°C. Aceste variații sunt date în Anexa 2.

Deși, datele prezentate nu sunt de o mare acuratețe, ele se pot utiliza fără rezerve la procesele metalurgice care se desfășoară la presiuni normale.

Este necesar să se rețină că tabelele listează $-\Delta H_{298}^0$, adică entalpia de formare cu semn schimbat, ceea ce înseamnă că ΔH_{298}^0 este pozitivă când $-\Delta H_{298}^0$ este negativă.

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ
Ag _(s)	107,9	0		Ca _(s)	40,1	0	
AgCl _(s)	143,3	127,1	0,1	CaF _{2(s)}	78,1	1220	9
Ag ₂ O _(s)	231,7	30,5	0,4	CaCl _{2(s)}	111,0	796	4
Ag ₂ S _(s)	247,8	31,8	0,8	CaO _(s)	56,1	634	1,7
Al _(s)	7,0	0		CaS _(s)	72,1	476	10
AlF _(g)	46,0	265	3	CaSO _{4(s)}	136,1	1434	4
AlF _{3(s)}	84,0	1510	1,3	Ca ₃ P _{2(s)}	182,2	506	25
AlCl _(g)	62,4	51	4	CaC _{2(s)}	64,1	59	8
AlCl _{3(s)}	133,3	706	0,8	CaCO _{3(s)}	100,1	1207	3
Al ₂ O _{3(s)}	102,0	1677	6	CaSi _(s)	68,2	151	8
AlN _(s)	41,0	318	2	CaSi _{2(s)}	96,3	151	13
Al ₄ C _{3(s)}	144,0	216	8	Ca ₂ Si _(s)	108,3	209	13
Andaluzit	162,1	5,4*	2	CaSiO _{3(s)}	116,2	89 \square	1,3
Disten	162,1	7,9*	2	Ca ₂ SiO _{4(s)}	172,3	137 \square	6
Silimanit	162,1	2,5*	2	Ca ₃ SiO _{5(s)}	228,3	113 \square	6
Mulit	426,0	-29**	2	CaAl _{2(s)}	94,0	217	13
As _(s)	74,9	0		CaAl ₂ O _{4(s)}	158,0	15,1 \square	1,3
As ₂ O _{3(s)}	197,8	655	3	Ca ₃ Al ₂ O _{6(s)}	270,2	8,4 \square	3
As ₂ O _{5(s)}	229,8	914	6	Cd _(s)	112,4	0	
As ₂ S _{3(s)}	246,0	167	20	CdCl _{2(s)}	183,3	391	1,3
As ₂ S _{5(s)}	310,1	146	13	CdO _(s)	128,4	259	1,7
B _(s)	10,8	0		CdS _(s)	144,5	149	2
BN _(s)	24,8	252	1,3	CdSO _{4(s)}	208,5	929	2
Ba _(s)	173,3	0		Ce _(s)	140,1	0	
BaCl _{2(s)}	208,2	859	2	CeO _{2(s)}	172,1	1090	1,7
BaO _(s)	153,3	554	19	Co _(s)	58,9	0	
BaO _{2(s)}	169,3	634	12	CoCl _{2(s)}	129,8	310	3
BaSO _{4(s)}	233,4	1473	17	CoO _(s)	74,9	239	2
BaCO _{3(s)}	197,3	1216	20	CoS _{0,89}	87,5	95	4
C _(grafit)	12,0	0		CoS _(s)	91,0	96	4
C _(diamant)	12,0	-1,83	0,1	Co ₃ S _{4(s)}	305,0	359	25
C _(coacs,etc)	12,0	-13	6	CoS _{2(s)}	123,1	153	17
CH _{4(g)}	16,0	74,9	0,4	CoSO _{4(s)}	155,0	887	2
CCl _{4(l)}	153,8	135	0,4	Cr _(s)	52,0	0	
CCL _{4(g)}	153,8	103	2	CrCl _{2(s)}	122,9	395	13
COCl _{2(g)}	98,9	224	6	CrCl _{3(s)}	158,4	556	17
CO _(g)	28,0	110,5	0,2	Cr ₂ O _{3(s)}	152,0	1130	11
CO _{2(g)}	44,0	393,5	0,04	CrO _{3(s)}	100,0	580	11
CS _{2(l)}	76,1	-89,6	1,0	Cr ₄ C _(s)	220,0	98	8
CS _{2(g)}	76,1	119,7	0,8	Cr ₇ C _{3(s)}	400,0	228	11
COS _(g)	60,1	138,4	0,8	Cr ₃ C _{2(s)}	180,0	111	8

* Al₂SiO₅ din oxizi

\square din oxizi

** Al₆Si₂O₁₃ din oxizi

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ
Cu _(s)	63,5	0		KOH _(s)	56,1	425	1,7
CuCl _(s)	99,0	137		K ₂ SO _{4(s)}	174,3	1433	4
CuCl _{2(s)}	134,4	218	8	K ₂ CO _{3(s)}	138,2	1150	6
Cu ₂ O _(s)	143,1	167	3	K ₂ SiO _{3(s)}	154,3	274***	13
CuO _(s)	79,5	155	3	Mg _(s)	0		
Cu ₂ S _(s)	159,1	79,5	1,3	MgCl _{2(s)}	95,2	641,4	0,8
CuS _(s)	95,6	52	4	MgO _(s)	40,3	601,2	0,8
CuSO _{4(s)}	159,6	771	1,3	MgS _(s)	56,4	351	3
Fe _(s)	55,8	0		MgSO _{4(s)}	120,4	1285	13
FeCl _{2(s)}	126,8	342	0,8	Mg ₂ C _{3(s)}	84,7	-80	34
FeCl _{3(s)}	162,2	400	0,8	MgC _{2(s)}	48,3	-88	21
FeO _(s)	71,9	264*	1,3	MgCO _{3(s)}	84,3	1112	15
Fe ₂ O _{4(s)}	231,6	1117	4	Mg ₂ Si _(s)	76,7	79	5
Fe ₂ O ₃	159,7	821	3	Mg ₂ SiO _{4(s)}	140,7	63***	2
FeS _(s)	87,9	100	2	MgSiO _{3(s)}	100,4	36***	3
FeS _{2(s)}	120,0	172	8	Mn _(s)	54,9	0	
FeSO _{4(s)}	151,9	920	13	MnCl _{2(s)}	125,8	482	2
Fe ₄ N _(s)	237,4	15	4	MnO _(s)	70,9	385	2
Fe ₂ N _(s)	125,7	4	8	Mn ₃ O _{4(s)}	228,8	1387	4
Fe ₃ P _(s)	198,5	164	8	Mn ₂ O _{3(s)}	157,9	957	5
Fe ₃ C _(s)	179,6	-25	4	MnO _{2(s)}	86,9	520	2
FeCO _{3(s)}	115,9	741	7	Mn ₂ O _{7(s)}	221,9	728	10
FeSi _(s)	83,9	77	5	MnS _(s)	87,0	213	2
Fe ₂ SiO _{4(s)}	203,8	34**	6	MnS _{2(s)}	119,1	224	8
FeZn ₂ O _{4(s)}	241,1	5***	4	MnSO _{4(s)}	151,0	1065	4
FeCr ₂ O _{4(s)}	223,9	52***	2	Mn ₃ C _(s)	176,8	15	13
H _{2(g)}	2,016	0		MnCO _{3(s)}	115,0	894	5
HF _(g)	20,0	273	1,5	MnSiO _{3(s)}	131,0	25***	1,7
HCl _(g)	36,5	92,3	0,04	Mn ₂ SiO _{4(s)}	202,0	49***	3
H ₂ O _(g)	18,0	241,3	0,04	Mo _(s)	95,9	0	
H ₂ O _(l)	18,0	285,8	0,04	MoO _{2(s)}	127,9	588	1,7
H ₂ S _(g)	34,1	20,5	0,4	MoO _{3(s)}	143,9	745	0,8
Hg _(l)	200,6	0		Mo ₂ S _{3(s)}	288,1	387	17
HgCl _(s)	236,0	312	1,3	MoS _{2(s)}	160,1	275	7
HgCl _{2(s)}	271,5	228	1,3	Mo ₂ N _(s)	205,9	70	2
HgO _(s)	216,6	91	0,8	Mo ₂ C _(s)	203,9	-46	3
HgS _(s)	232,7	53	4	N _{2(g)}	28,0	0	
K _(s)	39,1	0		NH _{3(g)}	17,0	45,9	0,4
KF _(s)	58,1	568	0,4	N ₂ O _(g)	44,0	-82	0,4
KCl _(s)	74,6	436,7	0,8	NO _(g)	30,0	-90,3	0,2
K ₂ O _(s)	94,2	363	3	NO _{2(g)}	46,0	-33,1	0,8

* Fe_{0,95}O

** din 0,1Fe+2Fe_{0,95}O+SiO₂

*** din oxizi

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	Precizia + - kJ
Na _(s)	23,0	0		Pb ₂ SiO _{4(s)}	506,5	17*	8
NaF _(s)	42,0	575,4	0,8	PbSiO _{3(s)}	283,3	18*	2
NaCl _(s)	58,5	412,6	0,4	Si _(s, rh)	32,1	0	
Na ₂ O _(s)	62,0	415	3	Si _(s, monocl.)	32,1	-0,33	0,04
NaOH _(s)	40,0	426	0,8	Si _(g)	32,1	-277,0	0,4
Na ₂ S _(s)	78,1	374	13	Si _{2(g)}	64,1	-128,7	0,4
Na ₂ SO _{4(s)}	141,1	1395	8	SiCl _{4(l)}	173,9	60	13
Na ₂ CO _{3(s)}	106,0	1131	1,7	SO _{2(g)}	64,1	296,8	0,2
Na ₂ SiO _{3(s)}	122,1	232*	15	SO _{3(g)}	80,1	396	3
Na ₂ Si ₂ O _{5(s)}	182,2	231*	4	Sb _(s)	121,8	0	
Nb _(s)	92,9	0		SbCl _{3(s)}	228,1	382	1,6
NbO _(s)	108,9	420	13	SbCl _{5(s)}	299,0	394	10
NbO _{2(s)}	124,9	795	8	Sb ₂ O _{3(s)}	291,5	709	3
Nb ₂ O _{5(s)}	265,8	1900	5	Sb ₂ S _{3(s)}	339,7	205	21
NbC _(s)	104,9	138	4	Sb ₂ (SO ₄) _{3(s)}	531,7	2402	20
Ni _(s)	58,7	0		Si _(s)	28,1	0	
NiCl _(g)	129,6	-230	38	SiF _{4(g)}	104,1	1611	13
NiCl _{2(s)}	129,6	305	2	SiCl _{4(l)}	169,9	663	1,7
NiO _(s)	74,7	241	2	SiO _(g)	44,1	98	10
Ni ₃ S _{2(s)}	240,3	216	10	SiO _{2(s)} ***	60,1	910	3
NiS _(s)	90,8	94	4	SiO _{2(s)} ** **	60,1	906	4
NiS _{2(s)}	122,8	142	17	SiS _{2(s)}	92,2	213	20
NiSO _{4(s)}	154,8	873	2	SiS _(g)	60,2	-116	12
Ni ₃ C _(s)	188,1	-38	6	SiC _(s)	40,1	69	6
NiCO _{3(s)}	118,7	680	13	Sn _(s, alb)	118,7	0	
Ni(CO) _{4(g)}	170,8	159**	4	Sn _(s, cenușiu)	118,7	1,9	0,2
P _(s, alb)	31,0	0		SnCl _{2(s)}	189,6	331	6
P _(s, roșu)	31,0	17,3	0,6	SnCl _{4(l)}	260,5	529	15
PCL _{3(g)}	137,3	291	4	SnO _{2(s)}	150,7	581	2
PCL _{3(l)}	137,3	321	4	SnS _(s)	150,8	108	3
PCL _{5(g)}	208,2	367	10	SnS _{2(s)}	182,8	154	20
PCL _{5(s)}	208,2	444	13	Ti _(s)	47,9	0	
P ₂ O _{5(s)}	141,9	1492	10	TiCl _{2(s)}	118,8	515	17
Pb _(s)	207,2	0		TiCl _{4(g)}	189,7	763	4
PbCl _{2(s)}	278,1	359,4	0,8	TiCl _{4(l)}	189,7	804	4
PbO _(s)	223,2	219,4	0,8	TiO _(s)	63,9	543	20
Pb ₃ O _{4(s)}	685,6	719	6	Ti ₂ O _{3(s)}	143,8	1521	5
PbO _{2(s)}	239,2	274	3	Ti ₃ O _{5(s)}	223,7	2459	3
PbS _(s)	239,3	98	2	TiO _{2(s)}	79,9	944	1,7
PbSO _{4(s)}	303,3	920	1,7	TiC _(s)	59,9	184	6
PbCO _{3(s)}	267,2	700	5				

* din oxizi

** din Ni+4CO

*** α – cuarț

**** β-cristobalit stabil peste 1470 °C

Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^o$ kJ/mol	Precizia + kJ - kJ	Substanța	Mol gram	$-\Delta H_{298}^o$ kJ/mol	Precizia + kJ - kJ
V _(s)	50,9	0		ZnSO _{4(s)}	161,4	981	1,7
V ₂ O _{3(s)}	149,9	1219	6	ZnCO _{3(s)}	125,4	818	1,3
V ₂ O _{5(s)}	181,9	1551	6	Zn ₂ SiO _{4(s)}	222,8	33*	2
Zn _(s)	65,4	0		Zr _(s)	91,2	0	
ZnCl _{2(s)}	136,3	415,1	0,5	ZrO _{2(s)}	123,2	1101	2
ZnO _(s)	81,4	350,6	0,4	ZrN _(s)	105,2	368	3
ZnS _(s)	97,4	205	3	ZrC _(s)	103,2	185	6

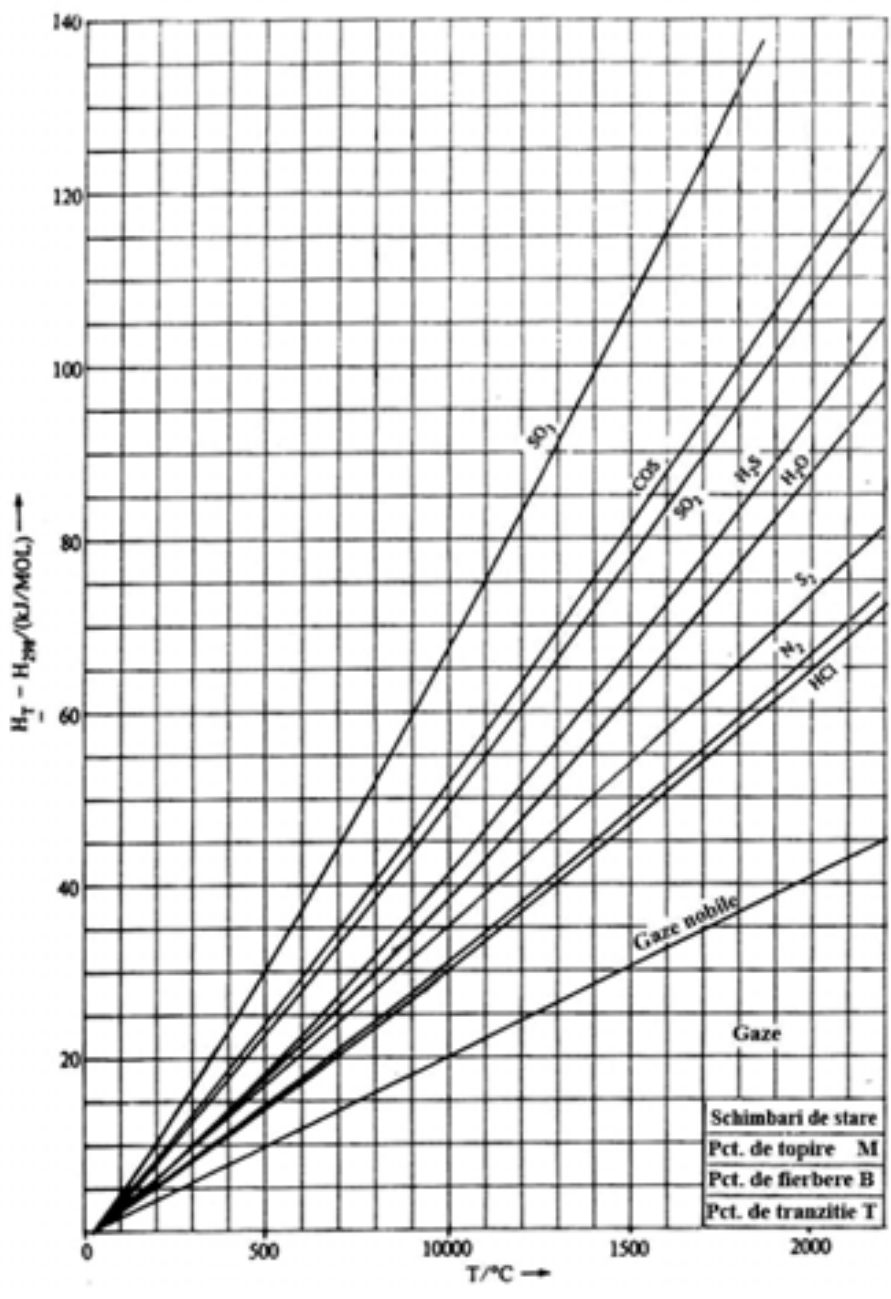
* din oxizi

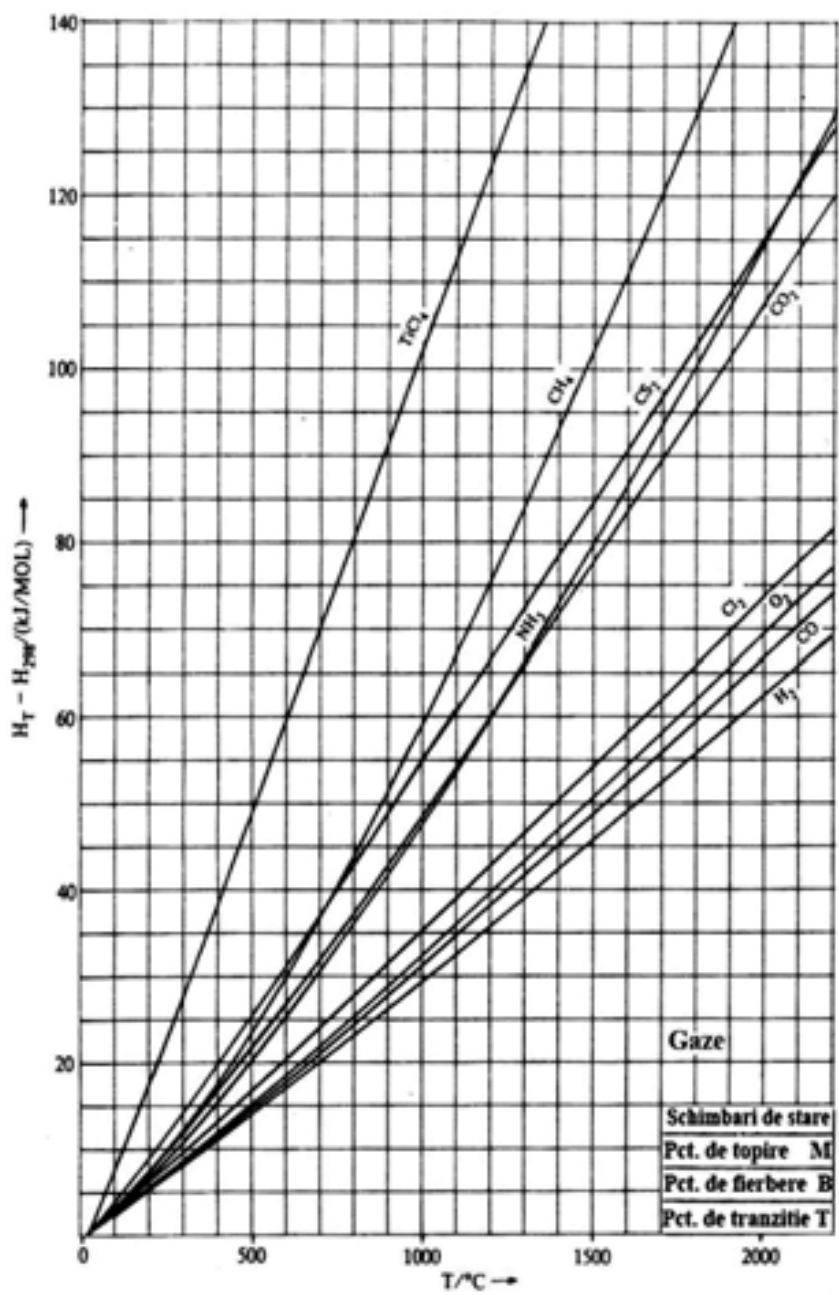
Anexa 2

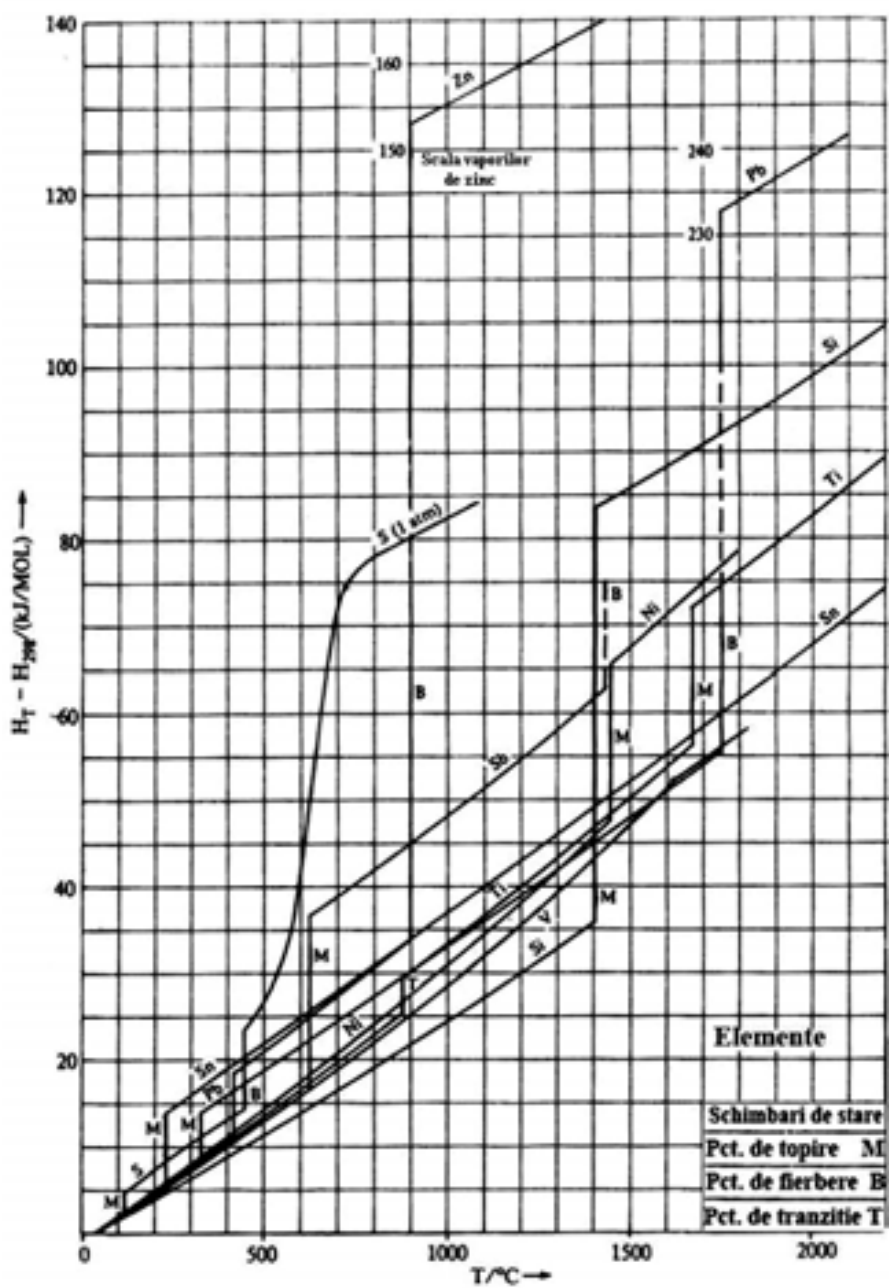
Prezintă graficele de creștere a entalpiei $H_T - H_{298}$ la încălzirea substanței la o temperatură oarecare, superioară temperaturii de referință de 25°C . Toate valorile sunt valabile pentru presiunea de o atmosferă, dar pot fi utile și la alte presiuni dacă se are în vedere că entalpia variază nesemnificativ cu presiunea. Totuși punctele de vaporizare se modifică cu presiunea, și de aceea, pentru determinarea variației entalpiei vaporilor unei substanțe la presiune joasă se face extrapolarea curbelor sub punctul normal de vaporizare.

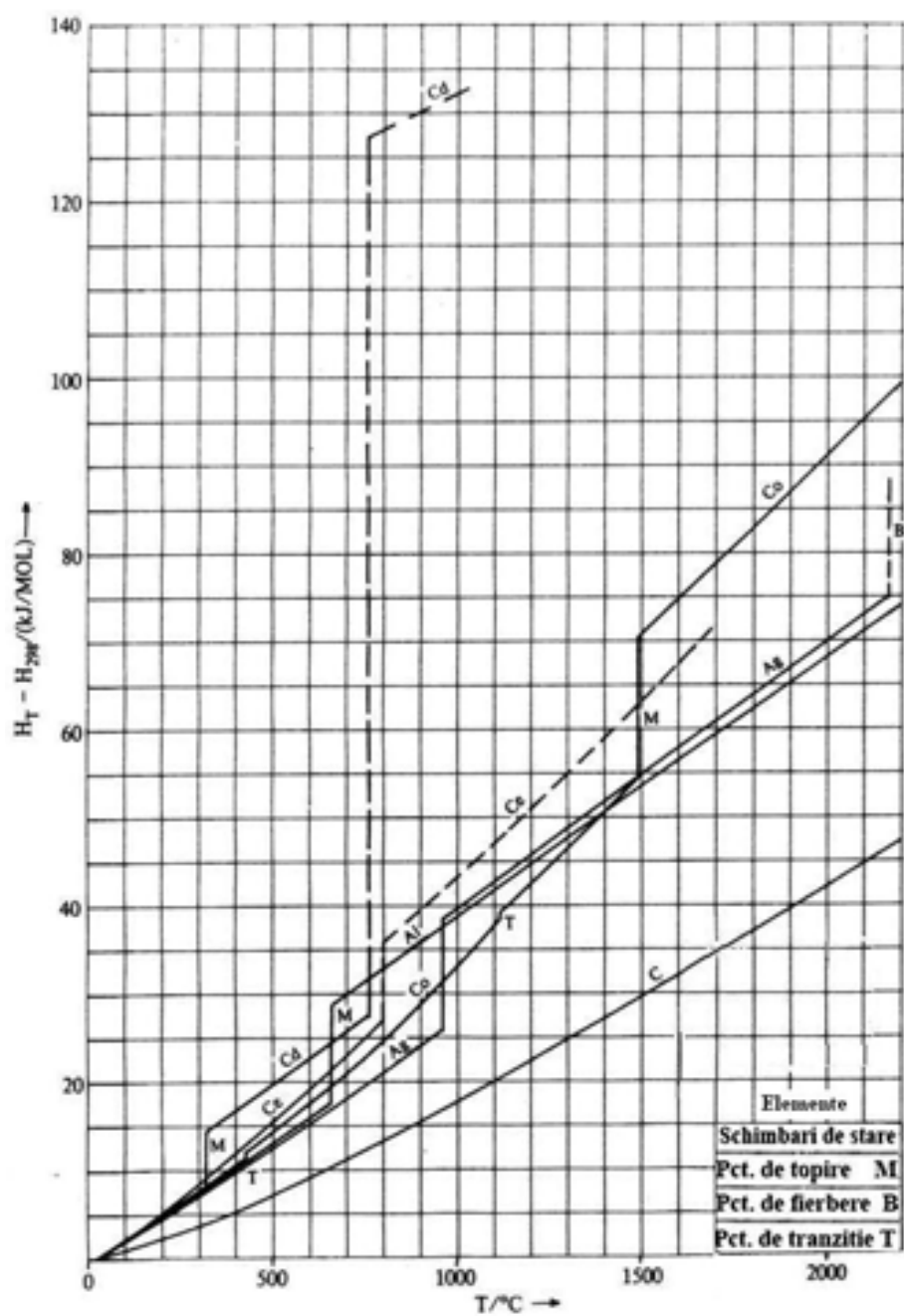
În unele cazuri, ca de exemplu pentru $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$ sau S_2_{vap} variația entalpiei este raportată la gazul aflat la 25°C , deși vaporii nu sunt stabili la această temperatură.

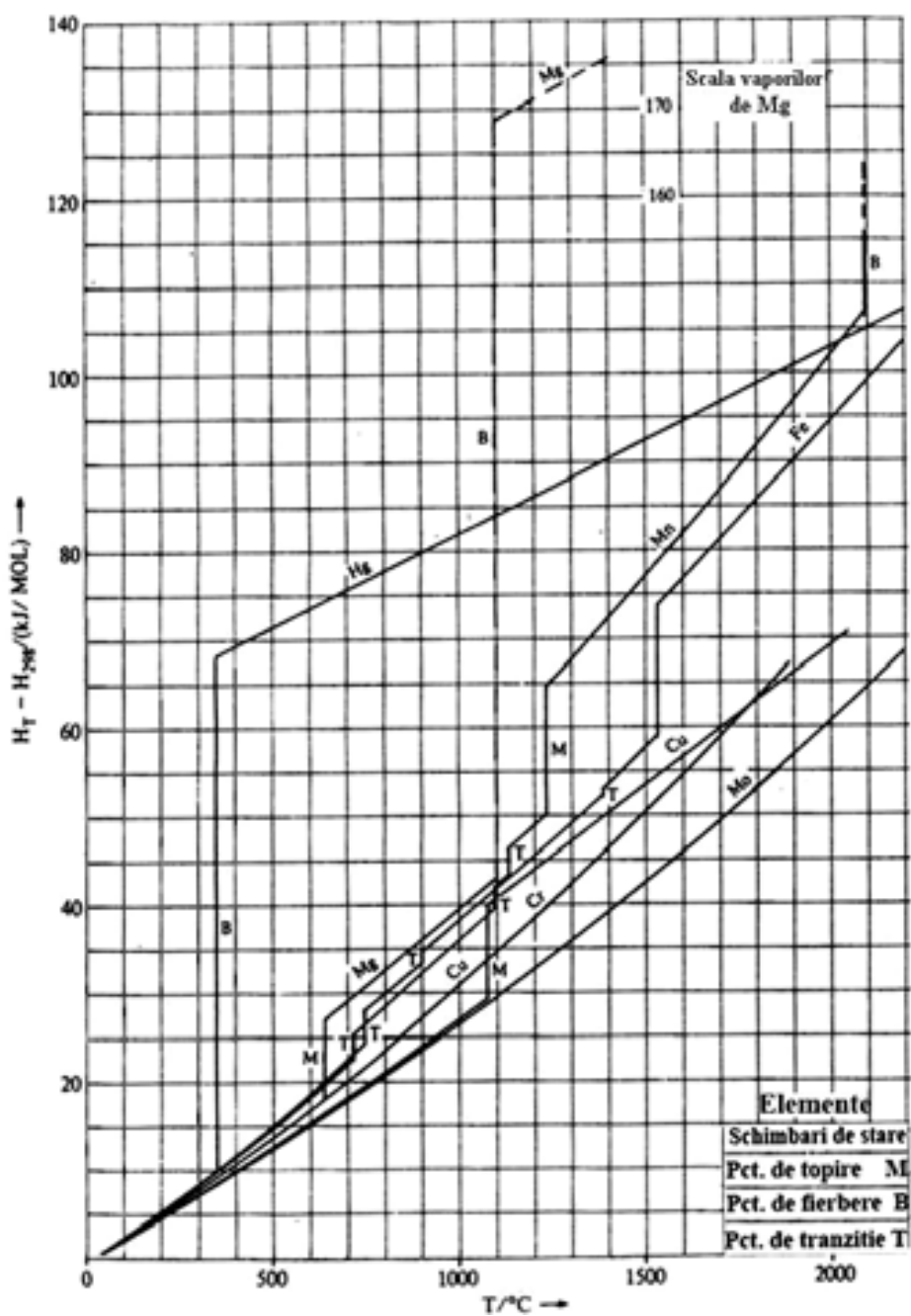
Referitor la variația entalpiei stărilor condensate este necesară adăugarea entalpiei de evaporare la 25°C , valoare care este dată în Anexa 1. Curbele din anexă nu reproduc valorile unor calcule efectuate cu acuratețe pentru aliajele și zgurile topite deoarece acestea sunt compuși specifici. Valorile aproximative se pot obține dacă se face descompunerea în compuși asemănători însumându-se apoi proporțiile relative corespunzătoare fiecărui compus. Dacă compușii respectivi sunt solizi la temperatura când aliajul sau zgura este lichidă atunci trebuie adăugată entalpia lor de topire.

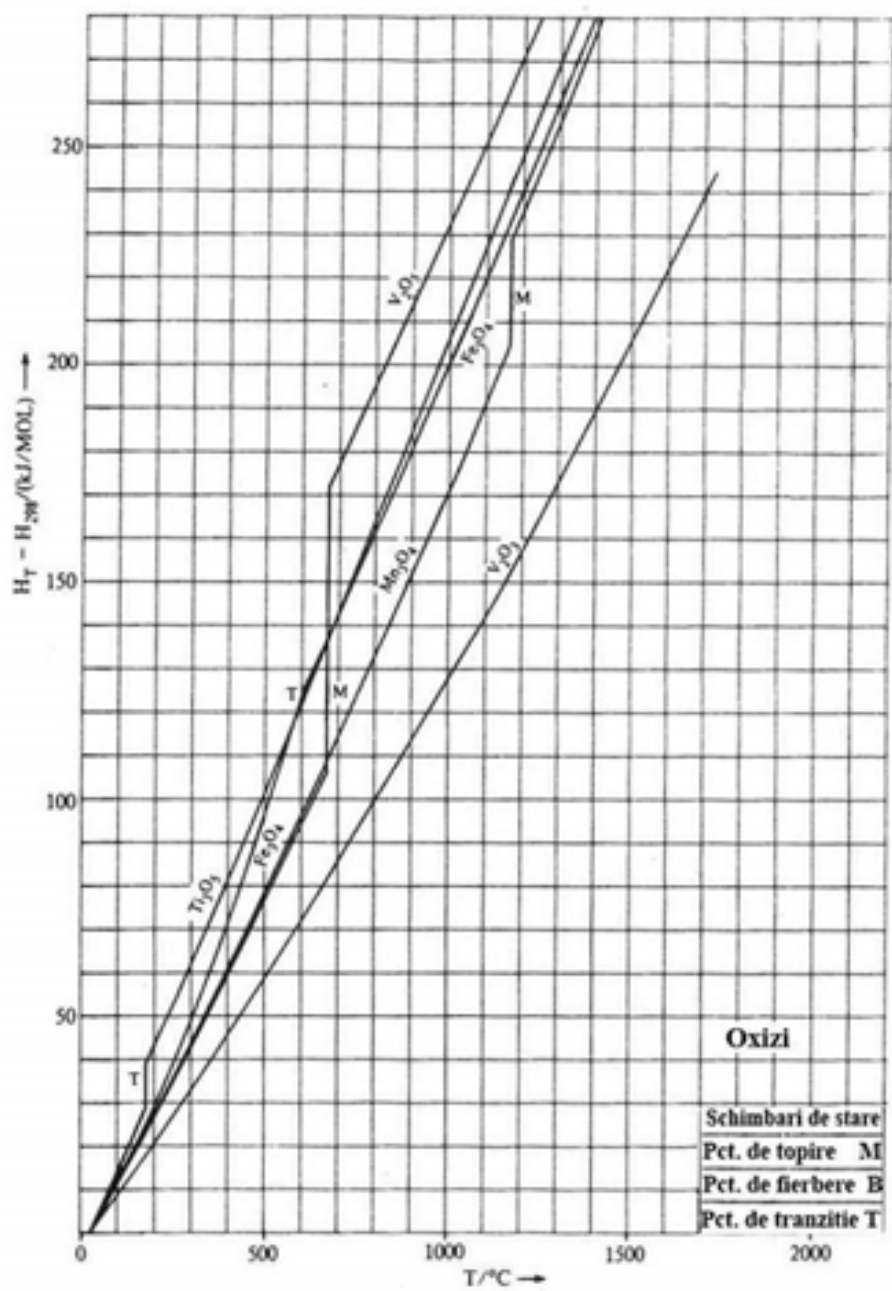


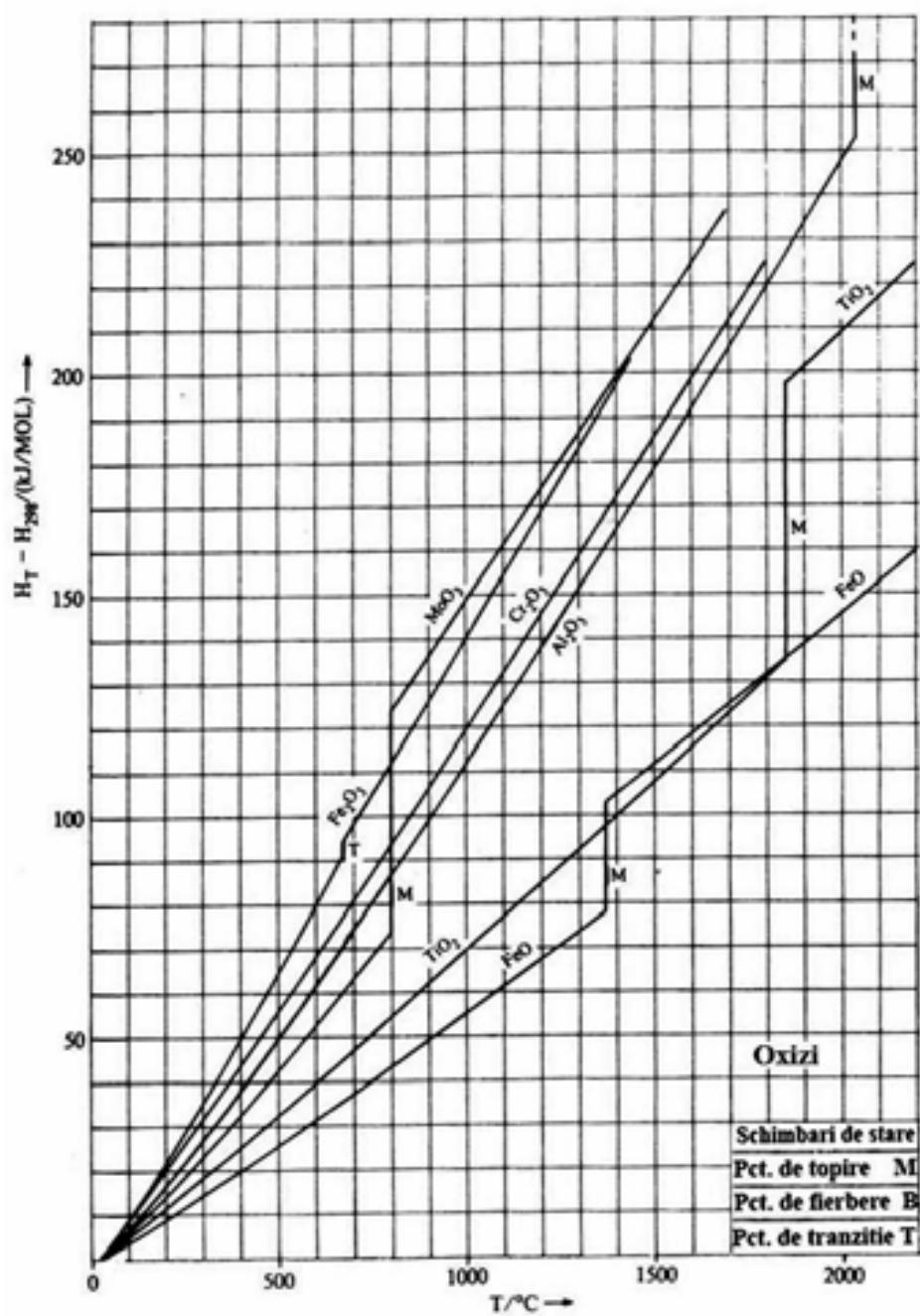


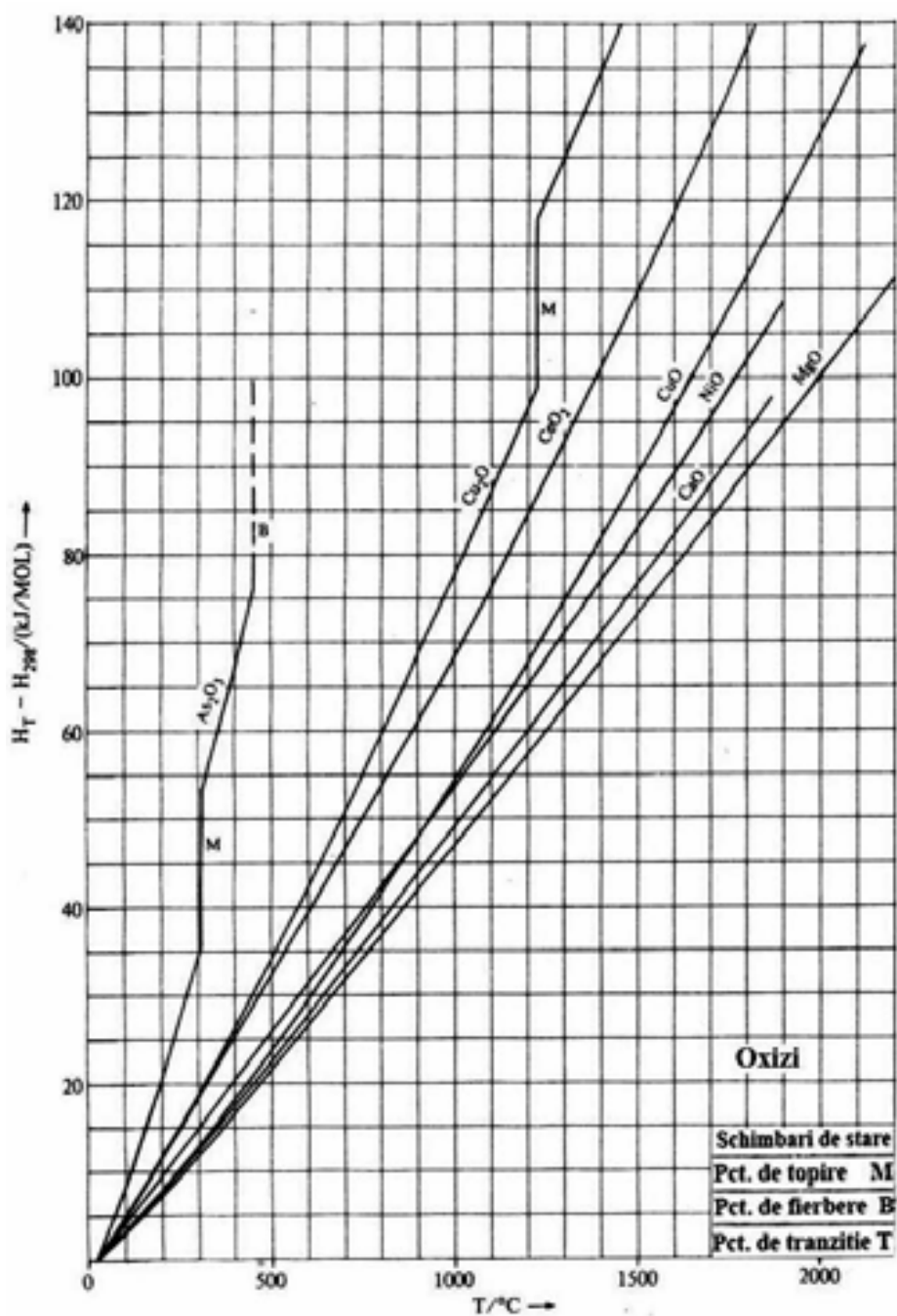


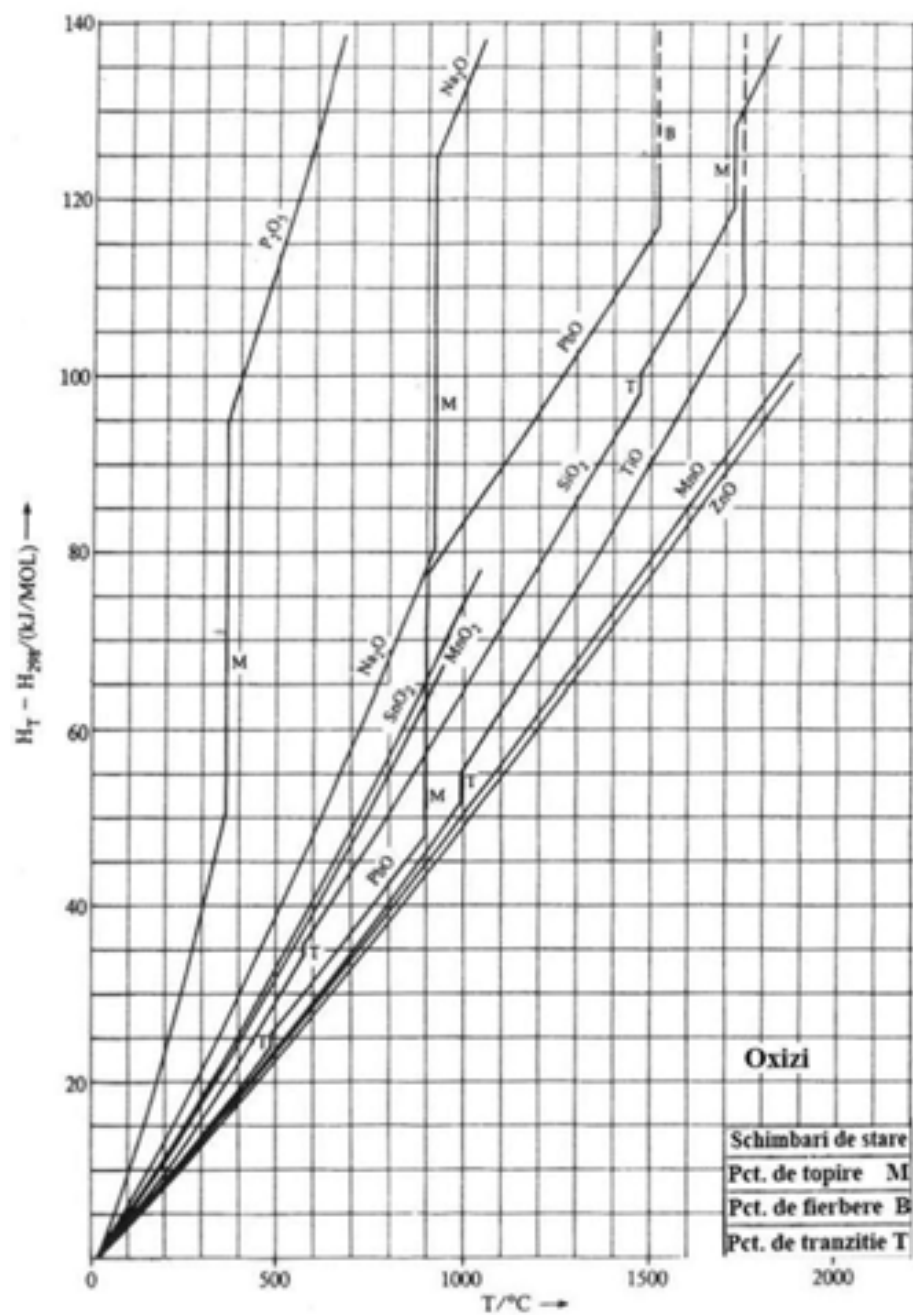


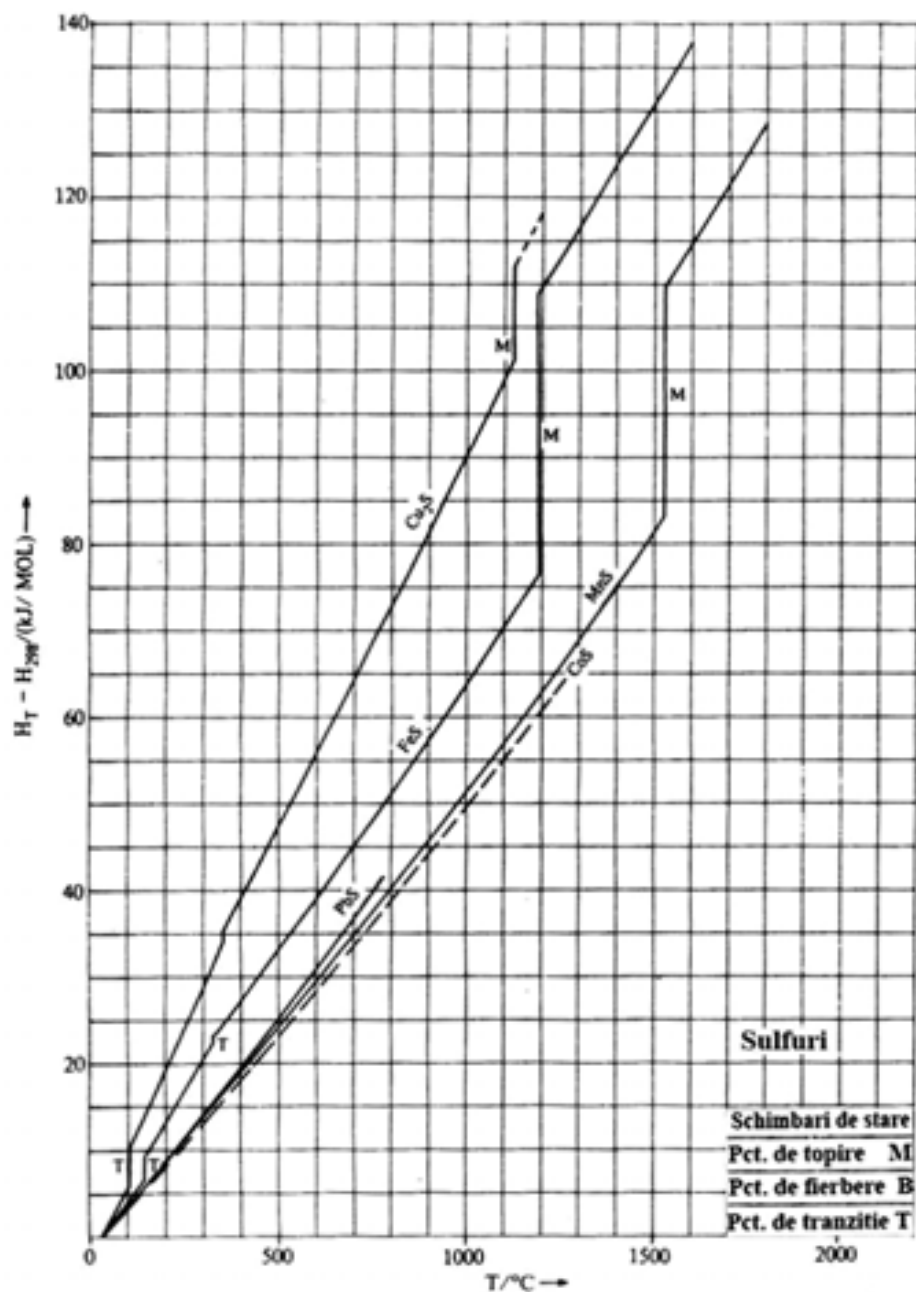


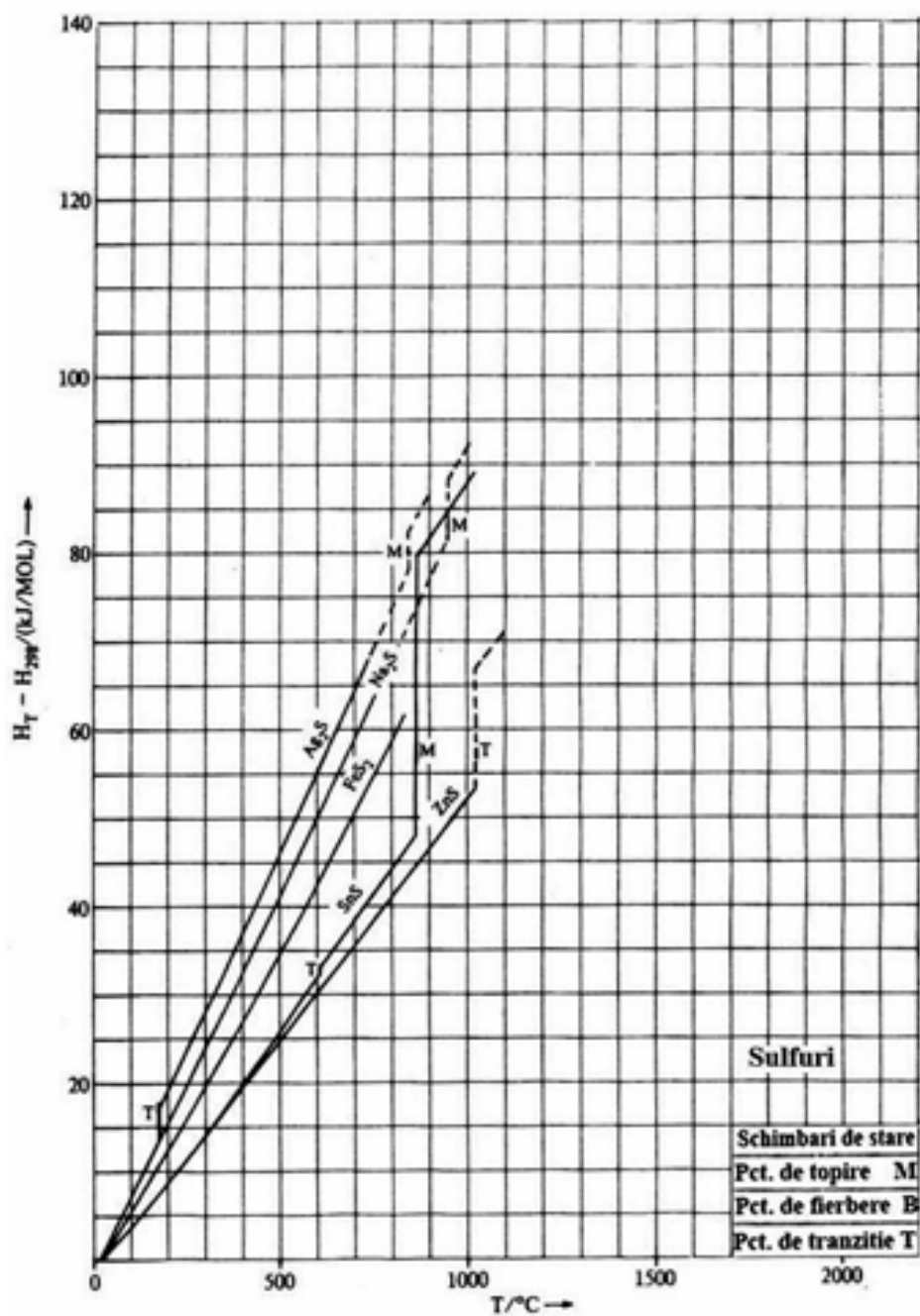


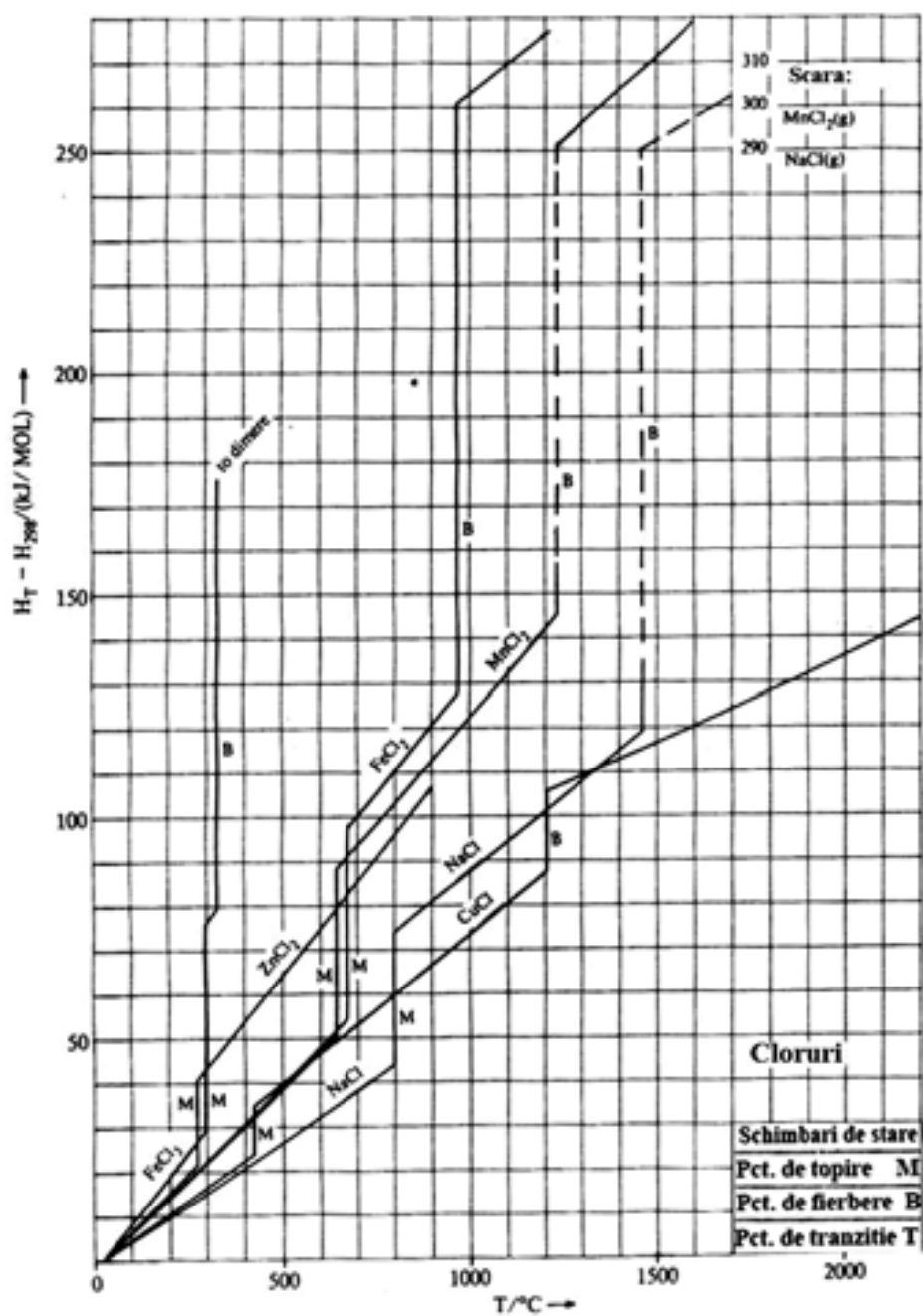


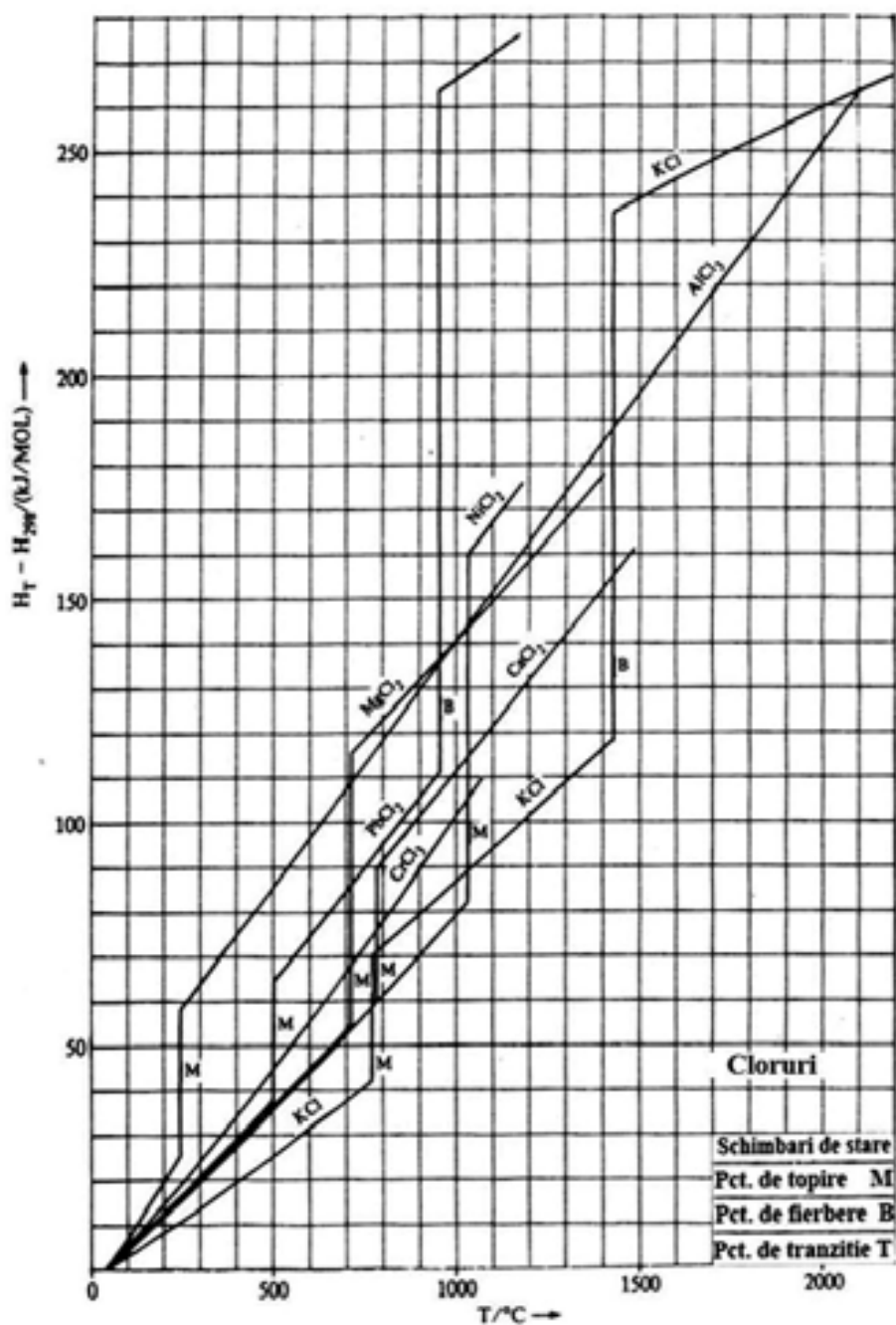


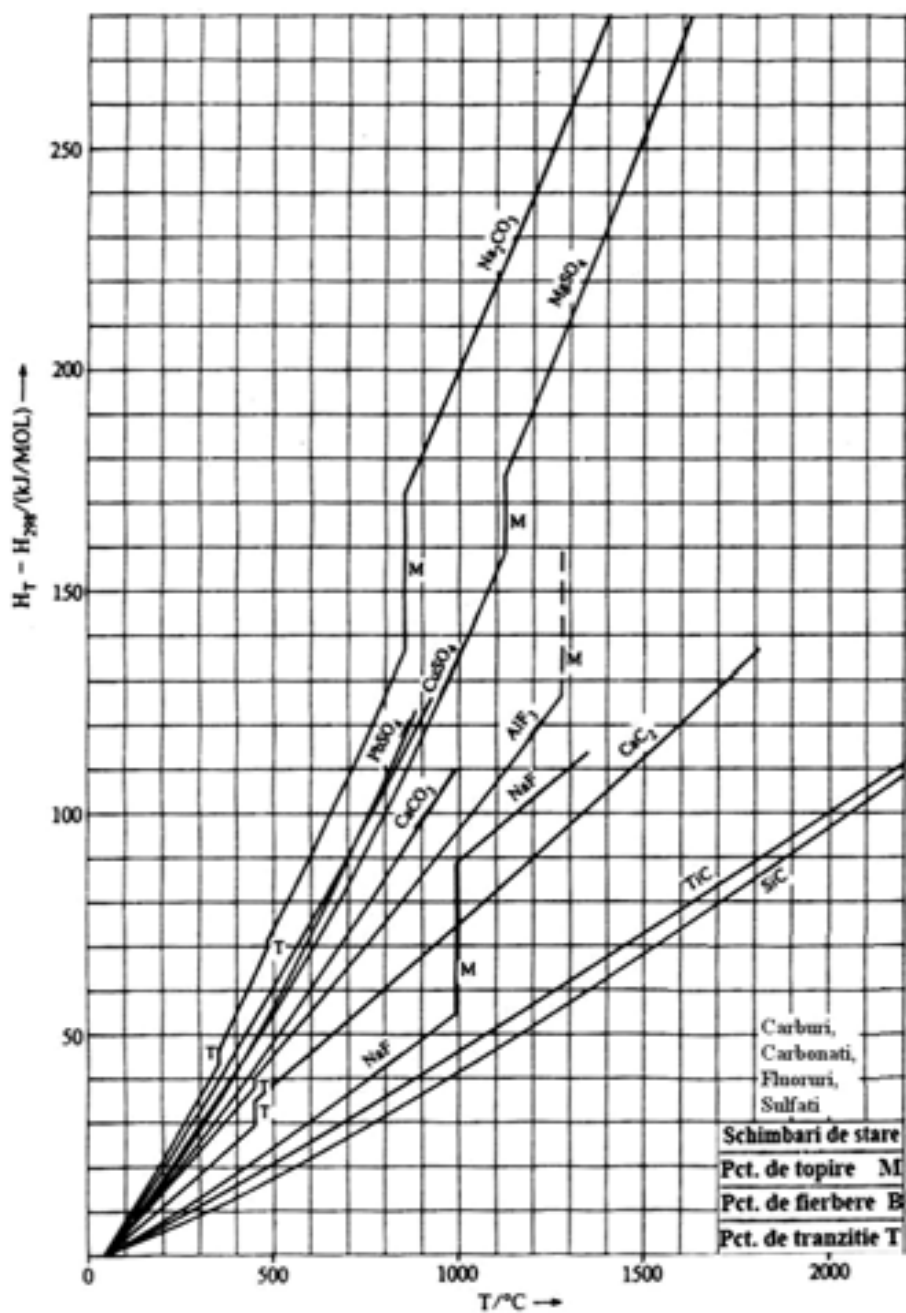


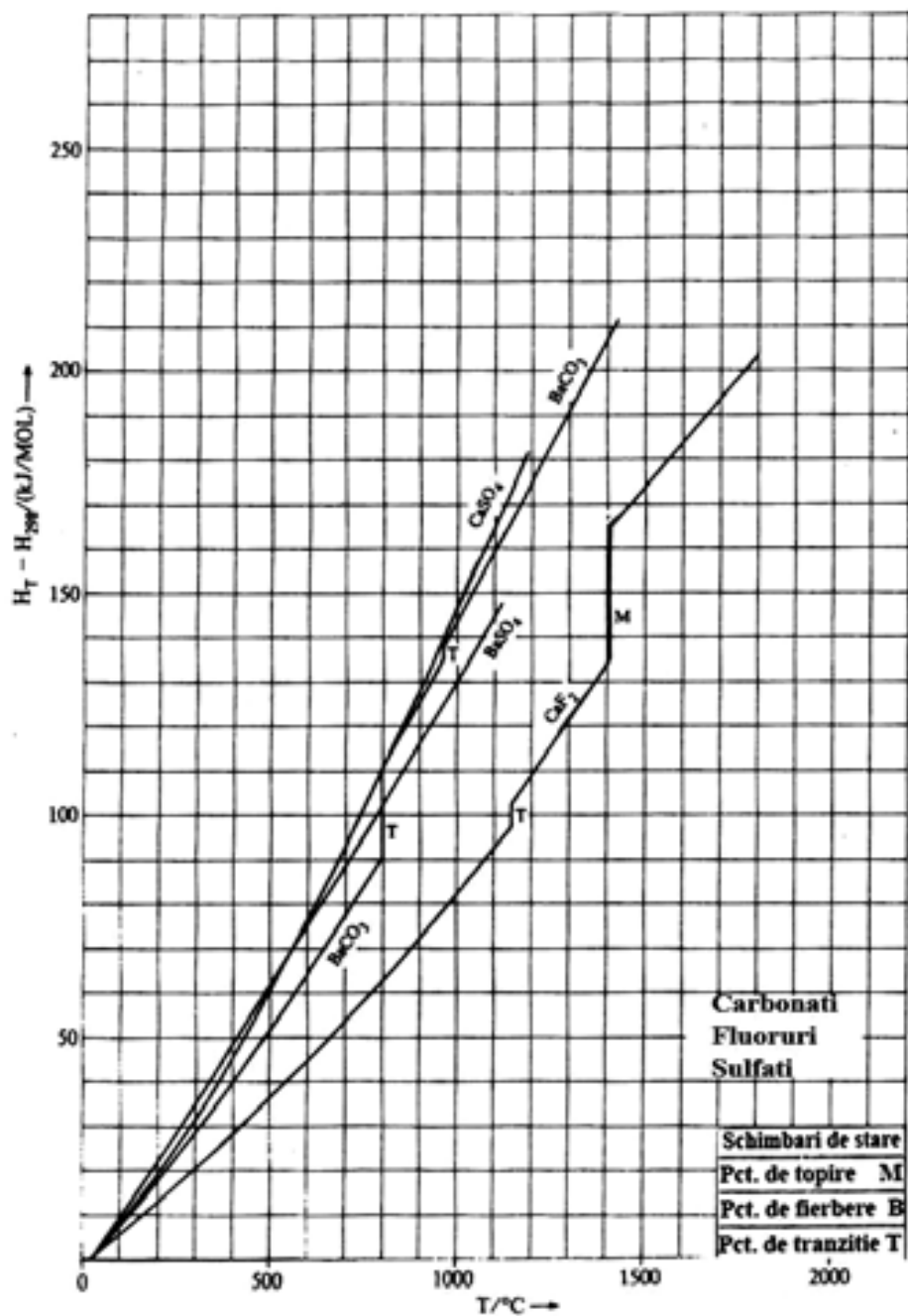


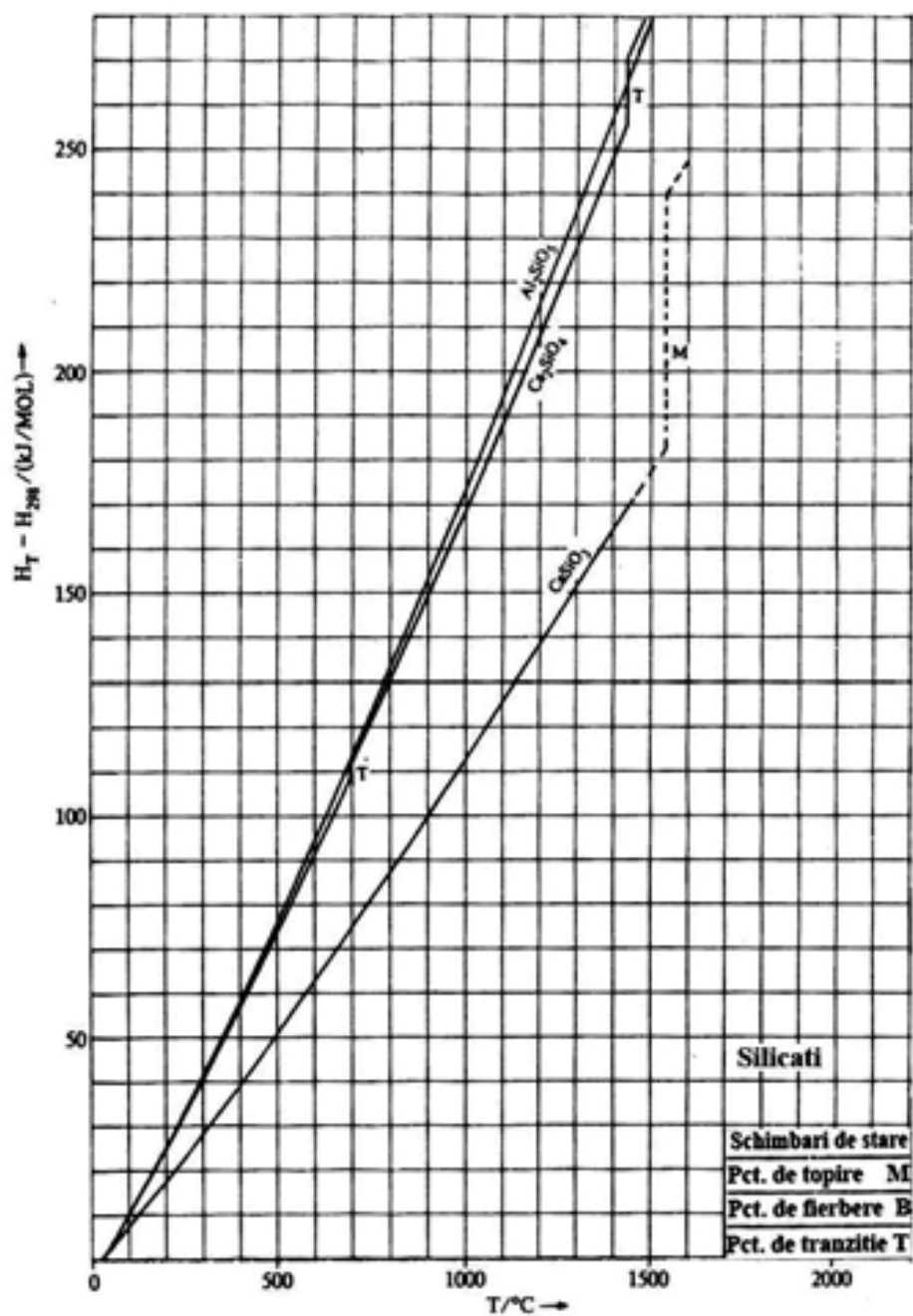


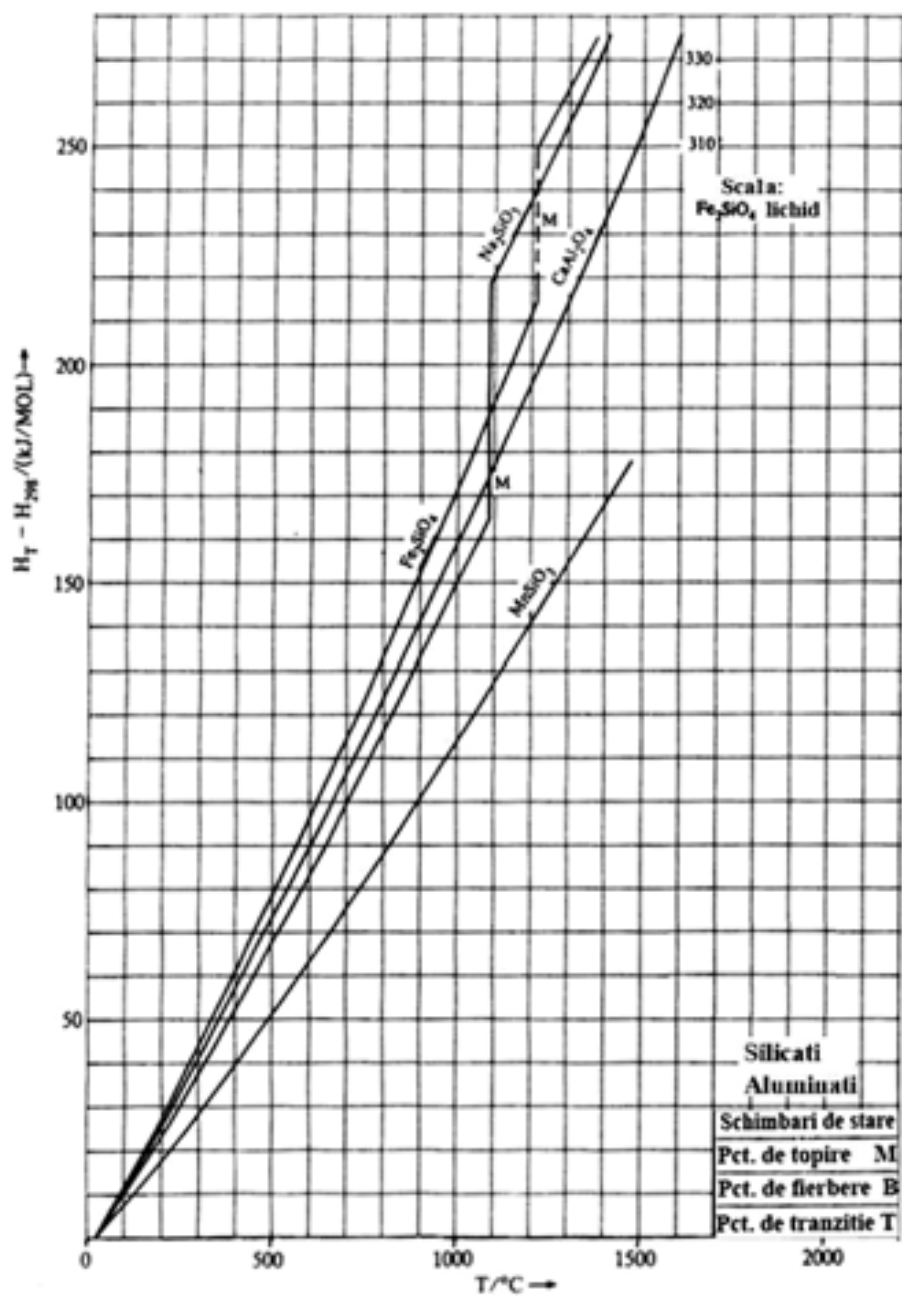












Anexa 3

Prezintă energia Gibbs standard de formare, ΔG^0 , pentru un număr de compuși de interes metalurgic precum oxizi, sulfuri, cloruri etc. Pentru fiecare grup, valorile se referă la un mol din fiecare compus, exemplu, $2Ag_2O$, $2/5V_2O_5$, SiO_2 etc.

Stările standard sunt valabile pentru modificările fazelor condensate și gazelor la fugacitatea unitară. Pentru sulfuri starea standard este S_2 gaz deși acesta nu poate exista la o fugacitate unitară mai jos de $900^\circ C$. Mai jos sunt date curbele speciale ale compușilor sulfului pentru diferiți polimeri a vaporilor de sulf ca și pentru sulful solid și lichid, totul relativ la S_2 gaz.

În cele mai multe cazuri valorile se referă la formarea din elemente, de exemplu $Ti+O_2= TiO_2$, deși compusul și elementul nu pot coexista întotdeauna.

Pentru oxizii de fier valorile se referă la etapele oxidării individuale, $2Fe+O_2=2FeO$, $6FeO+O_2=2Fe_3O_4$ etc., și sunt strict stoechiometric cu privire numai la oxigen.

Pentru compușii complecși ca sulfatii, carbonatii, silicații etc., valorile se referă la formarea din oxizii componenți. Aceste valori pot fi combinate cu valorile corespunzătoare acestor oxizi date de energia Gibbs de formare din elemente.

Pentru câțiva compuși gazoși, cum ar fi clorurile, vaporii la fugacitatea unitară constau dintr-un amestec de polimeri diferiți, de exemplu $CuCl_{(g)}$ și $Cu_3Cl_{(g)}$. Când este posibil energia Gibbs standard de formare este dată pentru fiecare polimer. În cazul în care un polimer domină în condiții normale sunt date numai valorile acestuia, deși în condiții extreme vaporii pot conține și alți polimeri. În acest caz curbele vor fi utilizate cu grijă.

Valorile pentru evaporare ale presiunii vaporilor saturați, p^0 , sunt obținuți din ecuația $\Delta G^0 = - RT \ln p^0$. Pentru a economisi spațiu a fost necesară uneori schimbarea curbelor în raport cu scara. Acest lucru este indicat pe fiecare curbă. Astfel $2Ag_2O - 150kJ$, înseamnă că valoarea citită va fi cu 150 kJ mai pozitivă decât valoarea adevărată. De asemenea $2CaS+400 kJ$ înseamnă că valoarea citită va fi cu 400 kJ mai negativă.

