



И. П. Гофман

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИИ**

Металлургияиздат

1948

К

РК

✓ 669,01
Г74

Инж. И. П. ГОФМАН

из

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИИ

*Допущено УУЗ Министерства
металлургической промышленности СССР
в качестве учебника для горно-металлургических техникумов*

18333

~~90~~
~~12162~~

Библиотека
Павлодарский индустриальный институт

БИБЛИОТЕКА
Московский механический институт

С. БЕЙСЕНБАЕВ АТЫНДАГЫ ҒЫЛЫМИ КИТАПХАНА
СІРЕК КІТАПТАР ҚОРЫ
ФОНД РЕДІКІШ КІМІ
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА ИМ. С. БЕЙСЕНБАЕВА
ПАВЛОДАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. С. БЕЙСЕНБАЕВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1948

4р54

АННОТАЦИЯ

В книге излагаются основные сведения по физической химии, необходимые для понимания явлений, происходящих при металлургических переделах, и в элементарной форме сообщаются теоретические основы металлургических процессов.

Книга предназначена в качестве учебника для техникумов, а также может быть использована как руководство производителями-металлургами средней квалификации.



Библиотека
Сектор литературы
Сектор литературы
Сектор литературы

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.
5

От автора

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Глава I. Агрегатные состояния вещества	11
1. Состояние вещества	11
2. Газовые законы	11
3. Молекулярно-кинетическая теория газов	20
4. Основное уравнение кинетической теории	21
5. Теплоемкость газов	24
6. Термическая диссоциация	24
7. Реальные газы	26
8. Переход от газового состояния к жидкому	27
9. Критические явления	28
10. Переход от жидкого состояния к твердому	29
Глава II. Физические смеси. Физико-химический анализ. Учение о фазах	32
11. Понятие о физических смесях	32
12. Теория растворов	34
13. Термический анализ	36
14. Главнейшие типы диаграмм состояния	43
15. Учение о фазах	51
16. Учение о коллоидах	57
Глава III. Статика химических процессов	64
17. Равновесие в однородной системе	64
18. Равновесие в неоднородной системе	71
Глава IV. Термохимия	76
19. Теплоемкость вещества	76
20. Скрытые теплоты превращений	84
21. Тепловой эффект реакции	87
22. Основы термодинамики	97
Глава V. Электрохимия	102
23. Проводники первого и второго рода	102
24. Законы Фарадея	103
25. Выход по току	106
26. Электропроводность	106
27. Равновесие в растворах электролитов	111
28. Электрическая энергия	115
29. Электродвижущие силы	116
30. Электролиз	121

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Глава VI. Введение	125
31. Понятие о металлургии	125
32. Классификация металлургических процессов	127
33. Характеристика основных металлургических аппаратов	127
34. Методы извлечения металлов из руд	129

	Стр.
Глава VII. Процессы плавления, испарения, возгонки и конденсации в металлургии	134
35. Плавление металлургических материалов	134
36. Процессы испарения, кипения и возгонки	137
37. Конденсация паров металлов и их соединений	150
38. Пылеулавливание	152
Глава VIII. Учение о шлаках	158
39. Понятие о шлаке и его роль в металлургических процессах	158
40. Химический состав шлаков	159
41. Плавление шлаков	164
42. Затвердевание шлаков	169
43. Термические свойства шлаков	170
44. Вязкость шлаков	172
45. Прочие свойства шлаков	177
46. Формы потерь металлов в шлаках	178
47. Вытеснение из химических соединений одних окислов другими	178
48. Отношение различных шлаков к главным огнеупорным материалам	179
Глава IX. Теоретические основы процессов окислительного рафинирования металлов	181
49. Упругость диссоциации окислов	181
50. Теория процесса окислительного рафинирования и раскисления металлов	184
51. Последовательность выгорания примесей при окислительном рафинировании	192
52. Равновесие между шлаком и металлической ванной	194
53. Окислительное рафинирование свинца	196
Глава X. Теоретические основы процессов восстановления металлов и восстановительных плавков	200
54. Общая теория реакций восстановления	200
55. Восстановление металлов из силикатов и расплавленных шлаков	208
56. Последовательность восстановления окислов различных металлов при плавках	208
57. Примеры восстановительных процессов в металлургии	210
Глава XI. Теоретические основы процесса плавки сульфидных руд	219
58. Диссоциация сернистых металлов в расплавах	219
59. Равновесие между штейновыми и металлическими расплавами	222
60. Практическое приложение равновесия штейновых и металлических расплавов	223
61. Реакционные плавки	229
62. Плавка руды на штейн	232
Глава XII. Теоретические основы процессов обжига руд и концентратов	238
63. Сущность обжига и его цели	238
64. Физико-химические основы процесса обжига	238
65. Различные виды обжига	243
66. Теория и практика проведения обжига руд цветных металлов	245
Глава XIII. Гидрометаллургические методы переработки руд и отходов цветной металлургии	255
67. История развития гидрометаллургических методов и современное их состояние	255
68. Теоретические основы процессов выщелачивания и осаждения металлов из растворов	256
Литература	276
Приложения	277

ОТ АВТОРА

Физическая химия занимается изучением теории химических процессов и законов, управляющих химическими превращениями веществ, тогда как химия неорганическая и органическая является наукой описательной, экспериментальной. При помощи физики в химию были введены вес, мера, число, и она превратилась в точную науку.

«Физическая химия — наука, объясняющая на основании положений и опытов физических причину того, что происходит через химические операции в сложных телах». Такое определение дает физической химии великий русский ученый М. В. Ломоносов, автор первого в мире курса физической химии. Основные высказанные им положения справедливы и сейчас, и Ломоносов по праву может быть назван отцом физической химии.

Но со времен Ломоносова прошло два столетия. За это время, особенно за последние 50 лет, физическая химия развилась в самостоятельную дисциплину, являющуюся теоретической базой многих отраслей техники.

Книга имеет целью ознакомить учащихся, приступающих к изучению специальных металлургических дисциплин, с основами металлургии и дать обобщающее представление о металлургии, как о науке, построенной на физико-химических законах. Книга делится на две самостоятельные части: первая часть — основы физической химии и физико-химического анализа; вторая часть — основы металлургии.

Материал, уже известный учащимся (например, законы идеальных газов, теория электролитической диссоциации), или разделы, подлежащие более полному освещению в последующих специальных дисциплинах (например, термический анализ), изложены сжато.

Во второй части курса сообщаются физико-химические основы главных металлургических процессов, сравнительные

Физико-химические свойства различных металлов и их соединений, а также дается анализ поведения металлов при различных металлургических процессах. Изложение теоретического материала иллюстрируется описанием важнейших процессов получения металлов из руд и методов их рафинирования с учетом тех особенностей, которые вносит в процесс современная металлургическая аппаратура.

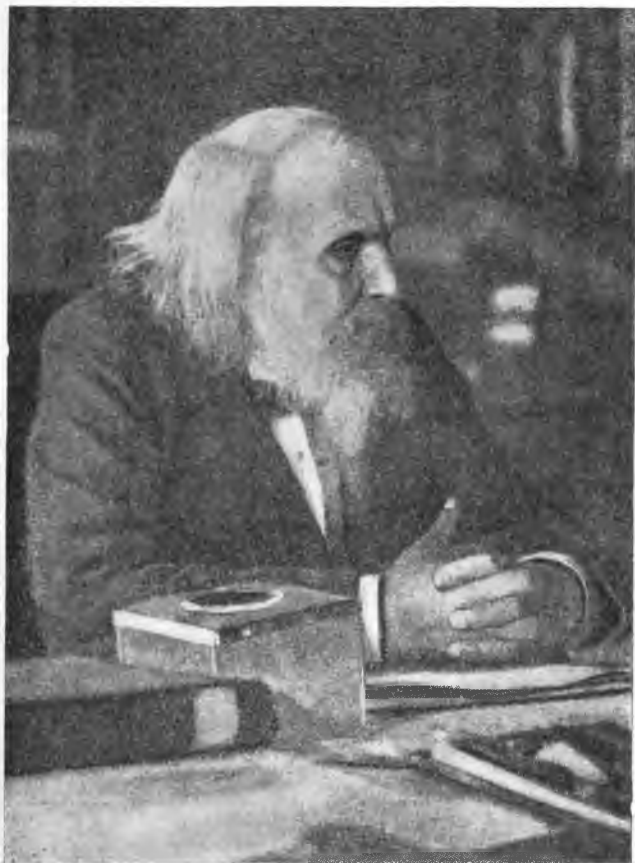
Расчетный материал закрепляется примерами, заимствованными из различных источников, или составленными автором.

За ценные указания автор приносит глубокую благодарность рецензентам проф. В. Г. Агеенкову и проф. докт. А. Н. Вольскому.

Инж. И. П. Гофман



М. В. ЛОМОНОСОВ (с гравюры) (1711—1765)



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ (1834—1907)

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ГЛАВА I

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

1. Состояние вещества

Все тела существуют в природе в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Твердые тела отличаются от жидких и газообразных тел тем, что имеют определенную форму и кристаллическое строение. Жидкие тела имеют определенный объем, но обычно своей формы не имеют, а принимают форму того сосуда, в который налиты. Газы не имеют ни определенной формы, ни определенного объема и равномерно заполняют любое предоставленное им пространство. При смешивании газов они свободно проникают один в другой. Жидкие тела при смешивании могут образовывать поверхность раздела. Одно и то же вещество может находиться в любом из этих трех состояний в зависимости от температуры и давления, при которых вещество находится. Например, вода при атмосферном давлении и температуре от 0 до 100°С представляет собой жидкое тело; ниже 0° вода переходит в твердое состояние (лед); выше 100°С — в газообразное состояние (пар). Таким образом, изменяя температуру, можно изменить и состояние вещества.

Известно, что под влиянием большого давления лед переходит в жидкое состояние. Следовательно, давление также влияет на состояние вещества. Объем, занимаемый телом, также зависит от температуры и давления; так, при нагревании все тела занимают больший объем, а при охлаждении, наоборот, сжимаются.

Зависимость между объемом, давлением и температурой особенно ярко выражена у веществ, находящихся в газообразном состоянии.

2. Газовые законы

Закон Бойля-Мариотта. Одна и та же масса газа может занимать различные объемы в зависимости от того, при каких

условиях находится данный газ. Зависимость объема одной и той же массы газа от производимого на него давления, при условии, что температура газа остается неизменной, была установлена физиком Бойлем (1662 г.) и химиком Мариоттом (1675 г.).

Закон Бойля-Мариотта гласит, что для данной массы газа при одной и той же температуре произведения из объемов газа на соответствующие давления будут между собой равны:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad (1)$$

откуда:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}, \quad (1')$$

т. е. объем одной и той же массы газа при постоянной температуре обратно пропорционален давлению.

Так как для всех соответствующих друг другу значений давления и объема равенство произведений всегда сохраняется, то можно записать:

$$pV = \text{const.}$$

Эта зависимость между объемом и давлением может быть представлена графически. Если в прямоугольной системе координат (рис. 1) по горизонтальной оси откладывать объемы какого-нибудь газа, а по вертикальной

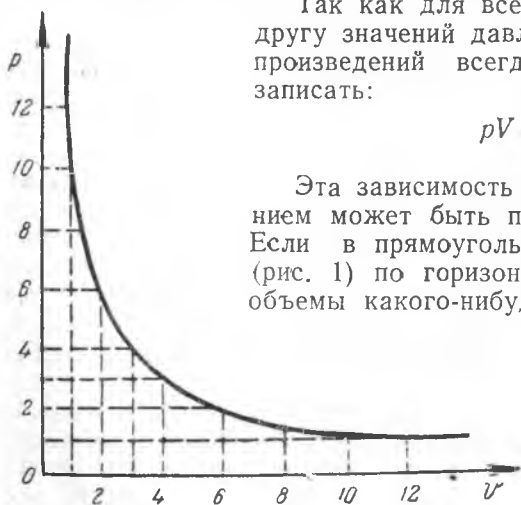


Рис. 1. Изотерма газа

ной оси—соответствующие этим объемам давления, то получится кривая, так называемая изотерма газа.

Вследствие того что одна и та же масса газа может

занимать различные объемы, плотности будут обратно пропорциональны объемам, т. е.:

$$V_1 : V_2 = d_2 : d_1,$$

а плотности, при неизменной температуре, будут прямо пропорциональны давлениям:

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{p_2}{p_1}. \quad (2)$$

Количество граммолекул газа, заключенных в 1 л, называется концентрацией газа и обозначается латинской буквой c . Концентрация газа при постоянной температуре, так же как и плотность, прямо пропорциональна давлению, под которым газ находится:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (2')$$

где c_1 — концентрация газа в молях на литр (мол/л) под давлением p_1 ;

c_2 — концентрация газа под давлением p_2 .

Пример. В цилиндре емкостью 10 л находится кислород под давлением 120 ат. Кислород этот используется для наполнения calorиметрических бомб. Объем бомбы 380 см³; давление кислорода, необходимое для сожжения, 25 ат. Вычислить, на сколько сожжений хватит кислорода в цилиндре¹.

Решение. Та масса кислорода, которая заключена в цилиндре и занимает под давлением 120 ат (p_1) объем 10 л (V_1), после наполнения calorиметрических бомб займет объем

$$V_2 = V_3 n + V_1,$$

где V_3 — объем одной бомбы, л;

n — число бомб;

V_1 — объем цилиндра, в котором после наполнения последней бомбы останется также кислород под давлением в 25 ат (p_2).

По закону Бойля-Мариотта $p_1 V_1 = p_2 V_2$, заменив V_2 его значением, равным $V_3 n + V_1$, получим

$$p_1 V_1 = p_2 (V_3 n + V_1).$$

откуда

$$n = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_1}{p_2 V_3}.$$

Подставив числовые данные, найдем

$$n = \frac{120 \cdot 10 - 25 \cdot 10}{25 \cdot 0,38} = 100,$$

т. е. n — число бомб, которые можно наполнить, а следовательно, и число сожжений равно 100.

Закон Гей-Люссака. Ученый Гей-Люссак в 1802 г. на основании произведенных опытов установил, что при нагревании на 1°С при неизменном давлении объем всякого газа увеличивается на $\frac{1}{273}$ часть того объема, какой он занимал при 0°С:

$$V_t = V_0 (1 + \beta t), \quad (3)$$

¹ Плетенев и Складенко, Сборник примеров и задач по физической химии, 1936, стр. 12.

где $\beta = \frac{1}{273}$ (точнее $\frac{1}{273,2}$) — термический коэффициент расширения газа.

Подставляя значение β в уравнение (3) и приводя к общему знаменателю бином объемного расширения, получим:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right); \quad V_t = V_0 \frac{273 + t}{273};$$

$$V_t = \frac{V_0 T}{273}, \quad (3')$$

где T — температура по абсолютной шкале (шкале Кельвина).

Пример. Газообразные продукты горения при выходе из печи в дымовую трубу имеют температуру 1200°C , а при выходе из трубы наружу 200° . Во сколько раз уменьшается объем газов при выходе из трубы по сравнению с их объемом при поступлении в трубу¹.

Решение. Обозначив начальный объем газов через V_1 , конечный через V_2 , можем записать:

$$V_1 = \frac{V_0 T_1}{273}; \quad V_2 = \frac{V_0 T_2}{273};$$

отношение этих объемов:

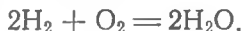
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Вместо T_1 и T_2 подставляем их числовые значения:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1473}{473} = 3,11.$$

Закон Авогадро. Очень важную роль в развитии химии сыграл закон Авогадро. Химик Авогадро в 1811 г. предложил гипотезу, признанную в настоящее время законом, согласно которой в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится равное число молекул.

Авогадро ввел различие между понятиями атома и молекулы. Атом представляет мельчайшую частицу элемента, могущую вступать в химическую реакцию, а молекула — мельчайшую частицу вещества (простого или сложного), способную к независимому существованию. С этой точки зрения понятны многие химические реакции (например, почему два объема водорода и один объем кислорода, соединяясь, образуют два объема водяного пара). Очевидно, каждая молекула водорода и кислорода содержит по два атома, а молекула водяного пара состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода:



¹ Плетенев и Скляренок, Сборник примеров и задач по физической химии, 1936, стр. 15.

Эта закономерность получила название закона объемных отношений. Он гласит, что при химических реакциях между газами изменение объемов всегда выражается отношениями целых чисел.

Закон Авогадро дает возможность определить, во сколько раз вес молекулы одного газа больше веса молекулы другого газа, т. е. относительные веса молекул.

Пусть объем, занимаемый одним газом, будет V . В этом объеме находится n молекул; вес каждой молекулы g_1 . Тогда вес всего газа в объеме V будет:

$$G_1 = g_1 \cdot n. \quad (a)$$

В равном объеме второго газа, согласно закону Авогадро, будет находиться тоже n молекул, но вес каждой молекулы будет уже g_2 . Следовательно, вес второго газа в объеме V будет:

$$G_2 = g_2 \cdot n. \quad (б)$$

Разделив уравнение (а) на уравнение (б), получим:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{g_1}{g_2}. \quad (4)$$

То-есть веса равных объемов двух газов будут относиться так же, как веса их молекул.

За основу при определении молекулярных весов принимают вес молекулы кислорода, равный 32. Исходя из этого, определяют молекулярный вес любого химического элемента.

Пример 1. Определить молекулярный вес хлора, если 1 л кислорода при 0°C и давлении 760 мм рт. ст. весит $G_1 = 1,4296$ г; 1 л газообразного хлора при тех же условиях весит $G_2 = 3,1680$ г.

Решение. Зная, что молекула кислорода весит $g_1 = 32$, составляем пропорцию

$$\frac{1,4296}{3,1680} = \frac{32}{g_2}$$

откуда молекулярный вес хлора:

$$g_2 = \frac{3,1680 \cdot 32}{1,4296} = 70,914.$$

Теоретические выводы, а также многочисленные экспериментальные определения показывают, что объем, занимаемый одной граммолекулой любого газа, находящегося при нормальных условиях, т. е. при 0°C и атмосферном давлении, составляет 22,415 л.

Пример 2. Зная, что молекулярный вес окиси углерода равен 28, найти ее плотность при нормальных условиях (в граммах на литр) и относительную плотность по воздуху. Плотность воздуха при нормальных условиях 1,293 г/л.

Решение. Так как граммoleкула любого газа занимает при нормальных условиях объем 22,4 л, то плотность окиси углерода при 0°C и давлений 760 мм рт. ст., выраженная в граммах на литр, будет:

$$d = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ г/л,}$$

и относительная плотность по воздуху:

$$\Delta = \frac{1,25}{1,293} = 0,967.$$

Объединенное уравнение Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. Законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака каждый в отдельности рассматривают изменение объема газа в зависимости или только от давления, или только от температуры. В действительности газы могут претерпевать одновременное изменение и давления, и температуры. Поэтому необходимо знать зависимость объема газа от этих обоих факторов.

Пусть при температуре 0°C и давлении p_0 одна граммoleкула газа занимает объем V_0 . Изменим температуру на t_1° , тогда объем газа станет V_t . Сопоставляя начальные условия с измененными, можно записать:

$$\left. \begin{array}{l} 0^\circ \dots\dots\dots p_0 \dots\dots\dots V_0 \\ t_1^\circ \dots\dots\dots p_0 \dots\dots\dots V_t \end{array} \right\} V_t = V_0 (1 + \beta t_1).$$

Оставляя теперь температуру газа равной t_1° , изменим давление; в соответствии с этим, согласно закону Бойля-Мариотта, изменится и объем газа:

$$\left. \begin{array}{l} t_1^\circ \dots\dots\dots p_0 \dots\dots\dots V_t \\ t_1^\circ \dots\dots\dots p_1 \dots\dots\dots V_1 \end{array} \right\} p_0 V_t = p_1 V_1.$$

Подставляя в полученное уравнение ранее написанное значение V_t , имеем:

$$p_0 V_0 (1 + \beta t_1) = p_1 V_1,$$

или

$$p_0 V_0 = \frac{p_1 V_1}{1 + \beta t_1}.$$

Рассуждая аналогично предыдущему, можно записать:

$$p_0 V_0 = \frac{p_2 V_2}{1 + \beta t_2},$$

откуда:

$$\frac{p_1 V_1}{1 + \beta t_1} = \frac{p_2 V_2}{1 + \beta t_2}. \quad (5)$$

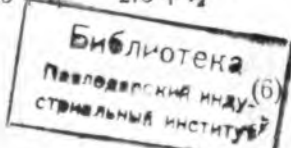
Таким образом, приходим к заключению, что произведение объема газа на давление, деленное на бином объемного расширения, для данной массы газа есть величина постоянная.

Уравнение (5) связывает между собой давление, объем и температуру газа, т. е. величины, определяющие состояние газа; поэтому это уравнение называется уравнением состояния газа.

Уравнение состояния газа можно упростить, взяв вместо температур по шкале Цельсия абсолютные температуры:

$$\frac{p_1 V_1}{1 + \beta t_1} = \frac{p_2 V_2}{1 + \beta t_2}; \quad \frac{p_1 V_1}{1 + \frac{t_1}{273}} = \frac{p_2 V_2}{1 + \frac{t_2}{273}}; \quad \frac{273 p_1 V_1}{273 + t_1} = \frac{273 p_2 V_2}{273 + t_2};$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$



Полученную зависимость формулируют так: произведение объема данной массы газа на его давление, деленное на абсолютную температуру, есть величина постоянная.

Уравнение состояния газа дает возможность привести газ к нормальным условиям, т. е. вычислить объем, занимаемый газом при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 0° С.

Пример. Воздух вдувается в плавильную печь под давлением $p_1 = 1520$ мм при температуре $t_1 = 27^\circ\text{C}$ и занимает объем $V_1 = 30$ л. Привести его к нормальным условиям.

Решение. При расчетах гораздо удобнее для выражения температур пользоваться шкалой Кельвина, так как введение абсолютной температуры избавляет от отрицательных чисел в случае низких температур. Для решения воспользуемся формулой (6):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

откуда

$$V_0 = \frac{T_0 p_1 V_1}{T_1 p_0} = \frac{273 \cdot 1520 \cdot 30}{300 \cdot 760} = 54,6 \text{ м.}$$

Уравнение Клапейрона. Газовая постоянная. Так как $\frac{pV}{T} = \text{const}$, то, обозначая эту постоянную величину буквой R , уравнение состояния газа можно написать в следующем виде:

$$\frac{pV}{T} = R,$$

или

$$pV = RT \quad (7)$$

Это и есть уравнение Клапейрона для одной граммолекулы газа. Для n молей будем иметь:

$$pV = nRT. \quad (7')$$

Число R , входящее в это уравнение, называется универсальной газовой постоянной. Значение ее одинаково для всех газов.

Физический смысл универсальной газовой постоянной станет ясным из следующего опыта.

Предположим, что одна граммолекула газа находится в цилиндре с поршнем, площадь которого равна S (рис. 2). Давление газа на единицу площади поршня равно p . Тогда общее давление на поршень будет:

$$P = pS.$$

Это давление газа уравновешивается гирей весом P , поставленной на поршень. При повышении температуры газ расширяется от объема V_1 до объема V_2 , поднимая поршень на высоту h . Работа поднятия поршня будет:

$$A = Ph = pSh,$$

но произведение Sh представляет прирост объема при расширении газа:

$$Sh = V_2 - V_1 = \Delta V.$$

Откуда

$$A = p \cdot \Delta V.$$

То-есть работа, производимая расширяющимся газом при постоянном давлении, измеряется произведением давления на увеличение объема.

Если газ находится под постоянным давлением, то с повышением температуры увеличивается и его объем. Значит, в уравнении Клапейрона будет изменяться только температура и объем; давление остается постоянным по условию, а R — постоянная величина. В этом случае уравнение Клапейрона примет следующий вид:

$$p(V + \Delta V) = R(T + \Delta T).$$

Раскроем скобки, тогда:

$$pV + p \cdot \Delta V = RT + R \cdot \Delta T;$$

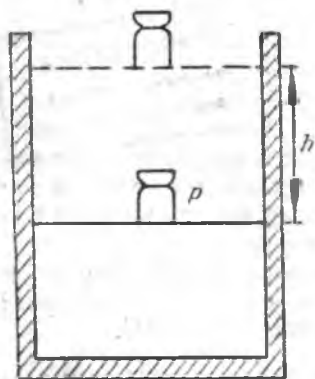


Рис. 2. Схема для расчета работы

а так как $pV = RT$ и оба эти члена находятся в противоположных частях указанного равенства и, следовательно, взаимно уничтожаются, уравнение принимает вид:

$$p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T,$$

откуда

$$R = \frac{p \cdot \Delta V}{\Delta T} = \frac{A}{\Delta T}.$$

Если изменение температуры $\Delta T = 1^\circ$, то

$$R = A. \quad (8)$$

То-есть универсальная газовая постоянная R равна работе расширения, производимой одной граммолекулой газа в результате его нагревания на 1°C при постоянном давлении.

Поэтому газовая постоянная должна выражаться в единицах работы. Для выяснения размерности газовой постоянной определим ее из уравнения (7):

$$R = \frac{p \cdot V}{T}.$$

Зная давление, объем и температуру для одной граммолекулы газа, нетрудно вычислить значение R . Допустим, что газ находится под давлением, равным 1 ат при температуре, равной 0°C ; очевидно, что при этих условиях объем, занимаемый одной граммолекулой газа, будет равен 22,415 л.

Тогда:

$$R = \frac{1 \cdot 22,415}{273} = 0,082 \text{ л-ат/град.}$$

Выражая давление p в килограммах на квадратный метр, объем V в кубических метрах, получим:

$$R = \frac{10333 \cdot 0,022415}{273} = 0,848 \text{ кгм град.}$$

Пользуясь абсолютной системой единиц, давление выразим в дин/см², а объем в кубических сантиметрах, тогда:

$$R = \frac{10333 \cdot 981 \cdot 22415}{273} = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг/град.}$$

Так как $10^7 \text{ эрг} = 1 \text{ дж}$, то:

$$R = 8,313 \text{ дж/град.}$$

Зная, что одна калория эквивалентна 0,427 кг/м, находим:

$$R = \frac{0,848}{0,427} = 1,98 \text{ кал/град.}$$

В практических расчетах следует применять то или иное значение газовой постоянной в зависимости от того, в каких единицах даны давление и объем.

Пример. Определить вес кислорода, занимающего объем 8 л, при 15°C и давлении 1,5 ат.

Решение. Пользуемся формулой $pV = nRT$.

Так как в задаче давление дано в атмосферах, а объем в литрах, то вы-
бираем значение газовой постоянной в литро-атмосферах на градус.

$$R = 0,082 \text{ л-ат/град.};$$

$$T = 273 + t = 273 + 15 = 288^\circ\text{K}.$$

Количество граммолекул кислорода будет:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,5 \cdot 8}{0,082 \cdot 288} = 0,508.$$

Молекулярный вес кислорода равен 32. Следовательно, имеющееся коли-
чество кислорода весит:

$$G = ng = 0,508 \cdot 32 = 16,26 \text{ г.}$$

3. Молекулярно-кинетическая теория газов

Природа газов стала ясной после создания молекулярно-кинетической теории строения материи. Сущность этой теории заключается в следующем:

Газ состоит из очень большого числа мельчайших частиц молекул, которые движутся с большой скоростью. Благодаря этому непрерывному движению повсюду в занятом газом пространстве в среднем находится одинаковое количество молекул, так что плотность газа во всем пространстве одна и та же. Из незначительного удельного веса газа можно заключить, что пространство, занятое самыми молекулами, ничтожно мало по сравнению с промежуточным пространством, в котором происходит движение молекул. При этом молекулы не оказывают друг на друга какого-либо заметного притяжения, чем и объясняется стремление газов к расширению. Молекулы представляют подобие упругих шариков; движутся они совершенно прямолинейно, до тех пор, пока не столкнутся с другой молекулой; после удара направление движения молекулы изменяется, благодаря чему траектории движения молекул представляют зигзагообразные линии. Непрерывно продолжающиеся удары молекул о стенки сосуда создают давление газа. Очевидно, что давление газа будет тем больше, чем больше приходится ударов на 1 см² в единицу времени, а число ударов будет тем больше, чем больше молекул заключено в единице объема, т. е. чем

выше концентрация газа. Повышение температуры увеличивает скорость движения молекул газа и, следовательно, увеличивает число ударов о стенки сосуда в единицу времени, а также силу ударов. Поэтому с повышением температуры давление газа возрастает. Молекулы газа движутся с самыми разнообразными скоростями. Для данной температуры скорость движения молекул может быть выражена средней арифметической скоростью, которая находится сложением скоростей всех молекул и делением этой суммы на число молекул:

$$\bar{u}_{\text{ср}} = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_n}{n}$$

Иногда пользуются средней квадратичной скоростью. Средняя квадратичная скорость находится делением суммы квадратов скоростей каждой молекулы на число всех молекул с последующим извлечением квадратного корня из полученного частного:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}{n}}$$

4. Основное уравнение кинетической теории газов

Представим себе, что газ находится в сосуде, имеющем форму куба с длиной ребра, равной 1 (см. рис. 3). Число частиц газа пусть будет n . Все эти частицы движутся с некоторой средней скоростью по самым разнообразным направлениям и ударяются о стенки сосуда миллионы раз в секунду. Так как давление газа на все стенки одинаково, то среднее число ударов, приходящихся на каждую стенку, тоже одинаково. Поэтому из всех молекул, наполняющих сосуд, в каждый момент движется по направлению к каждой из шести граней куба $\frac{n}{6}$ молекул.

Если масса одной частицы равна m , а движение происходит с некоторой скоростью u , то количество движения до удара о стенку составит mu . Количество движения после удара будет то же самое, но с обратным знаком, т. е. $-mu$, так как направление движения частицы изменится на противоположное. Изменение количества движения равно разности количества движения до удара и после удара, т. е.:

$$mu - (-mu) = 2mu.$$

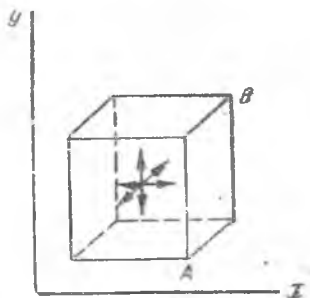


Рис. 3. Схема движения газовых молекул внутри куба

В одном направлении одновременно движутся $\frac{n}{6}$ частиц со скоростью u . Значит, в 1 сек. о стенку ударится $\frac{n}{6} u$ частиц. Изменение количества движения для всех этих частиц будет:

$$\frac{n}{6} u \cdot 2mu = \frac{1}{3} nmu^2.$$

Согласно второму закону Ньютона, импульс силы равен изменению количества движения:

$$Ft = \frac{1}{3} nmu^2,$$

где t — при выводе принято равным 1 сек.;

F — сила, действующая на стенку площадью в 1 см^2 , представляет давление газа на стенку p .

Следовательно,

$$\frac{1}{3} nmu^2 = p.$$

Если газ заключен не в 1 см^3 , а в объеме V ,
то

$$pV = \frac{1}{3} nmu^2.$$

Если же в объеме V заключена одна граммoleкула газа, то произведение $n \cdot V$ представляет число молекул в моле газа; обозначим $n \cdot V = N$, и тогда:

$$pV = \frac{1}{3} Nmu^2. \quad (9)$$

Это уравнение называется основным уравнением кинетической теории газов. В этом уравнении u — средняя квадратичная скорость движения молекул; N — число Авогадро, по которому число молекул, содержащихся в одном моле газа, равно $6,023 \cdot 10^{23}$.

Так как $pV = RT$,

то

$$\frac{1}{3} Nmu^2 = RT,$$

откуда

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{N \cdot m}}. \quad (10)$$

Произведение из числа молекул, находящихся в моле, на массу одной молекулы Nm дает молекулярный вес M ; а если $M = Nm$, то;

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (10')$$

Пользуясь этой формулой, можно легко вычислить среднюю квадратичную скорость движения молекул. При этом ясно, что с увеличением T будет возрастать u .

Пример. Вычислить среднюю квадратичную скорость движения молекул кислорода при -100°C , 0°C и $+100^\circ\text{C}$.

Решение. Пользуясь абсолютной системой единиц и беря $R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг/град., находим:

$$u_{-100} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 173}{32}} = 36\,700 \text{ см/сек} = 367 \text{ м/сек};$$

$$u_0 = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 273}{32}} = 46\,100 \text{ см/сек} = 461 \text{ м/сек};$$

$$u_{+100} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 373}{32}} = 53\,900 \text{ см/сек} = 539 \text{ м/сек}.$$

Приведенные вычисления показывают, что скорость движения молекул огромна. Между тем масса газа перемещается в пространстве во много раз медленнее. Причина этого, в постоянном отклонении молекул от прямолинейного пути, происходящем благодаря взаимным столкновениям.

Формулу (10) можно записать в таком виде:

$$u = \sqrt{\frac{3pV}{N \cdot m}}.$$

Так как плотность газа — это вес единицы объема его, то:

$$d = \frac{Nm}{V},$$

и тогда

$$u = \sqrt{\frac{3p}{d}}. \quad (10'')$$

То-есть скорость движения молекул газа обратно пропорциональна корню квадратному из плотности.

К такому заключению пришел Грэм, изучая скорость диффузии газов.

5. Теплоемкость газов

Теплоемкость вещества определяется количеством тепла, необходимого для того, чтобы поднять температуру одной весовой единицы данного вещества на 1°C .

Теплоемкость одного и того же газа имеет различную величину в зависимости от условий ее определения. Если при нагревании давать газу свободно расширяться, то давление газа остается постоянным. Определенная при этих условиях теплоемкость называется теплоемкостью газа при постоянном давлении и обозначается C_p . Если же нагревать газ в замкнутом сосуде, то объем газа будет сохраняться постоянным, а давление возрастать с повышением температуры; это будет теплоемкость газа при постоянном объеме и обозначается C_v .

Когда нагревание газа происходит при постоянном объеме, вся поглощаемая теплота идет на увеличение подвижности молекул; при нагревании с расширением объема поглощаемая теплота тратится не только на увеличение подвижности молекул, но и на расширение газа, т. е. на совершение внешней работы. Таким образом, теплоемкость газа при постоянном давлении больше, чем теплоемкость газа при постоянном объеме на величину работы расширения:

$$C_p = C_v + A.$$

Так как работа расширения при изменении температуры на 1°C $A = R$, то

$$C_p = C_v + R. \quad (11)$$

Например, удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении $C_p = 0,24$ кал/г-град, а при постоянном объеме $C_v = 0,17$ кал/г-град.

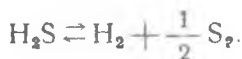
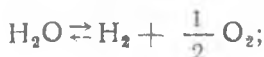
Следовательно, для нагревания на 1°C одного м^3 воздуха, находящегося при постоянном давлении, требуется тепла: $1,29 \cdot 0,24 \cdot 1 = 0,33$ килокалорий, а для нагревания на 1°C этого же количества воздуха, находящегося при постоянном объеме, необходимо потратить тепла: $1,29 \cdot 0,17 \cdot 1 = 0,22$ килокалорий. Вес 1 м^3 воздуха при 0°C и давлении 760 мм рт. ст. равен 1,29 кг.

6. Термическая диссоциация

Разложение вещества, при котором получают продукты, способные при соединении вновь давать первоначальное вещество, называется диссоциацией вещества.

Термической диссоциацией называется обратимый процесс разложения вещества, происходящий под влиянием высокой температуры.

Диссоциации способны подвергаться вещества твердые, жидкие и газообразные. Например:



Такие твердые тела, как хлористый аммоний, диссоциируют при переходе в пар, и в газообразном состоянии находятся только продукты диссоциации. У большинства же тел молекулы при температуре кипения переходят в пар, не диссоциируя; при повышении температуры начинается диссоциация, причем диссоциация газов никогда не происходит сразу при определенной температуре. С повышением же температуры количество диссоциированных частиц постепенно увеличивается, так как возрастает скорость внутримолекулярного движения; быстро движущиеся атомы преодолевают силу взаимного притяжения, образуя более простые группы.

Температурой диссоциации называется та температура, при которой 50% частиц находится в диссоциированном состоянии.

Степенью диссоциации называется отношение числа диссоциированных молекул к числу молекул до диссоциации. Степень диссоциации выражают в процентах. О степени диссоциации газообразных тел можно судить по их плотности: чем больше диссоциированных частиц находится в газе, тем плотность его меньше.

Обозначим плотность недиссоциированного газа через D . При диссоциации каждая частица газа распадается на n частиц, следовательно, плотность продуктов при диссоциации будет $\frac{D}{n}$. Диссоциированный газ представляет смесь уже диссоциированных и еще не распавшихся частиц; обозначим плотность его через d .

Если число частиц газа до диссоциации принято равным 100, а число частиц, распавшихся при температуре t , обозначить через x , то число частиц недиссоциированного газа составит $100 - x$.

Так как каждая частица распадается на n частиц, то продукты диссоциации составят nx частиц и, следовательно, всего частиц в газе будет заключаться $(100 - x) + nx = 100 + (n - 1)x$.

По закону Авогадро объемы, занимаемые газами (при одинаковых температуре и давлении), пропорциональны чи-

слу частиц; поэтому:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{100}{100 + (n-1)x},$$

а так как

$$V_1 = \frac{m}{D} \text{ и } V_2 = \frac{m}{d},$$

где m — масса газа, то

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{m \cdot d}{D \cdot m} = \frac{d}{D} \text{ и } \frac{100}{100 + (n-1)x} = \frac{d}{D},$$

откуда

$$(n-1)x = \frac{100(D-d)}{d}.$$

Если каждая частица газа распадается на две, как это часто бывает, то имеем при $n=2$:

$$x = \frac{100(D-d)}{d} \quad (12)$$

Пример. Определить степень диссоциации азотноватого ангидрида N_2O_4 при температуре $100^\circ C$, если его плотность (по отношению к воздуху) при $20^\circ C$, $D=3,18$, а при $100^\circ C$, $d=1,68$.

Решение. Пользуясь только что выведенной формулой, находим:

$$x = \frac{100(3,18 - 1,68)}{1,68} = 89,28\%$$

Полученная цифра свидетельствует о том, что азотноватый ангидрид имеет весьма низкую температуру диссоциации. И в самом деле температура его кипения равна $22^\circ C$, а при $60^\circ C$ в диссоциированном состоянии находится уже 52% всех частиц.

7. Реальные газы

Те воображаемые газы, которые в точности следуют законам Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, принято называть идеальными газами.

В действительности же газовые законы не являются абсолютно точными. Исследования показывают, что нет ни одного реального газа, который точно следовал бы этим законам. Отклонение для реальных газов от этих законов тем значительнее, чем ниже их температура и выше давление.

Объяснение этому явлению следует искать в том, что при выводе уравнения газового состояния не был учтен объем, занимаемый самими молекулами, а также те взаимные столкновения, которые претерпевают молекулы в своем непрерывном движении. Не были учтены также и силы внутреннего притяжения, хотя эти величины и чрезвычайно малы, но тем не менее имеют место для реального газа.

Большинство металлургических процессов протекает при низких давлениях; при этом отклонения от законов идеальных газов весьма незначительны. Поэтому в металлургической практике законы идеальных газов применимы.

8. Переход от газового состояния к жидкому

Газообразное и жидкое состояния вещества не являются различными по существу, а зависят главным образом от температуры и давления. Изменяя эти факторы, можно получить вещество в любом из этих состояний. Близкая связь между газообразным и жидким состояниями становится особенно ясной при изучении перехода газов в жидкости и обратно.

Если нагревать какую-либо жидкость в замкнутом пространстве, то она образует все больше и больше пара. Одновременно с процессом парообразования будет происходить и обратный процесс—конденсация пара в жидкость. Часть молекул газа, вследствие теплового движения приблизившись к поверхности жидкости, будет втянута внутрь ее. Вначале число молекул, покинувших жидкость, будет больше, чем число молекул, возвратившихся обратно в жидкость. Поэтому плотность пара в сосуде будет непрерывно увеличиваться. С увеличением плотности пара увеличивается и число молекул его, попадающих обратно в жидкость. Наступает момент, когда количество пара и жидкости более уже не изменяется; число молекул, вылетающих из жидкости в единицу времени, становится равным числу молекул, возвращающихся обратно в жидкость. Между паром и жидкостью устанавливается подвижное равновесие. Пространство над жидкостью называется пространством, насыщенным паром. Пар, насыщающий пространство и находящийся в подвижном равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным паром. Если же количество пара не достигло наибольшего, возможного при данных условиях, количества для заполнения всего пространства, то пар называется ненасыщенным. Вполне понятно, что при данной температуре наибольшим давлением или, иначе говоря, наибольшей упругостью, а также наибольшей плотностью, будут обладать пары насыщенные.

При повышении температуры скорость испарения возрастает, равновесие между паром и жидкостью нарушается, и количество пара над жидкостью увеличивается. Так будет происходить до тех пор, пока вновь не будет достигнуто состояние подвижного равновесия. Общее число молекул пара увеличится, а следовательно, возрастут плотность и давление насыщенного пара. Таким образом, упругость насыщенного пара возрастает с увеличением его температуры. Если зависимость между упругостью пара и температурой изобразить графически, то кривые для различных жидкостей будут иметь одинаковую форму, подобно приведенной на рис. 4.

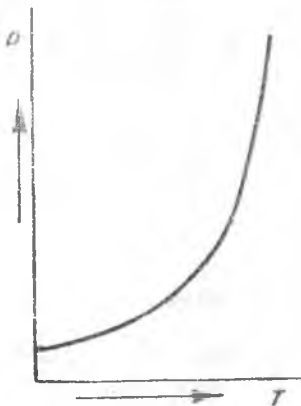


Рис. 4. Кривая упругости пара

Кривые своей выпуклостью обращены к оси температур и носят асимптотический характер. При низких температурах нарастание упругости пара с повышением температуры идет медленно, при высоких — очень быстро.

9. Критические явления

При нагревании жидкости в замкнутом сосуде плотность пара непрерывно увеличивается вследствие быстрого повышения упругости пара с возрастанием температуры; в то же время плотность жидкости, расширяющейся при нагревании, непрерывно уменьшается. С повышением температуры поверхностное натяжение жидкости уменьшается, и мениск становится все более плоским. При некоторой температуре плотности жидкости и пара станут одинаковыми; поверхностное натяжение при этом будет равно нулю, и мениск, разделявший жидкость и пар, совершенно исчезает. Очевидно, что выше этой температуры вещество может существовать только в газообразном состоянии. Та температура, при которой протекают описываемые явления, получила название критической температуры кипения.

Не всегда жидкость начинает кипеть тотчас по достижении критической точки; она может быть нагрета до более высокой температуры; тогда она находится в перегретом состоянии.

Явление, обратное испарению жидкостей, представляет сжижение газов. С давних пор было известно, что такие га-

зообразные вещества, как водяной пар и ртутный пар, при охлаждении обращаются в капельные жидкости.

При сжижении газов для облегчения процесса применяют повышенное давление. Если газ находится при температуре выше критической, то ни при каком давлении сжижение невозможно. Давление, необходимое для сжижения при критической температуре, называется критическим давлением; объем одной граммолекулы при критической температуре и критическом давлении представляет критический объем.

Изотерма, вычерченная для реального газа, при средней температуре приближается к изотермической кривой идеального газа (кривая ML на рис. 5). Но по мере приближения к критической температуре наблюдаются все большие отклонения. При критической температуре на изотерме появляется точка K , в которой касательная к кривой расположена параллельно оси объемов. При дальнейшем снижении температуры на кривых появляются горизонтальные участки, т. е. области, в которых давление не зависит от объема и остается постоянным. Это имеет место, когда жидкость и пар сосуществуют вместе, так как давление пара над жидкостью при данной температуре постоянно. Таким образом, газообразное и жидкое состояния непрерывно связаны между собой, и перевести жидкость нацело в пар и обратно возможно без разделения на два слоя.

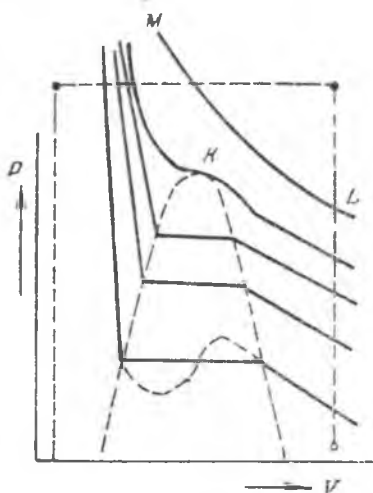


Рис. 5. Изотермы газа при различных температурах

10. Переход от жидкого состояния к твердому

Подобно тому, как жидкое и газообразное состояния вещества не являются различными по существу, точно так же жидкое и твердое агрегатные состояния зависят лишь от температуры и давления, меняя которые можно получить вещество в любом из этих состояний.

Если охлаждать налитую в пробирку воду, то опущенный в нее термометр будет показывать постепенное понижение температуры, вплоть до 0°C ; с этого момента падение температуры прекращается и начинается превращение воды в лед. Темпе-

ратура 0°C остается постоянной до тех пор, пока вся вода не замерзнет; ее называют точкой затвердевания.

Процесс затвердевания воды представлен графически на рис. 6.

Затвердевание металлов, солей и прочих веществ, имеющих кристаллическую структуру, происходит так же, как и у воды,

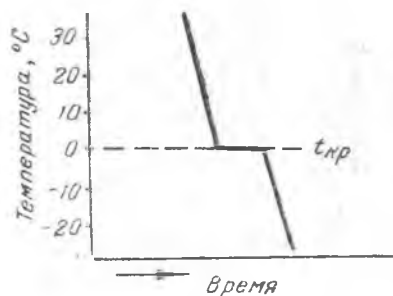


Рис. 6. Кривая затвердевания воды

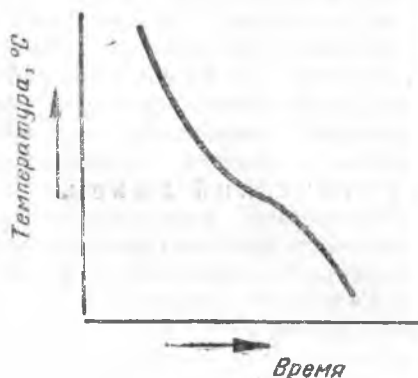


Рис. 7. Кривая затвердевания аморфного тела

при определенной температуре, т. е. переход от жидкого состояния к твердому происходит как бы скачкообразно.

Однако есть вещества, у которых этот переход происходит непрерывно, сопровождаясь некоторой промежуточной стадией размягчения. К числу таких веществ относятся вещества, не имеющие кристаллического строения, например, воск, смола, стекло, называемые аморфными веществами или переохлажденными жидкостями.

Процесс затвердевания аморфного тела представлен графически на рис. 7.

Отличие твердого тела от жидкости заключается главным образом в том, что в жидкости молекулы обладают поступательным движением, но по мере превращения ее в твердое вещество поступательное движение замедляется, молекулы собираются в большие агрегаты, и, наконец, в твердом состоянии поступательного движения нет совсем, а остается только колебательное движение. Это характерно и для кристаллических и для аморфных тел.

Частицы вещества в случае жидкого состояния не имеют никакой закономерности в своем размещении, т. е. расположены беспорядочно и сравнительно легко смещаются друг относительно друга, вследствие чего жидкость и течет; в твердом состоя-

нии, наоборот, частицы вещества обязательно располагаются в каком-либо правильном порядке, образуя тела геометрически правильной формы — кристаллы. При этом частицы твердого вещества оказываются уже крепко связанными друг с другом и в отличие от жидкости не смещаются легко друг относительно друга, т. е. твердое тело не течет.

Таким образом, процесс затвердевания заключается в том, что частицы жидкости начинают прочно сцепляться друг с другом и располагаться в определенном порядке, образуя какую-нибудь геометрическую фигуру. Тамман, изучавший затвердевание металлов, пришел к выводу, что этот процесс можно рассматривать, как состоящий из двух стадий:

- 1) возникновение зародышей или центров кристаллизации;
- 2) рост кристаллов.

Число возникающих зародышей и скорость роста кристаллов, т. е. скорость кристаллизации до некоторой степени зависят от качества вещества, но главным образом от температуры процесса. В образовании центров кристаллизации участвуют те молекулы, которые обладают меньшей скоростью движения и которым, следовательно, легче осуществить сцепление. Поэтому число зародышей увеличивается с понижением температуры; однако при очень низкой температуре процесс кристаллизации замедляется силами внутреннего трения.

ГЛАВА II

ФИЗИЧЕСКИЕ СМЕСИ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. УЧЕНИЕ О ФАЗАХ

11. Понятие о физических смесях

Как в лаборатории, так и на производстве обычно приходится иметь дело с веществами, не являющимися химически однородными.

В большинстве случаев это смеси однородных веществ или их растворы. Смеси принято различать механические и физические. Смесь называют механической, если вещества, ее составляющие, непосредственно заметны каждое в отдельности, и легко могут быть отделены друг от друга. Физические смеси представляют равномерно перемешанные молекулы двух или нескольких веществ; в них нельзя обнаружить неоднородности даже под микроскопом. Состав физической смеси или раствора может меняться в широких пределах без скачкообразного изменения каких-либо свойств. В этом растворы отличаются от химических соединений, которые образуются при строго определенных соотношениях элементов, причем свойства исходных и конечных веществ резко отличны.

Все газы способны диффундировать и, следовательно, хорошо смешиваться. Если при этом не происходит никакого химического взаимодействия, то при смешении тепла не выделяется; в смеси газы сохраняют те же свойства, что и в свободном состоянии.

Согласно закону Дальтона, общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов. Обозначая общее давление всех газов через P и парциальное давление отдельных газов, входящих в смесь, через $p_1, p_2, p_3, \dots, p_k$, будем иметь:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_k. \quad (13)$$

Парциальным давлением называется то давление, которое окажет каждый газ, входящий в состав смеси, если он один будет занимать объем всей смеси. Так как каждый газ в сме-

си ведет себя независимо от других газов, то давление каждого газа может быть определено из уравнения Клапейрона:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}; \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad \text{и т. д.}$$

Подставляя эти выражения давлений в уравнение (13), получим:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_k = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots + \frac{n_k RT}{V} = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + \dots + n_k),$$

откуда

$$P = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + \dots + n_k). \quad (13')$$

Пример. Смесь азота и водорода находится в газометре емкостью в 5 л при температуре 20°C. Парциальное давление водорода $p_{H_2} = 0,5$ ат; количество азота в приборе равно 0,85 граммам. Определить давление смеси газов в газометре¹.

Решение. По закону Дальтона общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений:

$$P = p_{H_2} + p_{N_2};$$

по условию задачи $t = 273^\circ + 20^\circ = 293^\circ$. Из уравнения Клапейрона определяем парциальное давление азота:

$$p_{N_2} = n \frac{RT}{V} = 0,85 \cdot \frac{0,082 \cdot 293}{5} = 4,084 \text{ ат.}$$

Следовательно, общее давление $P = 0,5 + 4,084 = 4,584$ ат.

Однако все высказанные положения справедливы лишь при соблюдении законов идеальных газов. Чем больше газ удаляется от идеального состояния, тем заметнее отступления от указанных положений.

Жидкости при смешении ведут себя различно: одни жидкости обнаруживают почти полное отсутствие способности смешиваться (например вода и масло), другие же растворимы друг в друге в любых отношениях (например вода и спирт). Пары над жидкой смесью содержат те вещества, что и самая смесь.

¹ Федулов. Физическая химия, 1940, стр. 22.

Но иногда летучесть одной из жидкостей, входящих в смесь, может оказаться настолько малой, что упругостью ее пара можно пренебречь.

Кристаллические вещества также могут образовывать смеси. Например, при совместной кристаллизации цинкового купороса и сульфата магния из их растворов выпадают смешанные кристаллы обоих веществ.

12. Теория растворов

Раствором называется смесь двух или нескольких химических веществ, обладающая во всех своих частях одним и тем же химическим составом и физическими свойствами. Обычно одно вещество — растворитель — находится в избытке по сравнению с другим — растворяемым веществом. Чаще всего растворителем служит какое-нибудь жидкое вещество, а растворяемым может быть тоже жидкость, газ или твердое вещество.

Состав или концентрацию растворов часто выражают в весовых процентах, рассчитывая количество растворенного вещества в граммах, приходящееся на 100 г раствора. Например, если в 100 г раствора содержится 10 г растворенного вещества, то раствор называют 10%-ным.

Так как свойства раствора зависят от количества молекул вещества, входящих в состав раствора, то концентрацию раствора удобно выражать числом граммолекул растворенного вещества в литре раствора. Часто употребляют эквивалентные (нормальные) растворы. Так, например, если растворить 58,5 г поваренной соли в воде и разбавить раствор до 1 л, то получится нормальный (*N*) раствор поваренной соли; здесь 58,5 есть вес одной граммолекулы NaCl . В металлургии принято выражать состав растворов в граммах растворенного вещества на литр раствора. Если в 1 л раствора содержится 50 г растворенного вещества, то концентрация раствора будет 50 г на литр (г/л). Иногда при растворении жидкого вещества в жидкости растворяемое и растворитель берутся по объему; в этом случае концентрацию выражают в виде соотношения количества растворенного вещества к растворителю. Так, например, если раствор составлен из одного объема концентрированной серной кислоты и пяти объемов воды, то концентрация его будет 1 : 5.

Процесс растворения представляет постепенное проникновение молекул растворяемого вещества в растворитель до получения однородного раствора, т. е. происходит явление, аналогичное диффузии газов. В случае растворения в жидкости твердого тела эту диффузию можно представить в следующем

виде: от поверхности твердого вещества отрываются одна за другой молекулы, которые затем свободно движутся в жидкости, постепенно распространяясь во все стороны среди движущихся молекул растворителя. Распределяясь в жидкости равномерно, они образуют однородный раствор.

Если растворимое вещество взять в измельченном виде, то поверхность его соприкосновения с жидкостью увеличится, и оно будет растворяться быстрее. Скорость растворения может быть увеличена перемешиванием жидкости или нагреванием, так как при нагревании скорость движения молекул возрастает. Но растворимость газов в жидкости с повышением температуры уменьшается. Растворение происходит интенсивнее в начале процесса; к концу растворение постепенно замедляется.

Молекулы, оторвавшиеся от поверхности твердого вещества, совершая беспорядочное движение внутри жидкости, могут вновь вернуться на поверхность растворимого. Чем больше молекул перешло в раствор, тем больше возможность такого обратного оседания молекул. Наконец, может наступить такой момент, когда в единицу времени число молекул, выделяющихся из раствора обратно, будет равно числу молекул, переходящих в раствор, т. е. между молекулами, переходящими в раствор и выделяющимися обратно, наступает подвижное равновесие. Раствор становится насыщенным, и дальнейшего растворения вещества при данной температуре в нем не происходит. Однако, если насыщенный раствор нагреть, то он способен растворить в себе еще некоторое количество вещества, но при охлаждении раствора вещество снова выпадает в осадок.

Концентрация насыщенного раствора для данного вещества при определенной температуре есть величина постоянная. Концентрация, отвечающая насыщенному раствору, называется растворимостью данного вещества. Всякий раствор, концентрация которого меньше, чем у насыщенного при данной температуре, называется ненасыщенным раствором. При осторожном охлаждении насыщенного раствора можно получить так называемые пересыщенные растворы. Концентрация вещества в пересыщенных растворах больше той, которая отвечает насыщению при данной температуре. Пересыщенные растворы неустойчивы. Если в пересыщенный раствор бросить маленький кристаллик растворимого, тотчас же начнется кристаллизация. При этом пересыщенный раствор переходит в насыщенный. Весь избыток растворенного вещества выделяется в твердом виде.

Большое влияние на растворимость вещества оказывает растворитель, так как одно и то же вещество способно растворяться в различных растворителях в разных количествах.

Растворение твердых веществ в жидкостях большей частью сопровождается поглощением тепла, но иногда наблюдается и обратное явление. При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул по всей массе растворителя, требующее затраты энергии. Поэтому, естественно, что растворение сопровождается поглощением тепла. Если же в некоторых случаях наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором выделяется больше тепла, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки. Это химическое взаимодействие заключается в том, что молекулы растворяющегося вещества связываются с молекулами растворителя, образуя особого рода соединения. Когда растворителем является вода, эти соединения называются гидратами. Иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора она входит в состав его кристаллов и носит название кристаллизационной воды. Например, сульфат меди на одну молекулу CuSO_4 содержит пять молекул воды и изображается формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

13. Термический анализ

Снятие кривых охлаждения. Кристаллы могут получаться не только из растворов, но и при застывании жидких веществ. Так, например, при застывании воды образуется твердое кристаллическое вещество — лед. При охлаждении расплавленных металлов или сплавов образуется твердая кристаллическая масса.

Строение и свойства такого затвердевшего сплава могут быть установлены при помощи физико-химического анализа. Основателем физико-химического анализа является наш академик Н. С. Курнаков, который многие работы посвятил металлическим сплавам.

Одним из видов физико-химического анализа является термический анализ, который дает возможность исследовать процессы, происходящие в растворах солей и металлических сплавах. Термический анализ заключается в наблюдении тепловых явлений, которые имеют место в металлах или сплавах при изменении их состояния.

При термическом анализе металл или сплав переводят в жидкое состояние и при медленно-равномерном охлаждении через определенные промежутки времени отмечают наблюдаемую температуру сплава.



Н. С. КУРПАКОВ (1860—1941)

Температуру исследуемого металла или сплава обычно измеряют пирометром. Пирометры, широко применяемые в металлургии, обыкновенно состоят из термопары и чувствительных гальванометров. Термопары представляют две разнородные металлические проволоки, спаянные между собой в одном конце и вставленные в длинную фарфоровую трубку. Свободные концы проволок соединяются с чувствительным гальванометром (рис. 8).

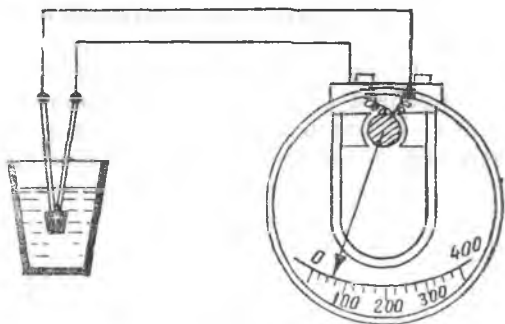


Рис. 8. Схема пирометра

При измерении температуры какого-либо тела в него вставляется фарфоровая трубка со спаянными концами термопары, а два других конца проволоки, соединенные с гальванометром, находятся при обычной комнатной температуре. При нагреве спая от разности температур возникает в проволоке термоэлектрический ток, который и обнаруживается гальванометром. На гальванометре шкала температур предварительно градуируется.

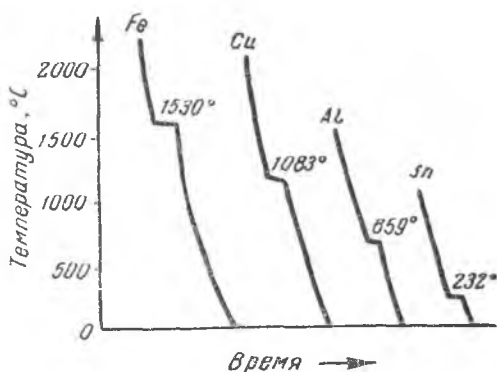


Рис. 9. Кривые охлаждения некоторых металлов

При охлаждении температура является непрерывной функцией времени, т. е. если время наносить на горизонтальной оси, а температуру — на вертикальной оси, то получается плавная кривая. Когда происходит застывание жидкого металла, то выделяется скрытая теплота плавления, и выделенное тепло компенсирует охлаждение, так что температура остается постоянной в течение некоторого времени, пока металл не затвердеет полностью. После этого охлаждение снова продолжается, и кривая на графике идет плавно. На рис. 9 показаны кривые охлаждения для некоторых металлов, причем горизонтальные части кривых указывают температуры различных точек затвердевания.

Такие температурные остановки бывают не только при охлаждении, но и при нагревании, когда твердый металл начнет плавиться; при плавлении теплота поглощается, и потому в момент плавления постепенный подъем температуры нагреваемого тела должен прекратиться, т. е. на кривой нагревания (рис. 10) получится горизонтальный участок, который и укажет точку плавления металла.

Практически удобнее пользоваться кривой охлаждения, так как процесс охлаждения идет равномернее, чем процесс нагревания. Исследование кривых охлаждения сплавов показывает, что они отличаются от кривых охлаждения чистого металла

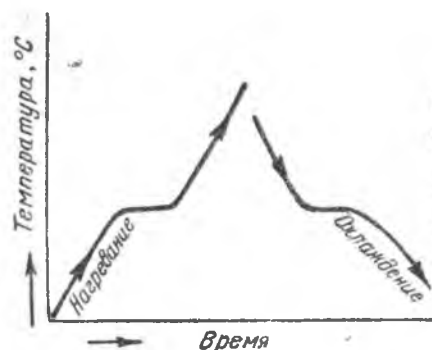


Рис. 10. Кривые нагревания и охлаждения кристаллического тела

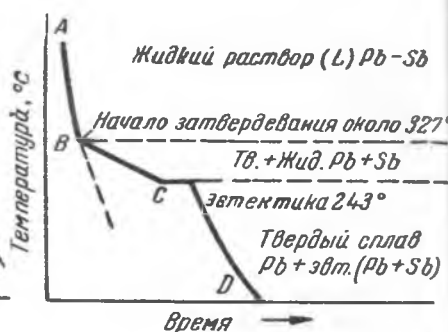


Рис. 11. Кривая охлаждения свинцово-сурьмяного сплава, содержащего 5% Sb

и имеют две критические точки. Например, кривая охлаждения свинцово-сурьмяного сплава, содержащего 5% Sb, изображена на рис. 11.

Сначала температура равномерно понижается, что соответствует остыванию жидкого сплава; в точке *B* наблюдается замедление скорости остывания, так как выделяется скрытая теплота плавления. При этой температуре (296°C) появляются первые кристаллы того металла, который взят в избытке (в данном случае свинца). По мере того, как свинец выкристаллизовывается, расплав становится богаче сурьмой, и его температура замерзания непрерывно понижается. При температуре 243°C наряду со свинцом, выделяется в твердом виде и сурьма. Начиная с этого момента и до полного застывания сплава, температура держится на одном уровне. Дальнейшее снижение температуры соответствует остыванию твердого сплава.

Понятие о диаграммах состояния. Если приготовить ряд сплавов из исследуемых металлов с постоянно изменяющимся составом и произвести их термический анализ, то каждому из сплавов будет отвечать своя кривая охлаждения. На рис. 12 представлены кривые охлаждения свинцовосурьмяных сплавов различного состава. Из всех кривых застывания особого внимания заслуживает третья: она напоминает кривую застывания чистого металла. Сплав, соответствующий этой кривой, называется эвтектическим.

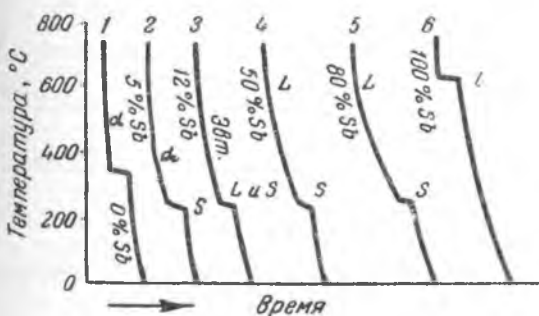


Рис. 12. Кривые охлаждения свинцово-сурьмяных сплавов различного состава

Эвтектическим сплавом или эвтектикой, называют сплав, обладающий самой низкой температурой застывания (плавления) из всех сплавов, которые образуют данные металлы. При застывании эвтектического сплава оба металла кристаллизуются одновременно, и сплав затвердевает, как чистый металл. Состав и температура эвтектики для каждой пары металлов совершенно определены. Свинцово-сурьмяная эвтектика состоит из 87% Pb и 13% Sb и застывает при температуре 240° С. Несмотря на постоянство химического состава и температуру плавления, эвтектика не является химическим соединением потому, что обнаруживает неоднородность при микроскопическом исследовании; эвтектика представляет смесь очень мелких кристаллов обоих металлов.

Имея кривые охлаждения сплавов, различного, постепенно изменяющегося состава, можно построить диаграмму, в которой будет отображена зависимость температуры застывания сплавов от их состава. Такая диаграмма носит название диаграммы состояния, так как она характеризует собой изменение агрегатного состояния сплавов. Иначе ее называют диаграммой состав — свойство, так как она показы-

вает, как меняются свойства сплавов (в данном случае их плавкость) в зависимости от состава.

На рис. 13 представлено построение диаграммы состояния свинцовосурьмяных сплавов. Для построения диаграммы пользуются прямоугольными осями координат. На вертикальной оси откладывают температуру в градусах Цельсия, а на горизон-

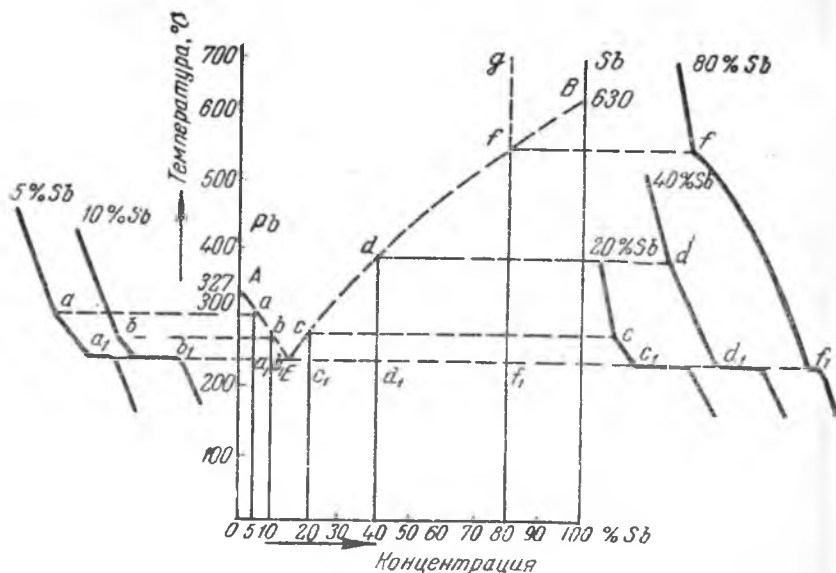


Рис. 13. Построение диаграммы состояния свинцово-сурьмяных сплавов

тальной оси — состав сплава в процентах. Ось абсцисс берут ограниченной длины; вся длина оси абсцисс отвечает ста процентам. От начала координат откладывается процентное содержание одного из металлов, образующих сплав (в данном случае сурьмы). Тогда начало координат соответствует ста процентам свинца и, следовательно, нулю процентов сурьмы (т. е. чистому свинцу). Конечная точка соответствует стопроцентному содержанию другого металла, входящего в состав сплава (в данном случае сурьмы). Все промежуточные точки дают сплавы всевозможных составов. Температуры затвердевания чистых свинца и сурьмы откладываются на ординатах, отвечающих сплаву со 100% Sb и 100% Pb. Затем откладываются температуры затвердевания сплавов на ординатах, отвечающих составу этих сплавов. Полученные точки *a*, *b* и т. д. и *a*₁, *b*₁, *c*₁ и т. д. соединяются плавными кривыми, которые и дают диаграмму состояния свинцовосурьмяных сплавов. Верхняя линия диаг-

раммы (*AabEcdfB*) соединяет все точки начинающейся кристаллизации и называется ликвидус (по-гречески «ликвидус» — значит «жидкое»); нижняя линия соединяет точки, отвечающие концу кристаллизации ($a_1b_1c_1d_1f_1$) и называется солидус (что в переводе с греческого означает «твердое»). Выше ликвидуса сплавы находятся в жидком состоянии; а ниже солидуса — в твердом. Точка *E* отвечает эвтектическому сплаву. В сплавах, лежащих налево от эвтектического, первым кристаллизуется свинец; при затвердевании сплавов, лежащих правее эвтектического, первой кристаллизуется сурьма.

Рассмотренная диаграмма свинец — сурьма является примером диаграммы сплавов двух металлов, которые, будучи смешаны в жидком состоянии, образуют однородный раствор, а при застывании дают механическую смесь кристаллов обоих металлов. Все сплавы, обладающие этими характеристиками, имеют диаграммы состояния, подобные этой.

По диаграмме наглядно видно, что температура плавления сплавов и их строение меняются вместе с изменением состава. Кроме того, имея такую диаграмму, можно судить о строении, а, следовательно, и о механических качествах сплавов данных металлов любого состава.

Структурные изменения в сплавах, происходящие при определенных температурах, были впервые обнаружены и описаны русским металлургом Д. К. Черновым (1839—1921 гг.), который является основоположником науки о сплавах — металловедения.

14. Главнейшие типы диаграмм состояния

Сплавы, образуемые металлами, неограниченно растворимыми друг в друге в твердом состоянии. Приготовим ряд сплавов меди с никелем, постепенно меняющегося состава. Кривые охлаждения таких сплавов имеют по две критические точки: одну, соответствующую началу затвердевания, а другую — концу его. Диаграмма состояния медноникелевых сплавов имеет вид двух кривых линий, пересекающихся между собой в точках затвердевания чистой меди и чистого никеля (рис. 14).

Верхняя линия указывает на начало затвердевания и является ликвидусом; нижняя линия указывает на конец затвердевания и является солидусом. В этом случае нет ни одного сплава, затвердевание которого происходило бы при одной температуре, а все без исключения сплавы затвердевают в промежутке температур. Выше ликвидуса все сплавы существуют в виде жидких однородных растворов, в которых молекулы растворяемого тесно сочетаются с молекулами растворителя. Ниже солидуса находится так называемый твердый раствор, который представляет то же, что и жидкий рас-

твор, но с тем отличием, что в жидком растворе растворителем является подвижная жидкость с беспорядочно расположенными частицами, а в твердом растворе растворителем является кристаллическое тело с частицами, образующими кристаллическую решетку. Частицы растворимого внедряются между частицами растворителя в результате диффузии.

Твердые растворы образуются обычно при сплавлении металлов, имеющих однотипную кристаллическую решетку и стоящих близко друг от друга в периодической системе элементов.

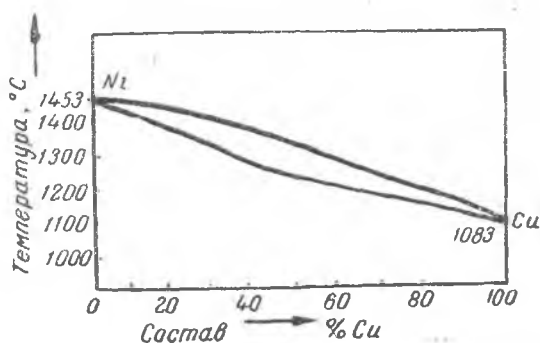


Рис. 14. Диаграмма состояния медноникелевых сплавов

Ограниченная растворимость металлов в твердом состоянии.

Металлы, образующие сплавы типа свинец-сурьма, совершенно нерастворимы друг в друге в твердом состоянии; металлы, образующие сплавы типа медь-никель, наоборот, неограниченно растворимы друг в друге, т. е. образуют твердые растворы от 0 до 100% концентрации одного в другом. В большинстве случаев металлы образуют твердые растворы неполностью (до 100% растворимого), а частично, до какого-то процента, сверх которого уже не может происходить растворение в твердом состоянии, т. е. обладают ограниченной растворимостью в твердом состоянии. В этом случае диаграмма представляется как бы комбинированной из двух рассмотренных типов диаграмм.

Вид подобной диаграммы приведен на рис. 15. Здесь представлен случай, когда металл *B* растворим в твердом состоянии в металле *A* до 40%; следовательно, все сплавы с содержанием *B* не свыше 40% должны после затвердевания давать твердый раствор, и диаграмма в этой части имеет вид двух спускающихся кривых: ликвидуса и солидуса. Все же сплавы, содержащие металл *B* в количестве, превышающем 40%, вследствие предельной растворимости *B* в *A* после затвердевания представляют механические смеси кристаллов.



Д. К. ЧЕРНОВ (1839—1921)

Если ограниченной растворимостью в твердом состоянии обладает не только металл *B* в металле *A*, но и металл *A* способен растворяться в металле *B* до некоторого предела, то на диаграмме область твердых растворов получится и со стороны металла *B*. На рис. 16 представлена диаграмма состояния для случая, когда оба металла способны взаимно образовывать твердые растворы до известных пределов (металл *A* способен растворять в себе 34% *B*, а металл *B* растворяет в себе 18% *A*). Эвтектика, отвечающая точке *e*, представляет смесь кристаллов обоих твердых растворов.

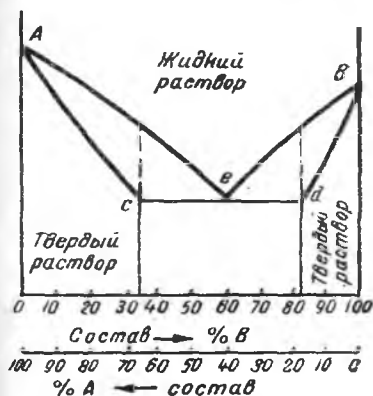


Рис. 15. Диаграмма состояния для случая ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии (с одной стороны)

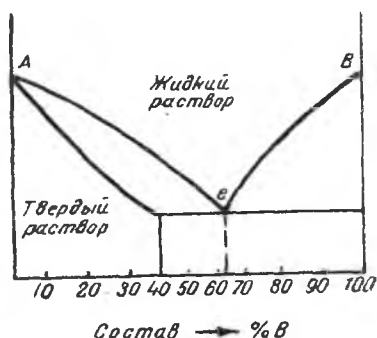


Рис. 16. Диаграмма состояния для случая ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии (с двух сторон)

Образование химических соединений в сплавах. Некоторые металлы при сплавлении образуют химические соединения (например, сплавы алюминия и серебра, никеля и олова, кальция и магния и др.). Химические соединения обладают постоянством состава, который может быть выражен формулой. Сплавы, представляющие химические соединения, являются однородными телами, не сходными по своим свойствам с составляющими их металлами. Затвердевание такого сплава происходит, как и в случае чистого металла, в одной определенной точке. Но температура затвердевания сплава совершенно не зависит от температуры затвердевания металлов, образующих сплав: она может быть и выше и ниже их. Так, например, химическое соединение SnMg_2 плавится при температуре 795°C , тогда как температура плавления олова 232°C и магния 651°C . Если два металла *A* и *B* при сплавлении образуют химическое соединение $A_m B_n$, то диаграмма состоя-

ния для системы металл A — металл B , построенная уже известным нам способом, будет иметь вид, представленный на рис. 17. Химическое соединение имеет на диаграмме вполне определенное место, соответствующее точке M ; это точка является наивысшей, или, как говорят, максимальной на кривой eMe' . Когда образуется не одно химическое соединение, а несколько, то на диаграмме имеется несколько кривых с максимумом по числу образующихся химических соединений.

В ряде случаев на диаграммах наблюдается перелом кривой; подобный случай представлен на рис. 18. Точка M , яв-

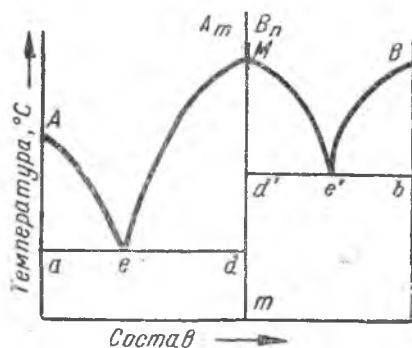


Рис. 17. Диаграмма состояния с химическим соединением, нерастворимым в компонентах

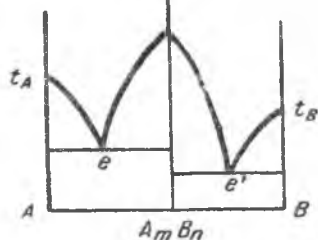


Рис. 18. Диаграмма плавления с перегибом кривой в точке образования химического соединения

ляющаяся точкой перелома, называется сингулярной, т. е. особенной точкой. Наличие сингулярной точки на диаграмме свидетельствует, во-первых, о существовании химического соединения, отвечающего положению сингулярной точки; во-вторых, — о переходе химического соединения из кристаллического состояния в жидкое без его диссоциации. Если сингулярная точка на ликвидусе отсутствует, то это является показателем диссоциации химического соединения при его переходе в жидкое состояние.

Если разделить диаграмму, представленную на рис. 17, по линии Mt , то каждая часть является диаграммой типа свинец-сурьма. Левая часть диаграммы представляет сплавы, образованные металлом A и химическим соединением $A_m B_n$; правая часть диаграммы представляет сплавы, образованные химическим соединением и металлом B . Точки e и e' отвечают соответствующим эвтектикам.

Химическое соединение обычно образуют металлы, различные по своим свойствам и стоящие далеко друг от друга в периодической системе элементов.

Диаграммы состояния тройных сплавов. Все рассмотренные выше диаграммы принадлежат сплавам двух металлов или двойным сплавам. Однако многие практические сплавы содержат по три и более составляющих. Металлургу необходимо знать основы построения и чтение тройных диаграмм для понимания металлургических реакций, протекающих во время различных процессов.

Диаграммы двойных или бинарных сплавов представляют плоскостное изображение, так как состав двойного сплава может быть представлен одной переменной величиной. Состав же тройных сплавов характеризуется тремя переменными концентрациями, из которых две любые являются независимыми переменными, а третья определяется дополнением двух первых до 100%. Температура является тоже независимой переменной величиной. Таким образом, диаграмма состояния тройного сплава имеет три измерения и требует пространственного изображения.

Основой диаграммы тройных сплавов служит равносторонний треугольник, в каждой вершине которого находится 100% одного из составляющих сплавов, например, металл А, металл В, металл С на рис. 19. Каждая из сторон треугольника делится на 100 частей, представляющих процентное содержание металлов, расположенных в прилежащих вершинах.

Например, точка *a* отвечает сплаву, содержащему 40% А и 60% В, точка *b* — сплаву, содержащему 30% А и 70% С и т. д.

Следовательно, всякая точка на сторонах треугольника соответствует бинарному сплаву. Всякая же точка внутри треугольника соответствует сплаву, включающему в себя все три

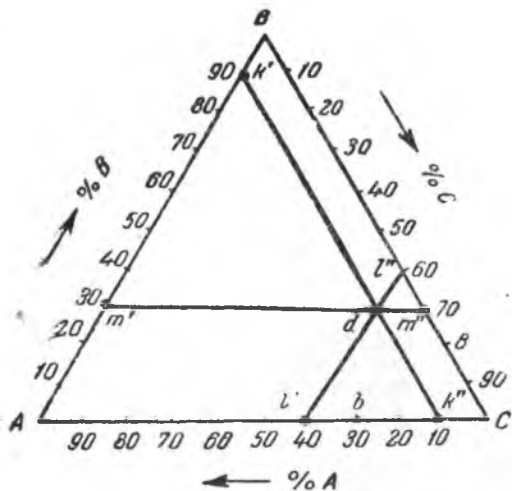


Рис. 19. Диаграмма состояния тройных сплавов

составные части сплава. Чтобы определить, например, состав сплава в точке d , проводят через эту точку линии, параллельные сторонам треугольника $k'k''$, $l'l''$ и $m'm''$. Если проценты на сторонах треугольника откладываются в направлении движения часовой стрелки, то точка d отвечает сплаву, имеющему следующий состав: 30% B , 60% C , 10% A .

Таким образом, плоскость чертежа используется для изображения состава тройных сплавов, а для изображения тем-

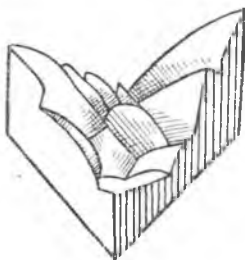


Рис. 20. Пространственная модель диаграммы состояния тройного сплава

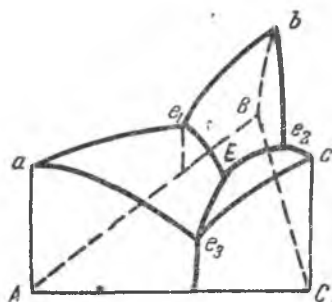


Рис. 21. Диаграмма состояния тройного сплава с образующимися эвтектиками

ператур плавления используется пространство. Значения температур плавления откладываются на перпендикулярах к плоскости чертежа, восстанавливаемых в точках рассматриваемых сплавов. Поэтому диаграмма состояния тройных сплавов имеет вид пространственной модели, которая может быть сделана из гипса или из папье-маше (рис. 20).

Для построения диаграммы состояния тройных сплавов, так же как и для двойных сплавов, надо вычертить кривые охлаждения. Каждая из этих кривых дает точки начала и конца затвердевания сплава. Соединив все точки начала затвердевания между собой, получим поверхность ликвидуса, а точки конца затвердевания дадут поверхность солидуса.

Предположим, что все три металла дают друг с другом эвтектические сплавы. Тогда диаграмма будет иметь вид, представленный на рис. 21. Точки e_1 , e_2 и e_3 расположены на поверхности ликвидуса и представляют эвтектики бинарных сплавов. Точка E является низшей точкой на поверхности ликвидуса и представляет тройную эвтектику. Чтобы не изображать всей пространственной модели, но в то же время иметь возможность для любого тройного сплава указать температуру плавления, пользуются проекциями изотермических кривых на

плоскость треугольника. С этой целью применяют способ, аналогичный способу изображения рельефа местности в топографии. Подобно тому, как на плоском листе бумаги горы и долины могут быть изображены в горизонталях, таким же образом при помощи изотермических кривых можно изобразить поверхности ликвидуса и солидуса.

Поверхность ликвидуса пересекают несколькими горизонтальными плоскостями, равноотстоящими друг от друга. Пересечение горизонтальной плоскости с поверхностью ликвидуса даст кривую линию. Все точки этой кривой отвечают началу затвердевания сплавов при температуре, соответствующей высоте ординаты до горизонтальной плоскости. Полученную изотермическую кривую проектируют на плоскость треугольника.

У каждой изотермы ставят цифру, показывающую температуру изотермы (рис. 22). Изотермы ликвидуса принято изображать сплошными линиями, а изотермы солидуса — пунктирными.

Имея в распоряжении такую диаграмму с проекциями изотерм, можно без пространственной модели прочесть температуру плавления любого сплава.

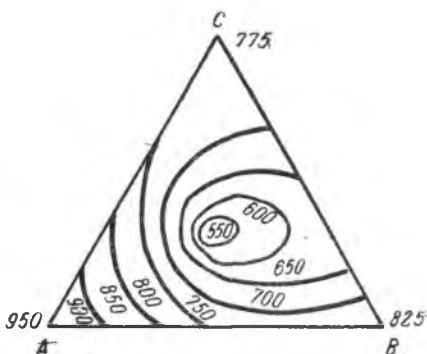


Рис. 22. Изотермические кривые тройной системы

15. Учение о фазах

Понятие о системе, компоненте, фазе. Группу веществ, в которой наблюдают происходящие превращения, принято называть системой. Если наблюдают превращения, происходящие в сплаве при его нагревании или охлаждении, то этот сплав и представляет систему. Система может быть простой и сложной.

Простая система состоит из одного какого-нибудь элемента или химического соединения; все превращения, которые могут происходить в простой системе, заключаются лишь в физических изменениях — переходе из одного агрегатного состояния в другое. Например, простая система, представляющая воду, может претерпевать следующие превращения: при охлаждении воды ниже 0°C она переходит в твердое агрегатное состояние — лед; при нагревании воды она может быть частично или полностью переведена в парообразное состояние.

В сложной системе имеется уже два или несколько элементов или химических соединений; в ней, кроме физичес-

ких изменений, могут наблюдаться и химические взаимодействия (образование твердых растворов, химических соединений и т. д.). Физические и химические превращения в такой системе могут быть связаны с изменением состава или концентрации образующихся веществ. Например, в сложной системе, представляющей сплав свинца с сурьмой, превращение заключается не только в том, что металлы плавятся, но также и в том, что они растворяются друг в друге, или, наоборот, могут выделяться из раствора в чистом виде.

Кроме подразделения систем на простые и сложные, различают системы однородные (гомогенные) и неоднородные (гетерогенные). Гомогенной, или однородной, называется простая система, находящаяся во всех своих точках в одинаковом физическом состоянии; например, совершенно чистое твердое железо или чистая жидкая вода без окружающего пара. Гетерогенной, или неоднородной, называется система, в которой вещества находятся в различном агрегатном состоянии или же настолько различаются химически, что между ними можно установить поверхности раздела.

Независимые составные части систем называются компонентами. Компонентами могут быть как простые вещества, так и определенные соединения. В первом из приведенных примеров был один компонент — вода, во втором примере было два компонента — свинец и сурьма.

Если в системе никаких химических изменений не происходит, то система называется физической. В такой системе составные части являются одновременно и компонентами. В системах, где протекают химические реакции, т. е. в так называемых химических системах, определить число компонентов сложнее. Например, при разложении известняка протекает реакция:



Система состоит из трех составных частей (CaCO_3 , CaO , CO_2), но компонентов здесь два, так как количество третьей составной части может быть найдено по разности, и любая из трех частей может быть получена из двух других, — следовательно, она не является независимой.

Для нахождения числа компонентов в химической системе руководствуются таким общим правилом: число компонентов равно числу составных частей минус число химических реакций, которые могут протекать в системе в данной области температур и давлений.

Однородные составные части в неоднородной системе называются фазами. Фаза представляет часть системы, отделенную от других частей видимыми поверхностями раздела; при

переходе через такую поверхность раздела происходит резкое изменение в свойствах системы. Например, жидкая и газообразная фазы — вода и пар — отделены видимой поверхностью раздела и имеют различные физические свойства. Очевидно, что фазами системы могут быть или чистые элементы, или химические соединения, или растворы и при этом в каком-нибудь одном из возможных физических состояний. Газы смешиваются между собой в любых соотношениях, поэтому газовая смесь всегда представляет одну фазу. Чистая жидкость или ненасыщенный раствор также образуют одну фазу. Каждое твердое вещество представляет собой одну фазу. Твердый однородный сплав составляет одну фазу, но если он включает зерна другого состава, то последние образуют вторую фазу. Система, состоящая из жидкости и ее паров, имеет две фазы. Первая фаза — жидкость, вторая — ее пары. Насыщенный раствор с осадком твердой соли на дне и паром над раствором, имеет три фазы: пар, раствор и твердая соль.

Степень свободы систем. Лед, вода и пар могут существовать совместно только при температуре $+ 0,0075^{\circ}\text{C}$ и давлении 4,579 мм рт. ст. Малейшее изменение температуры или давления повлечет за собой превращение воды в лед или наоборот. Если же взять систему вода — пар, то для совместного существования воды и пара имеется больше возможностей, так как они могут находиться в равновесии при различных давлениях и температурах, т. е. для этой системы имеется некоторая свобода в изменении основных факторов без нарушения равновесия. Но менять одновременно оба фактора нельзя, потому что каждому давлению будет соответствовать строго определенная температура и наоборот. Число условий (температура, давление, концентрация), которые можно в определенных пределах произвольно менять, не изменяя состояния равновесия системы, называется числом степеней свободы, или вариантносью системы. Для системы лед — вода — пар число степеней свободы равно нулю, для системы вода — пар одна степень свободы.

Правило фаз Гиббса. Условия, при которых отдельные фазы системы находятся в равновесии друг с другом, установлены физиком Гиббсом. Как показал Гиббс, в равновесной системе число фаз (f), число степеней свободы (F) и число компонентов (K) всегда связаны между собой так называемым правилом фаз:

$$F + f = K + 2. \quad (14)$$

То-есть в изолированной системе, находящейся в равновесии, число фаз плюс число степеней свободы равно числу компонентов плюс два.

На основании правила фаз системы классифицируются по числу компонентов и по числу степеней свободы. Системы, не имеющие ни одной степени свободы, называются *нонвариантными*, или *инвариантными*, системами. Отсутствие степеней свободы означает, что такие системы могут существовать только при строго определенных значениях температуры, давления и концентрации. Изменение хотя бы одного из этих условий ведет к смещению равновесия, вплоть до исчезновения одной из фаз.

Системы с одной степенью свободы называются *моновариантными*. В таких системах можно произвольно изменять в определенных пределах одно из переменных системы (температуру, давление, концентрацию), без того, чтобы в системе изменилось число фаз.

Системы с двумя степенями свободы называются *бивариантными*. Существуют системы и с большим числом степеней свободы.

Пример. Пользуясь правилом фаз, найти число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из раствора хлористого калия и поваренной соли в воде в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды¹.

Решение. Имеем одну газообразную фазу (водяной пар), одну жидкую (раствор) и две твердые (кристаллы NaCl и KCl.) Чтобы найти число степеней свободы, решаем уравнение (14) относительно F :

$$F = K + 2 - f,$$

подставив числовые значения K и f находим:

$$F = 3 + 2 - 4 = 1.$$

Следовательно, рассматриваемая система *моновариантна*. Действительно, не меняя число фаз в системе, можно произвольно изменять или температуру, или давление, или, наконец, концентрацию одной из солей в растворе.

Фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Если компонент один и одна фаза, то:

$$F = 1 - 1 + 2 = 2,$$

т. е. система *бивариантна*, имеет две степени свободы. Это подтверждает возможность изменения и давления и температуры в системе, состоящей только из льда, или только из воды, или только из пара.

При двух фазах:

$$F = 1 - 2 + 2 = 1,$$

т. е. система *моновариантна*. Примерами такой системы являются вода с паром над поверхностью лед — вода или лед — пар.

¹ Плетенев и Скляренок, Сборник примеров и задач по физической химии, 1936, стр. 92.

При трех фазах:

$$F = 1 - 3 + 2 = 0,$$

т. е. система невариантна, так как не имеет ни одной степени свободы.

Состояние системы может быть представлено графически. Такой график называется диаграммой состояния, или диаграммой равновесия. В основу графика кладутся результаты непосредственных измерений и наблюдений, которые откладываются на прямоугольные оси координат.

Например, для воды, на основании экспериментальных данных, установлены следующие факты:

1. Упругость пара жидкой воды возрастает с повышением температуры вплоть до критической температуры в 374°C .

2. Вода в твердом состоянии (лед) имеет небольшую, но измеримую упругость пара;

3. Температура замерзания с возрастанием давления понижается.

Данные опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1¹

Давление водяных паров при равновесном состоянии пар—вода—лед

Температура °C	Равновесие		
	вода—пар мм рт. ст.	лед—пар мм рт. ст.	лед—вода ат
- 20	—	0,770	1970
- 15	1,429	1,237	1590
- 10	2,143	1,947	1130
- 5	3,158	3,008	610
- 0	4,579	4,579	1
+ 20	17,535	—	—
+100	760,00	—	—
+374	217,5 ат	—	—

¹ Федулов, Учебник физической химии, 1940, стр. 124.

На рис. 23 представлена диаграмма состояния воды. Каждая точка на кривых соответствует одновременному существованию в равновесии двух фаз. Кривая AO дает равновесие системы лед — пар; кривая CO : вода — пар; кривая BO : вода — лед. В точке O кривая упругости пара над жидкой водой CO пересекается с кривой упругости пара над льдом AO и кривой точки замерзания BO .

Этой особенной точке отвечает равновесное существование всех трех фаз: лед — вода — пар и называют ее тройной точкой.

Рассмотренные кривые разделяют диаграмму на три области, отвечающие твердому, жидкому и газообразному состоянию воды. Если воду поместить в условия давления и температуры, соответствующие любой точке площади AOB , то она здесь перейдет полностью в твердое состояние; в жидком состоянии вода не может существовать при этих условиях, так

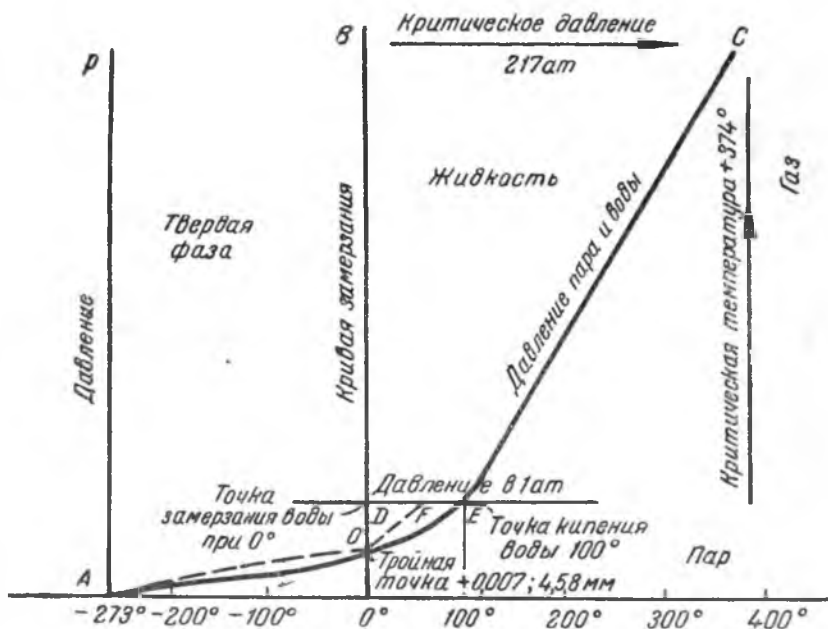


Рис. 23. Диаграмма состояния воды

как температура ниже, чем точка замораживания. Пар тоже не может существовать, а должен конденсироваться, по той причине, что давление в данной области превышает давление возгонки твердого вещества, изображаемого линией AO . Подобно этому, пар будет конденсироваться при давлениях, соответствующих области, лежащей над линией OC , и вода при этих условиях может находиться лишь в жидком состоянии. И, наоборот, при меньших давлениях, соответствующих области, лежащей ниже линии OC , вся вода должна превратиться в пар.

Закон распределения. Предположим, что имеется неоднородная (гетерогенная) система, состоящая из двух не смешивающихся

вающихся жидкостей. В систему введено какое-то вещество, растворяющееся в обеих жидкостях. Очень важно знать, как будет это вещество распределяться между обеими жидкостями.

Физик Нернст установил, что отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, при данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от абсолютных и относительных количеств всех веществ, участвующих в равновесной системе:

$$\frac{\text{Концентрация вещества в первой жидкости}}{\text{Концентрация вещества во второй жидкости}} = L,$$

$$\frac{c_1}{c_2} = L. \quad (15)$$

Величина L , равная отношению концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях, называется коэффициентом распределения. Закон распределения справедлив только при условии, что молекулярный вес растворенного вещества в обоих растворителях одинаков, т. е. если при растворении не происходит ни диссоциации, ни ассоциации растворенного вещества, или ассоциация и диссоциация происходят в одинаковой степени.

Закон распределения весьма важен для металлурга, потому что при многих металлургических процессах получают не смешивающиеся между собой и разделяющиеся по удельным весам расплавы.

16. Учение о коллоидах

Дисперсные системы. Большинство природных и искусственно полученных тел является системами, состоящими из нескольких сложных или простых веществ. Когда одно из веществ раздроблено и распределено в виде более или менее мелких частиц внутри другого вещества, имеющего непрерывное строение, то система называется дисперсной системой (от латинского слова *dispergere* — рассеивать). Раздробленное вещество называется дисперсной фазой системы, а растворитель дисперсионной средой. Наблюдения показывают, что как дисперсионная среда, так и дисперсная фаза могут быть в любом агрегатном состоянии. Если разболтать в воде мелкий порошок какого-нибудь нерастворимого вещества, например глины, то более крупные частицы осядут на дно, а мелкая муть остается как бы «висеть» в воде. Такие мут-

ные жидкости, в которых взвешены частицы твердого вещества, представляют дисперсную систему и называются суспензиями. Две жидкости, взаимно нерастворимые, тоже могут образовывать мутную смесь, называемую эмульсией. Если же оба компонента газообразны, то система не является дисперсной, так как в газах всегда имеется молекулярная раздробленность.

В соответствии с этим Оствальд предложил классифицировать все дисперсные системы по агрегатному состоянию образующих их фаз. Обозначая газообразное, жидкое и твердое состояния дисперсионной среды заглавными буквами Г, Ж и Т и состояние дисперсной фазы соответствующими строчными буквами, получим следующие комбинации:

—	Ж+г	Т+г
Г+ж	Ж+ж	Т+ж
Г+т	Ж+т	Т+т

В табл. 2 приведены примеры различных случаев дисперсных систем.

Таблица 2

Классификация дисперсных систем по Оствальду

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	г	ж	т
Г	—	Туманы	Дым, тонкая пыль
Ж	Пены	Эмульсии	Суспензии
Т	Твердые пены (пемза, пористые тела)	Некоторые минералы с жидкими включениями	Многие минералы (опал, рубин)

Дисперсные системы различаются друг от друга не только по агрегатному состоянию фаз, но и по крупности раздробленных частиц или, как говорят, по степени дисперсности, которая считается тем большей, чем меньше размеры частиц дисперсной фазы.

Суспензии и эмульсии принадлежат к грубодисперсным системам, так как частицы дисперсной фазы у них сравнительно

велики. Наоборот, обыкновенные растворы являются системами с очень высокой степенью дисперсности, поскольку распределенное вещество раздроблено до молекул, и весь раствор представляет одну фазу. Промежуточное положение занимают дисперсные системы, у которых размеры частиц хотя и больше, чем в обыкновенных растворах, но еще настолько малы, что могут быть обнаружены только с помощью ультрамикроскопа. Такие системы называют коллоидными растворами, или золями.

Между коллоидными растворами и обыкновенными или истинными растворами, с одной стороны, и суспензиями или эмульсиями, с другой стороны, нет резкой границы. Тем не менее дисперсные системы принято классифицировать по крупности частиц следующим образом:

1. Суспензии и эмульсии. Содержат частицы, видимые в микроскоп, с диаметром больше $0,1 \mu$ или 100μ (напомним, что один микрон $1 \mu = 0,001$ мм, что соответствует 10^{-4} см; один миллимикрон $1 \text{ м } \mu = 0,001 \mu$). Неоднородность системы обнаруживается невооруженным глазом.

2. Коллоидные растворы. Частицы различимы только в ультрамикроскоп и имеют диаметр от 100 до $1 \text{ м } \mu$. Они беспрепятственно проходят через поры обыкновенных фильтров, но могут быть задержаны перепонками из пергамента или бычьего пузыря.

3. Истинные растворы. Главнейший признак истинных растворов есть их гомогенность; частицы не могут быть обнаружены оптическим путем и имеют диаметр меньше одного миллимикрона.

Если в истинных растворах дисперсными частицами являются молекулы и ионы, то в коллоидных растворах частицы представляют целые агрегаты, состоящие из многих молекул.

Кристаллоидное и коллоидное состояния вещества. Первые наблюдения над коллоидными растворами были сделаны московским профессором Рейссом, который опубликовал свою работу в 1809 г. Шестьдесят лет спустя английский ученый Грэм исследовал растворы различных веществ на их способность проникновения через органические перепонки (пергамент, животный пузырь) и пришел к выводу, что вещества, способные кристаллизоваться (соли и т. п.), будучи растворены, быстро диффундируют в чистый растворитель и легко проходят через органические перепонки. Вещества же не кристаллизующиеся, являющиеся в твердом состоянии аморфными (клей и др.), диффундируют медленно и через перепонки не проходят. На этом основании первая группа веществ была названа кристаллоидами, а вторая — коллоидами, от греческих слов колла — клей и идос — видеть.

В это же время, независимо от Грэма, русский ученый Борщов опубликовал свою работу «О свойствах и строении коллоидов, участвующих в образовании растительных и животных организмов», в которой сформулировал основные положения коллоидной химии.

Новейшие исследования показали, что установленное ранее деление всех веществ на кристаллоиды и коллоиды должно быть оставлено, так как удалось получить некоторые типичные коллоиды (например белок) в кристаллическом состоянии, а также подобрать условия, при которых несомненные кристаллоиды получают в виде коллоидов.

Таким образом, в настоящее время можно говорить только о коллоидном и кристаллоидном состоянии вещества, подобно его агрегатным состояниям.

Движение молекул. Если каплю суспензии рассматривать в сильный микроскоп, то можно видеть, что диспергированные частицы не остаются в покое, а непрерывно двигаются по всевозможным направлениям. Движение их совершается крайне беспорядочно, по зигзагообразным линиям (рис. 24); оно может продолжаться сколь угодно долго, не ослабевая и не изменяя своего характера.

Это явление было открыто в 1827 г. английским ботаником Броуном и получило название броуновского движения.

Причиной этого видимого движения частиц суспензии является невидимое тепловое движение окружающих их молекул жидкости. Толчки, получаемые частицами суспензии со всех сторон от молекул жидкости, нарушают равновесие и заставляют их совершать причудливые движения.

Интенсивность броуновского движения быстро уменьшается с увеличением размеров частиц. В случае коллоид-

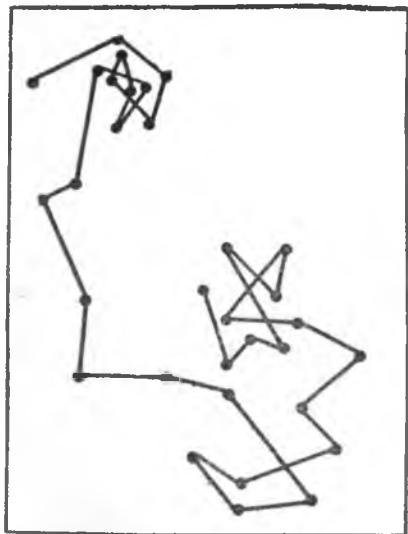


Рис. 24. Броуновское движение

ных растворов она еще достаточно велика, чтобы противодействовать силе тяжести и не давать возможности коллоидным частицам оседать на дно, как это имеет место в более грубых суспензиях.

Коллоидные системы довольно устойчивы и во многих случаях могут сохраняться годами, не подвергаясь видимым изменениям. Это говорит о том, что в них действуют какие-то силы, препятствующие укрупнению частиц и разрушению зольей.

Такими силами являются электрические заряды коллоидных частиц. Частицы гидратов окисей металлов заряжены положительно; частицы металлов, сульфидов и некоторых других веществ заряжены отрицательно. Так как одноименные заряды отталкиваются, то наличие зарядов у коллоидных частиц препятствует их сближению и слиянию в более крупные агрегаты, что и обуславливает устойчивость коллоидных растворов.

Однако уменьшение или уничтожение электрических зарядов приводит к понижению устойчивости коллоидных систем, способствуя слипанию частиц и их осаждению, а следовательно, и разрушению золя.

Процесс укрупнения коллоидных частиц носит название *коагуляции*, или *свертывания*. Многие золи коагулируют при нагревании, так как нагревание увеличивает скорость движения коллоидных частиц, которые, сталкиваясь в своем хаотическом движении, слипаются в более крупные агрегаты, выпадающие в осадок. Основным методом коагуляции является прибавление к коллоидному раствору небольших количеств различных электролитов или других коллоидов, частицы которых несут противоположный заряд. При этом происходит нейтрализация первоначального заряда частиц коллоида и быстрое их осаждение.

Обратимые и необратимые коллоиды. Выпадающие при коагуляции коллоидов осадки могут иметь различное строение. Одни коллоиды образуют студенистые осадки, удерживающие огромное количество растворителя; их называют *лиофильными* (от греческих слов *лио* — «растворяю» и *фило* — «люблю»). Другие осаждаются в виде порошков или хлопьев, почти не увлекая с собой растворителя; их называют *лиофобными* коллоидами (*фобос* по-гречески — «страх»). В частности, когда растворителем является вода, то говорят о *гидрофильных* и *гидрофобных* коллоидах. К гидрофильным коллоидам относятся клей, кремневая кислота, к гидрофобным — коллоидные металлы и сульфиды металлов; гидроксиды металлов занимают промежуточное положение между этими двумя классами.

Золи лиофильных коллоидов обладают высокой вязкостью. Золи лиофобных коллоидов обладают почти теми же физическими свойствами, что и чистая дисперсионная среда. Осаждение лиофильных коллоидов является обратимым процессом, в то время как осаждение лиофобных коллоидов представляет процесс необратимый. Поэтому лиофобные коллоиды называют

также необратимыми, лиофильные коллоиды называют обратимыми коллоидами.

Адсорбция. Дисперсная фаза, представляя мелко раздробленный материал, имеет очень большую поверхность. Например, кубик с длиной ребра в 1 см имеет общую поверхность, равную 6 см². Если такой кубик разрезать так, чтобы получилось 8 одинаковых кубиков с длиной ребра 0,5 см, то общая поверхность всех образовавшихся кубиков будет равна $8 \times 6 \times 0,5 = 12$ см². При делении на 1000 кубиков с длиной ребра в 1 мм общая поверхность будет равна 60 см². Если длина ребра кубиков равна 1 м, то величина поверхности возрастает до 60 000 см², или 6 м². Если кубики имеют длину ребра 1 м μ , что соответствует размерам частиц тонкодисперсного коллоидного раствора золота, то общая поверхность их составит 6000 м².

Поверхностные явления, не обнаруживающиеся в веществе, имеющем небольшую поверхность, например 6 см², становятся резко выраженными, если это вещество мелко раздроблено и имеет поверхность, например, в несколько квадратных метров.

Наиболее важное следствие большой поверхности — это явление адсорбции.

Адсорбцией называется способность вещества поглощать на своей поверхности газы, пары и растворенные вещества. Поглощающее вещество носит название адсорбента и может быть твердым веществом или жидкостью. Вещество, скапливающееся у поверхности адсорбента, называется адсорбируемым веществом.

Явление адсорбции объясняется тем, что частицы, расположенные на поверхности вещества, находятся в иных условиях, чем частицы, лежащие внутри вещества. Внутренние частицы связаны со своими соседями по всем направлениям, так что все действующие между ними силы взаимно уравниваются, у частиц же, находящихся на поверхности, уравнивлены только силы, направленные внутрь вещества и в плоскости самой поверхности. Поэтому у поверхности остается свободное силовое поле, за счет которого поверхностный слой частиц может притягивать к себе частицы из соприкасающейся с ним жидкой или газообразной фазы.

Адсорбированный слой частиц может быть мономолекулярным, т. е. иметь толщину одной молекулы, но иногда может удерживать и несколько слоев молекул. Адсорбированные молекулы не находятся в состоянии покоя на поверхности вещества, а совершают колебания. Некоторые из молекул отрываются и переходят обратно в окружающую среду, на их место поступают новые молекулы, в результате устанавливается со-

стояние адсорбционного равновесия, при котором в единицу времени поглощается поверхностью столько молекул, сколько и уходит с нее.

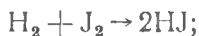
С увеличением концентрации поглощаемого вещества растет абсолютное количество адсорбируемых молекул, хотя в процентном отношении их адсорбируется меньше, чем при малых концентрациях. Кроме того, на адсорбцию оказывает влияние температура. Понижение температуры увеличивает количество адсорбированного вещества и, наоборот, повышение температуры уменьшает адсорбцию. Так как адсорбция — явление, происходящее только на поверхности вещества, то чем больше общая поверхность вещества, тем больше молекул оно может поглотить.

Учение об адсорбции получило свое основное направление благодаря работам проф. Московского университета акад. П. А. Ребиндера.

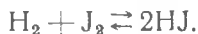
СТАТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

17. Равновесие в однородной системе

Химическое равновесие. При очень многих химических превращениях взаимодействующие вещества не расходуются полностью на образование продуктов реакции. Так, например, при совместном нагревании эквивалентных количеств водорода и иода в закрытом сосуде при температуре 356°C независимо от продолжительности нагревания образуется только 80% теоретического количества иодистого водорода. Если иодистый водород нагревать в закрытом сосуде при той же самой температуре, то происходит частичное его разложение, причем 80% вещества остается не превращенным, и дальнейшего разложения не наблюдается. Очевидно, что между иодом, водородом и иодистым водородом установилось равновесие. Равновесием называется такое состояние, при котором система по прошествии сколь угодно длительного времени не обнаруживает заметного изменения. После достижения равновесия водород и иод уже не соединяются друг с другом, а иодистый водород перестает разлагаться. Процессы фактически продолжают, но скорости их одинаковы, так что в конечном счете разлагается столько же иодистого водорода, сколько его образуется из водорода и иода. Эти два противоположных процесса выражаются уравнениями:



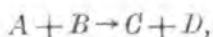
или иначе:



Равновесие наступает не потому, что химические реакции между молекулами не происходят вовсе, но потому что скорости реакций в том и другом направлении одинаковы, т. е. равновесие имеет подвижной, динамический характер. Таким образом, всякая химическая реакция идет только до момента достижения равновесия, и в момент равновесия сосуществуют как начальные, так и конечные вещества. При этом к равновесию можно

подойти как справа, так и слева, т. е. будем ли исходить из начальных веществ или из продуктов реакции, — все равно придем к равновесию.

Закон действующих масс. Итак, химическое равновесие зависит от равенства скоростей двух противоположных реакций. Скорость же протекания реакции в прямом или обратном направлении зависит в свою очередь от концентрации отдельных компонентов. Таким образом, если в реакцию вступают два вещества A и B , образующие два новых вещества C и D :



то скорость протекания реакции слева направо в каждый данный момент пропорциональна концентрациям веществ A и B . Обозначив концентрации этих веществ соответственно через c_A и c_B , получим уравнение скорости прямой реакции:

$$v_1 = K_1 c_A \cdot c_B,$$

где K_1 — постоянная величина, или константа скорости реакции, зависящая от природы обоих веществ и температуры. Она характеризует скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных одному молю.

Скорость v_1 , от наибольшей величины вначале реакции, будет уменьшаться по мере падения концентраций исходных веществ.

Вещества C и D , образующиеся во время реакции, начинают взаимно реагировать, образуя вновь вещества A и B .



Скорость этого процесса может быть выражена следующим уравнением:

$$v_2 = K_2 \cdot c_C \cdot c_D,$$

где K_2 — константа скорости обратной реакции. Вначале скорость обратной реакции равна нулю, но по мере увеличения концентраций веществ C и D она непрерывно увеличивается. Так как обе реакции идут одновременно, то наступит такой момент, когда скорости прямой и обратной реакции сравняются. В единицу времени будет появляться столько же продуктов реакции, сколько их распадается с образованием исходных веществ. В этот момент

$$v_1 = v_2,$$

или

$$K_1 c_A \cdot c_B = K_2 \cdot c_C \cdot c_D,$$

откуда:

$$\frac{c_A c_B \cdot K_2}{c_A c_B K_1} = K. \quad (16)$$

Величина K называется константой равновесия. Она зависит от температуры, но не зависит от количества реагирующих веществ. Можно готовить смеси различного состава из исходных веществ A и B — все равно пойдет реакция, которая закончится равновесием с постоянным значением K . Константу равновесия, вычисленную с помощью концентраций, принято обозначать K_c .

Полученное уравнение выражает закон действующих масс, который формулируется так: в состоянии равновесия отношение произведения концентраций реагирующих веществ к произведению концентраций продуктов реакции есть величина постоянная при данной температуре.

Применяя закон действующих масс к равновесию между иодом и водородом, с одной стороны, и иодистым водородом, с другой, — можем написать:



$$K = \frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}.$$

Для упрощения уравнения концентрации веществ обозначены $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$ и т. д. вместо c_{H_2} , c_{I_2} . Концентрация $[\text{HI}]$ взята в квадрате потому, что в реакции принимают участие две молекулы иодистого водорода. Это следует из того, что если концентрации $[A]$ и $[B]$ равны между собой, то при подстановке в уравнение получится:

$$[A] \cdot [B] = [A] \cdot [A] = [A]^2.$$

Если в реакции принимает участие n молекул вещества, то при написании константы равновесия концентрация этого вещества должна быть взята в n степени.

Уравнение химической реакции в общем виде можно написать так.



где A , B , C и D — обозначения реагирующих веществ,

m , n , p и q — число молекул реагирующих веществ.

Для такого общего случая уравнение закона действующих масс будет иметь вид:

$$K_c = \frac{[A]^m \cdot [B]^n}{[C]^p \cdot [D]^q}. \quad (16')$$

Применение закона действующих масс к газовым равновесиям и к равновесиям в жидкой среде. Если реакция протекает между веществами, находящимися в газообразной среде, то константу равновесия удобно выражать через парциальные давления. Константу равновесия, выраженную через парциальные давления, обозначают K_p .

Предположим, что парциальные давления веществ A , B , C и D соответственно равны p_A, p_B, p_C и p_D . Из уравнения Клапейрона известно, что $p = \frac{n}{V} RT$. Выражение $\frac{n}{V}$ представляет число молей в единице объема, т. е. концентрация c , следовательно:

$$p = cRT,$$

откуда

$$c = \frac{p}{RT}.$$

В общем случае, когда реакция протекает по уравнению $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$ и константа равновесия $K_c = \frac{c_A^m \cdot c_B^n}{c_C^p \cdot c_D^q}$, при замене концентраций парциальными давлениями, получим:

$$K_c = \frac{p_A^m \cdot p_B^n (RT)^p (RT)^q}{(RT)^m \cdot (RT)^n \cdot p_C^p \cdot p_D^q} = \frac{p_A^m \cdot p_B^n}{p_C^p \cdot p_D^q} (RT)^{p+q-(m+n)}$$

или, обозначив выражение $\frac{p_A^m \cdot p_B^n}{p_C^p \cdot p_D^q}$ через K_p , имеем:

$$K_c = K_p (RT)^{p+q-(m+n)}.$$

Показатель степени означает избыток числа граммолекул газов в правой части уравнения над левой частью. Если же реакция идет без изменения объема, то:

$$p + q = m + n \text{ и } p + q - (m + n) = 0;$$

$$(RT)^0 = 1 \text{ и } K_c = K_p. \quad (17)$$

Следовательно, для реакций, идущих без изменения объема, численное значение константы равновесия не зависит от того, вычислена ли она с помощью концентраций или через парциальные давления.

Пример 1. Смесь, состоящая из SO_2 , O_2 и N_2 , взятых в молекулярных отношениях 2:2:1:3,76, была пропущена через фарфоровую трубочку при 1000°C. Состав равновесной смеси под общим давлением в 759 мм рт. ст. следующий: $SO_2 : SO_3 : O_2 = 33,9 : 17,5 : 10,9$ моля.

Найти константу равновесия K_c реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$.

* Плетенев и Складенко, Сборник примеров и задач по физической химии, 1936, стр. 68.

Решение. Искомую константу можем выразить следующим уравнением:

$$K_c = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2 \cdot RT}$$

Для нахождения парциальных давлений реагирующих веществ определяем сначала количество молей азота, присутствующих в смеси; сумма числа молей SO_2 и SO_3 , имеющихся в равновесной смеси, равна числу молей взятого SO_2 .

Следовательно, число молей взятого SO_2 :

$$n_{\text{SO}_2} = 33,9 + 17,5 = 51,4;$$

число молей азота

$$n_{\text{N}_2} = 51,4 \frac{3,76}{2,62} = 73,77.$$

Парциальные давления газов прямо пропорциональны числу молей, заключенных в данном объеме:

$$\frac{p_{\text{SO}_2}}{P} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{\Sigma n}$$

Следовательно, парциальные давления реагирующих веществ при равновесии имеют такие значения:

$$p_{\text{SO}_2} = P \frac{n_{\text{SO}_2}}{\Sigma n}; \quad p_{\text{O}_2} = P \frac{n_{\text{O}_2}}{\Sigma n}; \quad p_{\text{SO}_3} = P \frac{n_{\text{SO}_3}}{\Sigma n},$$

где P — общее давление при равновесии;

n_{SO_2} , n_{SO_3} , n_{O_2} — число молей SO_2 , SO_3 и O_2 при равновесии;

Σn — сумма числа молей всех газов.

Откуда

$$K_c = \frac{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2} \cdot P}{n_{\text{SO}_3}^2 \cdot \Sigma n \cdot RT}$$

и

$$\Sigma n = 33,9 + 17,5 + 10,9 + 73,77 = 136,07.$$

Значение R берем в литро-атмосферах, и тогда давление P тоже следует подставить в атмосферах:

$$P = \frac{759}{760} \text{ ат.}$$

Таким образом,

$$K_c = \frac{33,9^2 \cdot 10,9 \cdot 759}{17,5^2 \cdot 136,07 \cdot 0,082 \cdot 1000 \cdot 760} = 0,00366.$$

Полученную цифру удобнее записать в таком виде:

$$K_c = 0,00366 = 3,66 \cdot 10^{-3}.$$

Если равновесная реакция протекает в гомогенной жидкой среде, то константу равновесия вычисляют по упругости пара. Для растворенных веществ пользуются концентрацией, которую обычно выражают в молях на литр.

Пример 2. Для реакции взаимодействия спирта с уксусной кислотой:



Константа равновесия $K_c = 0,25$. Вычислить равновесное количество образовавшегося эфира, если исходная смесь содержит два моля спирта и один моль кислоты¹.

Решение. Число молей эфира, образовавшегося к моменту равновесия, обозначим через x . Тогда в равновесной смеси имеем:

$$K_c = \frac{(C_2H_5OH) \cdot (CH_3COOH)}{(CH_3COOC_2H_5) \cdot (H_2O)} = 0,25.$$

Число молей:

$$\begin{array}{l} \text{эфира} = x; \\ \text{воды} = x, \\ CH_3COOH = 1 - x; \\ C_2H_5OH = 2 - x; \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{(2-x)(1-x)}{x^2} = 0,25; \\ 0,75x^2 - 3x + 2 = 0; \\ x_1 = 0,85; \\ x_2 = 3,15. \end{array}$$

Второе решение отбрасывается, как неудовлетворяющее условиям задачи, так как исходная смесь содержит всего один моль кислоты, т. е. эфира может образоваться не больше одного моля. Количество образовавшегося эфира составляет 0,85 моля или

$$0,85 \cdot 88 = 74,8 \text{ г},$$

где 88 г — молекулярный вес эфира.

Зависимость равновесия от температуры и давления. Равновесие химической реакции определяется температурой, давлением и отношением количества реагирующих веществ. При изменении какого-нибудь из этих факторов можно сдвинуть равновесие в ту или иную сторону. При сильном сдвиге равновесия в какую-нибудь сторону концентрация, по крайней мере одного из компонентов, может сделаться очень малой. Поэтому все реакции являются обратимыми, но для реакций, практически идущих до конца, равновесие настолько сдвинуто в одну сторону, что содержание исходных веществ стало исчезающе малым.

При определении направления реакции следует руководствоваться принципом Ле-Шателье, который может быть формулирован следующим образом: если система, находя-

¹ Федулов, Физическая химия, 1940, стр. 110.

щаяся в равновесии, будет подвергнута внешнему воздействию, то в ней произойдет изменение, противодействующее этому воздействию и стремящееся восстановить первоначальные условия.

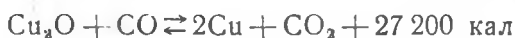
Этим объясняется стремление всякой системы сохранять состояние равновесия.

Допустим, что при реакции выделяется Q кал тепла.



и реакция протекает слева направо; при обратном направлении реакции тепло будет поглощаться. Система находится в равновесии при $t^\circ \text{C}$. При повышении температуры, согласно принципу Ле-Шателье, в системе должен произойти процесс, связанный с поглощением тепла, и, следовательно должно обнаружиться стремление к понижению температуры.

Таким образом, повышение температуры способствует увеличению концентраций тех веществ, образование которых является результатом эндотермического процесса. Например, реакция:



в направлении верхней стрелки является экзотермической, т. е. сопровождается выделением тепла, и обратная реакция является эндотермической, т. е. сопровождается поглощением тепла. Если повысить температуру системы, то повысится ее запас теплоты. В противоположность этому внешнему влиянию реакция идет почти до конца в направлении нижней стрелки, поскольку эта реакция поглощает тепло. Понижение температуры заставляет реакцию идти в направлении второй стрелки.

Допустим теперь, что реакция идет с изменением числа молей, например:



Эта реакция сопровождается уменьшением объема, так как исчезает один моль кислорода и два моля окиси углерода — всего три моля, а образуются только два моля углекислого газа.

Система находится в равновесии также при строго определенном давлении.

При увеличении давления, согласно принципу Ле-Шателье, в системе должен произойти процесс, стремящийся уменьшить давление путем уменьшения числа молей газа в данном объеме. Очевидно, что внешнее давление сместит равновесие в сторону образования углекислого газа. Таким образом, для реак-

ций, идущих с уменьшением числа молей, повышение внешнего давления увеличивает выход продукта реакции, а для реакций, идущих с увеличением числа молей, повышение внешнего давления уменьшает выход продукта. Равновесие реакций, идущих без изменения числа молей, от внешнего давления не зависит.

18. Равновесие в неоднородной системе

Константа равновесия. Закон действующих масс справедлив только для гомогенной среды, так как он определяет равновесие внутри однородных частей системы. Однако с известными поправками он может быть применен и к неоднородным системам. Так, например, при восстановлении закиси меди с помощью окиси углерода в замкнутом пространстве реакция идет не до конца. Устанавливается равновесие, согласно уравнению:



Реакция начинается в направлении, указанном верхней стрелкой, но, по мере того, как образуется значительное количество меди и углекислого газа, начнется обратная реакция. Обе реакции достигнут одинаковой скорости, а, следовательно, четыре вещества будут находиться в состоянии равновесия. Система гетерогенна, так как закись меди и медь находятся в твердом состоянии, а окись углерода и углекислый газ — в газообразном. Можно допустить, что закись меди и медь также присутствуют в газообразной части системы в виде паров с очень малыми упругостями, которые будут соответствовать упругостям насыщенного пара этих веществ. При постоянной температуре упругость пара этих веществ не зависит от их количества в реакционной смеси и, следовательно, будет величиной постоянной. Константа равновесия для данной реакции будет:

$$K_p' = \frac{p_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{Cu}}^2 \cdot p_{\text{CO}_2}}.$$

Но, так как $p_{\text{Cu}_2\text{O}}$ и p_{Cu} представляют величины постоянные, а значит и отношение их: $\frac{p_{\text{Cu}_2\text{O}}}{p_{\text{Cu}}^2} = \text{const}$, то эту постоянную величину можно объединить с константой равновесия. Тогда получим:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Таким образом, в равновесных системах, состоящих из твердых тел и газов, при написании константы равновесия, упругость паров твердых тел не учитывается, так как она является величиной постоянной.

Отношение $p_{\text{CO}} : p_{\text{CO}_2}$ будет оставаться постоянным при любой данной температуре; если же добавить в систему CO_2 , а, следовательно, повысить его парциальное давление CO_2 , то реакция пойдет в направлении нижней стрелки до тех пор, пока парциальное давление CO_2 не снизится до такой величины, при которой равновесие опять восстановится. В свою очередь добавление окиси углерода вызовет реакцию в направлении слева направо. Можно полностью восстановить закись меди до меди

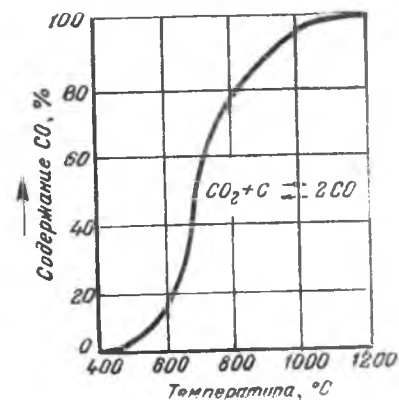


Рис. 25. Кривая равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$

путем пропускания тока газа окиси углерода над твердой закисью меди, так как ток газа будет уносить прочь углекислый газ по мере его образования и не даст ему возможности концентрироваться в такой степени, при которой имела бы место обратная реакция.

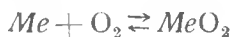
Чрезвычайно большое значение для восстановительных процессов имеет следующая реакция:



На рис. 25 представлена кривая, показывающая различные концентрации $\text{CO} + \text{CO}_2$, которые могут существовать в состоянии равновесия при различных температурах. Углекислый газ не может существовать при температуре выше 1000°C в присутствии углерода; следовательно, окись углерода не является восстановителем при температуре выше 1000°C , ибо для того, чтобы окись углерода восстановила что-либо, она сама должна окислиться до углекислого газа.

Итак, в гетерогенных системах константа равновесия зависит только от парциального давления газообразного вещества.

Упругость диссоциации. Если мы обозначим какой-либо металл через Me , то уравнение:



изображает общую реакцию окисления, которая является обратимой. Реакция окисления может находиться в равновесии только под определенным давлением кислорода, при изменении которого равновесие сдвигается в ту или иную сторону. Это давление является мерой устойчивости окисла и носит название упругости диссоциации.

Константу равновесия приведенной реакции следует записывать так:

$$K_p = P_{O_2}.$$

Когда достигнуто состояние равновесия при данной температуре, упругость диссоциации окисла численно равна парциальному давлению окружающего кислорода. Нормальное атмосферное давление равно 760 мм рт. ст., так как воздух содержит 21% O_2 по объему, то парциальное давление кислорода воздуха может быть найдено из следующей пропорции:

$$\begin{aligned} 760 \text{ мм} &— 100\% \\ x &— 21\% \\ x &= \frac{760 \cdot 21}{100} = 160 \text{ мм.} \end{aligned}$$

Если упругость диссоциации окисла меньше парциального давления кислорода воздуха, то происходит окисление металла.

Если же упругость диссоциации окисла превышает парциальное давление кислорода воздуха, то происходит диссоциация окисла. С повышением температуры упругость диссоциации быстро возрастает. В табл. 31 приведена упругость диссоциации окиси меди при различных температурах. Из таблицы видно, что упругость диссоциации окиси меди превышает парциальное давление кислорода воздуха при температуре 1020°C и, следовательно, начиная с этой температуры окись меди переходит

в закись меди, при температуре 1070°C этот переход полностью завершается. Если окислы обладают высокими упругостями диссоциации при сравнительно низких температурах, то это служит признаком их легкой восстанавливаемости. Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что наиболее трудно восстанавливаемым окислом является окись цинка.

Таблица 3

Упругость диссоциации окиси меди
($4\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$)

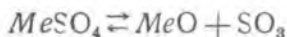
Температура °C	Упругость диссоциации мм рт. ст.
960	50
1000	118
1010	142
1020	174
1030	212
1040	258
1050	314
1060	380
1070	458

Таблица 4¹

Реакции	Температура °C
$2Ag_2O \rightleftharpoons 4Ag + O_2$	130
$4Cl_2O \rightleftharpoons 2Cu_2O + O_2$	1020
$2Cu_2O \rightleftharpoons 4Cu + O_2$	1662
$2CuO \rightleftharpoons 2Cu + O_2$	1502
$2PbO \rightleftharpoons 2Pb + O_2$	2075
$2NiO \rightleftharpoons 2Ni + O_2$	2478
$2ZnO \rightleftharpoons 2Zn + O_2$	3554
$6Fe_2O_3 \rightleftharpoons 4Fe_3O_4 + O_2$	1375

¹ Ньюто н, Введение в металлургию, 1943, стр. 276.

Упругость диссоциации является важной характеристикой всех соединений, которые могут диссоциировать с выделением газообразных продуктов. Такие реакции, как диссоциация сульфатов:



и карбонатов



будут развиваться слева направо только в том случае, когда упругость диссоциации $MeSO_4$ или $MeCO_3$ соответственно выше, чем парциальные давления SO_3 и CO_2 .

Константа равновесия при диссоциации сульфата будет:

$$K_p = p_{SO_3}$$

а при диссоциации карбоната:

$$K_p = p_{CO_2}$$

В табл. 5 приведена упругость диссоциации углекислого кальция, из которой видно, что полное разложение $CaCO_3$ произойдет только при его нагревании свыше $910^\circ C$, когда давление углекислого газа будет превышать атмосферное.

Таблица 5¹

Упругость диссоциации углекислого кальция

Температура, °C	725	750	815	840	870	892	910
Давление, мм рт. ст. . .	71	100	230	342	500	626	755

¹ Каблук ов, Гапон, Гриндель, Физическая и коллоидная химия, 1942, стр. 199.

Однако, если удалять углекислый газ по мере того, как он выделяется, можно достигнуть полного разложения при низкой температуре, так как равновесие диссоциации зависит только от парциального давления углекислого газа.

Пример. Прилагая закон действующих масс к процессу диссоциации $ZnCO_3$, протекающему по уравнению $ZnO + SO_3 \rightleftharpoons ZnSO_4$, получаем для константы равновесия выражение:

$$K_p = p_{SO_3}.$$

Показать, что это выражение не противоречит правилу фаз.
Решение. Выражение:

$$K_p = f_{SO_3}$$

показывает, что система, состоящая из ZnO , SO_3 и $ZnSO_4$ при равновесии есть система моновариантная и состояние вполне определяется одной переменной. Каждой температуре соответствует определенное давление SO_3 и обратно.

Система эта состоит из трех фаз: одной газообразной SO_3 и двух твердых ZnO и $ZnCO_3$. Составных частей в системе три — SO_3 , ZnO и $ZnSO_4$, но число компонентов два.

По правилу фаз известно, что число компонентов равно числу составных частей минус число возможных реакций между ними, т. е.:

$$F = 2 + 2 - 3 = 1,$$

и подтверждает, что эта система моновариантна.

Таким образом, при помощи правила фаз мы приходим к тому же выводу о числе степеней свободы системы, что и на основании закона действующих масс.

Вывод, полученный при рассмотрении этого примера, имеет общее значение, и во всех остальных случаях правило фаз и закон действующих масс, конечно, не противоречат друг другу.

Хорошо исследованы случаи диссоциации солей с кристаллизационной водой. Например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и другие подобного рода соли, находясь на воздухе, выделяют воду в виде пара. Если их поместить в замкнутое пространство, то потеря воды будет продолжаться до тех пор, пока упругость пара воды не достигнет известной, вполне определенной для данной температуры величины, причем эта величина совершенно не зависит от того, сколько уже испарилось воды из соли.

ГЛАВА IV

ТЕРМОХИМИЯ

19. Теплоемкость вещества

Определение теплоемкости. Теплоемкость средняя и истинная. Различные вещества взяты в одинаковых весовых количествах, будучи нагреты на одно и то же число градусов, способны поглощать различные количества тепла, т. е. обладают различной теплоемкостью.

Для измерения количества тепла, которое поглощается или выделяется различными телами, служит калория. Малой калорией называется количество тепла, которое требуется для того, чтобы поднять температуру одного грамма воды с $14,5^{\circ}$ до $15,5^{\circ}$ по Цельсию. Большая калория равна 1000 малых калорий.

Различают теплоемкости: удельную, молекулярную и атомную.

Под удельной теплоемкостью следует понимать то количество тепла, которое надо сообщить одному грамму вещества для повышения его температуры на 1° .

Молекулярной, или молярной, теплоемкостью называется количество теплоты, затрачиваемое на нагревание одной граммолекулы газа на 1° . Молекулярная теплоемкость вещества равна произведению удельной теплоемкости на молекулярный вес вещества.

Атомной теплоемкостью называется то количество тепла, которое затрачивается на нагревание одного атома вещества на 1° С. Атомная теплоемкость вещества равна произведению удельной теплоемкости на атомный вес вещества.

Для определения теплоемкости испытуемое вещество нагревают до определенной температуры и затем погружают в калориметр, в который налита вода. Если вода в калориметре имеет температуру ниже, чем температура опущенного в нее тела, то вода нагревается, а тело охлаждается до тех пор, пока их температуры не сравняются. Тепло, потерянное телом, должно быть равно теплу, полученному калориметром. Обозначим массу самого калориметра m_1 , удельную теплоемкость вещества калориметра C_1 , массу воды в калориметре m_2 , начальную температуру воды и калориметра t_1 , массу испытуемого

тела m , его удельную теплоемкость C и начальную температуру t_1 , а окончательную температуру калориметра и тела θ . По закону сохранения энергии тепло, отданное телом, равно теплу, полученному калориметром; можно написать уравнение теплообмена между испытуемым телом и калориметром:

$$mC(\theta - t_1) = m_1 C_1 (\theta - t_1) + m_2 (\theta - t_1).$$

Отсюда и определяем искомую удельную теплоемкость вещества тела:

$$C = \frac{m_1 C_1 (\theta - t_1) + m_2 (\theta - t_1)}{m(\theta - t_1)} \quad (18)$$

Умножая полученную удельную теплоемкость вещества на атомный или молекулярный вес вещества, можно вычислить соответственно атомную или молекулярную теплоемкость (табл. 6).

Таблица 6

Удельные теплоемкости некоторых элементов¹

Элементы	Удельная теплоемкость в твердом состоянии	Удельная теплоемкость в жидком состоянии
Ag	0,0557 + 0,0000067 t	0,056
Al	0,218 + 0,000048 t	0,259
Cd	0,0548 + 0,000012 t	0,048
Cu	0,092 + 0,0000125 t	0,112
C	0,206 + 0,000178 $t - 3,3 \cdot 10^{-8} t^2$	—
Fe	0,105 + 0,000053 t (0—300 °C)	0,21
Ni	0,103 + 0,000051 t	0,16
Pb	0,0302 + 0,000006 t	0,0335
Sn	0,0534 + 0,000017 t	0,055
Si	0,1725 + 0,000064 $t - 3,9 \cdot 10^{-8} t^2$	0,20
Zn	0,0919 + 0,000020 t	0,11358 + 8 · 10 ⁻⁶ t

¹ Вольский, Теория металлургических процессов, 1935, ч. 1, стр. 27.

Пример. Алюминиевый калориметр, масса которого равна 200 г, вмещает 260 г воды с температурой 10°C. В калориметр всыпано 400 г гранулированного свинца, предварительно нагретого до температуры 100°C. При этом температура воды поднялась до 13,5°C. Определить по данным опыта удельную теплоемкость свинца.

Решение. Придерживаясь принятых обозначений, записываем:

$$\begin{aligned} m_1 &= 200 \text{ г}; & t_1 &= 10^\circ\text{C}; \\ m_2 &= 260 \text{ г}; & t &= 100^\circ\text{C}; \\ m &= 400 \text{ г}; & \theta &= 13,5^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Из табл. 6 удельных теплоемкостей находим, что для материала калориметра $C_1 \approx 0,22$. Подставляя число в формулу (18), вычисляем удельную теплоемкость свинца.

$$C = \frac{200 \cdot 0,22(13,5 - 10) + 260(13,5 - 10)}{403(100 - 13,5)} = 0,0307 \text{ кал/град.}$$

Так как атомный вес свинца равен 207,22, то атомная теплоемкость его будет:

$$0,0307 : 207,22 = 6,36 \text{ кал/град.}$$

Различают теплоемкость среднюю и истинную.

Если телу с массой m и с температурой t_1 сообщить тепло Q , то тело нагреется до температуры t_2 ; при этом оно поглотит тепло, количество которого может быть определено по формуле:

$$Q = m\bar{C}(t_2 - t_1),$$

где \bar{C} — является средней теплоемкостью в пределах температур от t_2 до t_1 .

Если разность температур бесконечно мала, то теплоемкость, отнесенную к определенной температуре, называют истинной теплоемкостью.

Многочисленные измерения теплоемкостей газообразных, жидких и твердых тел показали наличие зависимости теплоемкости от температуры.

Частицы одноатомных газов обладают исключительно поступательным движением; поэтому теплоемкость одноатомных газов от температуры не зависит. Многоатомная молекула при низких температурах представляет относительно жесткую систему, в которой взаимные расстояния между атомами постоянны. При возрастании температуры взаимные связи атомов и молекул ослабевают, и начинает играть все большую и большую роль колебательное движение атомов внутри самой молекулы; при достаточно высоких температурах эти внутри-молекулярные движения приводят к полному распаду молекулы, т. е. к ее диссоциации. Этим и объясняется наблюдающееся возрастание теплоемкости с повышением температуры. Изменение теплоемкости с температурой может быть выражено следующей эмпирической формулой:

$$C = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

Для большинства вычислений достаточно бывает ограничиться тремя первыми слагаемыми.

Коэффициенты a , b и c определяются опытным путем для каждого данного вещества. В табл. 7 приведены значения этих коэффициентов для некоторых газов.

Таблица 7
Зависимость C_p некоторых газов от температуры¹

Газы	C_p
Одноатомные газы	5.0
H_2	$6.50 + 0.0009 \cdot T$
$O_2, N_2, CO, HCl, HBr, HJ$	$6.50 + 0.0010 \cdot T$
Cl_2, Br_2, I_2	$7.4 + 0.001 \cdot T$
H_2O, H_2S	$8.81 - 0.0019 \cdot T + 0_5 222 \cdot T^2$
CO_2, SO_2	$7.0 + 0.0071 \cdot T - 0_5 186 \cdot T^2$
CH_4	$7,5 + 0,005 \cdot T$

Примечание. $0,0_5 222$ означает $0,00000222$ и $0_5 186$ означает $0,0000186$.

¹ Ф е д у л о в, Физическая химия, 1940, стр. 69.

Зависимость истинной теплоемкости от температуры представлена графически на рис. 26. На горизонтальной оси отложены температуры, на вертикальной — теплоемкости. Если при температуре t_1 истинная теплоемкость выражается ординатой t_1A , то, непрерывно увеличиваясь с возрастанием температуры, она достигает величины t_2B при некоторой температуре t_2 . Таким образом, кривая AB показывает закономерное возрастание теплоемкости по мере поднятия температуры тела. Количество тепла, необходимое для нагревания тела от температуры t_1 до t_2 , численно равно площади t_1ABt_2 . Если провести горизонтальную прямую MN так, чтобы площадь t_1Mnt_2 была равновелика площади t_1ABt_2 , то ордината Mt_1 будет равна средней теплоемкости \bar{C} .



Рис. 26. Зависимость теплоемкости от температуры

Теплоемкость газообразных веществ. В главе об агрегатных состояниях упоминалось, что, говоря о теплоемкости газообразных тел, следует различать теплоемкость, определенную при постоянном давлении, т. е. C_p , и при постоянном объеме C_v .

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что величина теплоемкости того или иного вещества находится в связи со строением его молекулы. Проанализируем это явление с теоретической точки зрения.

Пользуясь основным уравнением кинетической теории газов, определим кинетическую энергию молекулы газа. Выражение $\frac{1}{2} Nmu^2$ представляет кинетическую энергию молекул; обозначим ее через E .

Тогда:

$$pV = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2.$$

Если $\frac{1}{2} N m \bar{u}^2$ отвечает E , то $\frac{1}{3} N m \bar{u}^2$ будет равна x .

$$x = \frac{\frac{1}{3} N m \bar{u}^2 \cdot E}{\frac{1}{2} N m \bar{u}^2} = \frac{2}{3} E.$$

Следовательно,

$$pV = \frac{2}{3} E,$$

откуда

$$E = \frac{3}{2} pV,$$

А так как $pV = RT$, то

$$E = \frac{3}{2} RT, \quad (19)$$

т. е. кинетическая энергия газовых молекул пропорциональна абсолютной температуре.

При нагревании одного моля газа в закрытом сосуде от T до $(T + 1)$ градусов его кинетическая энергия соответственно увеличится с $\frac{3}{2} RT$ до $\frac{3}{2} R(T + 1) = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} R$, т. е. на величину $\frac{3}{2} R$.

Так как $R = 1,98$ кал/град, то увеличение кинетической энергии составляет приблизительно 3 кал/град.

Если бы в результате нагревания увеличивалась только энергия поступательного движения, то молекулярная теплоемкость при постоянном объеме C_V равнялась бы 3 кал/моль-град у всех газов. Но молекулы часто состоят из нескольких атомов и представляют сложные системы, внутри которых совершаются вращательные и колебательные движения. Опытные данные показывают, что наименьшую теплоемкость имеют одноатомные газы (для аргона, паров калия или натрия $C_V = 2,98$ кал). По мере усложнения строения молекулы, теплоемкость возрастает, так как часть тепла расходуется на внутри-молекулярные движения (для водорода, молекула которого состоит из двух атомов, $C_V = 4,87$ кал; для углекислого газа, трехатомного, $C_V = 6,75$ кал).

Особенно велика теплоемкость газа, находящегося в состоянии диссоциации, потому что поглощаемая теплота расходуется не только на повышение температуры, но и на процесс диссоциации, протекающий с поглощением тепла.

Так как

$$C_p = C_v + R,$$

то

$$C_p = C_v + 1,98 \text{ кал/град.}$$

Для любого газа, зная его теплоемкость при постоянном объеме, можно вычислить теплоемкость при постоянном давлении.

В металлургии приходится иметь дело главным образом с C_p , так как процессы проводятся под постоянным давлением, равным одной атмосфере.

Таблица 8

Молекулярная теплоемкость газов ¹

Газ	Формула	C_p	C_v	C_p/C_v
Гелий	He	4,97	2,98	1,67
Аргон	A	4,97	2,98	1,67
Водород	H ₂	6,86	4,87	1,41
Кислород	O ₂	7,04	5,04	1,40
Азот	N ₂	6,925	4,929	1,41
Окись углерода	CO	6,94	4,94	1,40
Хлор	Cl ₂	8,04	5,93	1,36
Углекислый газ	CO ₂	8,79	6,75	1,30
Аммиак	NH ₃	8,74	6,67	1,31
Ацетилен	C ₂ H ₂	8,88	6,83	1,28
Этилен	C ₂ H ₄	10,25	8,20	1,25
Этан	C ₂ H ₆	11,47	9,40	1,22

¹ Лаури, Сегден, Раковский, Курс физической химии, 1933, стр. 22.

В приводимой табл. 8 помещены молекулярные теплоемкости газов, найденные опытным путем. Эти экспериментальные величины довольно хорошо совпадают с теми значениями теплоемкостей, которые вычисляют по соответствующим формулам, даваемым теорией.

Теплоемкость жидкостей и твердых тел. Получаемые экспериментальным путем теплоемкости жидких тел труднее поддаются теоретическому объяснению, так как до сих пор неясны представления о взаимном движении частиц жидкости; кроме того, вопрос усложняется наличием сил взаимодействия между частицами жидкости.

Что касается твердого тела, то частицы его располагаются в правильную кристаллическую решетку и движутся не беспорядочно, а колеблются около определенных центров. Выше было указано, что кинетическая энергия одной граммолекулы газа при температуре T равна $\frac{3}{2} RT$ или $3T$ кал, так как $R=2$ кал (приблизительно). Можно допустить, что средняя кинетическая энергия атомов в твердом одноатомном простом веществе будет одинаковой величины с величиной кинетической энергии газовых молекул. Кроме того, колеблющиеся атомы, испытывающие притяжение соседних атомов, должны обладать потенциальной энергией.

По закону механики эта средняя потенциальная энергия должна быть равна средней кинетической энергии. Следовательно, суммарная энергия одного грамма твердого вещества должна равняться $6T$ кал при T° и $6(T+1)$ кал при $(T+1)^\circ$. Это значит, что тепло, необходимое для повышения температуры одного грамма твердого вещества на 1° , составит $6(T+1) - 6T = 6$ кал.

Ученые Дюлонг и Пти в 1818 г. экспериментальным путем определили, что атомная теплоемкость большинства твердых простых веществ колеблется около 6 кал/град. Лучше всего по правилу Дюлонга и Пти следуют металлы. Исключение из этого правила, как это видно из прилагаемой табл. 9, составляют бор, углерод и сера.

Таблица 9

Атомная теплоемкость твердых простых веществ¹

Элемент	Атомный вес	Удельная теплоемкость 20—100	Атомная теплоемкость	
			20—100°	—230+196°
Бор	11,0	0,2616	2,9	0,24
Углерод	12,00	0,1990	2,4	0,03
Магний	24,32	0,2492	6,1	1,74
Алюминий	27,1	0,2173	5,9	1,12
Фосфор	31,04	0,1981	6,2	1,34
Сера	32,07	0,1780	5,7	1,75
Хром	52,0	0,1210	6,3	0,70
Железо	55,84	0,1146	6,4	0,86
Медь	63,57	0,0936	6,0	1,66
Цинк	65,37	0,0931	6,1	2,52
Серебро	107,88	0,0566	6,1	2,62
Олово	119,0	0,0556	6,6	3,41
Золото	197,2	0,0316	6,2	3,16
Свинец	207,1	0,031	6,4	4,96

¹ Лаури, Сегден, Раковский, Курс физической химии, 1933, стр. 88.

Однако это не идет в разрез с теоретическими заключениями, потому что при повышении температуры теплоемкость углерода быстро увеличивается, приближаясь к нормальной величине. При 200° она равна 3,25 кал/град; при 600° —5,28 кал/град; при 1000° —5,51 кал/град.

Изменение атомной теплоемкости с температурой представлено графически на рис. 27.

Для большинства твердых простых веществ атомная теплоемкость уже при обыкновенной температуре приближается к 6 кал, как видно из кривой для свинца, в случае же углерода атомная теплоемкость приближается к максимальной величине только при высоких температурах.

Закон Дюлонга и Пти может быть выражен следующей формулировкой: один грамматом любого твердого простого вещества требует для повышения своей температуры на один градус одинаковое количество теплоты, в среднем равное 6 кал.

Теплоемкости расплавленных веществ очень мало изменяются с температурой; в частности, для металлов их можно считать постоянными, причем в большинстве случаев теплоемкость жидкой фазы данного вещества больше, чем теплоемкость твердой фазы. Однако для многих металлов, наоборот, теплоемкость в расплавленном состоянии меньше, чем в твердом. В табл. 10 приведены теплоемкости некоторых металлов в твердом и жидком состоянии.

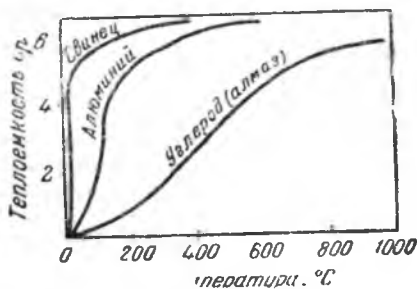


Рис. 27. Изменение атомной теплоемкости с температурой

Таблица 10
Теплоемкость некоторых металлов в твердом и жидком состояниях¹

Металл	Истинная атомная теплоемкость	
	в твердом состоянии	в жидком состоянии
Sn	6,79 (225 °C)	6,17 (250—600 °C)
Cu	{ 7,79 (900 °C) 8,52 (1025 °C)	7,775 (1250—1450 °C)
Pb	7,58 (300 °C)	6,75 (375—750 °C)
Zn	6,96 (350 °C)	8,07 (450—800 °C)
Ag	7,80	8,70 (961—1100 °C)

¹ Вольский. Теория металлургических процессов, 1935, стр. 26.

Закон Дюлонга и Пти применим не только к элементам, но может быть с успехом использован для определения удельных теплоемкостей химических соединений. Установлено, что молекулярная теплоемкость соединения обычно равна сумме атомных теплоемкостей составляющих ее элементов. Так как атомная теплоемкость большинства элементов равна приблизительно 6 кал/град, то очевидно, что молекулярная теплоемкость соединения равна $6l$, где l — число атомов в молекуле. При этом, если в состав химического соединения входят элементы, имеющие атомную теплоемкость ниже нормальной, то при вычислениях следует брать особые атомные теплоемкости.

Пример. Вычислить удельную теплоемкость углекислого кальция, зная атомные теплоемкости элементов:

для кальция 6,3 кал/град; для углерода 2,4 кал/град; для кислорода 4 кал/град.

Решение. Формула углекислого кальция CaCO_3 . В состав его молекулы входят: 1 атом кальция, 1 атом углерода и 3 атома кислорода. Следовательно молекулярная теплоемкость углекислого кальция будет:

$$6,3 + 2,4 + 3 \cdot 4,0 = 20,7 \text{ кал/град.}$$

Удельную теплоемкость углекислого кальция получим от деления молекулярной теплоемкости на молекулярный вес:

$$\frac{20,7}{100} = 0,207 \text{ кал/г. град.}$$

То обстоятельство, что элементы сохраняют свою теплоемкость, входя в состав химического соединения, может быть использовано для определения приближенной величины атомного веса элемента, теплоемкость которого в свободном состоянии не поддается измерению.

20. Скрытые теплоты превращений

Теплота плавления. При нагревании твердого вещества оно превращается в жидкость, за исключением тех случаев, когда оно диссоциирует или переходит в газообразное состояние. Переход в жидкость происходит, как только температура превышает точку плавления твердого вещества. Если после этого понизить температуру, то жидкость можно охладить ниже точки плавления, т. е. происходит переохлаждение жидкости. Но стоит ввести в переохлажденную жидкость кристаллик того же вещества, как она полностью застывает, причем освобождающаяся при застывании теплота повышает температуру до точки плавления. Если температуру вещества поддерживать немного выше его точки плавления, то по прошествии некоторого времени все твердое вещество расплавится; если же темпера-

тура не достигает точки плавления, то вся жидкость затвердевает.

Ни при какой другой температуре, кроме как в точке плавления, жидкость и твердое не могут одновременно существовать в устойчивом равновесии друг с другом в течение неопределенно долгого времени. Отсюда следует, что точка плавления и точка замерзания совпадают. Для плавления каждого вещества требуется вполне определенное количество теплоты, называемое теплотой плавления; при затвердевании жидкости скрытая в ней теплота плавления выделяется. Количество теплоты, необходимое для расплавления одного грамма вещества, нагретого до температуры плавления, называется удельной теплотой плавления.

Так как кристаллы обладают известной пластичностью, которая увеличивается с повышением температуры, то в некоторых случаях наблюдается так называемое течение кристаллического вещества до достижения им температуры плавления. Так, например, кристаллические порошки могут спекаться в однородную массу ниже точки плавления. Температура, при которой этот процесс наблюдается, составляет для металлов 0,33 от точки плавления, а для солей 0,57.

Если при плавлении объем вещества увеличивается, что имеет место в большинстве случаев, то точка плавления повышается с увеличением давления, так как давление противодействует увеличению объема. Если объем при плавлении уменьшается, как это наблюдается, например, при плавлении висмута, то температура плавления с повышением давления падает, так как оказываемое давление препятствует застыванию. Однако влияние давления на точку плавления для большинства веществ незначительно, например для свинца разность давлений в 100 ат соответствует изменению точки плавления меньше, чем на один градус.

Теплота парообразования. Во время кипения жидкости для превращения ее в пар к ней надо подводить значительное количество тепла. Так, при превращении 1 г воды при 100° в пар той же температуры поглощается 539 кал. Поскольку это количество поглощенного тепла не вызывает никакого повышения температуры, оно рассматривается, как скрытое в паре, и называется скрытой теплотой испарения. При конденсации пара это тепло выделяется.

Количество теплоты, которое надо затратить, чтобы при точке кипения превратить 1 г жидкости в пар, называется удельной теплотой парообразования. Точка кипения жидкости — это та температура, при которой давление пара равно атмосферному давлению. В этот момент жидкость находится в подвижном равновесии со своим паром. При тем-

пературе, лежащей ниже точки кипения, тоже происходит испарение жидкости, и на это испарение также затрачивается тепло.

Однако величина скрытой теплоты испарения неодинакова при различных температурах и, как правило, уменьшается с повышением температуры. Для иллюстрации приведена табл. 11 зависимости скрытой теплоты испарения эфира от температуры.

Таблица 11

Зависимость скрытой теплоты испарения эфира от температуры¹

t °C	$\lambda_{\text{пар}}$	t °C	$\lambda_{\text{пар}}$
0°	92,5	120	62,2
40	82,8	160	46,1
80	73,6	200	19,4 (19,0)

¹ Лаури, Сегден, Раковский, Курс физической химии, 1933, стр. 48.

Теплота сублимации или возгонки. Каждому твердому веществу, так же как и жидкости, соответствует определенная упругость пара. Эта упругость пара называется давлением сублимации. Обычно величина его бывает ничтожна. Но в некоторых случаях оно настолько велико, что твердое вещество, не плавясь, легко испаряется, т. е. возгоняется, или, как говорят, «сублимирует».

Для некоторых твердых веществ оказывается даже невозможным при атмосферном давлении достигнуть точки плавления, так как уже при более низкой температуре наступает полная сублимация. Это случается тогда, когда точка плавления лежит выше той температуры, при которой давление сублимации равно атмосферному давлению. В этом случае плавление удаётся только тогда, когда возгонка замедляется повышением давления.

Для сублимации требуется определенное количество теплоты, которое называется *теплотой возгонки*. Теплота возгонки складывается из количества теплоты, необходимого для испарения и для достижения температуры пара.

Скрытая теплота полиморфных превращений. Многие тела могут существовать в нескольких кристаллических формах. Например, сера при обыкновенной температуре кристаллизуется в виде ромбических пирамидок, но если ее нагреть, то при 95,4° кристаллы принимают форму моноклинических призм. Это явление носит название *полиморфизма*, а та темпе-

ратура, при которой происходит полиморфное превращение, называется точкой или температурой превращения.

Нередко бывает, что две модификации полиморфного вещества отличаются по цвету. Например, фосфор белый превращается в фосфор красный; олово белое — в олово серое и т. д.

В таких случаях по изменению цвета определяют точку полиморфного превращения.

Более распространенным методом экспериментального определения точек превращения является термический метод. Обычно при превращении твердой модификации, устойчивой при более высокой температуре, в ту модификацию, которая устойчива при более низкой температуре, наблюдается выделение тепла. Эта скрытая теплота превращения служит средством для определения точки превращения, подобно тому как скрытая теплота плавления используется для определения точки плавления.

Кривая охлаждения олова представлена на рис. 28. При температуре 232°C выделяется скрытая теплота плавления, и жидкое олово переходит в кристаллическое состояние. При дальнейшем охлаждении белого олова происходит плавное снижение температуры до того момента, пока не начинается перекристаллизация, которая наступает, как видно из чертежа, при температуре 18°C и сопровождается выделением скрытой теплоты превращения.

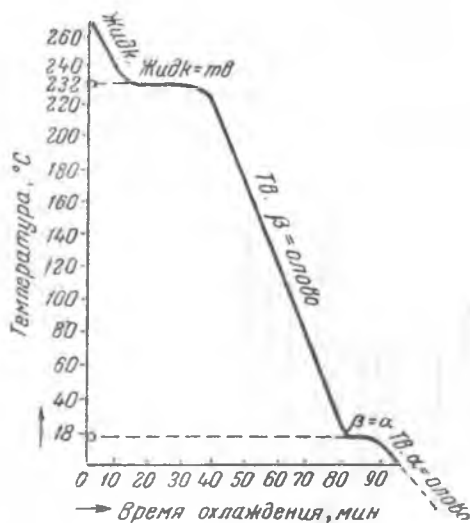


Рис. 28. Кривая охлаждения олова

21. Тепловой эффект реакции

Тепловой эффект и единицы его измерения. Многие химические процессы сопровождаются выделением или поглощением тепла. Так, например, все до сих пор исследованные газы и большинство жидкостей при своем растворении в каком-либо растворителе выделяют тепло; при растворении твердых

веществ чаще наблюдается поглощение теплоты. Все реакции образования химических соединений связаны с тепловыми явлениями.

Изучением тепловых явлений, сопровождающих химические реакции, и занимается термехимия.

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называются экзотермическими; реакции, сопровождающиеся поглощением тепла, — эндотермическими. Если реакция, протекающая в прямом направлении, экзотермична, то в обратном направлении будет происходить процесс эндотермический.

Количество тепла, выделяемого или поглощаемого при реакции, называется тепловым эффектом реакции.

Тепловые эффекты химических реакций определяются в калориметрах. Простейший калориметр показан на рис. 29. Химическая реакция ведется в сосуде Дьюара, представляющем стеклянный сосуд с двойными стенками, из пространства между которыми выкачан воздух. Для равномерного теплообмена с окружающим воздухом сосуд помещается в середине большого термостата, наполненного водой.

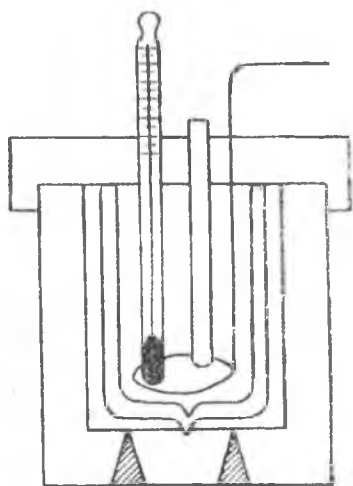


Рис. 29. Калориметр для определения тепловых эффектов реакций

Сверху сосуд покрыт двойной медной крышкой, имеющей три отверстия, через которые помещаются термометр, мешалка, а третье отверстие служит для внесения реагирующих веществ. Замерив температуру реагирующих веществ до реакции, их смешивают и измеряют температуру воды в калориметре после реакции. Зная теплоемкость системы, определяют количество тепла, которое приобрело содержимое калориметра во время реакции.

Это количество тепла и будет представлять тепловой эффект реакции. Для большей точности определения необходимо, чтобы реакция в калориметре протекала возможно быстрее, с тем чтобы уменьшить потерю тепла в окружающую атмосферу.

В термехимии принято считать положительным то тепло, которое выделяется при химической реакции, и отрицательным, — то тепло, которое подводится извне и поглощается при протекании реакции. Таким образом, тепловой эффект экзо-

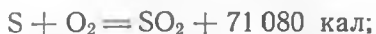
термической реакции следует записывать так: $+ Q$ кал; тепловой эффект эндотермической реакции $- Q$ кал. При технических расчетах тепловой эффект обычно выражают в малых или больших калориях. В некоторых справочниках можно встретить выражение тепловых эффектов через килоджоули, их можно пересчитать в калории, пользуясь следующими соотношениями:

$$1 \text{ кдж} = 0,23901 \text{ ккал,}$$

$$1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кдж.}$$

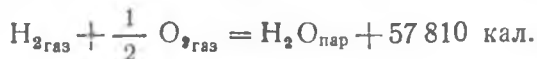
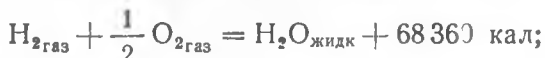
Термохимические уравнения. Тепловые эффекты реакции очень удобно выражать при помощи термохимических уравнений. При составлении этих уравнений вступающие в реакцию вещества пишутся слева, а образующиеся вещества и тепловой эффект с соответствующим знаком — справа.

Коэффициенты подбираются с таким расчетом, чтобы иметь целое число граммолекул реагирующих и образующихся веществ. Например:

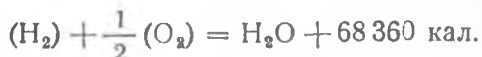


Тепловой эффект реакции зависит не только от химической природы вещества, но и от того, в каких агрегатных состояниях эти вещества находятся.

В термических уравнениях иногда необходимо указывать, в каком агрегатном состоянии находятся вещества. Обозначается это или в виде буквенных изображений, в каком состоянии находится вещество, например:



или эти же состояния обозначаются при помощи скобок; прямые скобки обозначают, что вещество находится в твердом состоянии, круглые скобки — газообразное состояние, и отсутствие скобок обозначает, что вещество находится в жидком состоянии. Например:



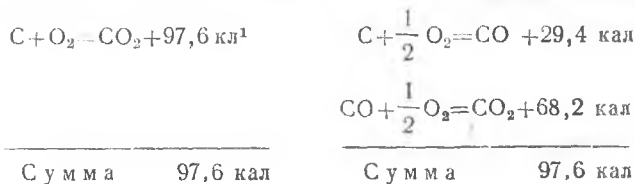
В большинстве случаев агрегатное состояние веществ не вызывает сомнений, поэтому обозначения ставятся лишь в тех случаях, когда это необходимо. Так, например, в приведенных выше уравнениях образования воды следует только указать, в каком агрегатном состоянии получается продукт реакции; в левой же части уравнения обозначения излишни.

С термохимическими уравнениями можно оперировать, как и с алгебраическими уравнениями, т. е. их можно складывать, вычитать, сокращать подобные члены, переносить члены из одной части равенства в другую и т. д.

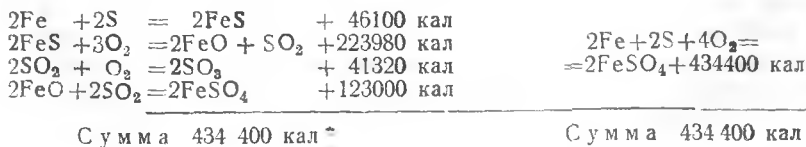
Закон Гесса. В 1840 г. русский академик Гесс сформулировал один из главнейших законов термохимии. Тепловой эффект химического превращения не зависит от пути, по которому протекает реакция, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Так, например, углерод можно, соединяя его с кислородом, перевести в углекислый газ или непосредственно: $C + O_2 = CO_2$ или, сжигая его сначала в окись углерода, а затем эту последнюю в углекислый газ:



В обоих случаях начальное состояние (углерод) и конечное (углекислый газ) одинаковы; следовательно, по закону Гесса, одинаковы должны быть и тепловые эффекты в обоих случаях. Результаты экспериментальных исследований таковы:



Аналогичный пример представляет образование сульфата закиси железа² двумя различными путями:



¹ Таблицы физико-химических данных для ведения металлургических расчетов по акад. М. А. Павлову, 1934.

² Ньютон, Введение в металлургию, 1943, стр. 286.



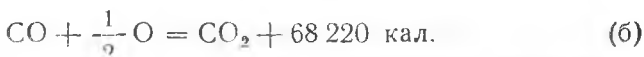
Г. Г. ГЕСС (1802—1850)

Закон Гесса может быть назван законом сохранения тепловой энергии при химических взаимодействиях. Если бы количества энергии, выделяющиеся на различных путях, были неодинаковы, то можно было бы получить энергию из ничего, направляя реакцию в одном направлении по одному пути, а в обратном — по другому.

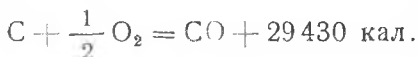
Из закона Гесса вытекают следующие положения:

1. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

С помощью этого положения можно вычислить тепловые эффекты, недоступные непосредственному экспериментальному определению. Так, например, теплоту соединения углерода с кислородом в окись углерода определить практическим путем нельзя, но на основании опыта можно установить, что:



При одном и том же конечном продукте получают различные тепловые эффекты в зависимости от того, что служит исходным веществом. Следовательно, разница между тепловыми эффектами должна дать теплоту перехода от углерода к окиси углерода. Если из уравнения (а) вычесть уравнение (б), то получим:



Искомый тепловой эффект равен 29 430 кал. Подобно этому определяют теплоту перехода углерода из одного полиморфного состояния в другое.

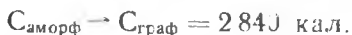
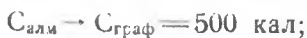
При сжигании аморфного угля, графита и алмаза до углекислого газа получены следующие тепловые эффекты¹:



Все исходные вещества построены из одного и того же элемента — углерода; следовательно разница между тепловыми эффектами приведенных реакций свидетельствует о наличии

¹ По данным акад. М. А. Павлова (табл. изд. 1934 г.).

тепловых явлений при полиморфных превращениях углерода. Таким образом, при помощи термохимических уравнений можно установить теплоту этих полиморфных превращений, например:



2. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

Например, если известны тепловые эффекты реакций.



то можно получить тепловой эффект перехода воды из одного агрегатного состояния в другое.

Вычитая из уравнения (в) уравнение (г), получаем:



Теплота образования химических соединений. Теплотой образования соединения называется число калорий, выделенных или поглощенных, при образовании одной граммолекулы соединения из элементов. Если теплота выделяется при образовании соединения, то соединение называется экзотермическим, и его теплота образования пишется со знаком плюс (в таблицах иногда знак плюс опускается). Если теплота поглощается, то соединение называется эндотермическим, и теплота образования пишется со знаком минус. Теплоту образования элементов условно принимают равной нулю.

Молекулы большинства элементов состоят из нескольких атомов. Поэтому образование даже самого простейшего соединения не представляет только соединение атомов различных элементов друг с другом, а является реакцией обменного разложения.

Таким образом, теплота образования какого-либо соединения из элементов представляет разность между теплотой соединения свободных атомов с образованием продукта реакции и теплотой разложения молекул исходных веществ на отдельные атомы.

Пример. Теплота образования ZnCl_2 из элементов — 98 700 кал/мол., а теплота образования CuCl_2 из элементов — 50 800 кал/мол. Найти теплоту реакции $\text{CuCl}_2 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$.

Решение. Приведенная реакция является реакцией обменного разложения. Прежде чем атом цинка вступит в соединение с хлором, необходимо, чтобы произошла диссоциация CuCl_2 . Очевидно, что на процесс диссоциации расходуется тепла столько же, сколько его выделяется при образовании этого соединения, т. е. 50 800 кал/мол. Следовательно, теплота образования ZnCl_2 по приведенной реакции составит: 98 700 кал/мол — 50 800 кал/мол = 47 900 кал/мол.

В табл. 12 приведены теплоты образования некоторых химических соединений.

Таблица 12

Теплоты образования некоторых химических соединений

Соединения	Исходные вещества	Тепловой эффект ккал/моль	Соединения	Исходные вещества	Тепловой эффект ккал/моль
------------	-------------------	---------------------------	------------	-------------------	---------------------------

I. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

I. Окислы

CaO	$\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 152,1	Cu_2O	$2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 40,8
ZnO	$\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 83,0	PbO	$\text{Pb} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 52,7
FeO	$\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 64,3	MnO	$\text{Mn} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 96,5
Fe_3O_4	$2\text{Fe} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+ 198,5	NiO	$\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 58,9
CuO	$\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+ 37,8	Al_2O_3	$2\text{Al} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+ 378,0

2. Сульфиды

CaS	$\text{Ca} + \text{S}$	+ 111,2	CuS	$\text{Cu} + \text{S}$	+ 11,6
ZnS	$\text{Zn} + \text{S}$	+ 41,3	Cu_2S	$2\text{Cu} + \text{S}$	+ 19,0
FeS	$\text{Fe} + \text{S}$	+ 23,1	PbS	$\text{Pb} + \text{S}$	+ 20,9
FeS_2	$\text{Fe} + 2\text{S}$	+ 35,5			

3. Хлориды

NaCl	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	+ 97,7	CuCl_2	$\text{Cu} + \text{Cl}_2$	+ 50,8
ZnCl_2	$\text{Zn} + \text{Cl}_2$	+ 98,7	AgCl	$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	+ 30,6
FeCl_2	$\text{Fe} + \text{Cl}_2$	+ 82,1	PbCl_2	$\text{Pb} + \text{Cl}_2$	+ 85,7
FeCl_3	$\text{Fe} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2$	+ 96,0	NH_4Cl	$\text{NH}_3 + \text{HCl}$	+ 41,9

Продолжение

Соединения	Исходные вещества	Тепловой эффект ккал/моль	Соединения	Исходные вещества	Тепловой эффект ккал/моль
4. Сульфаты					
ZnSO ₄	Zn + S + 2O ₂	+230,1	PbSO ₄	Pb + S + 2O ₂	+216,8
CuSO ₄	Cu + SO ₂ + O ₂	+111,5			
5. Карбонаты					
CaCO ₃	Ca + C + $\frac{3}{2}$ O ₂	+284,5	FeCO ₃	Fe + C + $\frac{3}{2}$ C ₂	+172,6
II. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ					
H ₂ O	H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂	+ 57,8	H ₂ SO ₄	H ₂ + S + 2O ₂	+194,1
SO ₂	S + O ₂	+ 69,0	CO	C _{аморф} + $\frac{1}{2}$ O ₂	+29,7
SO ₃	S + $\frac{3}{2}$ O ₂	+ 91,9	CO ₂	C _{аморф} + O ₂	+ 97,8

Замечено, что теплота образования химических соединений возрастает с увеличением взаимного расстояния элементов в периодической системе. Элементы, близкие по своим химическим свойствам, при соединении с одним и тем же веществом дают близкие тепловые эффекты. Например:



Устойчивые химические соединения имеют высокие теплоты образования и являются экзотермическими.

При образовании многих химических соединений происходит изменение объема веществ, из которых получают соединения. Если реакция сопровождается увеличением объема вещества, то часть тепловой энергии затрачивается на совершение внешней работы, т. е. на преодоление атмосферного давления, и тепловой эффект соответственно снижается. Если же реакция сопровождается уменьшением объема, то тепловой эффект будет тем больше, чем сильнее сжатие.

Для иллюстрации этого положения приведена табл. 13.

Следует отметить, что тепловые эффекты одного и того же соединения, определенные различными исследователями, не всегда получаются одинаковыми.

22. Основы термодинамики

Термодинамика — наука о взаимных превращениях теплоты и различных видов энергии. Рассмотрим основные принципы, или начала, термодинамики.

Первый принцип термодинамики. Превращение механической работы в тепловую изучено Джоулем и многими другими исследователями. При этом установлено, что превращение механической работы в тепло или, наоборот, тепла в работу происходит в эквивалентных количествах.

Подобная эквивалентность наблюдается при взаимных превращениях и всех других видов энергии.

Это постоянство соотношений между количествами различных видов энергии приводит к выводу, что энергия не создается и не исчезает, а только переходит из одного состояния в другое.

Закон этот может быть сформулирован так: во всех процессах, протекающих в изолированной системе, энергия системы остается постоянной.

В этой формулировке в понятие системы входит вся совокупность аппаратов и материалов, необходимых для течения определенного процесса. Изолированная система — это такая система, которая не получает никакой энергии извне и не отдает энергии окружающей среде.

Каждое тело обладает определенным запасом энергии. Полный запас энергии тела называют внутренней энергией и обозначают через U ; она складывается из суммы энергии движения частиц (молекул, атомов, ионов) и потенциальной энергии.

На данном этапе развития науки измерить абсолютное количество энергии какого-либо тела нельзя. Поэтому всегда говорят об изменении энергии, происходящем при различных изменениях состояния тела. Так, например, смесь водорода и кислорода, взятых в стехиометрических отношениях (т. е. в количест-

Таблица 13

Сжатие и теплота образования некоторых веществ

Соединения	Сжатие %	Тепловой эффект ккал/моль
MgO . . .	62,0	149
Li ₂ O . . .	61,4	140
CuO . . .	60	131
Na ₂ O . . .	58	100
ZnO . . .	47	86
PbO . . .	31	55
Cu ₂ O . . .	22	40,8

венных отношениях, отвечающих уравнениям данной реакции), обладает определенным запасом энергии, равным U_1 . После соединения водорода с кислородом путем пропускания электрической искры получившиеся водяные пары будут обладать каким-то новым запасом энергии U_2 . Изменение энергии в данном случае равно разности между запасом энергии после и до реакции, т. е.:

$$U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Внутренняя энергия зависит только от состояния системы. Чтобы выразить запас энергии системы в различных состояниях, принимают какое-либо состояние за нормальное и тогда энергию системы выражают как разность между ее данным состоянием и нормальным.

Так как для изолированной системы:

$$U = \text{const},$$

то

$$\Delta U = 0.$$

Если же системе сообщено некоторое количество тепла и объем системы при этом остается постоянным, то никакая работа, связанная с расширением, не будет иметь место, т. е. сообщаемое тепло пойдет только на увеличение внутренней энергии.

При выяснении физического смысла универсальной газовой постоянной было показано, что тепло, подводимое к идеальному газу, преобразуется в механическую работу, совершаемую газом в результате его расширения. Подобный процесс наблюдается при нагревании не только газообразных тел, но также жидких и твердых. Однако количество тепла, поглощаемое реальным телом при его нагревании, не эквивалентно работе его расширения. Часть подводимого тепла затрачивается на повышение внутренней энергии тела. Таким образом, тепло Q , поглощенное какой-либо системой, расходуется на совершение системой работы A и на повышение внутренней энергии ее ΔU , т. е.

$$Q = A + \Delta U. \quad (20)$$

Уравнение это представляет математическое выражение первого принципа термодинамики.

Следует заметить, что если в термохимии теплота, выделяемая системой, считается положительной, а поглощаемая — отрицательной, то в термодинамике приняты обратные знаки, и положительной считается та теплота, которая подводится к системе, а отрицательной — та теплота, которая ею выделяется.

Работа в термодинамике и в термохимии считается положительной, если она производится системой, и отрицательной, — если внешние силы совершают ее над системой.

Та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу изотермического процесса, носит название свободной энергии, та же часть внутренней энергии, которая при постоянной температуре не превращается в работу, называется связанной энергией.

Второй принцип термодинамики и максимальная работа. Первый закон термодинамики ничего не говорит о направлении протекающих процессов. Например, если мы имеем два тела с различной температурой, и тепло с одного из них переходит на другое, то на основании первого закона термодинамики можно сказать, что количество теплоты, отданное одним телом, равно количеству теплоты, полученному другим, но, в каком направлении произошел переход тепла, остается неизвестным.

Повседневный опыт показывает, что самопроизвольно в природе тепло всегда переходит от тела с более высокой температурой к менее нагретому телу до тех пор, пока температура тел не сравняется.

Это положение является вторым началом термодинамики.

Такой процесс самопроизвольного перехода тепла от горячего тела к холодному есть процесс необратимый, имеющий стремление протекать только в одном направлении.

В качестве обратимого процесса рассмотрим следующий пример. В цилиндре с невесомым поршнем находится углекислый кальций. Тепла подводится столько, что оно целиком расходуется на поддержание температуры в цилиндре 1000°C , при которой углекислый кальций разлагается и дает окись кальция и углекислый газ:



Следовательно, процесс протекает изотермически и $T = \text{const}$. Поршень обеспечивает поддержание в сосуде постоянного давления в 2710 мм рт. ст., которое отвечает равновесному давлению углекислого газа в этой реакции при данной температуре. Количество продуктов диссоциации по мере разложения увеличивается. Углекислый газ оказывает давление на поршень, который, двигаясь, совершает работу за счет подводимой теплоты. Если внешнее давление уменьшить на бесконечно малую величину по сравнению с равновесным давлением углекислого газа (2710 мм), то получится наибольшая из возможных работ, или так называемая максимальная работа. Достаточно теперь увеличить внешнее давление на поршень на очень малую величину, и процесс пойдет в обратную сторону. Поршень будет опускаться, и реакция будет протекать в сторону образования углекислого кальция.

Итак, обратимый процесс состоит из последовательных различных состояний. Однако под обратимым процессом понимают не всякий процесс, который можно заставить протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Обратимым процессом называется такой процесс, который может быть совершен как в прямом, так и в обратном направлении через одни и те же промежуточные состояния.

Свободная энергия как мера химического средства. Многими исследователями было замечено, что бурные химические изменения сопровождаются выделением больших количеств тепла, а реакции с незначительным тепловым эффектом протекают медленно и неполно. Отсюда появился взгляд на теплоту химической реакции, как на показатель химического средства или той движущей силы, которая вызывает реакцию.

Однако истинная мера химического средства лежит в максимально внешней работе, которую может совершить данная реакция. Эта максимальная работа равна убыли свободной энергии химической системы.

Всякая реакция может протекать необратимо только в направлении, отвечающем уменьшению свободной энергии, а равновесие отвечает минимуму этого уменьшения.

В табл. 14 приведены свободные энергии образования некоторых соединений и ионов из простых веществ, отнесенные к граммолекуле вещества.

Таблица 14

Свободные энергии образования некоторых веществ при 25° С и постоянном давлении

Вещество	Свободная энергия образования в кал/мол	Вещество	Свободная энергия образования в кал/мол
1. Окислы металлов		3. Хлориды	
Ag ₂ O	— 2895	NaCl	— 91792
PbO	— 41000	AgCl	— 25187
Sb ₂ O ₅	— 32410	PbCl ₂	— 74990
2. Окислы металлов		4. Ионы. Катионы	
H ₂ O _{газ}	— 54507	Cu ⁺⁺	+ 15912
H ₂ O _ж	— 56560	Zn ⁺⁺	— 34984
H ₂ O _{тв}	— 56418	Pb ⁺⁺	— 5630
SO _{2газ}	— 69660	Ag ⁺	+ 18448
SO _{3газ}	— 85890	Fe ⁺⁺⁺	— 3120
CO _{газ}	— 32510	Fe ⁺⁺	— 20350
CO _{тв}	— 94260	5. Анионы	
		OH ⁻	— 37455
		SO ₄ ⁻⁻	— 176500

Для простых веществ свободная энергия условно принимается равной нулю. Если простое вещество имеет несколько видоизменений, то за нуль принимается свободная энергия формы, наиболее устойчивой при температуре 25°C. Например, для серы при этой температуре более устойчива ромбическая модификация, свободная энергия которой и принимается за нуль. Таблица значений свободной энергии дает возможность сделать заключение о степени устойчивости того или иного соединения. Если свободная энергия имеет положительное значение, то данное вещество легко распадается на составляющие его элементы. Чем большее отрицательное значение имеет свободная энергия, тем больше взаимное сродство элементов, образующих данное вещество, тем труднее его разложить на простые вещества. Это не значит, что данное вещество не может претерпевать каких-либо других изменений. Так, например, сернистый газ имеет $\Delta U = -69660$ кал/мол; разложение его на серу и кислород не может протекать самопроизвольно, но SO_2 может довольно легко окисляться до SO_3 . Таблица свободных энергий непосредственно характеризует устойчивость соединений только по отношению к разложению на простые вещества.

Изменение свободной энергии для любой химической реакции можно вычислить подобно тепловому эффекту путем алгебраического сложения или вычитания уравнений реакций образования соединений, участвующих в данной реакции.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

23. Проводники первого и второго рода

Различают два рода проводников электричества. Электрический ток в металлах и угле образуется электронами, движущимися между молекулами; самые же молекулы и частицы вещества остаются неподвижными. Такие проводники относят к проводникам первого рода, их проводимость называется электронной или металлической.

Проводниками второго рода являются растворы солей, кислот, щелочей, а также расплавленные соли. Механизм прохождения тока через проводники второго рода может быть объяснен на основании теории электролитической диссоциации.

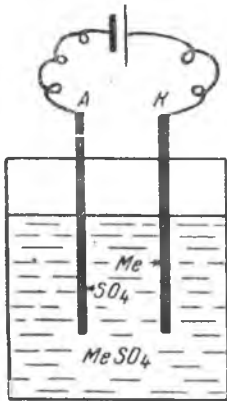


Рис. 30. Проводник второго рода, включенный в цепь электрического тока

Молекулы солей, кислот и щелочей при растворении в воде распадаются на ионы. Ионы в растворах находятся в непрерывном беспорядочном движении так же, как и молекулы. Если включить раствор в цепь электрического тока, как это показано на рис. 30, то ионы (ион — по-русски «идущий») начинают передвигаться в растворе уже не беспорядочно, а в определенных направлениях: отрицательно заряженные частички — анионы — движутся к положительному полюсу — аноду, положительные заряды — катионы — к катоду. Анионы отдают свои избыточные электроны аноду, а через него и через соединительный провод — положительному полюсу источника тока, возмещая на нем недостаток электронов.

Катионы получают не достающие им электроны из избытка их на катоде. Ионы, сделавшись электронейтральными, выделяются в виде частиц вещества на электродах.

Таким образом, устанавливается в цепи непрерывный ток: электроны отрицательного полюса источника тока приходят к катоду, нейтрализуют катионы, отталкивая анионы к аноду; электроны анионов переходят на анод и по соединительному

проводу — на положительный полюс источника тока. Следовательно, в проводниках второго рода электричество переносится вместе с частицами вещества; их проводимость называется ионной, или электролитической, а самые проводники второго рода называются электролитами.

Общее количество положительных зарядов катионов электролита равно количеству отрицательных зарядов анионов, так как электролит в целом электронейтрален.

В огромном большинстве случаев проводимость проводников первого рода падает с увеличением температуры; для проводников второго рода, наоборот, проводимость возрастает с увеличением температуры.

24. Законы Фарадея

Первый закон Фарадея. Поток электронов поступает в электролит через катод и отводится из него через анод. При прохождении электрического тока через раствор электролита происходит отложение вещества на электродах. Металлы и водород выделяются на катоде и потому называются электроположительными группами. Металлоиды и кислотные группы выделяются на аноде и называются электроотрицательными.

Первый закон Фарадея устанавливает, что количество вещества, выделяющегося на электроде, прямо пропорционально количеству электричества, которое проходит через раствор:

$$m = qIt,$$

где

m — количество миллиграммов выделенного на электроде вещества;

I — сила тока, а;

t — время прохождения тока, сек.;

q — электрохимический эквивалент, показывающий, какое количество данного вещества выделяется одним кулоном электричества.

Электрохимический эквивалент. Опытное определение электрохимических эквивалентов производится в приборе, который называется кулонометром. Кулонометр для определения электрического эквивалента серебра изображен на рис. 31. Он состоит из платиновой чашки, которая служит катодом; в чашку наливается электролит в виде водного раствора соли азотно-кислого серебра; анодом служит серебряная пластинка, которая устанавливается в центре чашки. При пропускании электрического тока происходит разложение азотнокислого серебра

с выделением на катоде металлического серебра. Взвесив платиновую чашку до и после пропускания тока, определяют количество осевшего на ней серебра. Оказывается, что при прохождении одного кулона электричества (т. е. тока в 1 а в течение 1 сек.)

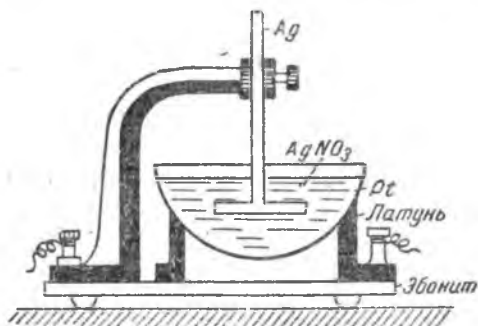


Рис. 31. Кулонометр

через раствор азотнокислого серебра на катоде выделяется 1,11800 мгл серебра. Точными и многочисленными исследованиями определены также электрохимические эквиваленты двухвалентной меди ($q = 0,32940$) и водорода (0,010446).

Пользуясь кулонометром, можно узнать, какое количество того или иного электролита, включенного в цепь последо-

вательно, разложилось во время прохождения тока. Кроме того, кулонометром можно пользоваться для определения количества протекшего электричества, если заранее известен электрохимический эквивалент (отсюда и название прибора).

Второй закон Фарадея. Зная электрохимический эквивалент серебра (1,11800 мгл), можно найти, сколько кулонов потребуется для выделения грамм-эквивалента серебра.

Атомный вес серебра 107,68; серебро одновалентно; поэтому химический эквивалент серебра:

$$M = \frac{A}{n} = \frac{107,88}{1} = 107,88,$$

т. е. равен его атомному весу.

Составляем пропорцию:

1 кулон — 1,11800 мгл Ag,

x — 107,88 г,

$$x = \frac{1 \cdot 107,88 \cdot 1000}{1,11800} = 96\,493 \text{ кулона,}$$

или в круглых числах 96 500 кулонов.

Фарадей нашел, что для выделения грамм-эквивалента любого иона через электролит необходимо пропустить одно и то же количество электричества, равное округленно 96500 кулонов. Число это называют Фарадеем и обозначают заглавной буквой латинского алфавита F.

Таким образом, второй закон Фарадея может быть сформулирован так.

При разложении различных соединений одним и тем же количеством электричества на электродах выделяются количества вещества, пропорциональные их химическим эквивалентам.

Объединяя оба закона вместе, приходим к следующему выводу.

Весовое количество вещества, отложившееся на электроде при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества и химическому эквиваленту данного вещества:

$$m = \frac{Mt}{F}, \quad (21)$$

где M — химический эквивалент выделяющегося вещества.

Отношение $\frac{m}{F}$ показывает, какое количество вещества выделяется одним кулоном, т. е. представляет собой электрохимический эквивалент.

В том случае, если время в формуле (21) выражается в часах, число Фарадея должно быть выражено в ампер-часах:

$$F = \frac{96\,500 \text{ а-сек}}{3600} = 26,8 \text{ а-час.}$$

Пример. Сколько меди может быть получено при электролизе раствора CuSO_4 током силой в 30 а в течение 8 часов¹.

Решение. Так как химический эквивалент двухвалентной меди равен

$$M = \frac{A}{n} = \frac{63,57}{2} = 31,8,$$

то, пользуясь формулой (21), имеем:

$$m = \frac{31,8 \cdot 30 \cdot 8}{26,8} = 284 \text{ г меди.}$$

Электролиз, основанный на законах Фарадея, находит широкое применение в промышленности, в частности в металлургии цветных металлов. С помощью электролиза получают такие металлы, как алюминий и цинк. Большая часть меди очищается от присутствующих в ней примесей электролитическим путем.

¹ Ньютон, Введение в металлургию, 1943, стр. 419.

25. Выход по току

При практическом проведении электролиза часть тока идет на побочные процессы, кроме того, неизбежна некоторая утечка тока. Следовательно, не весь ток пойдет на отложение металла. Поэтому на практике часто приходится вычислять, какова будет эффективность тока или, как говорят, выход по току. Выход по току определяется отношением количества фактически отложенного вещества к тому количеству вещества, которое соответствует прошедшему количеству электричества.

$$\eta = \frac{\text{количество практически отложенного на электроде вещества}}{\text{теоретическое количество отложенного вещества}}$$

Выход по току обычно выражают в процентах. В приведенном примере было определено, что на катоде должно осадиться 284 г меди; если же на катоде фактически отложилось 264 г меди, то коэффициент использования тока или выхода по току составит:

$$\eta = \frac{264}{284} \cdot 100 \approx 93\%$$

26. Электропроводность

Удельная электропроводность растворов. Разные материалы оказывают различное сопротивление прохождению электрического тока. Лучше всего проводят ток металлические серебро и медь; растворы электролитов проводят ток гораздо хуже.

Согласно закону Ома: сопротивление R прямо пропорционально длине проводника l , обратно пропорционально сечению S и зависит от материала:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Здесь ρ — удельное сопротивление, т. е. сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см², выраженное в омах (Ω).

В применении к растворам электролитов удобнее пользоваться не сопротивлением, а электропроводностью растворов. Электропроводность есть величина, обратная сопротивлению. Если обозначить удельную электропроводность греческой буквой κ (каппа), то имеет место следующее соотношение:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Единицей электропроводности является обратный ом (Ω⁻¹). Размерность электропроводности см⁻¹.

Удельной электропроводностью называется электропроводность проводника, имеющего длину в 1 см при поперечном сечении в 1 см². Опытное изучение удельной электропроводности показывает, что по мере разбавления концентрированных растворов удельная электропроводность возрастает и, достигнув максимума, начинает постепенно уменьшаться, как это видно из диаграммы (рис. 32). На горизонтальной оси отложено

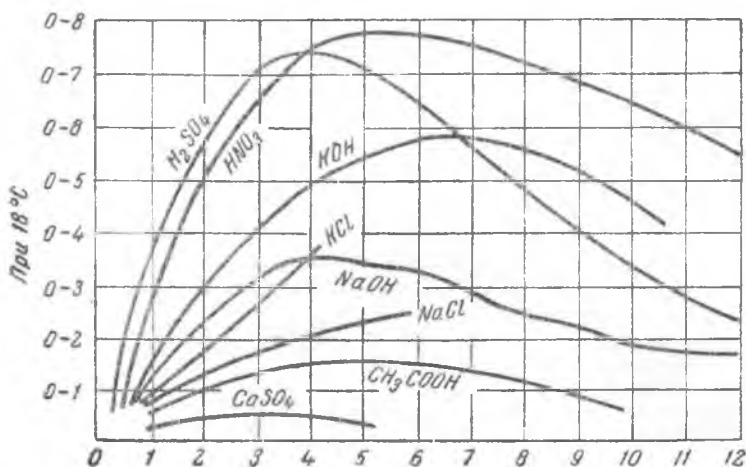


Рис. 32. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

количество молей чистого электролита, в литре; на вертикальной оси — удельные электропроводности в обратных омах.

Такое изменение удельной электропроводности по мере разбавления электролита происходит потому, что через электролиты ток проходит только посредством ионов. В сильно концентрированных растворах ионов очень мало; при разбавлении число их в единице объема возрастает, но при сильном снижении концентрации электролита опять уменьшается; вместе с тем начинает уменьшаться и удельная электропроводность.

Электролиты, обладающие малой растворимостью, максимума не дают, а обнаруживают непрерывное уменьшение удельной электропроводности по мере уменьшения концентрации раствора.

Эквивалентная и молярная электропроводность. Предположим, что электропроводность определяется в призматическом сосуде с поперечным сечением в 1 см². Две противоположные стенки сделаны из платины и служат электродами, две дру-

гие — стеклянные (рис. 33). Если в этот сосуд налить раствор электролита на высоту 1 см и измерить его электропроводность, то получим удельную электропроводность κ , так как расстояние между электродами равно 1 см, а поверхность каждого электрода 1 см². Удельная электропроводность связана с общей электропроводностью таким соотношением:

$$\frac{1}{K} = \kappa \frac{S}{l}$$

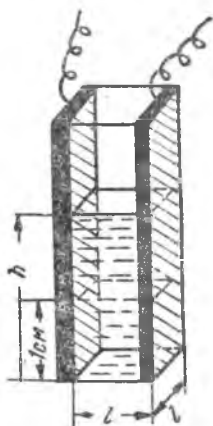


Рис. 33. Сосуд для определения электропроводности растворов

Поэтому, если в сосуд подливать еще раствор, то общая электропроводность будет увеличиваться пропорционально количеству налитой жидкости или пропорционально высоте столба жидкости. Когда будет налито такое количество раствора, которое содержит грамм-эквивалент растворенного вещества, тогда пусть общий объем раствора будет равен V см³. Высота раствора в сосуде будет:

$$h = \frac{V \text{ см}^3}{1 \text{ см}^2} = V \text{ см.}$$

Очевидно, что теперь общая электропроводность будет в V раз больше той, которая была при высоте жидкости в 1 см, т. е. больше удельной. Наблюдаемая теперь электропроводность называется эквивалентной электропроводностью. Обозначив ее греческой буквой λ (лямбда), можно написать следующую зависимость:

$$\lambda = \kappa \cdot V.$$

Следовательно, эквивалентная электропроводность есть величина электропроводности, измеренная между двумя электродами такой площади, чтобы между ними поместилось количество раствора, содержащее 1 эквивалент вещества, при расстоянии между электродами в 1 см.

Если 1 грамм-эквивалент растворен в 1 л, то для измерения эквивалентной электропроводности нужно взять электроды площадью 1000 см²; если он растворен в 3 л, то электроды должны иметь площадь 3000 см² и т. д.

Эквивалентная электропроводность вычисляется умножением удельной электропроводности на число кубических сантиметров, содержащих 1 грамм-эквивалент электролита.

Принято при обозначении эквивалентной электропроводности около буквы λ ставить внизу число, показывающее объем (в литрах), в котором содержится 1 грамм-эквивалент электролита. Например, λ_{10} означает эквивалентную электропроводность 0.1

N раствора электролита. Эквивалентная электропроводность имеет размерность:

$$\kappa \text{ см}^{-1} \cdot V \text{ см}^3 = \lambda_V \text{ см}^2.$$

Исследования многих ученых установили, что эквивалентная электропроводность электролитов в водных растворах возрастает с уменьшением концентрации, т. е. с разведением, стремясь к некоторому пределу, достигаемому при бесконечном разведении. Нанесенные на диаграмму кривые эквивалентной электропроводности (рис. 34) оказываются чрезвычайно похожими. Это сходство форм кривых указывает на существование какой-то закономерной связи между величиной эквивалентной электропроводности и разбавлением.

Изучение этой закономерности послужило основанием для создания теории электролитической диссоциации. Носителями тока в растворах электролитов являются ионы. В концентрированных растворах ионов сравнительно немного. По мере разбавления все большая и

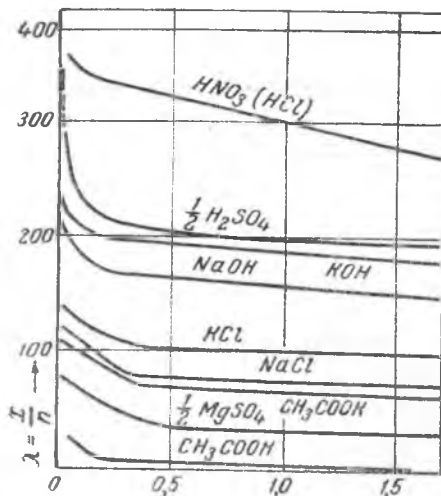


Рис. 34. Кривые эквивалентной электропроводности некоторых растворов

большая часть молекул подвергается диссоциации. Пределом увеличения числа ионов при разбавлении будет полная диссоциация вещества на ионы. Как только это достигнуто, дальнейшего увеличения эквивалентной электропроводности происходить не будет. Отсюда следует, что эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении будет соответствовать полной диссоциации вещества на ионы. Электропроводность при любом другом разведении соответствует частичному распаденю на ионы. При разбавлении до объема V величина $\alpha = \frac{\lambda V}{\lambda_{\infty}}$ показывает, какая часть из максимально возможного числа ионов уже образовалась, т. е. какова степень диссоциации.

Различные электролиты при одной и той же концентрации имеют различные значения степени диссоциации, что послужило основанием разделить электролиты на две группы. Для одних электролитов полная диссоциация наступает уже при довольно

больших концентрациях, — это так называемые сильные электролиты. Для других же электролитов даже очень большое разбавление не в состоянии сделать степень диссоциации близкой к единице — слабые электролиты. Такие сильные кислоты, как соляная, серная, азотная, имеют в водном растворе много ионов водорода (H^+); сильные щелочи, как едкий натр, едкое кали, имеют в водном растворе много гидроксильных ионов (OH^-). В табл. 15¹ приведена степень диссоциации некоторых кислот и щелочей.

Таблица 15

Степень диссоциации кислот и щелочей (оснований) при 25°
(по данным электропроводности)

Электролиты	Степень диссоциации	
	для $N/2$	для $N/1000$
Сильные кислоты		
Соляная	0,862	0,993
Азотная	0,862	0,997
Серная	0,336	0,960
Трихлоруксусная	0,760	0,990
Слабые кислоты		
Монохлоруксусная	0,054	0,692
Муравьиная	0,020	0,368
Уксусная	0,003	0,126
Угольная	0,0003	0,017
Цианистая	0,00005	0,0011
Сильные основания		
Гидрат окиси калия KOH	0,826	0,981
Гидрат окиси натрия NaOH	0,796	0,966
Гидрат окиси бария Ba (OH) ₂	0,8 (N/10)	0,977
Слабые основания		
Метиламин $CH_3 \cdot NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3 \cdot NH_3^+ + OH^-$	0,313	0,500
Аммоний $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	0,0038	0,141
Анилин $C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot NH_3^+ + OH^-$	0,00003	0,00038

¹ Лаури, Сегден, Раковский, Курс физической химии, 1933, стр. 284.

Вода является очень слабым электролитом; из миллиарда молекул чистой воды диссоциирует только одна.

Пример. При 25°C удельная электропроводность 30%-ного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\kappa = 5,55 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Плотность этого раствора равна 1,214 г/см. Каково значение эквивалентной электропроводности раствора λ .

Решение. Определяем концентрацию раствора в граммэквивалентах на литр:

$$c = \frac{30 \cdot 1,214}{249,63} = 0,1459,$$

где 249,63 — эквивалентный вес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Зная величину κ и c , находим значение λ по формуле $\lambda = \kappa \cdot V$

Так как объем и концентрация раствора находятся в обратной зависимости, т. е. $V = \frac{1}{c}$, то

$$\lambda = \kappa \cdot V = \frac{\kappa}{c}.$$

Подставляя значение κ и переводя литры в кубические сантиметры, имеем:

$$\lambda = \frac{5,55 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,1459} = 31,185 \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-2}.$$

Иногда говорят о молекулярной, или молярной, электропроводности. Под молекулярной электропроводностью следует понимать произведение удельной электропроводности на объем, занимаемый граммолекулой:

$$\mu = \kappa \cdot V,$$

где: μ (греческая буква «ми») — обозначение молекулярной электропроводности.

27. Равновесие в растворах электролитов

Константа диссоциации. Если какая-нибудь химическая реакция происходит в замкнутом пространстве и продукты взаимодействия не удаляются, а накапливаются в данном пространстве, то начинается обратная реакция; в результате наступает состояние равновесия, характеризующееся константой той или иной величины.

Рассмотрим диссоциацию какого-либо бинарного электролита, т. е. электролита, распадающегося на два иона; например, для уксусной кислоты можно написать следующую обратимую реакцию:



По закону действующих масс в момент равновесия имеем:

$$K = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

или

$$K = \frac{c_{\text{кат}} \cdot c_{\text{ан}}}{c_{\text{недис. мол}}}$$

Если a граммолей уксусной кислоты растворено в V л и в диссоциированном состоянии при равновесии находится x молей, то концентрации соответственно равны:

$$c_{\text{кат}} = \frac{x}{V}; \quad c_{\text{ан}} = \frac{x}{V}, \quad c_{\text{недис. мол.}} = \frac{a-x}{V}$$

Подставляя эти величины в уравнение действующих масс, имеем:

$$K = \frac{x/V \cdot x/V}{(a-x)/V} = \frac{x^2}{(a-x)V}$$

Степень диссоциации α по определению равна:

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молей}}{\text{число молей до диссоциации}}$$

или

$$\alpha = \frac{x}{a}$$

Подставляя это выражение в уравнение константы равновесия, имеем:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{a}{V}$$

Так как $\frac{a}{V}$ есть концентрация электролита, то:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c \quad (22)$$

Уравнение (22), выведенное профессором химии Оствальдом в 1888 г., указывающее зависимость между степенью диссоциации и концентрацией электролита, носит название закона разбавления.

Так как

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda}$$

то уравнению Оствальда можно придать и такую форму:

$$K = \frac{\lambda_V^2}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_V) V_{\pm}} \quad (22')$$

что дает возможность вычислить константу диссоциации непосредственно из данных электропроводности.

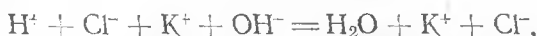
Закону разбавления очень хорошо следуют слабые бинарные электролиты; электролиты, диссоциирующие на три иона, уже дают значительные отклонения от этого закона. Совершенно не подчиняются закону разбавления сильные электролиты, для которых принимают, что они диссоциированы нацело при любых концентрациях.

Водородный показатель. При нейтрализации кислот любыми основаниями всегда выделяется в среднем 13 800 кал на 1 моль образующейся воды при 18° С.

Это постоянство объясняется тем, что при взаимодействии различных кислот со щелочами протекает одна и та же реакция:



Например:



т. е. единственным химическим соединением является соединение ионов водорода и гидроксила с образованием воды.

Константа диссоциации воды может быть записана в следующем виде:

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Так как вода очень слабо диссоциирует, то практически концентрация недиссоциированных молекул $c_{\text{H}_2\text{O}}$ будет величиной постоянной. Поэтому ее можно отнести в левую часть уравнения:

$$K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

или

$$K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}.$$

Для чистой воды $K_w = 0,616 \cdot 10^{-14}$ при 18° С и 1 ат.

А так как в воде $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$, то

$$c_{\text{H}^+}^2 = 0,616 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$$

и, следовательно, концентрация водородных ионов

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{0,616 \cdot 10^{-14}} \approx 10^{-7}.$$

Иначе говоря, среда будет нейтральной, когда:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} \text{ и } c_{\text{H}^+} = 10^{-7}.$$

Если среда кислая, то возрастает концентрация водородных ионов и $c_{\text{H}^+} > 10^{-7}$.

В щелочной среде возрастает концентрация гидроксильных ионов и $c_{\text{H}^+} < 10^{-7}$.

На практике вместо величины концентрации водородных ионов удобнее пользоваться их отрицательными логарифмами.

Если $c_{\text{H}^+} = 10^a$, то

$$\lg c_{\text{H}^+} = -a,$$

и отрицательный логарифм

$$-\lg c_{\text{H}^+} = a.$$

Он вполне характеризует кислотность среды и может служить вместо c_{H^+} , значительно облегчая вычисления. Десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком, называется водородным показателем и обозначают его P_{H} (или p_{H}), т. е.

$$-\lg c_{\text{H}^+} = P_{\text{H}}.$$

Таким образом, водородный показатель:

для нейтрального раствора	$p_{\text{H}}=7$
„ кислотного раствора	$p_{\text{H}}<7$
„ щелочного раствора	$p_{\text{H}}>7$

Пример. Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$. К 1 л нормального раствора этой кислоты присыпают 8,2 г безводного уксуснокислого натрия. Чему будет равна концентрация H^+ ионов и p_{H} раствора¹.

Решение. Для диссоциации уксусной кислоты можно написать следующее равенство:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Принимая во внимание, что уксусная кислота слабо диссоциирована, а уксуснокислый натрий диссоциирован практически нацело, можно в написанном выше выражении для константы диссоциации положить $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, равной концентрации добавленной соли, а $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, равной общей концентрации кислоты. Тогда:

$$K = \frac{(\text{H}^+) (\text{соль})}{(\text{кислота})},$$

¹ Плетенев и Складенко, Сборник примеров и задач по физической химии, 1936, стр. 235.

По условию задачи:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{8,2}{82} = 0,1$$

(82 — молекулярный вес безводного CH_3COONa)

Следовательно

$$[\text{H}^+] = K \frac{\text{(кислота)}}{\text{(соль)}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = 3,74.$$

28. Электрическая энергия

Электрическая энергия может быть получена путем преобразования энергии механической, тепловой, лучистой, а также химической.

Электрохимия изучает процессы превращения химической энергии в электрическую и электрической — в химическую.

Превращение химической энергии в электрическую осуществляется при помощи гальванических элементов.

Гальванический элемент представляет систему, в которой происходит химический процесс, сопровождающийся выделением электрической энергии. Предположим, что в стеклянную трубку через пробку, закрывающую нижнее отверстие, пропущен цинковый электрод и налит раствор сернокислого цинка, а сверху на него наложен более разбавленный раствор сернокислой меди, куда погружен медный электрод (рис. 35), т. е. металлический цинк погружен в раствор, содержащий его одноименные катионы Zn^{++} , а металлическая медь — в раствор, содержащий катионы Cu^{++} .

Если соединить проводниками оба электрода, включив в цепь вольтметр, то последний покажет определенную электродвижущую силу собранного гальванического элемента. Электрическая энергия получается за счет протекающей химической реакции:



т. е. цинк переходит в раствор, а медь осаждается. Если к раствору медного купороса добавить избыток цианистого калия,

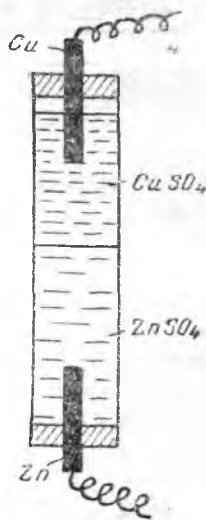
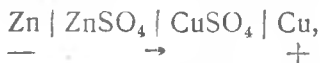


Рис. 35. Гальванический элемент Даниэля

то наоборот, медь будет переходить в раствор, а цинк — осажаться.

Такой же обратный процесс наблюдается в том случае, если к элементу приключить внешний источник тока с электродвижущей силой большей, чем электродвижущая сила элемента.

Рассмотренный гальванический элемент известен под названием элемента Даниэля. Схематично он может быть записан так:



т. е. вертикальными линиями показывают границы соприкосновения металлов с раствором и двух различных растворов между собой, а стрелкой — направление движения в элементе положительного электричества во время работы элемента.

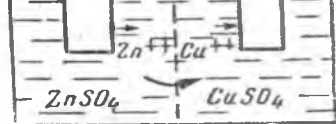
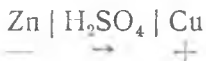


Рис. 36. Схема движения электронов в гальваническом элементе

Растворы солей разделяются обычно пористой перегородкой (рис. 36).

Элемент Даниэля относят к так называемым обратным элементам.

Примером необратимого элемента может служить элемент Вольта, представляющий цинковую и медную пластинки, погруженные в сернокислый раствор:



При прохождении тока цинк растворяется, и на медном полюсе выделяется водород; при обратном направлении тока растворяется медь, а на цинковом полюсе выделяется водород.

Таким образом, состав конечного раствора отличается от состава начального.

29. Электродвижущие силы

Потенциалы электродов. Всякий гальванический элемент характеризуется присущей ему электродвижущей силой, т. е. определенной разностью потенциалов на полюсах. Возникновение электродвижущей силы является результатом описываемых ниже явлений.

Твердые тела, обнаруживая стремление переходить в раствор, обладают различной растворимостью, или как говорят, упругостью растворения. В некоторых случаях, вещество, переходя в раствор, уносит с собой положительный или отрицательный

заряд, т. е. растворяется в виде иона. Сила, заставляющая переходить в раствор атомы вещества в виде ионов, называется электролитической упругостью растворения. Так, например, металлы растворяются в виде положительных ионов. Металлическая пластинка, подвергающаяся такому процессу растворения, получит отрицательный заряд, эквивалентный положительному заряду отделившихся от нее ионов; раствор же заряжается положительно. Благодаря взаимному притяжению разнообразных электрических зарядов

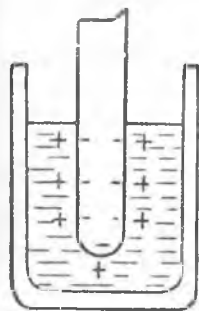


Рис. 37. Схема образования двойного электрического слоя

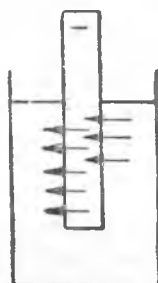
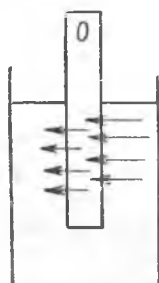
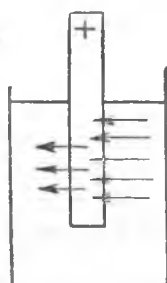


Рис. 38. Три случая возникновения разности потенциалов между электродом и раствором

оба заряда остаются поблизости поверхностей касания металла и жидкости и образуют так называемый двойной электрический слой, который обуславливает разность потенциалов между металлом и жидкостью (рис. 37).

Величина заряда на металлической пластинке для разных металлов различна и зависит от величины их упругости растворения, так как чем большая упругость растворения, т. е. чем больше число катионов сходит с металла и располагается в двойном электрическом слое, тем больше избыточных электронов остается в толще металла и тем больше будет разность потенциалов между жидкостью и электродом. При этом двойной электрический слой будет находиться в состоянии подвижного равновесия, т. е. металл продолжает посылать в раствор катионы, но в единицу времени на него возвращается столько же, сколько с него уходит.

Если приготовить раствор солей разных металлов одинаковых концентраций и опустить в эти растворы электроды, сделанные из соответствующих металлов, то в этом случае не все металлы окажутся заряженными отрицательно по отношению к жидкостям. Возможны три основных случая, схематично представленные на рис. 38.

1. С металла уходит катионов больше, чем на него осаждается из раствора его соли; металл при этом будет иметь отрицательный заряд.

2. Из раствора осаждается на единицу поверхности металла столько же катионов, сколько их вышло в двойной слой. При этом разность потенциалов между жидкостью и металлом равна нулю.

3. На единицу поверхности металла осаждается катионов больше, чем сам металл может посылать их в двойной электрический слой. В этом случае разность потенциалов электрода и жидкости будет положительной.

Разность потенциалов на границе раздела между металлом и раствором соли этого металла называется электродным потенциалом, или абсолютным потенциалом электрода.

Упругости растворения разных металлов сравнивают между собой по тому потенциалу, который они приобретают по отношению к нормальному раствору соответствующего катиона. Эти потенциалы носят название нормальных потенциалов и обозначаются e_0 .

Ряд напряжений. Условились считать равной нулю разность потенциалов на границе соприкосновения водородного электрода (при давлении в 1 ат) с 0,1 N раствором водорода, т. е. потенциал водородного электрода. Если теперь расположить металлы в порядке возрастания алгебраических величин их нормальных потенциалов, то получится так называемый электрохимический ряд напряжений. Часть этого ряда приведена в табл. 16.

Таблица 16

Ряд напряжений

Металлы	Катионы	e_0	Металлы	Катионы	e_0
Кальций . .	Ca^{++}	-2,80	Никель . .	Ni^{++}	-0,231
Натрий . .	Na^+	-2,713	Свинец . .	Pb^{++}	-0,122
Магний . .	Mg^{++}	-2,35	Олово . . .	Sn^{++}	-0,10
Марганец .	Mn^{++}	-1,1	Водород . .	H^+	$\mp 0,00$
Алюминий .	Al^{+++}	-0,80	Сурьма . .	Sb^{+++}	+0,1
Цинк . . .	Zn^{++}	-0,758	Висмут . .	Bi^{+++}	+0,23
Хром . . .	Cr^{++}	-0,56	Мышьяк . .	As^{+++}	+0,3
Железо . .	Fe^{++}	-0,44	Медь . . .	Cu^{++}	+0,345
Кадмий . .	Cd^{++}	-0,40	Серебро . .	Ag^+	+0,808
Талий . . .	Tl^+	-0,33	Ртуть . . .	Hg^+	+0,86
Кобальт . .	Co^{++}	-0,29	Золото . .	Au^+	+1,36

Каждый металл, расположенный в ряду напряжений, способен вытеснять все нижележащие металлы из их растворов солей. Выше водорода расположены электроотрицательные металлы с большой упругостью растворения, которая повышается по направлению от водорода к натрию; ниже водорода расположены металлы с положительными потенциалами, возрастающими по направлению к золоту.

Вычисление электродных потенциалов. Физик Нернст на основе теоретических соображений пришел к выводу, что при комнатной температуре (17—20° С) разность потенциалов между металлом и раствором соли этого металла, т. е. раствором, содержащим ионы этого металла, равна:

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_0}, \quad (23)$$

где R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

n — валентность металла;

F — число Фарадея;

c — концентрация ионов металла, в растворе;

c_0 — концентрация, представляемая упругостью растворения.

Так как $R = 0,315$ джоуля, $T = 273 + 18 = 291^\circ$ и $F = 96\,500$ кулонов, то, подставляя в формулу Нернста эти значения и умножая правую часть на 2,303, чтобы перейти от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$e = \frac{0,058}{n} \lg \frac{c}{c_0}, \quad (a)$$

или иначе:

$$e = \left(\frac{-0,058}{n} \lg c_0 \right) + \frac{0,058}{n} \lg c. \quad (б)$$

Сравнивая уравнение (б) с уравнением (а), видим, что выражение, стоящее в скобках, представляет потенциал электрода при концентрации ионов металла $c = 1$, т. е. нормальный потенциал e_0 , следовательно:

$$e = e_0 + \frac{0,058}{n} \lg c. \quad (23')$$

Таким образом, можно вычислить потенциал электрода, зная его нормальный потенциал.

Пример. Электродвижущая сила элемента Даниэля, в которой концентрации ионов меди и цинка одинаковы, при 18° равна 1,1 в. Вычислить электродвижущую силу цепи Даниэля, в которой концентрация Cu^{++} равна 0,0005, а NaZn^{++} 0,5 N¹.

¹ Плетенев и Скляренок. Сборник примеров и задач по физической химии, 1936, стр. 265.

Решение. Электродные потенциалы меди и цинка могут быть выражены уравнениями:

$$e' = e'_0 + \frac{0,058}{n} \lg c';$$

$$e'' = e''_0 + \frac{0,058}{n} \lg c''.$$

Электродвижущая сила цепи определяется разностью между отдельными электродными потенциалами:

$$e = e' - e''.$$

Или, подставляя значения электродных потенциалов, получим:

$$e = e'_0 + \frac{0,058}{n} \lg c' - e''_0 - \frac{0,058}{n} \lg c''.$$

Так как валентности металлов, служащих электродами, одинаковы, то:

$$e = e'_0 - e''_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c'}{c''}.$$

По условию c' и c'' равны соответственно 0,0005 и 0,5; $n = 2$. Подставив эти данные, получаем

$$e = e'_0 - e''_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{0,0005}{0,5}.$$

При равенстве концентраций растворов, т. е., когда $c' = c''$, третье слагаемое обращается в нуль, и $e = e'_0 - e''_0$.

В этом случае электродвижущая сила цепи Даниэля равна 1,1 в. Следовательно, искомая электродвижущая сила будет:

$$e = 1,1 + 0,029 \lg \frac{1}{1000} = 1,1 - 0,029 \cdot 3 = 1,013 \text{ в.}$$

Следует заметить, что уравнение, выведенное Нернстом, неприменимо к растворам, более или менее концентрированным, к которым неприменимы также ни закон действующих масс, ни законы идеальных газов. Эти законы справедливы лишь по отношению к разбавленным растворам.

Происходит это потому, что при выводе не учтены силы взаимодействия между ионами, а также между ионами и молекулами растворителя. Силы же взаимодействия снижают активность ионов, и потому концентрация вещества не равна активной массе вещества, т. е. существует несоответствие между истинной и активной массой растворенного вещества.

Обозначим активность вещества в растворе через a , а обычную объемную концентрацию, выраженную в молях, через c . Эти величины равны друг другу только в бесконечно разбавленных растворах, в которых междуионными силами можно

пренебречь. В случае же более или менее концентрированных растворов a будет меньше c . Отношение $\frac{a}{c}$ называется коэффициентом активности растворенного вещества; его обозначают f_a , т. е.

$$\frac{a}{c} = f_a, \text{ или } a = c \cdot f_a.$$

Чтобы сделать уравнение Нернста приложимым к растворам любых концентраций, следует заменить в нем концентрацию активной массой:

$$e = e_0 + \frac{0,058}{n} \lg a,$$

$$e = e_0 + \frac{0,058}{n} \lg (c \cdot f_a). \quad (23'')$$

30. Электролиз

Явление электролиза. Выделение ионов на электродах называется электролизом. Электролиз представляет процесс, при котором электрическая энергия преобразовывается в химическую.

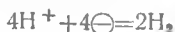
Так как при растворении молекулы распадаются на ионы, то при прохождении тока происходит выделение катионов на катоде и анионов на аноде. В большинстве случаев ионы в момент выделения на электродах вступают в химическое взаимодействие с электродами или с окружающей жидкостью. Такие взаимодействия ионов называются вторичными реакциями при электролизе.

Рассмотрим, например, реакции, которые протекают при электролизе KNO_3 . Нитрат калия распадается в растворе на ионы K^+ и ионы NO_3^- :



При пропускании тока к катоду перемещаются ионы K^+ , а к аноду ионы NO_3^- . У электродов происходят следующие процессы.

Катод



Выделяется водород, и происходит накопление ионов OH^- и K^+ . Раствор становится щелочным

Анод



Выделяется кислород, и происходит накопление ионов H^+ и NO_3^- . Раствор становится кислым

Напряжение разложения. Погрузим две платиновые пластины в раствор соляной кислоты и приложим к ним разность потенциалов в 1 в. Вначале ток будет проходить через раствор, потом он слабеет и сойдет на-нет. Прекращение тока происходит вследствие накопления водорода на катоде и хлора на аноде. В результате образуется газовый элемент с водородным и хлорным электродами, дающий ток в обратном направлении. Электродвижущая сила такого тока называется электродвижущей силой поляризации.

Но если приложить к электродам разность потенциалов в 1,5 в, то ток через электролит будет проходить не ослабевая, следовательно, электродвижущая сила поляризации уже недостаточна для сведения тока к нулю. Понижая прилагаемую разность потенциалов к электродам, найдем что наименьший вольтаж, необходимый для непрерывного электролиза соляной кислоты, равен 1,36 в. Это минимальное напряжение внешнего источника тока, которое необходимо приложить к электродам, чтобы начался процесс разложения электролита, называется на пря ж е н и е м разложения.

Всегда, когда происходит электролиз, около электродов собираются продукты электролиза, следовательно, образуется гальванический элемент, дающий ток в обратном направлении. Например, при электролизе хлористого цинка катод и анод электролитной ванны превращаются в цинковый и хлорный электроды. Потенциал цинка в нормальном растворе хлористого цинка $e_1 = -0,76$, а потенциал хлора в том же растворе $e_2 = +1,36$, следовательно, электродвижущая сила поляризации $e_2 - e_1 = 1,36 - (-0,76) = 2,12$ в.

Очевидно, что для разложения раствора хлористого цинка надо приложить к электродам вольтаж не меньше 2,12 в, на самом же деле больше, потому что надо еще преодолеть сопротивление электролита R . Это добавочное напряжение пропорционально силе тока I ; таким образом, напряжение разложения раствора хлористого цинка будет:

$$(e_2 - e_1) + IR.$$

А энергия, необходимая для разложения грамм-эквивалента:

$$W = [(e_2 - e_1) + IR] 96\,500 \text{ вольт-кулонов.}$$

Таким образом, не вся электрическая энергия расходуется на электролиз, — часть энергии идет на преодоление сопротивлений и прочие неизбежные потери. Поэтому важной характеристикой процесса электролиза является выход по энергии, т. е. количество вещества, выделяемое одним киловатт-часом электроэнергии постоянного тока.

Подсчитаем, например, выход по энергии при электролитическом получении алюминия¹.

Теоретическое количество алюминия, выделяемого на катоде, составляет 0,336 г/а-час; напряжение разложения Al_2O_3 при температуре процесса равно 1,8 в. Следовательно, количество алюминия, выделенное одним киловатт-часом электрической энергии постоянного тока, будет:

$$\frac{0,336 \cdot 1000}{1,8} = 185 \text{ г/квт-ч.}$$

На практике электролиз алюминия осуществляется при напряжении в 4,5—5 в и выходе по току 85—90%, следовательно, в промышленности выход по энергии составит:

$$\frac{0,336 \cdot 0,85 \cdot 1000}{5} = 57 \text{ г/квт-ч.}$$

Энергетическая сторона процесса может быть охарактеризована коэффициентом использования энергии. Он определяется отношением количества электрической энергии, теоретически необходимой для процесса электролиза, к количеству электрической энергии, практически расходуемой на процесс, т. е.

$$\eta = \frac{W_{\text{теор}}}{W_{\text{практ}}} \cdot 100\%$$

Таблица 17

Напряжение разложения растворов, в

Соединения	Вольты	Соединения	Вольты
Соли		Кислоты	
ZnSO ₄	2,35	H ₂ SO ₄	1,67
Ba(NO ₃) ₂	2,20	HNO ₃	1,69
ZnBr ₂	1,80	H ₃ PO ₄	1,70
NiSO ₂	2,09	HClO ₄	1,65
CoSO ₄	1,92	CH ₃ C COOH	1,72
AgNO ₃	0,70	CHCl ₂ COOH	1,35
Основания		HCl	1,35
NaOH	1,69	HBr	0,94
KOH	1,67	HJ	0,52
NH ₄ OH	1,71		

¹ Шахов, *Металлургия*, 1941, стр. 398.

Если при электролизе применять напряжение, лишь немного превышающее напряжение разложения данного соединения, то металл осаждаться на катоде не будет. Так, например, напряжение разложения цинкового купороса составляет 2,35 в, практикой же установлено, что для успешного осаждения цинка на катоде следует держать напряжение 3,2—3,7 в.

В табл. 17 приведены напряжения разложения ряда соединений. Эта таблица наглядно показывает, смеси каких веществ могут быть разделены электролизом, а каких нет. Так, например, при электролизе смеси солей никеля и серебра по мере повышения напряжения будет выделяться сначала серебро, а потом — после резкого повышения — никель, соли же никеля и кобальта разделены быть не могут, так как напряжение разложения NiSO_4 и CoSO_4 почти одинаково.

Таблица 18

Напряжение разложения хлоридов при различных температурах

$t^\circ\text{C}$	PbCl_2	MgCl_2	AgCl
500	1,2730	2,6458	0,7865
600	1,2105	2,5785	0,7575
700	1,1480	2,5112	0,7285
800	1,0855	2,4439	0,6995
900	—	2,3766	0,6705
1000	—	2,3093	0,6415

Напряжение разложения расплавленных солей находится в зависимости от температуры расплава и меняется в довольно широких пределах, как это видно из прилагаемой табл. 18.

ГЛАВА VI

ВВЕДЕНИЕ

31. Понятие о металлургии

Земля представляет собой громадный шар диаметром 12740 км. Внутренняя часть его, называемая ядром, находится в раскаленном состоянии и состоит из сложного железного сплава. Предполагают, что температура земного ядра около 5000° . Вокруг центрального ядра находится еще неостывшая расплавленная масса, так называемая магма. О высокой температуре в земных недрах свидетельствуют вулканы, извергающие расплавленную светящуюся в ночной темноте лаву, ирландские гейзеры, бьющие фонтанами кипящей воды, горячие источники Кавказа.

Внешнюю твердую оболочку земли толщиной около 16 км называют земной корой. Соотношение размеров земной коры и расплавленной массы такое же, как соотношение размеров 15-сантиметрового глобуса с толщиной бумажной обклейки, на которой напечатана карта. Главными составляющими частями земной коры являются кислород и кремний (46,6% O_2 и 27,7% Si), на долю которых приходится почти 75% от общего веса земной коры. Цветные металлы содержатся в земной коре в незначительном количестве. Однако они не рассеяны, а сконцентрированы в некоторых местах земной коры. Эти скопления полезных ископаемых носят название рудных месторождений и разрабатываются с целью добычи руды.

Та отрасль промышленности, которая занимается получением металлов из руд, найденных в земной коре, называется металлургией.

Возникновение металлургии относится к глубокой древности. Вначале человек пользовался теми металлами, которые находил в самородном металлическом состоянии, как, например, самородки золота в речном песке, самородная медь или метеоритное железо. Но большинство металлов находится в природе не в чистом виде, а в виде минералов, т. е. химически соединены с другими элементами, чаще всего с серой и кислородом.

Для выделения металлов из химических соединений руду подвергают плавке или какой-либо другой обработке. Первая плавка, или добыча металла из химического соединения, произошла, вероятно, на том месте, где доисторический человек разводил огонь у выхода на земную поверхность руды и нашел в золе слиток металла. Так родилось искусство металлургии. За несколько тысячелетий до нашей эры человечеству были известны медь, свинец, цинк, серебро, олово, ртуть и золото. Известно существование так называемого «бронзового века», когда главным материалом для изготовления предметов первой необходимости служили сплавы меди и олова.

С течением времени были исчерпаны запасы руд, богатых содержанием извлекаемого металла и легко перерабатываемых. На смену им приходили более бедные сорта, для использования которых находили новые все более и более сложные способы переработки. По мере того, как усложнялись способы переработки руд, люди изучали свойства металлов и их химические соединения и научились применять химические процессы для получения металла. Металлургия постепенно становилась наукой.

Основой металлургии как науки является физическая химия. Для того чтобы иметь возможность управлять металлургическими процессами и совершенствовать их, надо изучить теорию металлургических процессов, их физическую химию. С помощью физической химии металлург может разрешить целый ряд важнейших вопросов, как-то: в какую сторону будет протекать та или иная реакция при данных условиях; как направить эту реакцию в желаемую сторону; возможно ли очистить данный металл от определенных примесей путем возгонки, осуществимо ли разделение металлов электролизом и т. д.

Так как металлы и их химические соединения обладают различными физико-химическими свойствами, то каждый металл требует применения особого процесса для извлечения из руды. Методы извлечения металлов из руд бывают различны в зависимости от того, в каком виде присутствует в руде извлекаемый металл. С этой точки зрения все руды принято классифицировать следующим образом:

Самородные руды, т. е. такие руды, в которых извлекаемый металл присутствует в свободном виде, например, золотые руды.

Окисленные руды, в которых извлекаемый металл связан с кислородом, например, железные руды, содержащие обычно железо в виде магнитного железняка.

Сульфидные руды, в которых извлекаемый металл связан с серой; например, большинство медных руд содержит медь в виде медного колчедана CuFeS_2 ; свинцовые руды со-

держат свинец в виде свинцового блеска PbS ; цинковые руды содержат цинк в виде цинковой обманки ZnS и т. д.

Частички ценных минералов вкраплены в так называемую пустую породу. Состав и свойства пустой породы тоже влияют на выбор технологической схемы переработки руды.

Руды, бедные содержанием извлекаемых металлов, предварительно подвергают обогащению, получая концентрат с увеличенным содержанием металла. Целью процесса обогащения является, во-первых, отделение ценных минералов от пустой породы и, во-вторых, разделение минералов различных металлов с получением по возможности монометаллических концентратов.

32. Классификация металлургических процессов

В настоящее время в способах добычи металлов из руд существует большое разнообразие. Все современные металлургические процессы принято подразделять на две большие группы: 1) пирометаллургические, 2) гидрометаллургические («пиро» — по-гречески значит «огонь», «гидро» — по-гречески «вода»).

К пирометаллургическим процессам относятся все те процессы, которые протекают при высоких температурах.

К гидрометаллургическим процессам относятся все те процессы, при которых руды обрабатываются различными растворами при обыкновенных температурах; при этом извлекаемый металл переводится в раствор и затем осаждается из раствора химическим или электрохимическим путем.

Если процесс связан с применением электрического тока, то его называют электрометаллургическим. Электрометаллургические процессы могут быть отнесены как к первой, так и ко второй группе, в зависимости от того, происходит ли электролиз расплавленной среды или водного раствора.

33. Характеристика основных металлургических аппаратов

Старейшим и наиболее распространенным способом добычи металлов является пирометаллургический, или сухой, способ. Осуществляется он в печах разнообразной конструкции. Все металлургические печи могут быть разделены на шахтные и пламенные.

Шахтные печи (рис. 39) имеют вертикальное рабочее пространство с круглой или прямоугольной формой горизонтального сечения. Твердое топливо, а также смесь руды и прочих вводимых в печь материалов, которая носит название

шихты, периодически загружаются через верхнюю часть печи, называемую колошником. По мере сгорания топлива в нижней части

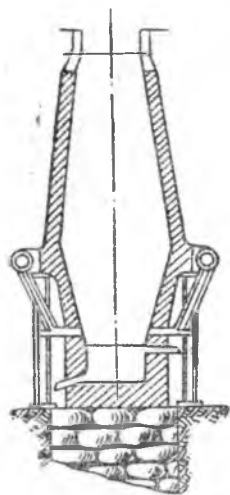


Рис. 39. Шахтная печь

шихта постепенно опускается, нагревается теплом восходящих навстречу газов и расплавляется. Продукты плавки стекают в нижнюю часть печи, называемую горном; и выпускаются из печи отдельно через отверстия, называемые летками или шпуррами. Воздух, необходимый для горения топлива, подается в нижней части печи через особые отверстия, называемые фурмами. Сихта должна быть пориста и газопроницаема. Поэтому шахтные печи непригодны для плавки мелкого порошкообразного материала.

Пламенные печи (рис. 40) имеют горизонтальное рабочее пространство, заполненное раскаленными газами. Эти печи называются также отражательными на том основании, что нагревание сихты происходит отчасти теплом, отраженным от свода и стен. Нагревать отражательные печи можно топливом как твердым, так жидким и газообразным. Нижняя часть рабочего пространства, заполняющаяся расплавленной массой, называется ванной. Загрузка пламенных печей производится либо через рабочие окна, либо через отверстие в своде. Выпуск про-

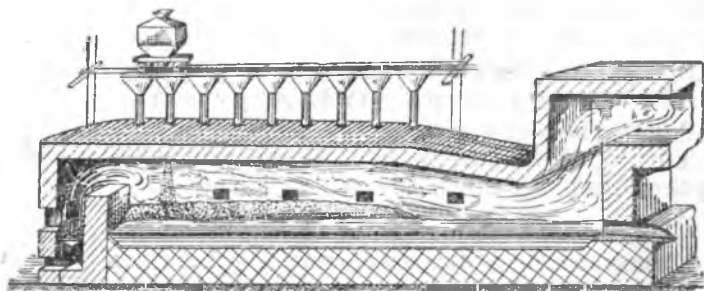


Рис. 40. Отражательная печь

а — рабочие окна; б — газоход; в — выпускное отверстие; г — порог;
д — колосниковая решетка

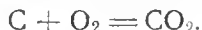
дуктов плавки производится через отверстия в стенке печи. Помимо шахтных и пламенных печей, на металлургических заводах применяются печи других типов в соответствии со специфичностью осуществляемого металлургического процесса.

34. Методы извлечения металлов из руд

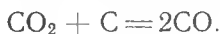
Плавка самородной руды. Если обработке подвергается руда самородная, то металл из нее может быть извлечен путем расплавления всей массы. При этом получают две не смешивающиеся и разделяющиеся по удельным весам жидкости: более тяжелая — расплавленный металл и более легкая — расплавленная пустая порода, или так называемый шлак.

Восстановительное плавление окисленных руд. Если обработке подвергается руда окисленная, то металл из нее может быть извлечен путем так называемого восстановительного плавления. Сущность этого процесса заключается в том, что окисленную руду плавят в восстановительной атмосфере, т. е. в атмосфере окиси углерода, получая два продукта: восстановленный металл и шлак.

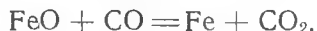
Примером восстановительной плавки может служить доменный процесс получения чугуна. Загружаемое в доменную печь топливо постепенно опускается; в нижнем поясе печи под влиянием кислорода вдуваемого воздуха углерод топлива сгорает по реакции:



При этом развивается очень высокая температура (1600—1800°C). Образующийся углекислый газ, соприкасаясь с горячим, восстанавливается до окиси углерода



Газообразная окись углерода проникает в поры руды и при высокой температуре энергично раскисляет окислы железа, отнимая от них кислород и сама превращаясь в углекислоту:



Высшие окислы железа восстанавливаются постепенно — сначала в закись железа, затем в железо:



Твердый углерод при высоких температурах тоже восстанавливает железо из его окислов:

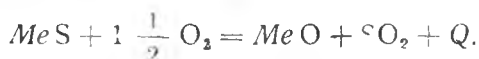


Восстановленное железо получается в виде пористой губчатой массы, которая, соприкасаясь с раскаленным углем, поглощает углерод, т. е. науглероживается и таким образом превращается в чугун. Температура плавления чугуна ниже, чем

температура плавления железа, а потому полученный чугу́н переходит в жидкое состояние и стекает вниз, в горн. Пустая порода руды расплавляется и образует шлак; он тоже стекает в горн и располагается над чугуном. Продукты плавки периодически выпускаются из горна. Чугун выпускают через отверстие, находящееся в самом низу горна; шлаковое отверстие располагается несколько выше, но ниже фурм.

Переработка сульфидных руд. Окислительный обжиг с последующей восстановительной плавкой. Если переработке подвергается руда сульфидная, то металл из нее может быть извлечен тоже путем восстановительного плавления. Однако металлические сульфиды непосредственно не восстанавливаются. Поэтому их предварительно переводят в окислы.

Процесс перевода сульфидного соединения в окисленное, под действием высокой температуры и кислорода воздуха, носит название окислительного обжига. Реакции, протекающие при обжиге, в общем виде можно изобразить так



Полученные в результате обжига окислы металлов подвергаются восстановительному плавлению.

Примером подобной переработки сульфидных руд является заводской способ получения свинца. Порошкообразный свинцовый концентрат, содержащий свинец в виде сернистого соединения, подвергается окислительному обжигу. Цель обжига: перевести сернистый свинец в окись свинца, а также получить материал в слегка спекшейся окускованной форме, удобной для последующей плавки в шахтной печи. Обожженный и спекшийся концентрат называется агломератом или синтером. Куски агломерата подвергают восстановительному плавлению в шахтной печи, получая свинец, содержащий некоторое количество примесей и шлак.

Плавка на штейн с последующей реакционной плавкой. Помимо восстановительного плавления, сульфидные руды могут быть обработаны и другими способами. Так, например, сульфидные медные руды подвергают окислительному обжигу для частичного удаления серы. Обожженный материал плавят в отражательной или шахтной печи (в зависимости от его крупности). При плавке получают две не смешивающиеся и разделяющиеся по удельным весам жидкости: более тяжелую — сплав сернистых металлов и более легкую — шлак. Сплав сернистых металлов состоит главным образом из меди (в виде Cu_2S) и железа (в виде FeS) и носит название

штейна. Переработку штейна ведут в приборе, называемом конвертером (рис. 41).

Конвертер представляет горизонтально расположенный цилиндр, выложенный из огнеупорных кирпичей и обтянутый снаружи железным кожухом. В нижней части конвертера по образующей расположены фурменные отверстия, через которые подается сжатый воздух. В верхней части конвертера имеется

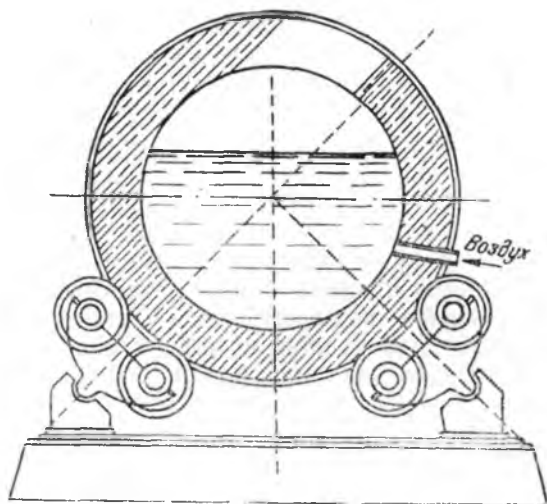
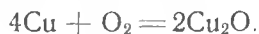
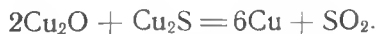


Рис. 41. Горизонтальный конвертер

так называемая горловина, т. е. отверстие, служащее для загрузки и выгрузки материалов и для удаления газообразных продуктов. Через залитый в конвертер расплавленный штейн продувают сжатый воздух. При этом железо окисляется и образует шлак. Шлак сливают через горловину, поворачивая конвертер вокруг горизонтальной оси. Продувку воздухом продолжают, но теперь окисляется уже медь:



Между закисью меди и полусернистой медью протекает реакция взаимодействия, в результате которой образуется металлическая медь:



Этот процесс образования металла в результате взаимодействия его окисла и сульфида носит название реакционной плавки.

Плавка на штейн с последующей ликвационной плавкой. Если сульфидная руда, помимо меди, содержит еще и никель, то после окислительного обжига и плавки получается медноникелевый штейн, состоящий из Cu_2S , Ni_3S_2 и FeS . Медноникелевый штейн продувают в конвертере до тех пор, пока все железо не ошлакуется. Шлак сливают, а оставшуюся массу, называемую *файнштейном*, плавят в шахтной печи в смеси с топливом и бисульфатом натрия (NaHSO_4). Цель плавки: разделить *файнштейн* на два продукта — один, богатый содержанием меди, другой, — богатый никелем. В восстановительной атмосфере бисульфат натрия переходит в Na_2S :



Образовавшийся Na_2S растворяется в *файнштейне*, и вся расплавленная масса выпускается из печи в котлы. При охлаждении в котлах происходит разделение продуктов на два слоя: более тяжелый нижний слой — никелевый штейн (боттом) и более легкий — меднонатриевый штейн (топ). Такой процесс разделения однородной массы на два не смешивающихся слоя в жидком виде или при застывании носит название *ликвационного процесса* или *ликвации*.

Процесс *ликвации* сопутствует очень многим металлургическим операциям, являясь в них одним из конечных моментов и осуществляя разделение двух или нескольких продуктов плавки.

Окислительное плавление. Металлы, полученные пирометаллургическими способами, содержат обычно ряд примесей, ухудшающих их качество. Все процессы, направленные на удаление примесей, называются *рафинированием*. Окислительное рафинирование основано на разной степени сродства металлов к кислороду. Например, загрязненную примесями медь подвергают окислительному плавлению в отражательной печи; при этом окисляются как присутствующие примеси, так и самая медь. Образующаяся в процессе окисления закись меди (Cu_2O) растворяется в металлической ванне и окисляет те примеси, которые не пришли в соприкосновение с кислородом воздуха, но обладают большим сродством к кислороду, чем медь. Протекает реакция:



Окислы металлов всплывают на поверхность в виде шлака, ликвируя из расплавленной меди, как более легкие вещества. Некоторая часть образующихся окислов, обладающих высокой упругостью паров при температуре процесса, улетучивается частично или полностью (As_2O_3 , Sb_2O_3 и др.).

Гидрометаллургические способы переработки руд. За последние 25 лет значительное развитие получили гидрометаллургические способы переработки руд, так как они обладают рядом преимуществ перед пирометаллургическими процессами (чистота получаемого металла, высокое извлечение металла и др.).

В гидрометаллургических процессах руда приводится в контакт с жидкостью, которая растворяет ценный минерал и не растворяет пустую породу. Растворение ценного металла называется выщелачиванием. Металл, переведенный в раствор, может быть выделен из него посредством химического осаждения, электролиза или выпариванием растворителя.

Главнейшими материалами, пригодными для гидрометаллургической переработки, являются золотые руды, окисленные медные руды и сульфидные цинковые руды.

ГЛАВА VII

ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ, ИСПАРЕНИЯ, ВОЗГОНКИ И КОНДЕНСАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ

35. Плавление металлургических материалов

Плавление тел аморфных и кристаллических. Без процесса плавления не может обойтись почти ни одно металлургическое производство, следовательно, плавление является основным процессом в металлургии. Плавке подвергаются руды, концентраты, различные оборотные материалы и прочие компоненты шихты.

В жидкой среде значительно ускоряются все химические процессы, связанные с извлечением металлов из руд; в жидком виде легко отделяются один от другого продукты плавки: металл, шлак, штейн.

Под плавкостью следует понимать способность вещества переходить из твердого агрегатного состояния в жидкое, при большем или меньшем нагреве. Мерой плавкости является температура плавления вещества: чем она ниже, тем более легкоплавким является вещество и, наоборот, если вещество плавится при высоких температурах, то оно считается тугоплавким.

Расплавление всех металлов и их химических соединений совершается при постоянной температуре, называемой точкой плавления данного металла. Точки плавления для чистых металлов приведены в табл. 19. Определяются они с помощью пирометра. Для определения точки плавления металла его помещают в тигель и, опустив в него спай термометра, подвергают равномерному нагреванию. При этом наблюдается постепенный подъем температуры вплоть до того момента, пока не начнется плавление, как это было показано на рис. 10. Так как при плавлении теплота поглощается, то температура металла остается неизменной на все время, пока идет плавление. Лишь после того, как весь металл расплавится, температура снова начнет повышаться.

Это изменение температуры наглядно показывает кривая нагревания, горизонтальный участок которой свидетельствует об остановке температуры при продолжающемся нагревании. Та температура, при которой получился горизонтальный участок, указывающий на превращение, совершаемое в металле, и есть точка, отвечающая началу плавления данного металла.

Если наблюдать таким же образом нагревание аморфного тела, то никаких остановок температуры не получится — плавление его происходит равномерно до полного расплавления

Таблица 19

Теплоемкости, точки плавления и скрытые теплоты плавления элементов¹

Элемент	Удельная теплоемкость в твердом состоянии	Удельная теплоемкость в жидком состоянии	Удельная скры- тая теплота плавления в точке плав- ления	Точка плавления °C
Ag	0,0557 + 0,0000067 <i>t</i>	0,056	25,0	961
Al	0,218 + 0,000043 <i>t</i>	0,259	86,6	658
As	0,082 (от 0 до 100°C)	—	—	—
Au	0,0308 + 0,000006 <i>t</i>	0,041	15,9	1063
Bi	0,029 + 0,000013 <i>t</i>	0,036	10,2	271
Cd	0,0548 + 0,000012 <i>t</i>	0,048	11,1	321
Cr	0,10 + 0,000026 <i>t</i>	0,133	31,7	1615
Co	0,091 + 0,000044 <i>t</i>	0,215	58,4	1480
C	0,206 + 0,000178 <i>t</i> — — 3,340 · 10 ⁻⁸ · <i>t</i> ²	—	—	3500
Cu	0,092 + 0,0000125 <i>t</i>	0,112	41,8	1083
Hg	—	0,033	—	—
Fe	0,105 + 0,000053 <i>t</i> (0—300°C)	0,21	49,3	1527
Mg	0,247 + 0,000050 <i>t</i>	0,31	71,7	651
Mn	0,11 + 0,000100 <i>t</i>	0,36	36,7	1260
Ni	0,103 + 0,000051 <i>t</i>	0,16	73,8	1452
Pb	0,0302 + 0,000006 <i>t</i>	0,0335—0,00370	5,6	327
Pt	0,0317 + 0,0000032 <i>t</i>	0,043	6,6	1755
Se	0,077 (от 22 до 66°C) <i>t</i>	0,12	26,9	1220
Sn	0,0534 + 0,000017 <i>t</i>	0,055	13,4—14,2	232
Si	0,1725 + 0,000064 <i>t</i> — — 3,9 · 10 ⁻⁸ · <i>t</i> ²	0,20	120	1420
Sb	0,030 + 0,000074 <i>t</i>	0,129	39,4	630
S	0,18	0,21 + 0,00008 <i>t</i>	8,8	119
V	0,115 + 0,000030 <i>t</i>	0,22	80,0	1700
W	0,0273 + 0,0000042 <i>t</i>	0,056	40,0	3370
Zn	0,0919 + 0,000020 <i>t</i>	0,11358,8 + + 10 ⁻⁶ · <i>t</i>	26,6	419

¹ А. Н. Вольский. Теория металлургических процессов, 1935, ч. 1, стр. 27.

и кривая нагревания имеет вид, показанный на рис. 42. Так как переход из твердого состояния в жидкое у таких веществ совершается не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур, то в этом случае отмечают температуру начала плавления (размягчения) и конца плавления (полного расплавления). К таким веществам относятся некоторые типы

шлаков металлургических заводов. Ясно, что о точке плавления для таких веществ можно говорить лишь условно.

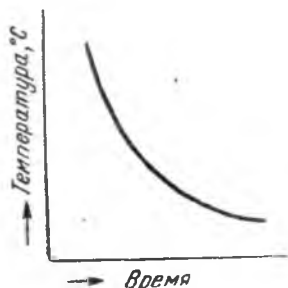


Рис. 42. Кривая застывания стекла

Металлические сплавы также плавятся в некотором интервале температур, ограниченном положениями линий ликвидуса и солидуса. Исключение составляют лишь эвтектические сплавы, для которых, как и для химически чистых веществ, существует определенная точка плавления.

Расход тепла на процесс плавления. Металлургу, ведущему ту или иную плавку, необходимо знать, каков общий расход тепла на процесс плавления. Он складывается из следующих величин.

1) расход тепла на нагрев твердого вещества от начальной температуры t_1 до температуры плавления $t_{пл}$

$$Q_1 = m \cdot C_{p_T} (t_{пл} - t_1),$$

где m — число граммов нагреваемого вещества;

C_{p_T} — истинная молекулярная теплоемкость твердого вещества при постоянном давлении;

2) в случае существования нескольких модификаций вещества в твердом состоянии тепло расходуется на превращение его из одной модификации в другую:

$$Q_2 = m \cdot \lambda_T,$$

где λ_T — молекулярная скрытая теплота фазовых превращений в твердом состоянии;

3) расход тепла на нагрев жидкого вещества от температуры плавления $t_{пл}$ до конечной температуры t_2 :

$$Q_3 = m C_{p_{жидк}} (t_2 - t_{пл}),$$

где $C_{p_{жидк}}$ — истинная молекулярная теплоемкость вещества в жидком состоянии при постоянном давлении;

4) расход тепла на плавление:

$$Q_4 = m \cdot \lambda_{пл},$$

где $\lambda_{пл}$ — скрытая теплота плавления.

Таким образом, общий расход тепла для плавления m молей вещества будет:

$$Q = m C_{p_{ТВ}} (t_{пл} - t_1) + m \lambda_T + m \lambda_{пл} + m C_{p_{жидк}} (t_2 - t_{пл}).$$

36. Процессы испарения, кипения и возгонки

Общие положения. Явление улетучивания металлов и их соединений в металлургических процессах наблюдается очень часто; с одной стороны, это явление вредное, обуславливающее потери металлов, с другой, — полезное, на котором основан ряд производственных процессов.

Если улетучивание вещества происходит с расплавленной поверхности при любой температуре, то процесс носит название испарения. Если же вещество улетучивается до перехода в жидкое состояние, процесс называется возгонкой.

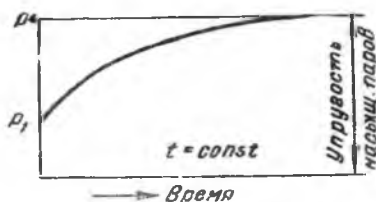


Рис. 43. Кривая скорости испарения при постоянной температуре

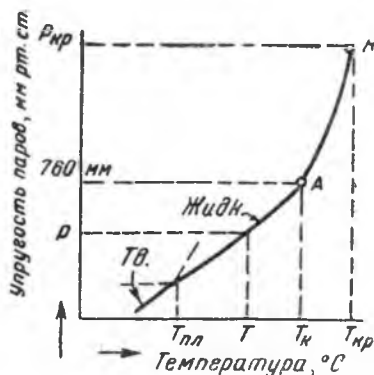


Рис. 44. Кривая упругости паров

Чем большее число молекул вылетает из поверхностного слоя жидкости в единицу времени и чем меньшее число их переходит обратно, тем быстрее происходит испарение. Под скоростью испарения следует понимать ту скорость, с которой образуются пары с единицы поверхности в единицу времени при неизменной температуре. Графически скорость испарения представлена на рис. 43. Кривая показывает, как при данной температуре изменяется во времени упругость паров от начального состояния до упругости насыщенных паров.

Переход жидкости в пар, происходящий как с поверхности, так и внутри жидкости, называется кипением. При нагревании жидкости часть сообщаемой теплоты расходуется на испарение, а другая часть — на повышение ее температуры. Температура жидкости повышается до тех пор, пока не наступит кипение; в течение всего процесса кипения температура жидкости остается постоянной. Эту температуру называют точкой кипения данного вещества. В табл. 20 помещены температуры кипения и скрытая теплота испарения некоторых элементов.

С повышением температуры упругость насыщенных паров всякого вещества повышается, согласно кривой, представленной на рис. 44. При этом в точках плавления и при аллотро-

Таблица 20

Температура кипения и скрытая теплота испарения некоторых элементов

Элемент	Точка кипения, °С	Удельная скрытая теплота парообразования в точке кипения кал/г	Элемент	Точка кипения, °С	Удельная скрытая теплота парообразования в точке кипения кал/г
Ag	1950	554	Mn	1900	1160
Al	1800	1930	Mo	4200	1690
S	604 (возг.)	424 (возг.)	Na	882	1013
			Ni	3150	1250
Au	2610	467	Pb	1640	217
Bi	1470	230	S	445	72
Cd	767	213	Sn	2260	621
Cr	2200	1200	Se	688	100
Co	3100	1250	Si	2600	1400
C	4000	10800	Sb	1330	376
Cu	2310	1760	V	3000	—
Hg	357	70	W	6400	1160
Fe	3230	1320	Zn	905	463
Mg	1100	2550			

пических изменениях в твердом состоянии кривая упругости паров имеет перегибы. Все точки, находящиеся на кривой, принадлежат к равновесным состояниям системы, т. е. для равновесия необходима определенная упругость паров вещества P при каждой данной температуре t . Точка кипения обычно отмечается на кривой упругости паров. Эта точка замечательна

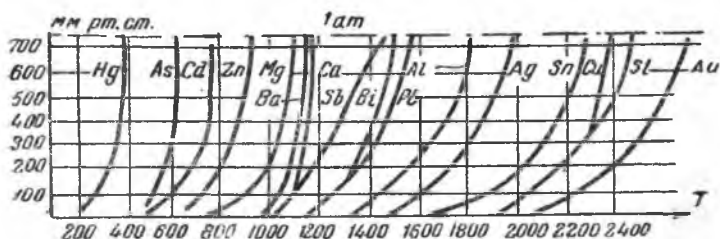


Рис. 45. Кривые упругости паров металлов

тем, что для равновесия системы при температуре кипения необходима упругость паров вещества, равная 760 мм рт. ст. при нормальном атмосферном давлении. Только в этом случае внутри жидкости может образоваться пузырек пара, способный преодолеть атмосферное давление. Кривые упругости паров не-

которых металлов, окислов металлов, сульфидов металлов и хлористых металлов представлены на рис. 45, 46, 47, 48¹.

Приближенно упругость паров вещества может быть подсчитана по следующей эмпирической формуле:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{const},$$

где λ — скрытая теплота испарения.

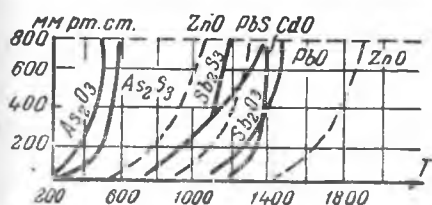


Рис. 46. Кривые упругости паров окислов и сульфидов

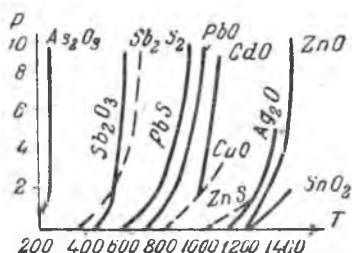


Рис. 47. Кривые упругости паров окислов и сульфидов в области низких давлений

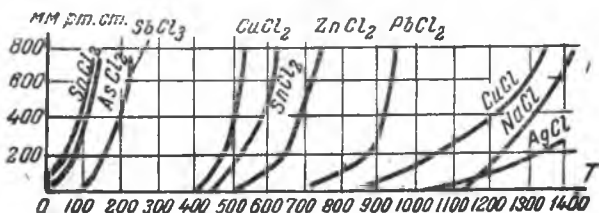


Рис. 48. Кривые упругости паров хлоридов

Или, переходя от натуральных логарифмов к десятичным и объединяя постоянные величины, имеем:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B, \tag{24}$$

где p — упругость паров данного вещества, мм рт. ст.,
 A и B — коэффициенты, определяемые опытным путем,

T — температура испаряющегося вещества по шкале Кельвина.

Пример. Определить упругость пара расплавленного серебра, находящегося при температуре 1950°.

¹ Волъский, Теория металлургических процессов, 1935, ч. 1, стр. 69.

Решение. Выбирая значения коэффициентов A и B из табл. 21 и пользуясь формулой (23), находим:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B = \frac{13060}{2223} + 8,762;$$

$$\lg p = -5,879 + 8,762 = 2,883,$$

и, значит, $p=760$ мм рт. ст., что и следовало ожидать, так как температура 1950 °С является точкой кипения серебра,

Таблица 21

Уравнения упругостей паров элементов¹

Металл	Символ	Для жидкого металла			Для твердого металла		
		A	B	пределы температуры, °С	A	B	пределы температуры, °С
Алюминий	Al	11430	8,40	—	11940	8,95	—
Серебро	Ag	13060	8,762	1650—1950	13670	9,258	—
Мышьяк	As	2460	6,692	800—860	6950	10,800	440—815
Золото	Au	20100	9,853	2315—2500	20800	10,367	—
Кадмий	Cd	5220	7,897	500—840	5690	8,564	150—327
Медь	Cu	24400	12,344	2100—2310	24900	12,773	—
Углерод	C	28200	9,596	3880—4430	—	—	—
Железо	Fe	16100	7,482	2220—2450	16700	7,815	—
Ртуть	Hg	3066	7,782	400—1300	3810	10,383	(-80)–(-39)
Никель	Ni	16100	7,600	2360	17050	8,149	—
Свинец	Pb	9840	7,827	525—1325	10090	8,250	—
Сера	S	3795	8,10	445—700	3807	8,26	—
Кремний	Si	8660	5,89	—	8900	6,950	1200—1320
Сурьма	Sb	9870	9,051	1070—1325	10900	10,198	—
Олово	Sn	17200	9,643	1950—2270	17550	10,334	—
Цинк	Zn	6163	8,108	600—985	6950	9,200	250—419

¹ Вольский. Теория металлургических процессов, 1935, ч. I, стр. 71.

Испарения смесей и растворов металлов и их соединений.

Если улетучивание происходит с поверхности многокомпонентной системы, представляющей механическую смесь компонентов, то упругость пара смеси и упругость пара каждого из компонентов не зависит от состава смеси; каждый компонент ведет себя независимо, давая упругость пара такую же, какую он давал бы, находясь в системе один; исключения составляют смеси с очень малой концентрацией одного из компонентов, в котором упругость пара последнего резко падает. Это наглядно изображает график (рис. 49) зависимости упругостей паров бинарной смеси от ее состава: две горизонтальные линии P_A и P_B резко падают при малой концентрации компонента.

Упругость пара смеси равна сумме упругостей паров компонентов:

$$P_{AB} = P_A + P_B.$$

Складывая графически упругости паров компонентов P_A и P_B , получаем кривую упругости пара смеси.

Зависимость упругости паров бинарной смеси от температуры изображена на рис. 50.

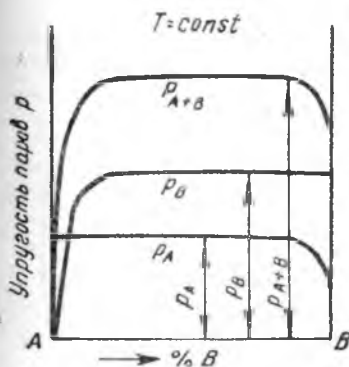


Рис. 49. Кривые упругости паров бинарной смеси в зависимости от ее состава

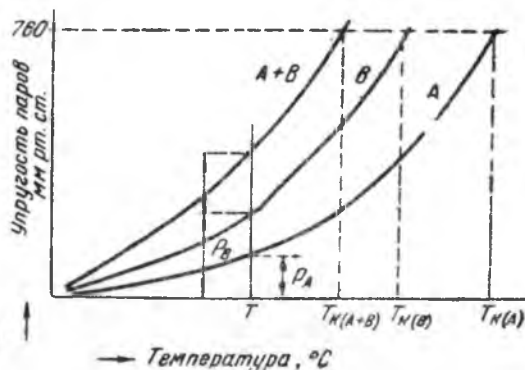


Рис. 50. Кривые упругости паров бинарной системы в зависимости от температуры

На диаграмме видно, что температура кипения смеси ниже температуры кипения компонента с наименьшей температурой кипения, причем температура кипения смеси двух компонентов не зависит от количественного соотношения этих компонентов в смеси (исключает малую концентрацию компонента) и графически изображается прямой линией (рис. 51).

Если улетучивание происходит с поверхности двухкомпонентной системы и при этом компоненты обладают неограниченной взаимной растворимостью, то упругость пара растворителя A понижается при повышении концентрации в нем растворимого B . Зависимость упругости пара растворителя A от количества растворенного в нем вещества графически изображена на

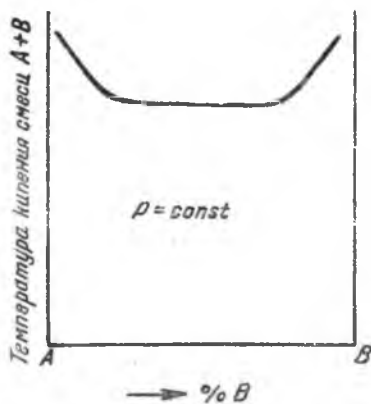


Рис. 51. Кривая температуры кипения бинарной смеси в зависимости от ее состава

рис. 52 прямой линией P_{AB} . Упругость пара компонента B при растворении в нем компонента A тоже будет падать по мере увеличения количества растворимого и графически изобразится прямой P_{B} . Упругость пара раствора равна сумме упругостей паров растворителя и растворенного вещества при данной концентрации и при постоянной температуре:

$$P_{AB} = P_A + P_B.$$

Например, упругость пара раствора, содержащего $n\%$ B , будет равна сумме ординат P_A и P_B для данной концентрации.

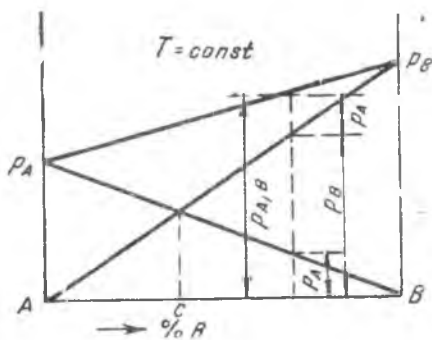


Рис. 52. Зависимость упругости паров раствора от его состава

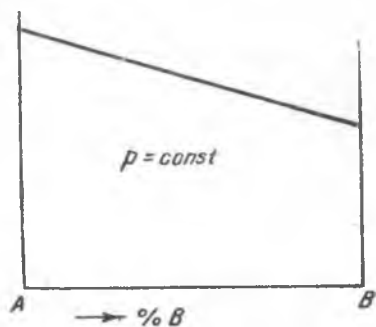


Рис. 53. Температура кипения раствора в зависимости от его состава

Складывая, таким образом, ординаты для всех имеющих концентрации и соединяя полученные точки, имеем прямую $P_A \text{ } P_B$, изображающую упругость пара раствора, состоящего из компонентов A и B , обладающих неограниченной взаимной растворимостью. Равные парциальные упругости паров растворителя и растворимого имеет раствор состава C , более богатый веществом A , кипящим при температуре, выше, чем B , и тем более им богатый, чем выше температура кипения этого вещества по сравнению с другим компонентом.

Температура кипения раствора расположена между температурой кипения чистых компонентов и изменяется в зависимости от изменения состава раствора по прямой линии (рис. 53).

Расчет количества паров, уносимых с газами. Металлургу важно бывает знать, каков состав образующихся паров. Содержание в парах смеси каждого компонента пропорционально их парциальным упругостям, что выражается следующими уравнениями:

состав пара в молярных процентах:

$$n_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} \cdot 100; \quad n_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} \cdot 100; \quad n_A + n_B = 100;$$

состав пара в весовых процентах:

$$x_A = \frac{p_A \cdot M_A}{p_A \cdot M_A + p_B \cdot M_B} \cdot 100; \quad x_B = \frac{p_B \cdot M_B}{p_A \cdot M_A + p_B \cdot M_B} \cdot 100;$$

$$x_A + x_B = 100,$$

где M_A и M_B соответственные молекулярные веса компонентов A и B . Графически зависимость состава пара от состава смеси изображается (рис. 54) прямой линией (исключая предельные значения).

По парциальным упругостям можно также подсчитать количество образующихся паров. Согласно закону Дальтона, упругость пара смеси газов равна сумме парциальных упругостей отдельных газов, составляющих смесь:

$$P = p_1 + p_2 + p_3;$$

$$pV = V(p_1 + p_2 + p_3).$$

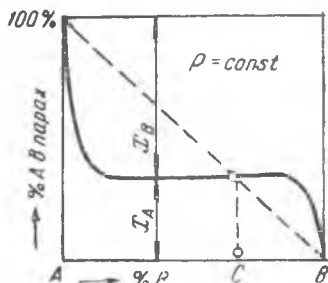


Рис. 54. Зависимость состава пара от состава смеси

Зная парциальную упругость паров данного вещества при данной температуре, можно вычислить количество этого вещества в парах по уравнению состояния идеальных газов:

$$pV = nRT,$$

заменяя число молей вещества n через $\frac{x}{M}$, получим:

$$pV = \frac{x}{M} \cdot RT; \quad x = \frac{pVM}{RT}$$

x — количество пара вещества в г или кг в объеме V ;

M — молекулярный вес вещества;

p — парциальная упругость этих паров.

Если R выражено в литро-атмосферах, то $R = 0,082$ л-ат; V выражается в литрах; p в атмосферах; x в граммах.

Если R выражается в килограммометрах, то $R = 0,848$ кг-м; V выражается в кубических метрах; p в килограммах на квадратный метр; x в килограммах.

Состав паров раствора изменяется в зависимости от его концентрации, пропорционально парциальным упругостям компонентов (рис. 55). Раствор C находится в равновесии с паром, содержащим поровну оба компонента.

Во всех разобранных случаях пары будут более богаты низкокипящими компонентами. На основании этого возможно разделение раствора дробной перегонкой (дестилляцией). Если во время перегонки раствор кипит, то упругость пара все время остается равной внешнему (атмосферному) давлению. Следовательно, испарение будет осуществляться при постоянном давлении. Точка кипения раствора будет зависеть от упругости его пара. Чем выше упругость пара при данной температуре, тем ниже точка кипения. В отходящих парах в избытке будут находиться пары компонента, упругость которых при данной температуре больше, т. е. более легко кипящего компонента. Следовательно, во все

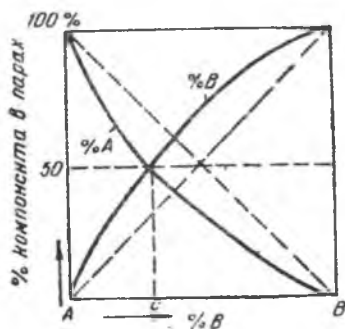


Рис. 55. Состав равновесного пара над раствором

время перегонки состав паров будет отличаться от состава расплава, из которого эти пары образовались. Состав расплава будет непрерывно меняться, обогащаясь компонентом с меньшей упругостью паров.

Подсчет расхода тепла на процесс улетучивания. Общий расход тепла на процесс парообразования складывается из следующих величин:

1) расхода тепла на нагрев расплавленного вещества от температуры t_2 до температуры кипения t_k :

$$Q_1 = m C_{p_{жидк}} (t_k - t_2);$$

2) расхода тепла на парообразование:

$$Q_2 = m \lambda_{пар},$$

где $\lambda_{пар}$ — скрытая теплота парообразования;

3) расхода тепла на перегрев паров от температуры кипения t_k до температуры t_3 :

$$Q_3 = m C_{p_{газ}} (t_3 - t_k),$$

где $C_{p_{газ}}$ — молекулярная теплоемкость вещества в парообразном состоянии при постоянном давлении;

m — число молей вещества.

Таким образом, общий расход тепла для обращения в пар m молей расплавленного вещества будет:

$$Q = m \cdot C_{\text{ржидк}} (t_k - t_2) + m \lambda_{\text{пар}} + m C_{\text{ргаз}} (t_3 - t_k).$$

Потери металлов от улетучивания в металлургических процессах. Все пирометаллургические процессы сопровождаются потерями металлов от улетучивания. Для определения максимальных потерь металла от улетучивания считают, что газы уходят из металлургических печей с насыщенными парами летучих веществ.

Пример. Определить количество паров цинка (в граммах), содержащихся в газах электропечи при температуре 950 °С при плавке латуни состава 60% Cu и 40% Zn.

Решение. Упругость насыщенного пара цинка зависит от его концентрации в сплаве.

При 950° цинк растворяется в меди в твердом и жидком состояниях, образуя жидкий сплав, при концентрации выше 30% Zn. Таким образом, упругость пара цинка должна падать по мере понижения его концентрации в сплаве.

По экспериментальным данным, эта зависимость упругости пара цинка от состава латуни в пределах температур 900—1350 °С представляется в следующем виде:

% Zn в сплаве с Cu	45	40	35	30	25	20	15	10
p/p_0	0,32	0,27	0,21	0,15	0,10	0,06	0,03	0,02

здесь p —равновесная упругость паров цинка под латунию:

p_0 —упругость насыщенных паров над чистым цинком.

Упругость паров чистого цинка приближенно определим по формуле:

$$\lg p_0 = -\frac{A}{T} + B = \frac{6163}{950 + 273} + 8,108 = 3,09,$$

$$p_0 = 1230 \text{ мм рт. ст.}$$

Откуда упругость паров цинка над латунией разного состава при 950° будет следующей:

% Zn в сплаве с Cu	45	40	30	20	10
p_{Zn} в мм рт. ст.	393	331	184	74	24,5

Графически это изображено на рис. 56.

Количество паров цинка, содержащихся в 1 м³ газов над латунией данного выше состава, определим по формуле:

$$x = \frac{pVM}{RT}$$

где $p = \frac{331}{760}$ ат; $R = 0,0082$ л-ат; $V = 1000$ л; $T = 1223$ °К; $M = 65$; $x = 282 \frac{\text{г Zn}}{\text{м}^3}$

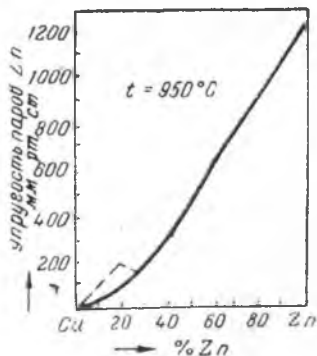
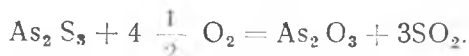


Рис. 56. Упругость паров цинка над латунией различного состава

¹ Вольский. Теория металлургических процессов, 1935, ч. 1, стр. 88.

Применение процессов улетучивания металлов и их соединений в металлургии. Для мышьяковых руд применяют окислительный обжиг с улетучиванием окислов. Часто мышьяк присутствует в природе в виде сернистых соединений; при окислительном обжиге протекает реакция:



As_2O_3 заметно улетучивается в виде белого дыма при температурах около 500°C . Газы, отходящие от обжигового прибора, пропускают через фильтры, улавливая таким образом As_2O_3 . Трехокись мышьяка является побочным продуктом металлургии цветных и благородных металлов. При обжиге концентратов цветных металлов, присутствующий в них мышьяк возгоняется вместе с другими летучими окислами, переходит в пыль и дым и улавливается в фильтрах. Получающаяся пыль обычно состоит из смеси окислов. Их разделяют с помощью фракционной отгонки.

В табл. 22 приведены точки кипения некоторых окислов и сульфидов.

Таблица 22

Точки плавления и кипения некоторых окислов и сульфидов

Вещество	Точка плавления, $^\circ\text{C}$	Точка кипения, $^\circ\text{C}$	Вещество	Точка плавления	Точка кипения, $^\circ\text{C}$
Al_2O_3	2050	2200	SnO_2	1625	2000(?)
As_2O_3	—	465—500	ZnO	1650	1800—1850
Bi_2O_3	817	1980	Al_2S_3	1100(?)	1550
CdO	—	1385	As_2S_3	310	707
CaO	2600	2800	As_2S	320	534
Cu_2O	1235	—	HgS	—	580 (возг.)
PbO	880—900	1475	PbS	1130	1085(?)
Sb_2O_3	656	1350(?)	Sb_2S_3	550	1180
SiO_2	1625—1750	2250	SnS	880	1280
SnO	—	1000	ZnS	1650	1725(?)

Среди всех пирометаллургических процессов выделяются своей оригинальностью дестилляционные процессы, при которых металл получается в парообразной форме и затем конденсируется. Таков промышленный способ получения цинка. Цинк получают из сульфидных руд путем окислительного обжига и последующего восстановительного процесса. Отличительной особенностью восстановления окисла цинка является

следующее обстоятельство: температура восстановления цинка (1100°) выше температуры его кипения (930°); поэтому восстановленный цинк, в отличие от других металлов, получается не в жидком состоянии, а в парообразном. Углерод топлива восстанавливает ZnO по реакции:



Так как пары цинка легко окисляются воздухом, то восстановление его должно производиться в закрытых сосудах, установленных в пламенной печи и называемых ретортами. Выходящие из реторты пары и газы содержат по объему около 50% Zn и 50% CO ¹. Эти газы охлаждаются в конденсаторе с получением жидкого металлического цинка.

Цинк, полученный пирометаллургическим способом, обычно содержит примеси: свинец, кадмий, железо. Для рафинирования цинка применяют метод редестилляции, т. е. нагревают загрязненный цинк в закрытой реторте до температуры интенсивного испарения одного из компонентов. Процесс основан на различных температурах кипения цинка и загрязняющих его примесей. Цинк кипит при температуре 930° , кадмий — при 778° и свинец — около 1620° .

Если полученный цинк нагреть до температуры 900 — 1000° , то цинк и содержащийся в нем кадмий будут кипеть и возгоняться в виде паров. Упругость паров железа при температурах редестилляционного процесса практически равна нулю. Иначе ведет себя при редестилляции свинец. При температуре 950° упругость пара чистого цинка равна²:

$$\lg p_{\text{мм}} = \frac{-6,163}{950 + 273} + 8,108;$$

$$p_{\text{мм}} = 1220 \text{ мм рт. ст.},$$

а упругость пара чистого свинца:

$$\lg p_{\text{мм}} = \frac{-9,840}{950 + 273} + 7,827;$$

$$p_{\text{мм}} = 0,74 \text{ мм рт. ст.}$$

Пусть содержание свинца в цинке составляет 3% по весу. Перейдем от весовых процентов к молекулярным.

Так как молекулярный вес свинца 207, то;

$$\frac{207 \text{ г} - 1 \text{ моль}}{100 \text{ г} - x} x = \frac{100}{207}.$$

¹ Ньютон, Введение в металлургию, 1943.

² Вольский, Теория металлургических процессов, 1935, стр. 91.

Из 100 г вещества только 3 г приходится на долю свинца, что дает $\frac{3}{207}$ моля. Остальные 97 г приходятся на долю цинка, что дает $\frac{97}{65}$ моля, где 65 — молекулярный вес цинка. моля, где 65 — молекулярный вес цинка.

Если общее количество молей $(\frac{3}{207} + \frac{97}{65})$ примем за 100%, то количество молей свинца $\frac{3}{207}$ составит x .

$$x = \frac{\frac{3}{207} \cdot 100}{\frac{3}{207} + \frac{97}{65}} = 0,95\% \text{ Pb (мол.)}$$

Упругость пара свинца над сплавом составит:

$$0,74 \cdot 0,95 = 0,007 \text{ мм рт. ст.}$$

Так как состав паров пропорционален парциальным упругостям компонентов, то содержание свинца в редестиллированном цинке не должно превышать:

$$\frac{0,007}{0,007 + 1230} \cdot 100 = 0,00057\% \text{ (молей)}$$

или по весу:

$$\frac{0,00057 \cdot 207}{0,00057 \cdot 207 + 99,99 \cdot 65} = 0,002\% \text{ Рв.}$$

Однако на практике содержание свинца в редестиллированном цинке достигает 0,05—0,10%. Это объясняется механическим уносом капелек более богатого свинцом сплава с парами цинка. Рассматривая кривые упругостей паров металлов (см. рис. 45), видим, что наиболее трудно отделимым компонентом будет кадмий, так как упругость его паров близка к упругости паров цинка. Начиная с 420°, кадмий неограниченно растворим в жидком цинке. При концентрации кадмия в цинке в 2% по весу это составит:

$$\frac{\frac{2}{112}}{\frac{2}{112} + \frac{98}{65}} \cdot 100 = 1,3\% \text{ (мол.)}$$

Из диаграммы, приведенной на рис. 57, видно, что при температуре редистилляции упругость пара чистого кадмия $p = 4470$ мм рт. ст.

а при $100\% \text{ Cd} - 4470$ мм рт. ст.
 $1,3\% \text{ Cd} - x$

$$x = \frac{4470 \cdot 1,3}{100} = 58 \text{ мм рт. ст.}$$

Что касается цинка, то упругость его пара может быть без особой погрешности принята равной 1230 мм рт. ст., что, согласно диаграмме, отвечает упругости паров чистого цинка.

Из предыдущего известно, что упругость пара раствора равна сумме упругостей паров растворителя и растворенного вещества. Следовательно, приняв общее количество расплава за 100% (мол.), составляем пропорцию и находим процентное содержание кадмия в парах:

упругость пара
 $(58 \text{ мм} + 1230 \text{ мм}) - 100\%$
 $58 \text{ мм} - x$

$$x = \frac{58}{58 + 1230} \cdot 100 = 4,5\% \text{ Cd (мол.)}$$

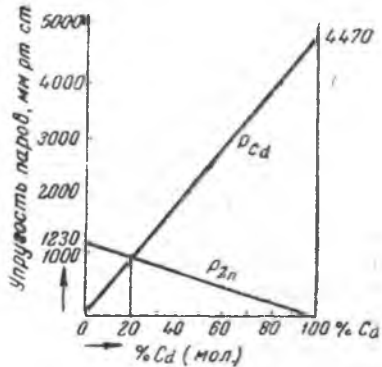


Рис. 57. Упругость паров цинка и кадмия в их сплаве

Переходим от молекулярных процентов к весовым:

1 моль кадмия весит 112 г
 4,5 » » весят x_1
 $x_1 = (4,5 \cdot 112)$ г.

На долю цинка приходится 95,5 моля.
 Так как 1 моль цинка весит 65 г, то
 95,5 » » весят x_2
 $x_2 = (95,5 \cdot 65)$ г.

Общее количество граммов вещества:

$(4,5 \cdot 112 + 95,5 \cdot 65) - 100\%$
 $(4,5 \cdot 112)$ г кадмия — x

$$x = \frac{4,5 \cdot 112 \cdot 100}{4,5 \cdot 112 + 95,5 \cdot 65} = 7,5\% \text{ Cd (по весу)}$$

Таким образом, будет отгоняться сплав, более богатый кадмием, а ретортный остаток будет им обедняться.

Рядом последовательных редистилляций можно получить цинк, чистый по содержанию кадмия.

37. Конденсация паров металлов и их соединений

Процесс конденсации является обратным процессу парообразования. Если охлаждать пары, не насыщающие при данной температуре пространство, то при некоторой температуре пары уже станут насыщенными и при дальнейшем их охлаждении будут конденсироваться.

Эта температура, при которой существует равновесие между парообразной и конденсированной фазами при данной упругости паров P , называется точкой росы. Точка росы отмечает начало конденсации при охлаждении паров с данной упругостью. Однако в действительности процесс конденсации начинается не при температуре, отвечающей точке росы, а при значительном переохлаждении паров до сильного пересыщения. Это объясняется тем, что пар, уже пересыщенный по отношению к плоской поверхности расплавленного металла, все еще способен растворять в себе мельчайшие капли; очень маленькие капли обладают большой поверхностной энергией, что вызывает повышенную упругость паров малых капель и делает их менее устойчивыми в жидком состоянии. Аналогичное явление наблюдается в том случае, когда пары конденсируются не в капли, а в твердые кристаллы (например конденсация As_2O_3). Упругость пара маленького кристаллика больше упругости пара крупного кристалла. Таким образом, пар, насыщенный по отношению к крупным кристаллам, является не насыщенным по отношению к мелким, и для начала конденсации необходимо значительное переохлаждение. Более резкое и сильное охлаждение способствует конденсации более мелких кристаллов, так как в этом случае образуется большее число центров кристаллизации. При медленном охлаждении пары конденсируются в более крупные кристаллы.

Обычно в конденсационных устройствах конденсация происходит не во всем пространстве конденсатора, а в более холодных частях, т. е. возле стенок и на стенках конденсатора; наличие на стенках уже ссконденсированной фазы облегчает и дальнейшую конденсацию паров именно на стенках.

Скорость конденсации зависит от скорости охлаждения, т. е. от того, насколько велика охлаждающая поверхность по отношению к объему охлаждаемых газов, а также от коэффициента теплопроводности материала конденсатора. Если процесс конденсации протекает при неизменной температуре, то

под скоростью конденсации следует понимать скорость появления в переохлажденных парах центров конденсации, а также скорость понижения упругости паров. Графически скорость конденсации представлена на рис. 58. Кривая показывает, как при данной температуре изменяется во времени упругость паров от начального состояния до упругости насыщенных паров.

Рассмотрим на примере процесс конденсации цинковых паров. Пусть в конденсатор поступают газы из реторты, состоящие наполовину из паров цинка, парциальное давление которых будет $\frac{760}{2} = 380$ мм. Кривая упругости паров цинка (см.

рис. 43) показывает, что при 380 мм давления температура кипения цинка равна 842° . Очевидно при этой температуре и начинается конденсация. На практике пары цинка всегда переохлаждают, выпуская газы из конденсатора при $500-550^{\circ}\text{C}$.

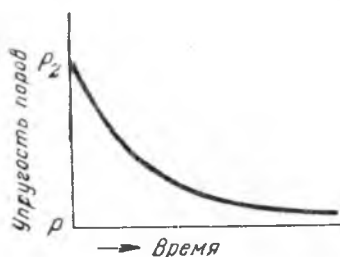


Рис. 58. Кривая скорости конденсации при $T = \text{const}$

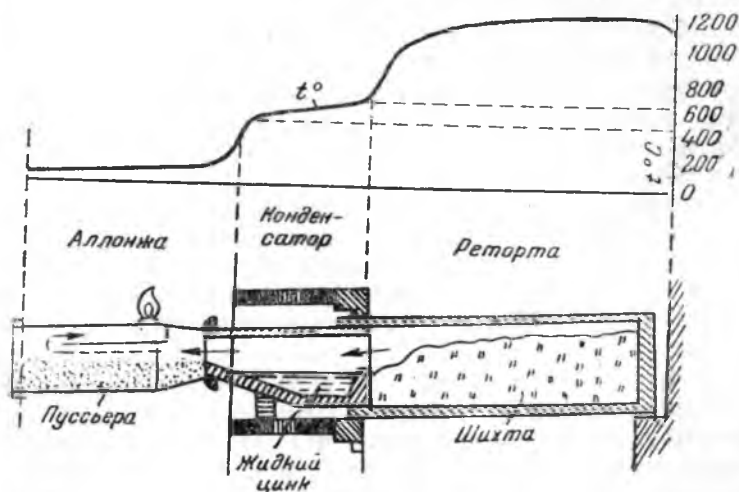


Рис. 59. Схематический чертеж реторты, конденсатора и аллонжи

На рис. 59 показано распределение температур в самой реторте и по выходе из нее. Пары цинка, не успевшие осесть в конденсаторе, собираются в железной насадке (аллонже) в виде цинковой пыли, называемой пуссьерой.

38. Пылеулавливание

Цели и методы пылеулавливания. Почти все пирометаллургические процессы сопровождаются образованием пыли. Главными причинами этого являются: а) вынос твердых частиц шихты проходящими газами; б) вынос расплавленных частиц при разбрызгивании; в) улетучивание металлов и их химических соединений.

В зависимости от размера пылинок, находящихся в газах, взвешенные вещества принято классифицировать следующим образом: а) грубодисперсные вещества (грубая пыль); б) мелкодисперсные вещества, состоящие из твердой фазы (дым) и из жидкой фазы (туман).

Деление взвешенных веществ на грубодисперсные и мелкодисперсные системы аналогично делению коллоидных растворов на суспензии и золи. Здесь также нельзя провести какую-либо резкую границу по дисперсности между двумя классами, так как в грубодисперсных системах могут присутствовать весьма мелкие частицы, относящиеся по своим размерам к мелкодисперсным системам, и наоборот, — в мелкодисперсных системах — крупные частицы. Поэтому к мелкодисперсным системам следует относить системы, состоящие преимущественно из частиц, не крупнее 1—2 м, к грубодисперсным — системы из частиц, крупнее 1—2 м.

Грубая пыль образуется вследствие выноса из печи мелких частиц энергичным током газов и может включать в себя любой материал: частицы топлива, руд, концентратов. Дым образуется из молекулярно-раздробленного вещества при его конденсации из парообразного состояния, или при химической реакции газообразных веществ, при возгонке и т. д. Туман содержит жидкие частицы, представляющие сконденсировавшиеся в газопроводах пары металлов и их соединений. Кроме того, отходящие из печей газы зачастую содержат большое количество паров воды.

Все эти продукты заключают в себе значительное количество ценных металлов. Поэтому, если газы по выходе из приборов выпускать непосредственно в атмосферу, то это поведет к значительным потерям этих металлов, а также к отравлению окружающей местности, если газы содержат вредные и ядовитые вещества (соединения свинца, мышьяка, пары серной кислоты и т. д.).

Таким образом, пылеулавливание преследует две цели:

- 1) извлечение ценных металлов из пыли;
- 2) обезвреживание газов от вредных и ядовитых веществ, выпускаемых в атмосферу.

С точки зрения пылеулавливания важно отметить непостоянство взвешенных систем в газе как грубодисперсных, так и мелкодисперсных. Непостоянство грубодисперсных систем заключается в изменении степени дисперсности вследствие постепенного осаждения более крупных частиц, а также укрупнения (слипания) частиц. Непостоянство мелкодисперсных систем, представляющих аэрозоли, в основном зависит от коагуляции.

Различают следующие способы улавливания пыли:

Механические способы, основанные на действии силы тяжести и на действии центробежной силы; фильтрование газов через ткань; мокрый способ в котором очистка от пыли достигается путем промывания газов водой; электростатический способ.

Осаждение частичек пыли под действием силы тяжести. Этот способ применим лишь для улавливания грубой пыли. Основным условием для успешного осаждения является охлаждение газов, что влечет за собой уменьшение скорости его движения. Охлаждение газов преследует цель сконденсировать пары в твердые или жидкие вещества. Температура, до которой должны быть охлаждены газы, зависит от состава парообразных веществ. Так, например, для конденсации паров PbO и PbS газы должны быть охлаждены до температур ниже 600° , а для полной конденсации As_2O_3 температура газов не должна превышать 120° . Уменьшение скорости движения газов приводит к сближению частиц и образованию хлопьев, которые под действием силы тяжести выпадают из газового потока.

Процесс осуществляется в пылевой камере, представляющей длинный горизонтальный газопровод прямоугольного сечения (рис. 60). Газы идут по дымоходу с большой скоростью (8—10 м/сек) и поступают в камеру большого сечения. При этом скорость газов уменьшается до 0,5—1 м/сек, и те частицы пыли, которые были увлечены потоком газов, начинают оседать на дно пылевой камеры с возрастающей скоростью по законам свободного падения тел.

Количество осаждающейся в камере пыли тем больше, чем дольше газы пребывают в камере. Время пребывания газов в камере (при равномерном движении) может быть выражено формулой

$$t = \frac{L}{v},$$

где L — длина камеры;

v — скорость газов, т. е. время, прямо пропорциональное длине камеры и обратно пропорциональное скорости движения газов. Так как камера имеет большую длину, то длительное

пробывание газов в камере позволяет грубой пыли достаточно полно выпасть из газов. При больших скоростях газов удлиняют камеру, чтобы увеличить время пребывания в ней газов.

В газовом потоке частичка пыли находится под влиянием двух действующих на нее сил: 1) движущегося потока газов; и 2) земного притяжения. Под действием этих сил частица

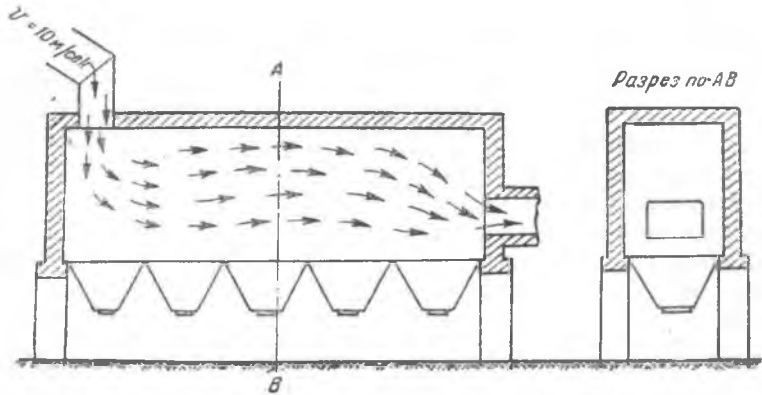


Рис. 60. Пылевая камера

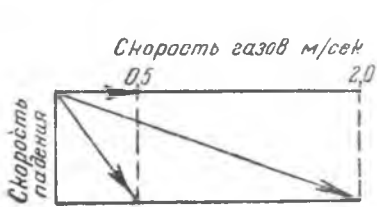


Рис. 61. Путь частицы пыли в зависимости от скорости газов (при постоянном весе частицы)

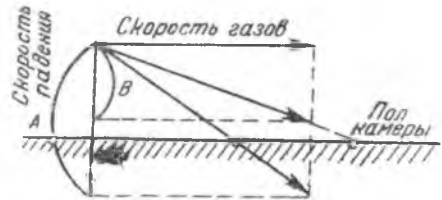


Рис. 62. Путь частицы пыли в зависимости от ее веса (при постоянной скорости газов)

совершает сложное движение, скорость и направление которого определяются диагональю параллелограмма. Под влиянием силы тяжести частицы пыли отклоняются от горизонтального направления тем больше, чем меньше скорость газов или чем больше вес частиц. На рис. 61 показаны положения частицы, которые она занимает через одну секунду при различной скорости движения газового потока. Из построения видно, что при меньшей скорости частица оседает раньше, чем при большей.

На рис. 62 показаны положения двух частиц, разных по весу, движущихся в газовом потоке. Из построения видно, что тяжелая частица оседает раньше, чем легкая.

Что касается мелких частиц тумана, то сила их тяжести будет уравновешиваться силой сопротивления газовой среды; таким образом, эти частицы будут оставаться в газе во взвешенном состоянии. Твердые частицы, образующие дым, под действием силы тяжести не осаждаются вследствие Броуновского движения.

Осаждение частичек пыли под действием центробежной силы. Осаждение производится в циклонах, представляющих железные вертикальные цилиндры с коническим дном (рис. 63). Запыленные газы поступают в верхнюю часть цилиндра в тангенциальном направлении с большей скоростью. Поток газа начинает совершать быстрое вращательное движение; при этом развивается центробежная сила, которая отбрасывает к стенкам частицы пыли. Пылинки теряют свою скорость и падают вниз в коническую часть циклона. Газы, освобожденные от пыли, удаляются из циклона через центрально расположенную трубу.

Для улавливания тонкой пыли применяют батареи параллельно установленных циклонов малого диаметра. При уменьшении диаметра циклона уменьшается длина пути частиц пыли и увеличивается центробежная сила. Поэтому в таком циклоне вместе с крупной пылью отделяется также мелкая пыль.

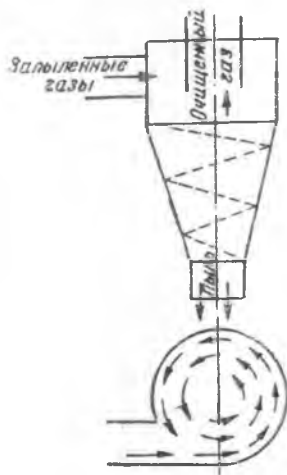


Рис. 63. Циклон-аппарат

Фильтрация газов. Фильтрация газов представляет наиболее распространенный способ пылеулавливания. Заключается оно в просасывании газов через ткань, которой придают форму мешка. Мешки размещают рядами, обращая их закрытыми концами вверх; открытые же концы прикрепляют к всасывающим трубам. Газы засасываются через нижнюю, открытую, часть мешков и проходят через отверстия в ткани, причем все твердые частицы остаются на внутренней поверхности мешков, выходят же только тончайшие пары. Периодическим встряхиванием с одновременной продувкой мешков сжатым воздухом в обратном направлении пыль, осаждающаяся на внутренней поверхности, отваливается и падает вниз в бункер (рис. 64). Такая периодическая очистка сохраняет газопроницаемость фильтрующей ткани.

Промывка газов водой. Промывка производится в башнях, наполненных коксом или керамиковыми кольцами. Снизу поступает запыленный газ, а сверху в виде мелких брызг по-

дается вода. Восходящий поток газов, промываясь в водяном дожде, освобождается от взвешенных частичек, которые осаждаются в виде так называемого шлама. Промывная башня представлена на рис. 65.

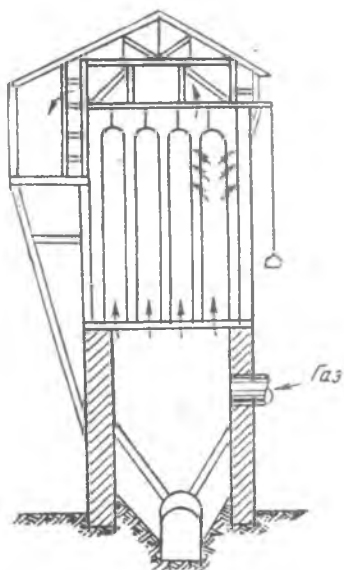


Рис. 64. Бергшауз

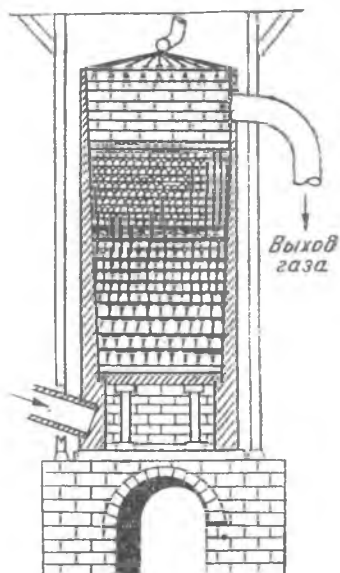


Рис. 65. Промывная башня

Электроочистка газов. Этот способ является наиболее совершенным способом пылеулавливания. Он основан на ионизации газового потока при прохождении его между двумя проводниками с высокой разностью потенциалов. Для усиления ионизации один проводник делается в виде проволоки, что способствует образованию электрического ветра. Второй проводник служит осадительным электродом; он делается в виде трубы или пластинки, имеет большую поверхность для осаждения пыли (рис. 66) и, как правило, заземляется.

Первый проводник заряжают отрицательно, так как отрицательные ионы обладают большей подвижностью, нежели положительные. Если в трубу ввести запыленный газ, то пылинки получают заряд того же знака, что и центрально расположенный электрод. Так как пылинки могут свободно перемещаться, то они будут притягиваться к противоположно

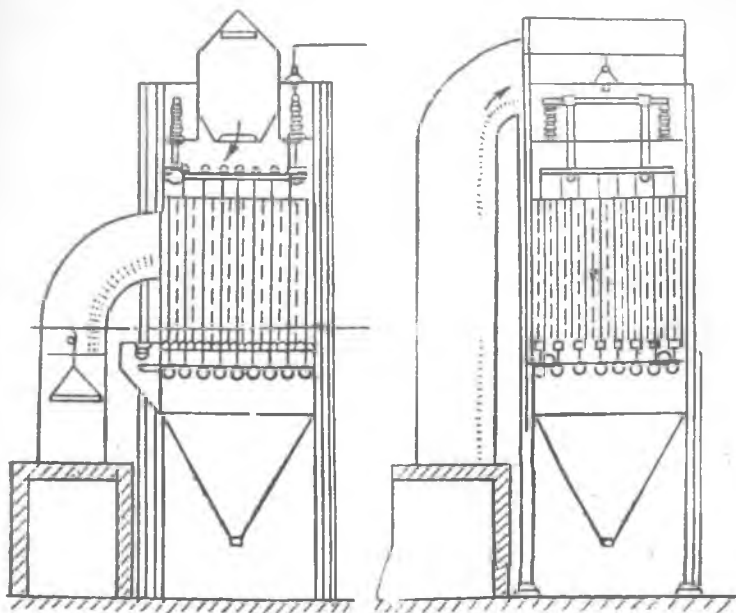


Рис. 66. Схема электрофильтра

заряженному проводнику, т. е. будут осаждаться на внутренней поверхности трубы, заряженной положительным электричеством. Здесь они разряжаются и падают в бункер, откуда и удаляются периодически.

УЧЕНИЕ О ШЛАКАХ

39. Понятие о шлаке и его роль в металлургических процессах

Так как цветные металлы присутствуют в своих рудах в сравнительно незначительных количествах, то большой процент приходится на долю пустой породы. Поэтому при плавке руд цветных металлов получается много шлака. Весовое количество шлака в три-пять раз может превышать количество выплавленного металла, а так как шлак по сравнению с металлом имеет малый удельный вес, то весовая единица его занимает больший объем, чем весовая единица металла. Следовательно, объемное количество шлака будет во много раз превосходить объемное количество металла. Например, в результате плавки свинцового концентрата получилось шлака в три раза больше, чем свинца. Если удельный вес шлака принять равным 3,5, а свинца, загрязненного присутствием примесей, равным 10, то окажется

1 т Pb	занимает объем	$\frac{1}{10} \text{ м}^3 = 0,1 \text{ м}^3$
1 т шлака	„ „	$\frac{1}{3,5} \text{ м}^3 = 0,3 \text{ м}^3$
3 т „	„ „	$0,3 \times 3 = 0,9 \text{ м}^3$

То есть объемное количество образующегося шлака превышает количество выплавляемого металла в девять раз. Отсюда следует, что шлаки занимают видное место в процессе плавки.

Цель шлакообразования — отделить пустую породу от металлических продуктов. Кроме того, в металлургических процессах на долю шлаков выпадает целый ряд весьма важных функций:

1) шлак является средой, в которой протекают химические реакции, связанные с восстановлением металлов;

2) шлак, располагаясь в горне шахтной печи над расплавленным металлом, является той средой, в которой происходит осаждение капель металла; в некоторых случаях большое значение имеет защита металла шлаком от окислительного действия печных газов или от насыщения металла газами, ухудшающими его качество:

3) имея различную температуру плавления, шлаки определяют ту наивысшую температуру, которую можно получить в печи, т. е. являются регулятором теплового режима печи; при легкоплавком шлаке нельзя получить в печи высокой температуры; если увеличить расход топлива, то увеличится только скорость плавления шихты, но температура в печи не поднимется выше температуры плавления шлака; для повышения температуры в печи необходимо выбрать более тугоплавкий шлак; подобно этому при нагревании воды температура ее может быть повышена до температуры кипения (100°), но дальнейшее интенсивное нагревание не повышает температуру воды, но лишь усиливает парообразование;

4) шлаки являются цементирующим веществом при различных спекательных процессах.

40. Химический состав шлаков

Под шлаками в металлургии подразумевают сплавы различных окислов металлов и металлоидов. Важнейшими окислами, определяющими химическую природу шлаков, следует считать SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , FeO и Fe_2O_3 . Из окислов, входящих в состав шлаков, одни являются кислотными или основными, другие амфотерными; к кислотным окислам относятся: SiO_2 и Fe_2O_3 ; к основным или щелочным — CaO , MgO , BaO , FeO и MnO . К амфотерным окислам относятся: ZnO , PbO , Al_2O_3 . Амфотерные окислы принимают на себя функции кислотных при недостатке последних и функции основных, если их в шлаке нехватает.

Все эти окислы образуют друг с другом те или иные химические соединения, а также растворы и смеси. При избытке кислотных окислов шлак называется кислым. При избытке щелочных окислов — основным. Кислые шлаки содержат более 40% SiO_2 , а основные — менее 35%.

По составу различают: силикатные шлаки, т. е. сплавы кремнезема с окислами металлов; ферритные шлаки, т. е. сплавы окиси железа с окислами металлов, и алюминаты — сплавы глинозема с окислами металлов.

В металлургии как в цветной, так и в черной главнейшими компонентами шлаков являются силикаты. Одновременное присутствие в шлаке основных и кислотных окислов ведет к образованию солей, кремниевых кислот или силикатов:



Окись кальция и закись железа образуют силикаты окиси кальция и силикаты закиси железа:



Силикатные шлаки принято обозначать по степени кислотности. Под степенью кислотности понимают отношение кислорода в кислотном окисле (SiO_2) к сумме кислорода в основных окислах: (FeO , CaO), содержащихся в шлаке, т. е.:

$$K = \frac{\text{O}_2 \text{ в кислоте } \text{SiO}_2}{\text{O}_2 \text{ в основаниях } (\text{FeO}, \text{CaO}, \text{MgO})}$$

По степени кислотности различают шлаки субсиликатные, моносиликатные, сесквисиликатные, бисиликатные, трисиликатные. Химические формулы и степень кислотности перечисленных силикатов даны в табл. 23.

Таблица 23

Силикаты с различной степенью кислотности

Название	Степень кислотности	Формула	
		одноосновной окисел	трехосновной окисел
Субсиликат	1 : 2 = $\frac{1}{2}$	$4\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$	$4\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
Моносиликат	1 : 1 = 1	$2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
Сесквисиликат	3 : 2 = $1\frac{1}{2}$	$4\text{MeO} \cdot 3\text{SiO}_2$	$4\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$
Бисиликат	2 : 1 = 2	$\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
Трисиликат	3 : 1 = 3	$2\text{MeO} \cdot 3\text{SiO}_2$	$2\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$

Пример. Рассчитать кислотность шлака следующего состава: 44% SiO_2 ; 36% FeO ; 10% CaO .

Решение. По молекулярным весам определяем количество кислорода в каждом из окислов.

Количество кислорода в SiO_2 :

$$\frac{\text{SiO}_2 - \text{O}_2}{60 - 32} x_1 = \frac{44 \cdot 32}{60} = 23,5$$

Количество кислорода в FeO :

$$\frac{\text{FeO} - \text{O}_2}{72 - 16} x_2 = \frac{36 \cdot 16}{72} = 8$$

Количество кислорода в CaO :

$$\frac{\text{CaO} - \text{O}_2}{56 - 16} x_3 = \frac{10 \cdot 16}{56} = 2,86$$

Степень кислотности:

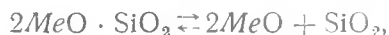
$$K = \frac{x_1}{x_2 + x_3} = \frac{23,5}{8,0 + 2,86} = 2,17$$

т. е. шлак близок к бисиликату.

Трисиликаты обычно не выплавляют, вследствие их высокой степени вязкости. Шлаки свинцовой и медной плавки представляют силикаты со степенью кислотности от 1 до 1,5.

Обозначение шлаков по степени кислотности основано на старом понятии, которое предполагало, что шлаки являются химическими соединениями основных и кислотных окислов, связанных по определенной формуле. Современное научное представление о шлаках говорит, что шлаки — сложные сплавы основных и кислотных окислов, в которых, наряду с химическими соединениями, могут находиться также растворенные свободные окислы и сульфиды. Кроме того, в шлаках могут присутствовать неразложившиеся сульфаты, как, например, $BaSO_4$ и $CaSO_4$. Помимо двойных соединений, шлакообразующие окислы дают и тройные соединения: например, алюмосиликаты — соединения MeO , Al_2O_3 и SiO_2 .

Некоторые из этих соединений практически полностью диссоциированы на отдельные окислы в расплавленных шлаках и образуются лишь при затвердевании шлака. Другие соединения, наоборот, переходят в расплавленный шлак с небольшой степенью диссоциации; при этом окислы в жидких шлаках остаются в большой мере химически связанными. Наконец, некоторые соединения имеют такую степень диссоциации, что в расплавленных шлаках должны присутствовать в значительных концентрациях и химически связанные, и химически свободные окислы. Диссоциация протекает по обратимой реакции:



константа равновесия которой:

$$K = \frac{(MeO)^2 (SiO_2)}{(2MeO \cdot SiO_2)}.$$

Степень диссоциации всякого химического соединения определяется силами химического сродства, лежащими в основе реакции образования этого соединения. Численные значения степени диссоциации связаны с константами равновесия реакций. С повышением температуры степень диссоциации химических соединений в шлаках увеличивается. Согласно учению акад. Н. С. Курнакова, о степени диссоциации химических соединений в расплавах можно судить по диаграммам плавкости. Если в диаграммах (рис. 67) обе ветви линии ликвидуса, спускающиеся от максимума, имеют в вершине общую горизонтальную касательную, то это свидетельствует почти о полной диссоциации химического соединения в расплавленном состоянии. Если же вершина максимума образована двумя ветвями линии ликвидуса, пересекающимися под некоторым

углом с различными касательными, то диссоциация незначительна, причем, чем острее угол, образованный этими касательными, тем меньше степень диссоциации при расплавлении.

Относительно формы, в которой находятся окислы металлов в расплавленном шлаке, как указывает проф. А. Н. Вольский, существует четыре гипотезы. Согласно первой гипотезе, окислы в жидком шлаке находятся в свободном состоянии, не связанными в химические соединения; химические соединения появляются лишь при затвердевании шлака; по второй гипотезе химические соединения между окис-

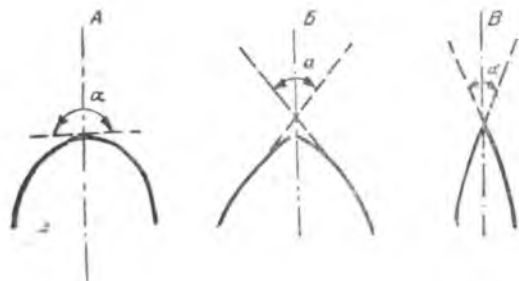


Рис. 67. Сингулярные точки на диаграммах плавности бинарных систем

лами металлов являются устойчивыми как в твердом, так и в жидком шлаке и при расплавлении шлака сохраняются в недиссоциированном состоянии. По третьей гипотезе химические соединения в жидком шлаке находятся в частично диссоциированном состоянии. По четвертой гипотезе проф. А. Н. Вольский допускает возможность существования в жидком шлаке ионов, считая, что силикат $MeO \cdot SiO_2$ диссоциирует по уравнению:



В пользу этой точки зрения говорит факт ионной электропроводности расплавленного шлака, сопровождающейся явлениями электролиза и выделением на катоде металла в свободном виде. Эта гипотеза является наиболее правдоподобной и многообещающей.

При недостатке в шихте кремнекислоты, избытке оснований (CaO , FeO , MgO , ZnO) и высоком содержании глинозема происходит образование алюминатов:



Образование ферритов в шлаках наибольшее значение имеет при окислительных плавках. Например, при продувании в конвертере медного штейна, богатого железом, ферриты являются основными составляющими шлака, а Fe_2O_3 — главной кислотой. Так как Fe_2O_3 легко восстанавливается окисью углерода до FeO , то в шлаках восстановительных плавков значительного ферритообразования не происходит. Будучи устой-

чивы при низких температурах, ферриты образуются уже в значительных количествах при обжиге сульфидных руд. Большинство ферритов обладает сильной магнитной проницаемостью.

В состав шлака входят не только твердые и жидкие компоненты: в нем растворяются также газы и пары.

Таким образом, обозначение шлаков по степени кислотности не определяет действительной химической природы шлака и является условным понятием, скорее приложимым к отдельным силикатам, входящим в состав шлака, чем ко всему шлаку.

В настоящее время наиболее употребительным считается обозначение шлаков по соотношению в них главных компонентов, каковыми являются SiO_2 , FeO и CaO . Например, выражение 28 SiO_2 : 50 FeO : 12 CaO означает, что шлак содержит 28% SiO_2 , 50% FeO и 12% CaO . Окислы других металлов и металлоидов входят в состав шлаков лишь постольку, поскольку они присутствуют в виде примесей в рудах и неизбежно переходят в шлак. Состав шлаков, получаемых на свинцовоплавильных заводах, приведен в табл. 24.

Таблица 24

Состав заводских шлаков свинцовой шахтной плавки

Заводы	Содержание, %							
	ZnO	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	S	Cu	Pb
А	12,0	25,0	37,0	15,0	8,0	—	0,9	1,6
„	16,5	25,3	33,3	12,8	6,1	—	0,65	1,85
Б	3,0	29,9	37,1	18,5	9,7	0,47	0,1	1,5
В	17,1	21,4	34,5	13,2	7,9	—	0,6	1,3
„	18,6	24,8	39,3	9,7	6,9	3,5	1,3	2,3

Состав шлаков, получаемых на медеплавильных заводах, приведен в табл. 25.

Что касается доменных шлаков, то главнейшими компонентами их являются: SiO_2 , CaO и Al_2O_3 . Так как основной целью доменной плавки является полное извлечение железа, то в шлаках доменной печи не должно быть железных окислов. Состав доменных шлаков приведен в табл. 26.

Т а б л и ц а 25

Состав шлаков отражательных печей

Заводы	Содержание, %						
	SiO ₂	FeO+ MnO	CaO+ MgO	Al ₂ O ₃	ZnO	Сu в шлаке	Сu в штейне
А	55,0	17,2	10,5	13,0	—	0,60	59,0
Б	37,8	46,2	7,0	3,6	4,2	0,24	21,5

Т а б л и ц а 26

Состав шлаков доменной плавки

Заводы	Содержание, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO
А	33,0	12	43,0	5,0	0,8	1,8
Б	32,1	12,2	44,3	1,84	0,5	1,1

41. Плавление шлаков

Почти все окислы, являющиеся компонентами шлаков, взятые в отдельности, не плавятся при температурах металлургических процессов. К ним относятся: кремнезем (SiO₂), имеющий температуру плавления 1710°С; окись железа (Fe₂O₃) — около 1600°; окись кальция (CaO) 2570°; глинозем (Al₂O₃) 2050°¹. Однако, вступая во взаимодействие, эти окислы образуют химические соединения и эвтектические смеси, переходящие в жидкое состояние при температуре металлургических плавов. Если в исходных материалах недостает каких-либо окислов для получения достаточно плавких шлаков, то в шихту вводят эти окислы в виде флюсов.

Для силикатных шлаков различают три критические температурные точки: 1) температура образования; 2) температура начала плавления; 3) температура полной жидкоплавкости.

¹ Аветисян, Металлургия меди, 1943, стр. 81.

Например, соединение $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ образуется при 740° и при этой температуре оно остается в твердом состоянии. При нагревании до 1400° силикат начинает размягчаться; это и есть температура начала плавления. При дальнейшем нагревании подвижность шлака увеличивается и вязкость его уменьшается; при температуре 1512° будет достигнута полная жидкоплавлость этого силиката.

Образование шлака в металлургической печи происходит весьма сложным путем. Компоненты пустой породы, нагреваясь в печи и находясь при этом в тесном контакте, взаимодействуют друг с другом, образуя легкоплавкие эвтектики, растворяющиеся одна в другой и растворяющие в себе избыток того или иного компонента.

Таким образом, температура шлакообразования всегда выше температуры плавления образовавшегося шлака. Экспериментальным путем установлено, что температура образования шлака на $100\text{--}200^\circ$ и даже на 300° выше температуры его плавления. Чем крупнее куски шлакообразующих окислов, тем выше температура образования шлака. Температура шлакообразования может быть значительно снижена путем введения в шихту небольшого количества оборотного шлака такого же состава, так как шлакообразующие окислы будут растворяться в уже расплавленном шлаке.

Для большинства силикатов температура начала плавления значительно отличается от температуры жидкоплавлости, при которой силикат становится жидким и свободнотекучим. На рис. 68 изображена кривая, иллюстрирующая зависимость между температурой и физическим состоянием силиката при нагревании. В отличие от кривой плавкости чистых металлов, изображенной на рис. 10, для которых температура плавления остается постоянной до полного расплавления металла, на диаграмме плавкости силикатов различают температуры начала (t) и конца (t_1) плавления. Интервал между началом и концом плавления, называемый интервалом переохлаждения, различен для различных силикатов: чем выше кислотность шлака, тем больше интервал переохлаждения. Увеличение кислотности связано с понижением температуры начала плавления шлака и повышением температуры жидкоплавлости. Интервал переохлаждения для кислых шлаков больше, чем для основных. Зависимость величины интервала переохлаждения от степени кислотности шлака представлена на рис. 69 (по данным проф. В. Я. Мостовича).

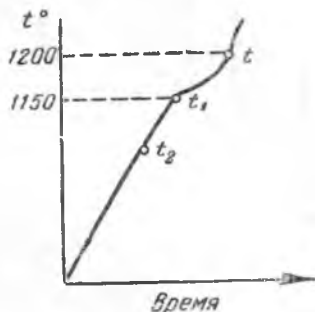


Рис. 68. Температурные интервалы

В настоящее время температуру плавления шлака исследуют методом термического анализа, заключающегося в расплавлении шлака и снятии кривых охлаждения, при медленном понижении температуры; на кривых охлаждения определяются остановки и перегибы, связанные с появлением твердых фаз. На основании этих кривых строится диаграмма состояния системы. Описанный способ мало пригоден для силикатных шлаков. Если металлы, обладающие высокой кристаллизационной способностью, дают при температуре кристаллизации четкие остановки на кривой охлаждения, то у силикатов эти остановки редко бывают ясными вследствие большей склонности их к переохлаждению.

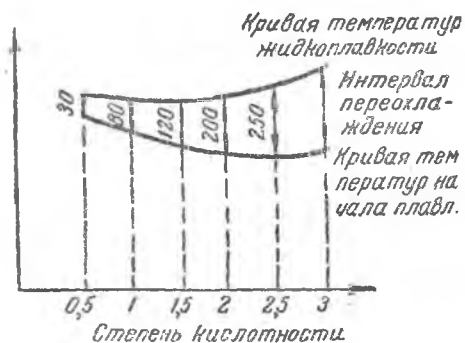


Рис. 69. Зависимость между температурой начала плавления, температурой жидкоплавкости и кислотностью шлака

Более простой метод определения плавкости шлаков — это метод пирамидок. Измельченный шлак спрессовывается в пирамидку с каким-либо связующим веществом (декстрином, вазелином и др.) и медленно нагревается в электрической печи. Момент начала деформации вершины пирамидки наступает при температуре размягчения, момент, когда пирамидка расплывается в лужу, отвечает точке полного расплавления шлака. На рис. 70 приведены изотермы тройной диаграммы состояния для шлаковой системы.

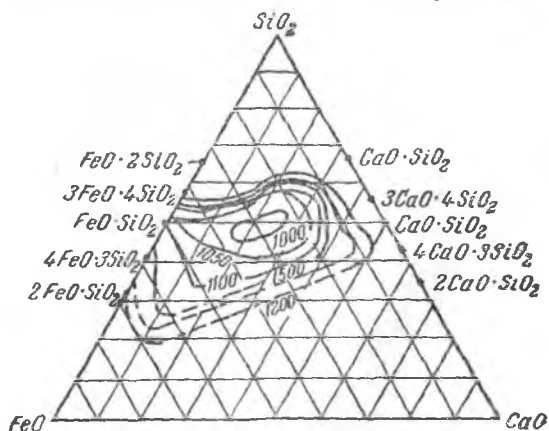


Рис. 70. Изотермы системы

Измерение температуры плавления шлаков представляет большие трудности, и сама по себе температура плавления мало характерна для практических заключений.



В. Я. МОСТОВИЧ (1880—1935)

Металлург Окерман предложил оценивать плавкость шлака количеством тепла, которое расходуется на его расплавление, т. е. теплосодержанием шлака в жидком состоянии, тотчас после расплавления. Чем выше температура плавления шлака, тем больше его теплосодержание после расплавления.

42. Затвердевание шлаков

При рассмотрении кривых охлаждения расплавленных металлов наблюдается равномерное падение температуры с течением времени до тех пор, пока не будет достигнута температура начала кристаллизации, после чего с превращением жидкости в твердое тело температура вновь начинает медленно падать.

В очень многих случаях происходит переохлаждение жидкости, т. е. она сохраняет жидкое состояние ниже температуры кристаллизации. Склонность вещества к переохлаждению и перегреванию связана с его вязкостью в расплавленном состоянии. Большая вязкость затрудняет перестройку расположения атомов из хаотического состояния жидкого тела в правильные кристаллические решетки твердого тела. При затвердевании переохлажденных жидкостей образуется аморфное тело — стекло. Кривая охлаждения в этом случае представляет непрерывно падающую линию без заметных температурных остановок, как это было изображено на рис. 42.

Шлаки, как и вообще силикаты, обладают склонностью переходить в стеклообразное состояние. Причины этого лежат в значительной вязкости шлаков. С понижением температуры подвижность шлаков уменьшается, что в свою очередь является следствием уменьшения скорости теплового движения молекул при охлаждении и увеличения размеров движущихся частиц жидкости путем укрупнения их в аморфные комплексы с беспорядочным расположением молекул.

Шлаковые расплавы находятся в неустойчивом равновесии и обладают стремлением к переходу в кристаллическое состояние. Способность шлака кристаллизоваться зависит от температуры. При температуре выше точки плавления она равна нулю, а при очень низких температурах благодаря малой подвижности частиц — также приближается к нулю. Таким образом, способность к кристаллизации достигает максимальной величины при некоторой средней температуре; для шлаков обычно на 100—200° ниже температуры плавления, т. е. кристаллизация шлака протекает в том случае, если его переохлаждение достигает определенной величины. Под переохлаждением понимают разность между температурой плавления и действительной температурой жидкоплавкости.

Быстрое охлаждение способствует образованию стекловидных шлаков, медленное — кристаллических с различной степенью кристаллизации.

Затвердевшие шлаки классифицируются на следующие группы:

1. Стекловидные — в изломе однородные, блестящие, гладкие;

2. Фарфоровидные — в изломе матовые с заметным количеством кристаллов, но с еще большим количеством стекла;

3. Камневидные — мелкокристаллические с малым количеством стекла;

4. Крупнокристаллические — с крупными, хорошо выраженными кристаллами.

Строение твердого шлака не представляет большого интереса для металлурга, так как большая часть операций в металлургических печах производится таким образом, что шлак выпускается в расплавленном состоянии. Однако по структуре и по составу затвердевшего шлака можно судить о свойствах и составе шлака в расплавленном состоянии. Известно, например, что шлаки, застывающие в стекло, обычно более кислые, с содержанием 48—50% SiO_2 и выше, и обладают высокой вязкостью в расплавленном состоянии; большинство основных шлаков с содержанием 35% SiO_2 и ниже менее вязки и при затвердевании легко кристаллизуются. При охлаждении кислые шлаки проходят через вязкое состояние, вытягиваются в длинные тонкие нити; в твердом виде кислые шлаки имеют стекловидный излом. Основные шлаки быстро твердеют, не проходя через тестообразное состояние; при вытягивании основные шлаки не образуют нитей или они быстро обрываются. Основные шлаки в изломе имеют землистый цвет. Они легко пристают к железу.

43. Термические свойства шлаков

При процессах плавления некоторая доля тепла расходуется на образование шлака из смеси окислов в шихте. Подсчет этого количества тепла показан на следующем примере.

Пример. Подсчитать количество тепла, которое необходимо для образования 100 кг жидкого кальциевого силиката $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при 1500° из CaO и SiO_2 , взятых при 0°C .

Решение. Кальциевый силикат выбранного состава плавится при температуре 1250° . Принимаем температуру шлакообразования на 200° выше,

¹Ньютон, Введение в металлургию, 1943, стр. 379.

что составит 1450 °С. Для того, чтобы довести компоненты шихты от температуры 0 до 1450°, необходимо затратить тепла:

$$\begin{aligned} 0,202 \cdot 1450 &= 293 \text{ кал/кг CaO;} \\ 0,270 \cdot 1450 &= 392 \text{ кал/кг SiO}_2, \end{aligned}$$

где 0,202 кал/кг град—скрытая удельная теплоемкость CaO в интервале температур от 0° до 1450°; 0,270—то же для SiO₂.

Зная молекулярные веса шлакообразующих окислов, подсчитаем, какое количество CaO и SiO₂ содержится в 100 кг CaO·SiO₂:

$$\begin{array}{r} \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \\ 116 \quad \quad - 56 \\ 100 \text{ кг} \quad - x \end{array} \quad x = \frac{100 \cdot 56}{116} = 48,3 \text{ кг CaO,}$$

$$100 \text{ кг} - 48,3 \text{ кг} = 51,7 \text{ кг.}$$

Для нагревания этих количеств окислов до температуры 1450° потребуется тепла:

$$\begin{aligned} 293 \cdot 48,3 &= 14150 \text{ кал для нагрева CaO;} \\ 392 \cdot 51,7 &= 20250 \text{ кал для нагрева SiO}_2. \end{aligned}$$

При температуре 1450° окислы будут вступать в соединение по следующей экзотермической реакции:



22 400 кал выделяется при образовании 116 кг CaO·SiO₂, а при образовании 100 кг CaO·SiO₂ тепла выделится:

$$\begin{array}{r} 116 \text{ кг} - 22\,400 \text{ кал} \\ 100 \text{ кг} - x \text{ кал} \\ x = \frac{22400 \cdot 100}{116} = 19320 \text{ кал.} \end{array}$$

Так как переход соединения из твердого состояния в жидкое сопряжен с поглощением тепла, то для расплавления образовавшегося соединения потребуется 100 кг·100 кал/кг=10 000 кал, где 100 кал/кг—удельная скрытая теплота плавления.

Так как удельная теплоемкость жидкого CaO·SiO₂ равна 0,40 кг/град, то для повышения температуры шихты с 1450 до 1500° нужно:

$$100 \cdot (1500 - 1450) \cdot 0,40 = 2000 \text{ кал.}$$

Общее количество тепла, необходимое для образования 100 кг CaO·SiO₂ и доведения его до температуры 1500°, будет:

$$14150 + 20250 + 10000 + 2000 - 19320 = 27080 \text{ кал.}$$

Расплавленный шлак, выпускаемый из печи, уносит с собой значительное количество тепла. Подсчитаем его.

Пример. Какое количество тепла уносит с собой 100 кг CaO·SiO₂, выпускаемого из печи при температуре 1500°*.

Решение. Так как средняя удельная теплоемкость твердого CaO·SiO₂ в пределах температур от 0° до 1250° равна 0,220 кал/кг град, то для нагревания CaO·SiO₂ до температуры плавления требуется:

$$0,220 \text{ кал/кг град} \cdot 1250^\circ = 275 \text{ кал/кг.}$$

Скрытая теплота плавления CaO·SiO₂ равна 100 кал/кг. Для нагревания жидкого CaO·SiO₂ от температуры 1250 до 1500° необходимо:

$$(1500 - 1250) \cdot 0,4 \text{ кал/кг град} = 100 \text{ кал/кг.}$$

Общее теплосодержание выпускаемого из печи шлака составит:

$$100 (275 + 100 + 100) = 47\,500 \text{ кал.}$$

*Ньютоп, Введение в металлургию, 1943, стр. 379.

Теплоемкости и теплоты плавления шлаков изучены еще недостаточно. Приближенные значения их таковы: скрытая теплота плавления шлака колеблется в пределах 40—80 кал/кг. Стекловидные шлаки не имеют скрытой теплоты плавления. Средняя удельная теплоемкость твердых шлаков равна, примерно, 0,25 кал/кг град, а жидких 0,4 кал/кг град.

Теплоемкость шлаков может быть вычислена по теплоемкости окислов, составляющих шлак, по правилу смешения:

$$C_{\text{шлак}} = \frac{n_1 C_1 + n_2 C_2 + \dots + n_i C_i}{100},$$

где n_1, n_2 — содержание окислов в шлаке, % (вес.);

C_1, C_2 — удельные теплоемкости соответствующих окислов.

Среднее теплосодержание расплавленных шлаков составляет примерно 300—400 кал/кг. Теплоты образования определены для очень небольшого числа силикатов и других соединений, входящих в состав шлаков. Некоторые из них приведены в табл. 27.

Таблица 27

Теплоты образования некоторых соединений из окислов

Компоненты, из которых образованы соединения	Теплота образования на 1 моль соединения кал	Компоненты, из которых образованы соединения	Теплота образования на 1 моль соединения кал
CaO, SiO ₂	17850	Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂	14900
2CaO, SiO ₂	28300	CaO, Al ₂ O ₃	450
FeO, SiO ₂	7250	2CaO, Al ₂ O ₃	3300
2FeO, SiO ₂	10100	3CaO, Al ₂ O ₃	2950

44. Вязкость шлаков

Вязкость занимает важное место среди прочих свойств шлаков. В металлургических печах шлак должен обладать достаточной подвижностью (текучестью), а это связано с его вязкостью. При движении жидкого шлака по каналу скорость движения слоев шлака, прилегающих к стенкам канала, меньше, чем скорость остальных слоев жидкости; чем дальше от стенок расположен слой жидкости, тем больше будет его скорость. Объясняется это наличием сил сцепления между стенками канала и жидкостью и между частицами самой жидкости, вызывающих возникновение в жидкости сил внутреннего трения.

Некоторое представление о поведении шлака, как текучей жидкости, при тех или иных температурах дает его температура плавления, но это представление весьма приближенно и иногда может привести к ошибочным выводам.

Шлаки могут быть тугоплавкими или жидкоплавкими, т. е. густыми или жидкими.

По температурам плавления различают шлаки трудноплавкие и легкоплавкие, т. е. имеющие высокую или низкую температуру плавления. При этом шлак трудноплавкий, т. е. имеющий высокую температуру плавления, может быть жидкоплавким. Шлак легкоплавкий, образующийся и плавящийся при более низкой температуре, может быть густоплавким. Поэтому данные о вязкости шлаков должны быть важнейшим дополнением данных о температурах плавления.

Под вязкостью понимают внутреннее трение, которое возникает между отдельными слоями жидкости, перемещающимися с различными скоростями. За единицу вязкости принимают вязкость такой жидкости, в которой сила в 1 дину перемещает слой жидкости в 1 см² по отношению к другому такому же слою, находящемуся на расстоянии 1 см, со скоростью в 1 см/сек:

$$\eta = 1 \text{ дин} \cdot \text{сек} \text{ см}^2.$$

Эта единица вязкости называется пуазом по имени ученого Пуазейля.

Вязкость, равная 1 пуазу, в 100 раз превышает вязкость воды при 20°С. Физическое представление о единице вязкости дает приводимая табл. 28.

Таблица 28

Коэффициент абсолютной вязкости различных жидкостей

Жидкости	Температура °С	Коэффициент абсолютной вязкости (пуазы)
Вода	20	0.0100
Вода	50	0.0055
Касторовое масло	20	9.72
Шлаки жидкие, легкотекучие	—	3—5 и меньше
Шлаки густые, труднотекучие	—	15—20 и больше
Шлаки очень вязкие, почти не вытекающие из печи	—	30—50

Вязкость хороших, легкотекучих металлургических шлаков равна 3—5 пуазам и ниже. Шлаки, более густые, но все же допускающие удовлетворительную с ними работу, имеют вязкость

15—20 пуазов; шлаки с вязкостью 30—50 пуазов уже весьма затрудняют работу и с трудом вытекают из печи. Проф. Ф. М. Лоскутов делит шлаки по их вязкости при 1200° С на следующие четыре группы:

- шлаки очень жидкие, с вязкостью не более 5 пуазов;
- шлаки жидкие, с вязкостью не больше 5—10 пуазов;
- шлаки вязкие, с вязкостью не больше 10—20 пуазов;
- шлаки очень вязкие, с вязкостью 20 и больше пуазов.

Величина, обратная вязкости, называется текучестью:

$$\varphi = \frac{1}{\eta}$$

Помимо того, что большая вязкость затрудняет вытекание шлака из печи, она способствует также плохому разделению жидких продуктов плавки между собой по их удельному весу.

В основе всех процессов расслаивания лежит явление всплывания или падения частиц твердой или жидкой фазы в жидкой среде, не растворяющей при данной температуре эти частицы.

Такие ликвационные явления подчиняются формуле Стокса, выведенной им для случая равномерного падения частиц с постоянной скоростью в вязкой среде.

Взвешенная частица, падая в жидкости, встречает соответствующее сопротивление среды. Движение частицы происходит под действием силы, равной разности силы тяжести и силы веса вытесненного объема жидкости.

Если обозначим через:

r — радиус частицы, см.;

d_1 — плотность частицы, г/см³;

g — ускорение силы тяжести, равное 981 см/сек², то силу веса шарообразной частицы можно вычислить по формуле:

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot d_1 g \text{ дин.}$$

Сила веса вытесненного объема жидкости будет равна:

$$F_2 = \frac{4}{3} \pi r^3 d_0 g \text{ дин.}$$

где d_0 — плотность среды в г/см³.

Следовательно, сила, движущая частицу, выразится:

$$F = F_1 - F_2 = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_0) g \text{ дин.}$$

Стокс показал, что сила сопротивления, оказываемого средой падающей частице, может быть выражена формулой:

$$P = 6 \pi r \eta \cdot v \text{ дин,}$$

где η — коэффициент вязкости среды, пуазы;
 v — постоянная скорость движения частицы, см/сек.

При движении частицы с постоянной скоростью сила сопротивления равна движущей силе, т. е. $P = F$.

Следовательно,

$$6 \pi r \eta v = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_0) g,$$

откуда

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_1 - d_0)}{\eta} \cdot g \quad (25)$$

Эта формула показывает, что скорость опускания или всплытия частицы прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы и разности плотностей частицы и среды и обратно пропорциональна вязкости среды. При равенстве $d_1 = d_0$ очевидно $v = 0$, и расслаивания происходить не будет; при $d_1 > d_0$ частица опускается; при $d_1 < d_0$ частица всплывает.

Увеличение вязкости среды уменьшает скорость разделения веществ. Например, в очень вязких шлаках оседание частиц штейна настолько замедляется, что полного их разделения добиться нельзя.

Формула Стокса действительна лишь для частиц размером около $0,05 \mu$, т. е. для коллоидных растворов.

Коллоиды в шлаках, или так называемые п и р о з о л и, играют большую роль. Они представляют системы, состоящие из жидкой среды, в которой в диспергированном состоянии находятся твердые или жидкие, не растворимые в основной массе шлака соединения. В коллоидном состоянии в жидком шлаке могут находиться чистые металлы, окислы, сульфиды и т. д. Например, высокая вязкость некоторых шлаков обуславливается образованием в шлаке тонкой суспензии ZnS. Постоянная коагуляция диспергированной в шлаке той или иной фазы приводит к образованию в печах настывлей.

Для экспериментального определения вязкости жидкостей существует большое число способов, из которых наиболее распространенным является метод Маргулиса.

Определение производится в приборе, называемом вискозиметром. Вискозиметр представляет собой тигель (рис. 71), внутри которого помещен платиновый цилиндр, подвешенный на металлической ленточке. Тигель заполняется расплавленным шла-

ком и приводится во вращение. Вращающее усилие передается через испытуемую жидкость подвешенному цилиндру. О вязкости шлака судят по величине угла закручивания подвешенного цилиндра.

Вязкость шлаков в большой степени зависит от температуры, причем кривая изменения вязкости у различных шлаков носит разный характер в зависимости от состава. У одних шлаков это

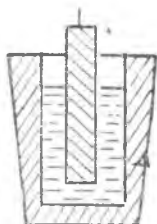


Рис. 71. Вискозиметр

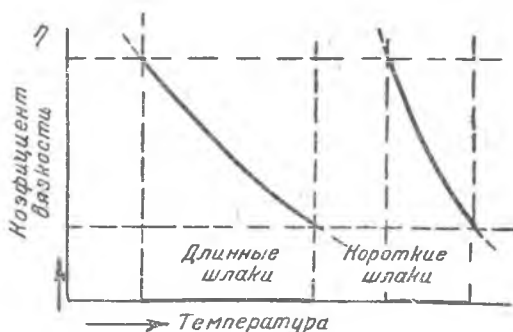


Рис. 72. Зависимость вязкости шлаков от температуры

изменение совершается постепенно и плавно (кислые шлаки), у других, наоборот, очень резко (основные шлаки), что наглядно иллюстрируется на графике, представленном на рис. 72.

Кривые показывают, что кислый шлак более легкоплавок и по сравнению с основным шлаком имеет при низких температурах меньшую вязкость, но при увеличении температуры вязкость основного шлака падает более резко. Поэтому в условиях достаточного перегрева основной шлак более текуч, чем кислый при той же температуре. Для понижения вязкости на одну и ту же величину $\eta_1 - \eta_2$ кислый шлак требует большего интервала температур. Шлаки типа первой кривой носят название «длинных», шлаки типа второй кривой — «коротких».

Наиболее распространенным уравнением для определения зависимости между вязкостью шлака и температурой является уравнение двойного логарифма Ле-Шателье:

$$\lg \lg \eta = A + Bt,$$

где величины A и B являются постоянными, зависящими от свойств вещества, и определяются экспериментально.

Изменение вязкости шлаков в зависимости от их состава изучено пока еще слабо. Исследования Грейнера свидетельству-

ют, что вязкость расплавленных силикатов возрастает в следующем порядке:



В соответствии с этим шлаки, содержащие марганец, обладают жидкоплавкостью. Окись магния и глинозем делают шлак вязким. Силикаты свинца, плавясь при температурах порядка 700—750°, имеют большое значение в тех случаях, когда шлак играет роль связующего вещества, например, при агломерации свинцовых руд.

Вязкость кислых силикатов сильно повышается при увеличении содержания SiO_2 (50—55% SiO_2).

45. Прочие свойства шлаков

Полнота отделения шлака от других продуктов плавки зависит от его удельного веса. Для полного разделения необходимо, чтобы шлак имел малый удельный вес 3,3—3,6. Сильно основные шлаки, содержащие большое количество закиси железа, имеют удельный вес около 4. Окислы легких металлов (CaO , MgO , Al_2O_3) понижают удельный вес шлака. Присутствие бария увеличивает удельный вес шлака, повышая при этом его вязкость. Удельный вес шлакообразующих компонентов приведен в табл. 29.

Таблица 29

Удельный вес шлакообразующих компонентов¹

Моносиликаты железа, марганца и цинка	~ 4
Бисиликаты железа, марганца и цинка	~ 3,5
Основные силикаты глинозема	3,2—3,4
Кислые силикаты глинозема	3,0—3,2
Силикаты магния	2,6—3,3
Бисиликаты бария	~ 4,4
Силикаты свинца	~ 7
Магнитная окись железа	~ 5,0
Щелочные силикаты	~ 2,5

¹ Дональд Лиддель, Справочник металлурга и химика цветной металлопромышленности, ч. 2, 1934, стр. 197.

Шлаки обычно имеют черный, коричневый или темнозеленый цвет, причем оттенок в основном зависит от количества содержащихся окислов железа. В присутствии большого количества извести шлаки приобретают синеватый или сероватый оттенок. Шлаки доменных печей, не содержащие железа, имеют беловатый оттенок. Примеси окрашивают силикатные шлаки в следующие цвета: закись меди — в красный, марганец — в темнокрасный,

никель — в темножелтый, кобальт — в синий, свинец — в желтый. Большая часть шлаков имеет камневидное строение и стеклянный блеск.

Некоторые шлаки обладают магнитными свойствами, что объясняется присутствием в шлаках Fe_2O_3 .

46. Формы потерь металла в шлаках

Вынося из печи отходы процесса, шлак в то же время увлекает с собой некоторое количество металла. Выплавляемый металл теряется в шлаках в трех формах:

1. Химические потери, когда окислы данного металла ошлавкованы, т. е. химически связаны со шлаком.

2. Физические потери, когда извлекаемый металл растворен в шлаке в чистом виде или в виде сульфидов (если выплавляется штейн).

3. Механические потери, когда мельчайшие частички металла остаются в шлаке, не успев осесть при остывании. Механические потери металла в шлаках зависят главным образом от вязкости последних.

Соотношение различных видов потерь различно в каждом отдельном случае. Если потери извлекаемого металла значительны, то шлак не идет в отвал, а является продуктом оборотным. Оборотные шлаки подвергаются дополнительной переработке в целях извлечения содержащихся в них металлов.

47. Вытеснение из химических соединений одних окислов другими

При некоторых металлургических процессах пользуются реакциями вытеснения одних окислов другими из тех химических соединений, которые образуются в шлаках. Так, например, при свинцовой плавке наблюдается вытеснение PbO из силикатов с помощью FeO :



В доменном процессе FeO вытесняется из силикатов с помощью CaO :



На основании этого развилось представление о сильных и слабых кислотах и о сильных и слабых основаниях в шлаковых расплавах. Сильные окислы вытесняют из химических соединений более слабые, причем последние остаются в расплаве в свободном состоянии или выпадают в виде самостоятельной твердой фазы.

Наиболее сильными основаниями в силикатных расплавах являются окислы щелочных и щелочноземельных металлов Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , затем идут окислы тяжелых металлов: FeO , MnO , PbO , Cu_2O , NiO . Наиболее слабыми основаниями являются амфотерные окислы: ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 .

Из кислотных окислов наиболее сильным в условиях плавки является SiO_2 , химическая активность которого возрастает с температурой. Наиболее слабые — амфотерные окислы Al_2O_3 и ZnO .

Кремнекислота вытесняет из соединений более слабые кислотные окислы, а также амфотерные соединения, если они присутствуют в шлаке в качестве кислотных окислов.

Сродство окислов к кремнекислоте и химическая прочность силикатов пропорциональны теплоте образования силикатов, приводимой в табл. 30.

Таблица 30

Теплота образования некоторых силикатов

Исходные химические вещества	Г, кал на 1 моль со- единения
CaO, SiO_2	17 850
$2\text{CaO}, \text{SiO}_2$	28 300
FeO, SiO_2	10 600
$2\text{FeO}, \text{SiO}_2$	22 236
BaO, SiO_2	14 700
MnO, SiO_2	5 400
$\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$	14 900
$\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$	45 200
ZnO, SiO_2	2 490

48. Отношение различных шлаков к главнейшим огнеупорным материалам

По химической характеристике огнеупорные материалы могут быть разделены на три группы: кислые, основные, нейтральные.

Представителем кислого огнеупорного материала является дианас, содержащий не менее 90% SiO_2 . К основным относятся огнеупоры, содержащие в значительных количествах щелочные окислы (MgO , CaO). В состав нейтральных огнеупоров входят амфотерные окислы (Al_2O_3).

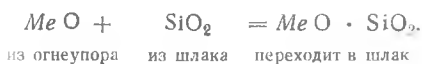
Шлаки оказывают разрушающее действие на огнеупорную кладку плавильной печи. Это разрушающее действие тем силь-

нее, чем больше шлак реакционно способен по отношению к огнеупорному материалу.

Основные шлаки, содержащие избыточное количество CaO и MgO , не вступают во взаимодействие с основными огнеупорами и слабо реагируют с нейтральными, но быстро разъедают дианасовые (кислые) изделия с образованием легкоплавких силикатов:



Кислые шлаки, наоборот, не разрушают дианасовой кладки, слабо действуют на нейтральные огнеупорные материалы и сильно разъедают основные, ошлаковывая их:



Разрушающее действие шлаков усиливается в том случае, если огнеупорное изделие имеет шероховатую и пористую поверхность. Всякие трещины в кирпиче также способствуют проникновению в него шлака.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

49. Упругость диссоциации окислов

Упругость диссоциации окислов и сродство металлов к кислороду лежит в основе теории ряда процессов цветной металлургии. Таковы, например, окислительное рафинирование металлов; восстановительные плавки; окислительные плавки сульфидных руд на штейн; бессемерование штейнов и реакционные плавки сульфидных руд.

Реакцию окисления металла в общей форме можно изобразить так:



Константа равновесия этой реакции в парциальных упругостях выражается уравнением:

$$K_p = \frac{p^2_{Me} \cdot p_{O_2}}{p^2_{MeO}}$$

Это уравнение действительно лишь в том случае, когда металл и окисел находятся в газообразном состоянии, т. е. представляют ненасыщенный пар.

В том же случае, когда металл или окисел, наряду с газообразной фазой, присутствуют в системе и в конденсированных фазах, уравнения констант должны быть написаны в следующем виде:

1. Когда в конденсированной фазе находится только металл:

$$K_p = \frac{p_{O_2}}{p^2_{MeO}}$$

2. Когда в конденсированной фазе находится только окисел:

$$K_p = p^2_{Me} \cdot p_{O_2}.$$

3. Когда в конденсированной фазе находятся и металл и окисел:

$$K_p = p_{O_2}.$$

В этом случае константа остается постоянной при постоянной температуре только в том случае, если металл и окисел присутствуют в конденсированном состоянии, образуя насыщенный пар.

ные растворы; если же раствор ненасыщенный, то константа будет зависеть от концентрации раствора, что вытекает из правила фаз.

В системе $Me - O - MeO$ независимых компонентов два ($K=2$); число фаз в случае насыщенных растворов три ($f=3$) — одна газообразная и две конденсированные. Отсюда число степеней свободы:

$$F = K - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1,$$

т. е. система моновариантна, и из двух переменных (температура и давление кислорода) произвольно может меняться только одна.

В случае образования между металлом и окислом ненасыщенных растворов число фаз в системе уменьшается до двух (раствор и газ) при том же числе компонентов, а число степеней свободы на одну увеличивается:

$$F = 2 - 2 + 2 = 2,$$

т. е. система дивариантна, и парциальное давление кислорода зависит не только от температуры, но и от концентрации раствора.

Упругость диссоциации окисла, находящегося в твердом или жидком растворе в том же самом металле — меньше, чем упругость диссоциации свободного окисла, и тем меньше, чем меньше его концентрация в растворе, причем упругость диссоциации окисла в насыщенном растворе равна упругости диссоциации свободного MeO .

Из приведенной реакции видно, что процесс окисления металлов является процессом, противоположным процессу диссоциации окисла, и определяется, с одной стороны, упругостью диссоциации окисла и, с другой стороны, парциальной упругостью кислорода в атмосфере над системой в данный момент.

Возможны три случая:

1. Если упругость диссоциации окисла p_{O_2} меньше парциальной упругости кислорода p'_{O_2} над системой, то происходит окисление металла до тех пор, пока величины обеих упругостей не сравняются, или пока весь металл не окислится.

2. Если упругость диссоциации окисла p_{O_2} больше парциальной упругости кислорода p'_{O_2} над системой, то происходит диссоциация окисла до тех пор, пока величины обеих упругостей не станут равны между собой, или пока окисел не продиссоциирует нацело.

3. Если упругость диссоциации окисла p_{O_2} равна парциальной упругости кислорода в атмосфере p'_{O_2} , то между металлом, окислом и кислородом существует равновесие.

Равновесие обратимой реакции есть подвижное равновесие. Поэтому если говорят, что происходит окисление, то это следует понимать таким образом, что из двух одновременно протекающих процессов, т. е. процесса окисления металла и процесса диссоциации окисла, скорость первого больше скорости второго.

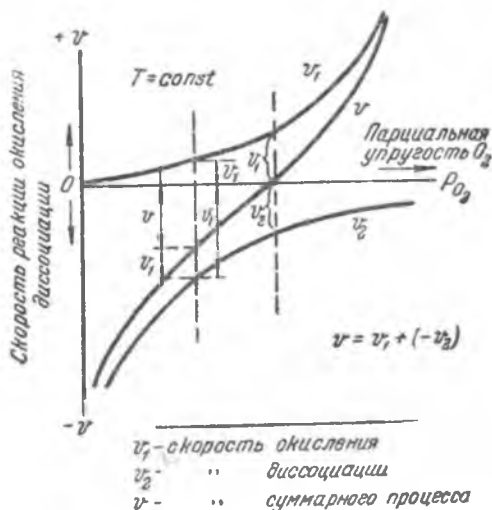


Рис. 73. Диаграмма скоростей окисления металлов и диссоциации окислов

причем по мере приближения системы к состоянию равновесия, разница в скоростях обоих процессов уменьшается и при состоянии равновесия становится равной нулю.

Эта зависимость скоростей процесса окисления и процесса диссоциации от парциальной упругости кислорода при постоянной температуре представлена графически на рис. 73. Здесь под скоростью реакции v подразумевается алгебраическая сумма скоростей процесса окисления v_1 и процесса диссоциации v_2 , т. е.

$$v = v_1 + (-v_2).$$

Когда $v_1 = v_2$, то $v = 0$ и наблюдается равенство между упругостью диссоциации окисла и парциальным давлением кислорода в атмосфере:

$$p_{O_2} = p'_{O_2}.$$

Чем больше разность между упругостью диссоциации окисла и упругостью кислорода ($p_{O_2} - p'_{O_2}$), тем больше скорость дис-

социации, и наоборот, чем больше будет разность между упругостью кислорода и упругостью диссоциации окисла ($p'_{O_2} - p_{O_2}$), тем больше будет скорость окисления металла при данной температуре.

Таким образом, в атмосфере воздуха с парциальной упругостью кислорода $p'_{O_2} = 0,21$ ат (159,6 мм рт.ст.) диссоциация окисла будет наблюдаться лишь при температурах выше T_1 (рис. 74), при которых упругость диссоциации кислорода достигает величины, большей 0,21 ат.

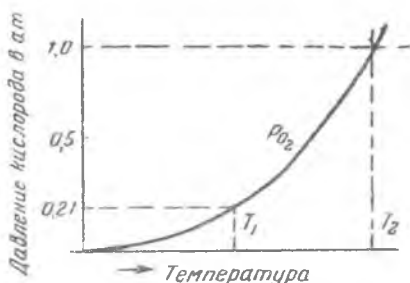


Рис. 74. Кривая зависимости упругости диссоциации окислов от температуры

При температурах ниже T_1 очевидно будет наблюдаться окисление металла. В атмосфере чистого кислорода при давлении $p'_{O_2} = 1$ ат диссоциация окисла будет происходить при более высокой температуре (выше T_2).

Упругости диссоциации главных окислов представлены на диаграмме (рис. 75) ¹.

Из диаграммы видно, что упругость диссоциации окислов у более благородных металлов выше, чем у металлов менее благородных. У таких металлов, как серебро, упругость диссоциации достигает весьма большой величины при сравнительно низких температурах. У таких же металлов, как марганец и кремний, упругость диссоциации и при очень высоких температурах весьма незначительна.

Это большое различие в упругостях диссоциации окислов различных металлов объясняется различной прочностью связей между атомами кислорода и атомами металла, т. е. величиной химического сродства различных металлов к кислороду.

Качественное представление о сродстве металлов к кислороду можно сделать на основании сравнения тепловых эффектов образования окислов, приведенных в табл. 31.

50. Теория процесса окислительного рафинирования и раскисления металлов

Окислительное рафинирование. Окислительное рафинирование является одним из основных методов огневого рафинирования как цветных, так и черных металлов. Этим методом рафинируются черновая медь, веркблей, олово, сталь и некоторые сплавы.

¹ Вольский, Основы теории металлургических плавов, 1943, стр. 99

Окислительное рафинирование осуществляется продувкой воздуха через расплавленную металлическую ванну или окислением поверхности ванны. В некоторых случаях окислительное рафинирование осуществляют добавкой окислов, легко отдаю-

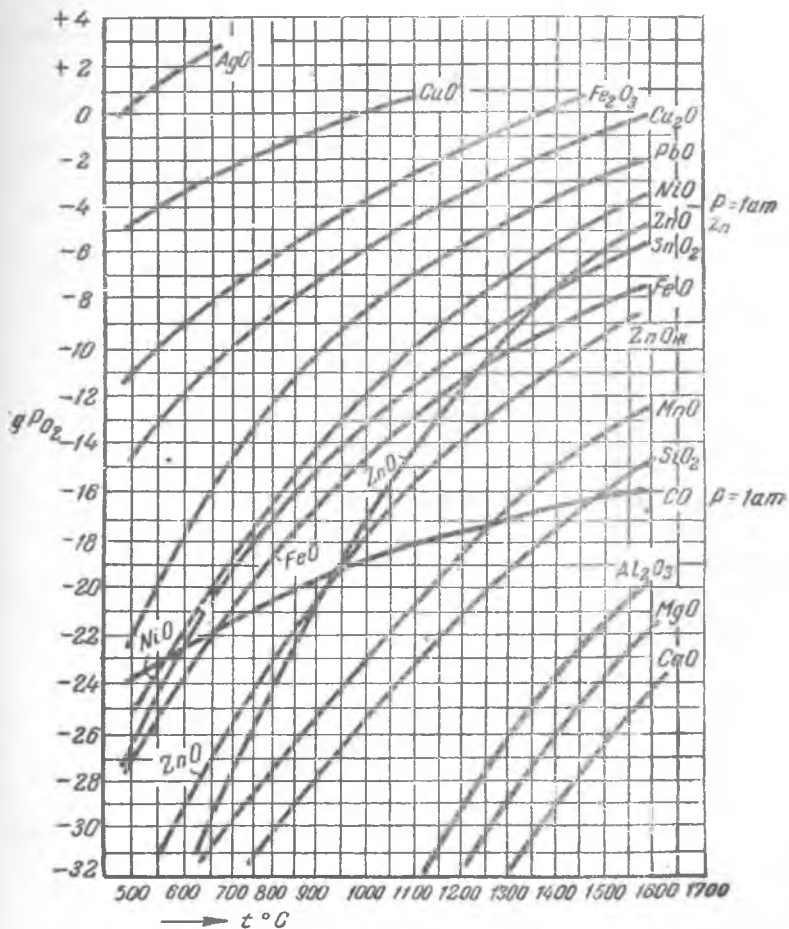


Рис. 75. Упругость диссоциации окислов различных металлов в зависимости от температуры

щих свой кислород, главным образом окислов самого рафинируемого металла; например, закись меди имеется в расплавленном металле при рафинировании меди; при рафинировании чугуна добавляют окисленную железную руду или железную окалину и т. д.

Теплоты образования окислов из элементов при 0° С

Окислы	Образование окислов	Теплота образования окислов, отнесенная к 1 г/молю O ₂
Ag ₂ O	$2Ag + \frac{1}{2} O_2$	13,4
Al ₂ O ₃	$2Al + \frac{3}{2} O_2$	252,0
As ₂ O ₃ тн	$2As_{кр} + \frac{3}{2} O_2$	104,2
As ₂ O ₃ бтн	$2As_{кр} + \frac{5}{2} O_2$	87,6
Au ₂ O ₃	$2Au + \frac{3}{2} O_2$	-8,3
CO	$C_{аморф} + \frac{1}{2} O_2$	59,0
CO ₂	$C_{аморф} + O_2$	91,8
CaO	$Ca + \frac{1}{2} O_2$	304,0
CdO	$Cd + \frac{1}{2} O_2$	130,4
Cu ₂ O	$2Cu + \frac{1}{2} O_2$	81,6
CuO	$Cu + \frac{1}{2} O_2$	72,6
FeO	$Fe + \frac{1}{2} O_2$	129,0
Fe ₃ O ₄	$3Fe + 2O_2$	137,8
Fe ₂ O ₃	$2Fe + \frac{3}{2} O_2$	130,0
H ₂ O _{газ}	$H_2 + \frac{1}{2} O_2$	115,6
H ₂ O _{жидк}	$H_2 + \frac{1}{2} O_2$	137,0
HgO	$Hg + \frac{1}{2} O_2$	43,2
MgO	$Mg + \frac{1}{2} O_2$	291,4
MnO	$Mn + \frac{1}{2} O_2$	188,0
NiO	$Ni + \frac{1}{2} O_2$	116,4

Продолжение табл. 31

Окислы	Образование окислов	Теплота образования окислов, отнесенная к 1 г/молю O ₂
PbO	$Pb + \frac{1}{2} O_2$	101,8
SO _{2газ}	$\frac{1}{2} S_{2газ} + O_2$	83,8
Sb ₂ O _{3газ}	$2Sb + \frac{3}{2} O_2$	110,0
Sb ₂ O _{5газ}	$2Sb + \frac{5}{2} O_2$	92,4
SiO ₂	Si _{аморф} + O ₂	201,0
SiO ₂	Si _{кр} + O ₂	191,0
SnO ₂	Sn + O ₂	137,9
ZnO	$Zn + \frac{1}{2} O_2$	166,2

При окислении металлической ванны, содержащей примеси, сначала окисляется рафинируемый металл; затем, образовавшийся окисел растворяется в расплавленной ванне или остается в твердом виде и, реагируя с примесями, отдает им свой кислород по обратимой реакции:



протекающей во всех точках металлической ванны.

При каждой данной температуре существует равновесие между MeO, Me, Me'O и Me' при определенных концентрациях всех четырех компонентов. Применяя закон действующих масс, можно написать константу равновесия приведенной реакции:

$$K_c = \frac{[MeO] \cdot [Me']}{[Me'O] \cdot [Me]}$$

В скобках поставлены концентрации соответствующих компонентов в расплавленной ванне.

Это уравнение достаточно точно для случая разбавленных растворов, а при окислительном рафинировании как раз и приходится иметь дело с разбавленными растворами. При этом концентрация растворителя (т. е. рафинируемого металла) изменяется в течение всего процесса весьма незначительно и может быть принята за постоянную величину.

Если $[Me] = \text{const}$, то

$$K_c = \frac{[MeO] \cdot [Me']}{[MeO]}$$

Окислившаяся примесь обычно всплывает на поверхность рафинируемого металла, не растворяясь в нем; поэтому концентрация $Me'O$ тоже может быть принята за величину постоянную. Тогда:

$$K_c = [MeO] \cdot [Me'],$$

откуда

$$[Me'] = \frac{K_c}{[MeO]},$$

т. е. концентрация примеси в металле будет тем меньше и, следовательно, тем успешнее будет рафинирование, чем больше растворимость окисла самого рафинируемого металла.

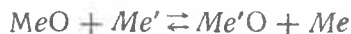
Таким образом, для успешного окисления примесей при рафинировании необходимы следующие условия:

1. Возможно меньшая растворимость окислов примесей в рафинируемом металле.

2. Возможно большая растворимость окиси рафинируемого металла в самом металле.

3. Средство к кислороду у примесей должно значительно превышать средство к кислороду у рафинируемого металла.

С точки зрения учения об упругости диссоциации окислов, реакция:



будет находиться в состоянии равновесия в том случае, когда упругость диссоциации MeO (p_{O_2}) будет равна упругости диссоциации $Me'O$ (p'_{O_2}). Если при данных условиях p_{O_2} больше p'_{O_2} , то примесь будет окисляться; наоборот, если p_{O_2} меньше p'_{O_2} , то примесь будет восстанавливаться из окисла и переходить в ванну.

По мере хода реакции окислительного рафинирования концентрация MeO в ванне падает и вместе с тем падает и упругость диссоциации MeO . Концентрация $Me'O$, наоборот, возрастает или остается постоянной, если уже достигнуто насыщение ванны; в соответствии с этим упругость диссоциации $Me'O$ или повышается или **остается постоянной**.

В результате при некоторых значениях концентраций входящих в реакцию веществ между ними наступает равновесие, т. е. равенство:

$$p_{O_2/MeO} = p'_{O_2/Me'O}$$

В случае достаточно высокой концентрации $Me'O$ и низкой MeO :

$$p_{O_2|MeO} < p'_{O_2|Me'O},$$

и реакция пойдет в обратную сторону. Следовательно, при окислительном рафинировании для наиболее полного окисления примесей необходимо в течение всего процесса поддерживать в ванне достаточно высокую концентрацию окисла рафинируемого металла.

Примеси в виде свободных или ошлакованных окислов всплывают на поверхность металлической ванны, откуда и могут быть удалены.

Если окислы обладают высокой упругостью паров при температуре процесса, то они улетучиваются (As_2O_3 , Sb_2O_3 и некоторые другие).

Отделение нелетучих окислов от металлической ванны производится с помощью процесса ликвации.

Раскисление металлов. У большинства металлов сильно понижаются механические свойства, если в металле растворен его окисел. Поэтому почти все металлы подвергаются раскислению, т. е. восстановлению растворенного в металле окисла. Таким образом, процесс раскисления является процессом, обратным окислительному рафинированию.

В качестве раскислителя может быть применено любое вещество, которое в условиях процесса способно отнимать кислород у окисла раскисляемого металла, т. е. элемент, образующий окисел с более низкой упругостью диссоциации, чем окисел раскисляемого металла. Обозначив раскислитель буквой R , напомним реакцию раскисления в следующем виде:



Окисел RO выпадает из раствора в виде отдельной фазы и, всплывая на поверхность, отделяется от металла.

Константа равновесия этой реакции:

$$K_c = \frac{[Me^c] [R]}{[RO] [Me]}.$$

Принимая концентрацию раскисляемого металла в течение процесса постоянной, получим:

$$K_c = \frac{[MeO] [R]}{[kO]}.$$

откуда,

$$[MeO] = K_c \frac{[RO]}{[R]}.$$

Из этого уравнения видно, что раскисление будет тем полнее, чем меньше концентрация RO в ванне и чем больше концентрация в ней раскислителя R . Подобная зависимость обусловлена уменьшением упругости диссоциации окисла с увеличением

концентрации вещества, образующего этот окисел.

На рис. 76¹ иллюстрируется зависимость полноты раскисления стали различными раскислителями при различных конечных содержаниях металла-раскислителя в стали при температуре процесса $1600^{\circ}C$.

Однако на практике высокую концентрацию раскислителя в металле держать нельзя, так как примесь раскислителя отражается на свойствах раскисляемого металла. Поэтому решающее значение приобретает величина средства раскислителя к кислороду; для раскислителя с большим средством к кислороду равновесие устанавливается при меньшей концентрации его в металле.

Для получения плотной непугристой отливки необходимо, чтобы раскисли-

тель не образовывал газообразных продуктов. Поэтому во многих случаях углерод в качестве раскислителя неприменим.

Таким образом, раскислитель должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Обладать большим средством к кислороду, т. е. минимальной упругостью диссоциации окисла при возможно низких концентрациях в ванне окисла раскисляемого металла и самого раскислителя.
2. Не влиять вредно на качество металла в тех концентрациях, которые необходимы при раскислении.
3. Окисел раскислителя должен обладать минимальной растворимостью в раскисленном металле.
4. Окисел раскислителя должен обладать способностью образовывать с другими окислами, присутствующими в ванне при

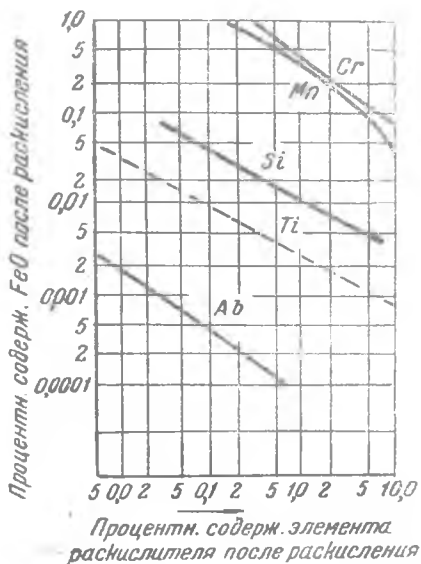


Рис. 76. Зависимость содержания FeO в стали от конечного содержания металла — раскислителя

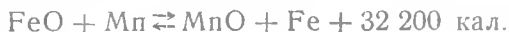
¹ Ростовцев, Теория металлургических процессов, 1945, стр. 274.

раскислении, легкоплавкие соединения с малым удельным весом и нерастворимые в ванне, т. е. легко шлаковаться.

5. Раскислитель не должен давать при раскислении газообразных продуктов.

Процессы раскисления играют особенно большую роль в металлургии железа и меди.

Присутствие кислорода в стали в виде FeO придает ей краснотомкость и понижает механические свойства в холодном состоянии. Раскисление стали осуществляют с помощью марганца:

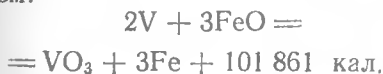


В тех случаях, когда необходимо несколько подогреть ванну, в качестве раскислителя применяют алюминий, так как его реакция с закисью железа выделяет большое количество тепла:



Однако алюминий как раскислитель обладает рядом недостатков: избыток алюминия вредно отзывается на свойствах стали; образующийся при раскислении Al_2O_3 очень тугоплавок и с трудом шлакуется.

Если в стали присутствует ванадий, как это иногда бывает, например, при переработке керченской железной руды, то он тоже оказывается раскислителем:



В меди кислород присутствует в виде Cu_2O . Металлическая медь с закисью меди дает сплав, характеризующийся наличием эвтектики. Из диаграммы плавкости системы $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ (рис. 77)¹ видно, что эвтектика соответствует содержанию 3,45% Cu_2O и затвердевает при температуре 1064°.

Значительное присутствие Cu_2O уменьшает электропроводность, ковкость и вязкость меди. Все металлы, обладающие сред-

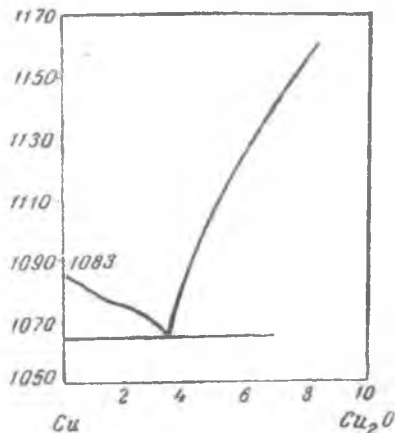


Рис. 77. Диаграмма состояния $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$

¹ Смирнов, Пирометаллургия меди, 1933, стр. 266.

ством к кислороду, более высоким, чем медь, могут быть раскислителями для меди; наиболее энергичными раскислителями являются, конечно, элементы с наибольшим сродством к кислороду: алюминий, фосфор, кремний, кальций, магний, марганец. Наибольшим распространением как раскислитель пользуется фосфор. По сравнению с другими раскислителями он обладает тем преимуществом, что понижает вязкость металла и этим облегчает удаление газов из расплавленной ванны и всплывание посторонних включений. Кроме того, образующийся при раскислении P_2O_5 легко удаляется из металла отчасти в виде паров, отчасти в шлакованной форме. Благодаря высокой упругости паров и легкой воспламеняемости в чистом виде фосфор в ванну введен быть не может. Поэтому его задают в виде сплава с медью, представляющего химическое соединение Cu_3P .

Реакция раскисления меди фосфором протекает по уравнению:



или



если предположить, что Cu_3P целиком или частично диссоциирован в расплаве на медь и фосфор.

51. Последовательность выгорания примесей при окислительном рафинировании

При окислительном рафинировании из всех примесей, присутствующих в металлической ванне, в первую очередь должны окисляться примеси с меньшей упругостью диссоциации при данных температуре и концентрации. Если из двух примесей Me' и Me'' окисел первой примеси обладает большей упругостью диссоциации, а окисел второй—меньшей и произошло окисление первой примеси, то в металлической ванне должна идти реакция:



слева направо. Без учета влияния концентраций, порядок выгорания примесей будет следовать порядку расположения их по степени сродства к кислороду или по величине теплового эффекта образования окислов, отнесенного к одному граммолю кислорода. Таким образом, в результате всех окислительных процессов в первую очередь в ванне должны появляться окислы примесей с наибольшим тепловым эффектом образования.

Так, например, при окислительном рафинировании меди, содержащей цинк, свинец, железо, висмут, серебро (см. тепловые

эффекты, приведенные в табл. 21), в первую очередь выгорает цинк, затем железо и свинец; висмут почти не выгорает; серебро, как металл более благородный, чем медь, остается в расплаве, не окисляясь вовсе. При окислительном рафинировании веркблея последовательность выгорания примесей будет следующая: цинк, олово, мышьяк, сурьма, при дальнейшем окислении будет окисляться свинец, а такие металлы, как медь, висмут, серебро, останутся не окисленными.

Резкого переходного момента, до которого происходит выгорание одного металла и после которого наступает выгорание другого, не наблюдается. Обычно идет выгорание всех примесей, но в различной степени, с преобладанием примесей с большим сродством к кислороду. Объясняется это неравномерностью распределения примесей и кислорода в ванне, а также влиянием концентрации примесей на упругость диссоциации их окислов. В местах непосредственного поступления воздуха в ванну металл окисляется сильнее, чем в остальных точках ванны, и поэтому в этих местах ванна быстрее беднеет наименее благородными примесями, так что успевают окисляться и более благородные примеси.

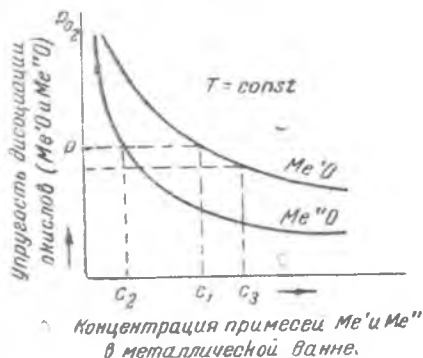


Рис. 78. Упругости диссоциации окислов примесей в металле, в зависимости от концентрации этих примесей в ванне

На рис. 78¹ графически изображена зависимость упругостей диссоциации $Me'O$ и $Me''O$ от концентрации Me' и Me'' в ванне. Приведенные кривые показывают, что у Me'' сродство к кислороду выше, чем у Me' , так как упругость диссоциации окисла $Me''O$ меньше, чем у окисла $Me'O$ при равных концентрациях. Однако при концентрации Me' , равной c_1 , а концентрации Me'' равной c_2 (причем c_1 больше c_2), упругость диссоциации обоих окислов одинакова, поэтому оба металла будут окисляться одновременно. Если теперь повысить концентрацию Me' , сделав ее равной c_3 , а концентрацию Me'' оставить попрежнему равной c_2 , то упругость диссоциации Me'' будет больше, чем $Me'O$, значит в этом случае в первую очередь должен окисляться Me' , несмотря на то, что сродство к кислороду у него меньше, чем у Me'' .

¹ Вольский, Теория металлургических процессов, 1935, ч. I, стр. 237.

52. Равновесие между шлаком и металлической ванной

Если на металлическую ванну металла, не содержащую MeO , поместить слой расплавленного шлака, содержащего свободный окисел MeO , то через некоторое время в металлической ванне обнаружится MeO , перешедший из шлака. Эта диффузия окисла металла в металлическую ванну происходит до тех пор, пока раствор MeO в металле не станет однородным, и между концентрацией (MeO) в шлаке и $[MeO]$ в ванне не установится равновесие с константой распределения:

$$L_{MeO} = \frac{(MeO)_{\text{шлак}}}{[MeO]_{\text{мет}}},$$

откуда:

$$[MeO]_{\text{мет}} = L_{MeO} (MeO)_{\text{шлак}},$$

т. е. концентрация MeO в металле зависит от концентрации его в шлаке. Это и есть выражение закона распределения для разбавленных растворов для данного случая.

Такое же состояние равновесия устанавливается и в том случае, если окись металла будет диффундировать в обратном направлении, т. е. из металлической ванны в шлак.

Однако во многих случаях окись металла химически связывается с окислами шлака, понижая концентрацию свободного окисла металла в шлаке, и не подчиняется закону распределения. Так, например, на границе между металлической ванной, содержащей в растворе свой окисел MeO , и шлаком, могущим образовывать силикаты, будет протекать реакция:



Образующийся силикат диффундирует во все точки шлака до тех пор, пока не установится равновесие и однородность состава расплавов.

Так как силикаты в шлаках находятся в состоянии частичной диссоциации, то константа равновесия, установившаяся в шлаке, будет:

$$K = \frac{(MeO) (SiO_2)^n}{(MeO \cdot nSiO_2)}. \quad (a)$$

С другой стороны, между свободным окислом (MeO) в шлаке и тем же окислом в металлической ванне $[MeO]$ устанавливается равновесие с константой распределения

$$L_{MeO} = \frac{(MeO)}{[MeO]} \quad (б)$$

В обоих константах концентрация (MeO) в шлаке одна и та же. Поэтому, определив ее из первого выражения и подставив во второе, получим:

$$(MeO) = K \frac{(MeO \cdot nSiO_2)}{(SiO_2)^n};$$

$$L_{MeO} = K \frac{(MeO \cdot nSiO_2)}{(SiO_2) [MeO]},$$

откуда

$$[MeO] = \frac{K}{L} \frac{(MeO \cdot nSiO_2)}{(SiO_2)}$$

т. е. концентрация $[MeO]$ в металлической ванне прямо пропорциональна концентрации недиссоциированных молекул $MeO \cdot nSiO_2$ и обратно пропорциональна концентрации в шлаке свободной SiO_2 .

Если при окислительном рафинировании металла образуются шлаки, в состав которых входит окисел удаляемой примеси, то равновесие между шлаком и металлической ванной представляет явление более сложное, так как в нем по крайней мере принимают участие два металла и два окисла.

На границе между металлической ванной (Me), не содержащей примесей Me' , и шлаком с высоким содержанием $Me'O$ происходит реакция:



с константой равновесия:

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

Одновременно подобные же реакции взаимного обмена протекают в самом металле и в шлаке:



В результате всех процессов в металлической ванне обнаруживается присутствие Me' , а в шлаке MeO .

Скорость установления равновесия между шлаком и ванной определяется:

- 1) скоростью химических процессов на границе между шлаком и ванной;
- 2) скоростями диффузии компонентов равновесия в шлаке и в металле;
- 3) отношением величины контактной поверхности между шлаком и ванной к объему шлака и ванны.

Равновесие устанавливается очень быстро, если система шлак — металл находится в состоянии тонкого раздробления одного в другом наподобие эмульсии. Наоборот, в случае разделения шлака и металла на два самостоятельных слоя, равновесие между ними устанавливается значительно медленнее; особенно замедляется оно при большой глубине металлической ванны и толстом слое шлака.

Механическое перемешивание ускоряет процесс установления равновесия. Качество раскисленного металла зависит не только от полноты восстановления растворенного в металле окисла, но и от полноты отделения от металла продуктов раскисления.

Отделение продуктов раскисления от металла связано с всплыванием образовавшихся твердых или жидких частиц. Поэтому лучшее отделение частиц будет происходить при наибольших скоростях их всплывания. Скорость всплывания тем больше, чем больше разность удельных весов металла и продуктов раскисления и чем меньше вязкость среды. А так как вязкость является функцией температуры, то в более холодном и, следовательно, в более вязком металле отделение продуктов раскисления от металла идет хуже вследствие меньших скоростей всплывания частиц.

53. Окислительное рафинирование свинца

Веркблей, полученный при шахтной свинцовой плавке, содержит обычно 97—99% Pb и 1—3% примесей. Главнейшими примесями являются: цинк, олово, мышьяк, сурьма, висмут, железо, медь, золото, серебро, сера, причем содержание этих примесей в веркблее зависит от состава руды и условий свинцовой плавки.

Все примеси, за исключением благородных металлов, оказывают вредное влияние на качество свинца: повышают его твердость, уменьшают ковкость, понижают способность противостоять коррозии и т. д. Благородные металлы, содержащиеся в веркблее, имеют значительную ценность, иногда даже превышающую ценность самого свинца. Поэтому веркблей подвергают переработке, имеющей целью полное извлечение благородных металлов и очистку веркблея от всех примесей для получения чистого свинца.

Окислительное рафинирование осуществляется в отражательных печах при температуре 800—900° С и при свободном доступе воздуха к поверхности ванны. Окисление примесей происходит за счет кислорода воздуха, причем в первую очередь окисляются примеси, выделяющие при окислении больше теплоты, т. е. при-

меси с большим сродством к кислороду. Порядок окисления примесей по табл. 31 можно представить в виде следующего ряда: цинк, олово, железо, сурьма, мышьяк, свинец, висмут, медь, сера и серебро.

Таким образом, путем окислительного рафинирования будут удалены те металлы, которые стоят в этом ряду до свинца. Что же касается примесей, обладающих меньшим сродством к кислороду, чем сам свинец, то для очистки веркблея от их присутствия должны быть применены иные методы рафинирования.

Как только расплавится подлежащий окислительному рафинированию веркблей, на его поверхность при температуре 350—380° всплывают не растворившиеся в свинце и ликвидирующие примеси (медь, железо). Здесь они частично окисляются, образуя шлакообразные дроссы.

После удаления дроссов, температуру повышают до 500—700°, и на поверхности ванны под действием кислорода воздуха начинают протекать окислительные процессы. По закону действующих масс неизбежно окисление основного металла. Поэтому сначала образуется окись свинца;



Глет (PbO) не растворяется в свинцовой ванне и плавает в твердом виде на ее поверхности. При соприкосновении слоя глета с поверхностью веркблея между окислом свинца и металлическими примесями происходит взаимодействие, в результате которого глет окисляет примесь, восстанавливаясь до свинца:



Большинство образующихся при этом окислов при температуре процесса находится в твердом виде и образует с окисью свинца твердые или жидкие соединения типа $\text{Me}'\text{O} \cdot n\text{PbO}$.

Первым из примесей окисляется цинк:



Цинка в веркблее всегда мало, и его окисление заканчивается в самом начале рафинирования. Дальнейшее удаление примесей происходит до некоторой степени последовательно; сначала выделяется олово, затем мышьяк и последней сурьма. Такая последовательность окисления объясняется тем, что окислы с более низкой упругостью диссоциации выделяются раньше окислов, имеющих более высокую упругость диссоциации. Окисление олова протекает по следующей реакции:



Оксид олова вместе с глетом образует станный свинец по реакции:



Смесь, состоящая из станных свинца и некоторого количества уже окислившихся мышьяка и сурьмы, образует порошкообразную или тестообразную (в зависимости от содержания мышьяка и сурьмы) массу от светло- до темножелтого цвета. Этот продукт рафинирования называется оловянным абцугом. Абцуг снимают с поверхности ванны шумовками и удаляют из печи.

После удаления олова из расплавленного веркблея ванна начинает дымить, так как окисляется мышьяк с образованием летучего оксида As_4O_6 . При окислении мышьяка при температуре 500—600°С пары белого мышьяка образуются в виде молекул As_4O_6 , которые при этой температуре диссоциированы на As_2O_3 очень слабо. Поэтому окисление мышьяка с помощью глета протекает по уравнению:



Помимо газообразного продукта окисления мышьяка, получается жидкий арсенит свинца:



Арсенит свинца всплывает на поверхность расплавленной ванны, где частично окисляется в арсенат свинца $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{PbO}$.

Смесь из арсенитов и арсенатов свинца имеет цвет от лимонно-желтого до светлокорицевого и носит название мышьякового абштриха. После того как ванна покроется слоем жидкого абштриха, температуру в печи понижают и застывшую корку сгребают с поверхности.

Когда большая часть мышьяка окислится и удалится в виде мышьякового абштриха, температуру в печи вновь повышают, и начинает окисляться сурьма с образованием антимонитов свинца $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{PbO}$, которые на поверхности свинцовой ванны окисляются в антимонаты свинца $\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{PbO}$. Антимониты и антимонаты свинца образуют сурьмянистый абштрих, имеющий цвет от темнокоричневого до черного и жидкий при температуре 700°С.

После удаления мышьяка и сурьмы окисляется чистый свинец, давая на поверхности ванны порошкообразный глет зеленовато-желтого цвета. На этом операция окислительного рафинирования заканчивается.

Продукты окислительного рафинирования представляют сложные сплавы, в которых главным компонентом является глет. Примерный состав продуктов окислительного рафинирования приведен в табл. 32.

Т а б л и ц а 32

Состав продуктов окислительного рафинирования веркблея

Материалы	Состав, %			
	Pb	Sn	As	Sb
Оловянный абцуг	60—65	7—10	0.5—1.5	5—15
Мышьяковый абштрих	65—70	0.5—1.0	5—15	5—7
Сурьяный абштрих	70—75	0.0—0.2	1—3	10—15

Химический состав абцуга и абштрихов показывает, что строгого разделения в последовательности окисления олова, мышьяка и сурьмы не происходит; это особенно заметно в отношении сурьмы, присутствующей в значительном количестве как в оловянном абцуге, так и в мышьяковистом абштрихе, что объясняется более высокой концентрацией сурьмы в веркблее.

Если бы окисел свинца растворялся в расплавленном свинце, то окисление примесей за счет глета происходило во всех точках металлической ванны. Но так как окисел свинца остается на поверхности, то дальнейшее окисление примесей глетом возможно только за счет диффузии примесей из нижележащих слоев металла к поверхности ванны.

Более интенсивное окисление примесей будет происходить при продувке воздухом всей толщи расплавленного металла. Пузырек воздуха в момент выхода из отверстия трубки сейчас же покрывается тонкой пленкой окиси свинца, вместе с которой и поднимается на поверхность ванны. По пути глет окисляет встречающиеся примеси, восстанавливаясь при этом до металлического свинца. Последний снова переходит в глет в результате реакции с кислородом, остающимся в пузырьке воздуха. Интенсивность окисления примесей при этом способе зависит от скорости движения пузырьков воздуха кверху, концентрации примесей по пути прохождения пузырьков, температуры ванны и скорости диффузии примесей в металлической ванне.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПЛАВОК

54. Общая теория реакций восстановления

Основные металлургические восстановители. Восстановлением называется процесс превращения окислов в элемент или низший окисел путем отнятия у исходного окисла кислорода с помощью другого вещества — восстановителя. Всякий процесс восстановления является в то же время процессом окисления. Если окисел теряет кислород и восстанавливается, то вещество, являющееся восстановителем, вступает в соединение с кислородом и окисляется.

Восстановительный процесс с помощью какого-либо восстановителя x может быть представлен следующей реакцией:



Роль восстановителя x может играть всякое вещество, у которого при данных условиях упругость диссоциации окисла (xO) меньше, чем у окисла восстанавливаемого металла (MeO).

Для выплавки больших количеств металла необходимо применять в качестве восстановителя сравнительно дешевые, широко распространенные и легко добываемые вещества. В металлургии основное значение имеют следующие восстановители: газообразные восстановители (водород, метан и окись углерода) и твердый углерод в различных формах (дрова, уголь, кокс).

Главная роль выпадает на долю газообразных восстановителей. Большая часть металла при восстановительных процессах восстанавливается, когда шихта находится в твердом состоянии. Газообразный восстановитель проникает в поры и трещины перерабатываемого материала, обеспечивая этим хороший контакт с восстанавливаемыми окислами. Присутствие в газовой смеси нежелательных газов (например азота) понижает восстановительную способность газа, так как молекулы инертного газа мешают молекулам восстановителя с достаточной частотой сталкиваться с частицами окислов. Газообразный продукт реакции диффундирует из реакционной зоны наружу и смывается с поверхности куска руды газовым потоком. Это явление схематично изображе-

но на рис. 79. Вполне понятно, что скорость восстановления будет зависеть от крупности кусков, а также от того, насколько плотный материал представляет собой руда; в соответствии с этим, чем плотнее руда, тем выше должна быть степень ее измельчения.

Роль твердого восстановителя — углерода, заметно появляется лишь при восстановлении окислов, находящихся в жидких или газообразных фазах. Непосредственное восстановление твердых окислов твердым восстановителем играет в металлургических процессах весьма небольшую роль ввиду крайне несовершенного контакта между ними и малой скорости диффузии в твердых телах.

Восстановительные процессы, осуществляемые с помощью газообразных восстановителей — окиси углерода и водорода, — имеют много общего, но существуют и различия, которые сводятся к следующим положениям:

1. Окись углерода, будучи восстановительным газом, в некоторых случаях может явиться окислителем для металлов, например для цинка:

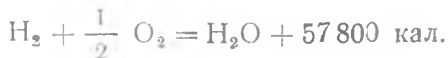
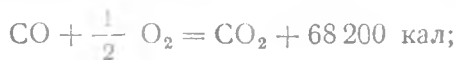


Водород окислительного действия не оказывает.

2. Окись углерода при некоторых условиях может явиться и восстановителем и карбидообразователем, в то время как водород служит только восстановителем (если не считать наблюдающегося иногда для некоторых металлов образования гидридов AsH_3 , SbH_3 и др.). Окись углерода способна науглероживать некоторые металлы (например железо, марганец и др.), согласно следующей общей реакции:



3. При соединении рассматриваемых газообразных восстановителей с кислородом развиваются различные тепловые эффекты:



Разница составляет 20 800 кал на 1 граммоль кислорода в пользу CO. Это весьма существенно сказывается и на различии

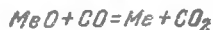
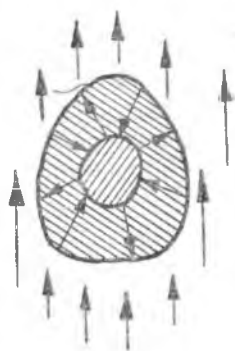


Рис. 79. Диффузия газообразного восстановителя к поверхности окисла металла

тепловых эффектов реакций восстановления металлов окисью углерода и водородом, а следовательно, и на условиях протекания этих реакций. Например, реакция восстановления закиси железа водородом эндотермична, а окисью углерода—экзотермична:



Исследования показывают, что ниже 870° окись углерода является более сильным восстановителем, чем водород, а выше этой температуры водород действует энергичнее.

Реакции восстановления с помощью твердого углерода носят название реакций прямого восстановления.

Например:



Реакции восстановления газообразной окисью углерода называются реакциями косвенного восстановления, так как в этом случае углерод действует посредством своего окисла.

Например:



Восстановление металлов с помощью окиси углерода. Углерод дает два газообразных окисла: CO и CO₂ и может применяться для восстановления металлов как в виде твердого вещества, так и в виде газообразного окисла, способного к дальнейшему окислению.

Общая реакция восстановления окислов с помощью окиси углерода такова:



Скорость, с которой окись углерода восстанавливает металл, зависит не только от температуры, но и от концентрации окиси углерода, т. е. от содержания ее в единице объема газа. Если реакция происходит, и продукт реакции не удаляется, то окись углерода разбавляется получающейся углекислотой, и таким образом концентрация окиси углерода падает, а вместе с тем замедляется и ход реакции. С другой стороны, чем выше концентрация окиси углерода, тем быстрее протекает реакция. Может наступить момент, когда концентрация обоих газов достигнет такой величины, что исчезновение окиси углерода и появление углекислоты будет происходить с одинаковой скоростью и из образовавшейся углекислоты снова будет получаться окись углерода. Тогда реакция протекает с одной и той же скоростью в обе стороны, и исходные и конечные продукты приходят в равновесное состояние. Если удалять образующуюся углекислоту,

пропуская окись углерода, то предельной концентрации углекислоты не получится, и не будет происходить обратного окисления.

Если все вещества, принимающие участие в реакции, находятся в газообразном или парообразном состоянии, то константа равновесия приведенной реакции напишется так:

$$K_p = \frac{P_{MeO} \cdot P_{CO}}{P_{Me} \cdot P_{CO_2}}$$

В случае же наличия твердых или жидких фаз Me и MeO , не образующих друг с другом твердых или жидких растворов, их парциальные упругости при постоянной температуре будут постоянны, как находящиеся в равновесии со своими конденсированными фазами; тогда константа равновесия напишется следующим образом:

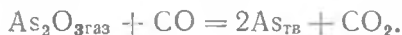
$$1. MeO_{\text{жидк (тв)}} + CO = Me_{\text{газ}} + CO_2 \dots K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2} \cdot P_{Me}}$$

Примером такой реакции служит восстановление окиси цинка при дистилляционном процессе:



$$2. MeO_{\text{газ}} + CO = Me_{\text{жидк (тв)}} + CO_2 \dots K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{MeO}}{P_{CO_2}}$$

Подобная реакция протекает при восстановлении легко возгоняющейся трехоксида мышьяка:



$$3. MeO_{\text{жидк (тв)}} + CO = Me_{\text{жидк (тв)}} + CO_2 \dots K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{0_n CO}{0_0 CO_2}$$

Эта реакция характеризует большинство металлургических восстановительных процессов. Константа ее равновесия определяется отношением концентрации восстановителя к концентрации его окисла. Она показывает, что для всякой температуры существует равновесная газовая смесь, которая не восстанавливает окисла и не окисляет металл.

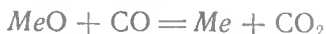
Очевидно, что при равновесии упругость диссоциации окисла металла должна быть равна упругости диссоциации угольного ангидрида:

$$P_{O_2/MeO} = P_{O_2/CO_2}$$

При условии, если $P_{O_2/MeO} > P_{O_2/CO_2}$ реакция идет в сторону восстановления металла. Если же $P_{O_2/MeO} < P_{O_2/CO_2}$, то металл окисляется.

Зная упругость диссоциации того и иного окисла, а также упругость диссоциации угольного ангидрида при определенной температуре, можно определить равновесный состав газа.

Если окисел и восстановленный металл находятся в жидком или твердом состоянии и образуют между собой растворы, то константа равновесия реакции:



будет зависеть от концентрации металла и окисла в расплавах, что следует из правила фаз.

Конденсированная фаза ($Me + MeO$) даст или насыщенные или ненасыщенные растворы MeO в Me .

В случае образования насыщенного твердого или жидкого раствора система состоит из трех независимых компонентов — трех любых веществ из четырех, принимающих участие в реакции, так как четвертое определяется тремя другими. Число фаз в системе три: одна газообразная и две конденсированные — насыщенный раствор MeO в Me и избыток MeO (или избыток металла и насыщенный раствор Me в MeO).

Из уравнения правила фаз находим, что число степеней свободы равно двум:

$$F = K - f + 2 = 3 - 3 + 2 = 2,$$

т. е. из трех переменных (давления, температуры и состава газовой фазы) произвольно можно выбрать два.

Если же растворы Me и MeO ненасыщенные, то число фаз в системе будет равно двум: одна газообразная и одна конденсированная; число независимых компонентов попрежнему остается равным трем. Следовательно, число степеней свободы будет:

$$F = 3 - 2 + 2 = 3,$$

т. е. давления, температуры и концентрации раствора. Таким образом, при постоянной температуре и давлении состав газовой фазы при равновесии непостоянен, а является функцией концентрации раствора. В этом случае константу равновесия необходимо написать с учетом концентраций (MeO) и $[Me]$ в растворе:

$$K = \frac{[MeO] \cdot p_{CO}}{[Me] \cdot p_{CO_2}}$$

Если окисел и восстановленный металл находятся в жидком или твердом состоянии, то реакция восстановления не зависит от общего давления, так как число газовых молекул в левой и правой частях уравнения реакции остается постоянным.

Для реакции с газообразной фазой Me или MeO состояние равновесия будет зависеть от общего давления смеси газов.

Например, для реакции:



процесс протекает с увеличением числа газовых молекул. Если понизить парциальную упругость смеси реагирующих газов, то, согласно правилу Ле-Шателье, равновесие смещается влево, т. е. в сторону образования веществ с большим объемом. Таким образом, разрежение в этом случае способствует восстановлению.

Обратное явление наблюдается в том случае, когда окисел металла находится в газообразном состоянии, а восстановленный металл представляет ту или иную конденсированную фазу (жидкую или твердую).

Восстановление металлов с помощью водорода. Общая реакция восстановления металлов водородом такова:



В случае конденсированных фаз Me и MeO константа равновесия этой реакции будет:

$$K_p = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{\%H_2}{\%H_2O}.$$

Для каждой температуры существует свое равновесное соотношение концентрации H_2 и H_2O в газовой фазе. Для легковосстановимых металлов равновесие располагается в области очень низких концентраций водорода; реакция восстановления металла водородом в этом случае оказывается практически необратимой и идет до полного превращения H_2 в H_2O .

Для трудновосстановимых металлов равновесие наступает при весьма малых концентрациях H_2O ; в этом случае для восстановления металла водородом необходимо освободить газ от примесей водяных паров, т. е. осушить его. Реакция восстановления, давая H_2O , очень быстро достигает равновесия. Ее продолжение возможно только при непрерывном удалении из системы образующихся водяных паров.

Для металлов с очень большим средством к кислороду восстановление водородом практически неосуществимо.

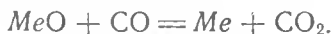
Окислы металлов, упругость диссоциации которых не имеет слишком больших или слишком малых значений, дают при восстановлении водородом практически обратимые реакции.

Если MeO и Me находятся в конденсированном состоянии, то при восстановлении число газообразных молекул не меняется. Следовательно, изменение давления не сказывается на ходе реакции.

Восстановление металлов твердым углеродом. Реакция восстановления окислов металлов углеродом может протекать с образованием CO или CO₂:



Образующаяся при этом CO вновь вступает в реакцию с окислом металла и дает CO₂:



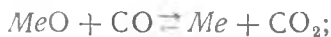
Углекислый газ в свою очередь реагирует с углеродом и дает CO:



Еследствие этого в газовой фазе одновременно присутствуют CO и CO₂.

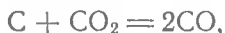
В том случае, когда окисел металла находится в твердом состоянии, взаимодействие его с углеродом весьма ограничено в виду слабой диффузии в твердых телах, а также вследствие малой поверхности соприкосновения. Прямое восстановление возможно лишь в местах непосредственного контакта восстанавливаемых окислов с твердым углеродом, и оно протекает тем полнее, чем теснее этот контакт. В тех случаях, когда оба реагирующих твердых тела тонко измельчены и тесно перемешаны, реакция между твердыми фазами приобретает заметную скорость.

Поэтому в действительности восстановление с помощью твердого углерода протекает через газовую фазу CO по следующим уравнениям:



Так как присутствие углерода способствует почти полному переводу CO₂ в CO, обеспечивая высокую концентрацию CO в атмосфере печи, то считают, что углерод способен восстанавливать все металлы; необходимо лишь обеспечить процесс восстановления достаточно высокими температурами.

Условия восстановления металлов в присутствии углерода удобно выяснять, разбираясь в равновесии реакции:



известной по имени первых ее исследователей Белля-Будуара.

Реакция Белля-Будуара протекает с поглощением тепла:



Величина теплового эффекта реакции будет различна в зависимости от того, в какой модификации находится углерод. В металлургии наибольшее значение имеет аморфный углерод; например, древесный уголь, сажа. Кокс же представляет смесь аморфного углерода и графита с разным количественным отношением того и другого.

Согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры сдвинет равновесие реакции Будуара вправо, т. е. в сторону образования CO; наоборот, при понижении температуры равновесие сместится влево, т. е. в сторону образования CO₂ и углерода и разложения CO, что на самом деле и наблюдается, причем углерод выпадает в виде так называемого сажи и сажа и углерода. Например, в газоходах всегда откладывается тонкий слой сажи, образовавшейся при охлаждении печных газов, содержащих большой процесс окиси углерода.

На основании того же принципа Ле-Шателье можем сказать, что при понижении давления (например, при разбавлении газов азотом) $p = p_{CO} + p_{CO_2}$, равновесие реакции Будуара сдвигается в сторону образования газов с большим объемом, т. е. в сторону образования CO, и наоборот.

При образовании CO и CO₂ при горении угля в атмосфере воздуха смесь газов CO и CO₂ разбавляется азотом, причем в зависимости от соотношения CO и CO₂ в газах и при общем давлении газов:

$$p_{CO} + p_{CO_2} + p_{N_2} = 1 \text{ ат}$$

парциальная упругость суммы CO и CO₂ изменяется в пределах от 0,21 до 0,36 ат, как это видно из табл. 33.

Таблица 33

Состав газов при горении углерода в зависимости от температуры

T°K	t°С	p _{CO} ат	p _{CO₂} ат	p _{N₂} ат
500	227	1,5 · 10 ⁻⁵	0,210	0,790
750	473	0,017	0,199	0,794
1000	727	0,276	0,053	0,671
1300	1227	—	—	—
2000	1727	0,357	2,3 · 10 ⁻⁶	0,643

Таким образом, при температуре свыше 1000°С в присутствии твердого углерода CO₂ в газах практически отсутствует, переходя почти целиком в CO. При низких температурах, наоборот, CO, являясь неустойчивым соединением, подвергается разложению.

55. Восстановление металлов из силикатов и расплавленных шлаков

В большинстве случаев восстанавливаемые металлы содержатся в шихте не в виде свободных окислов, а в виде химических соединений с другими окислами. Кроме того, эти химические соединения могут образовываться и в процессе плавки при ошлаковании окислов.

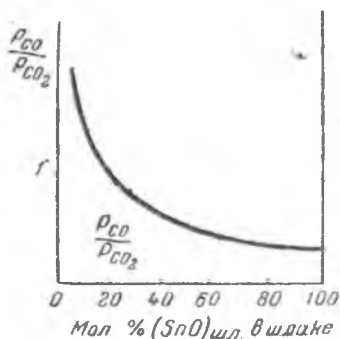


Рис. 80. Равновесный состав газовой смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ при восстановлении SnO из шлакового расплава, в зависимости от содержания SnO в шлаке при 800°C

при избытке окисла металла, образующем насыщенный раствор в шлаке, значение константы диссоциации очевидно будет наименьшим; при понижении концентрации окисла металла будет меняться и равновесное соотношение $p_{\text{CO}} : p_{\text{CO}_2}$.

Это положение можно иллюстрировать графиком опытов по восстановлению окиси олова из шлаков (рис. 80).

56. Последовательность восстановления окислов различных металлов при плавках

Вопрос о последовательности восстановления различных металлов в восстановительных плавках имеет очень большое значение для содержания примесей в выплавляемом металле.

Основным фактором, определяющим восстановление одного металла и ошлакование другого, является различие в сродстве к кислороду у разных металлов, различие в упругостях диссоциации окислов.

Некоторые окислы металлов легко диссоциируют уже при низких температурах (например Ag_2O). Из этих окислов метал-

Восстановление металлов из окислов, растворенных в расплавленных шлаках, протекает тем труднее, чем ниже концентрация этих окислов в расплаве. Это объясняется тем, что упругость диссоциации окисла, растворенного в расплаве, понижается с уменьшением концентрации в нем окисла. Поэтому для реакции:



равновесное соотношение $p_{\text{CO}} : p_{\text{CO}_2}$ зависит от концентрации окисла металла в шлаке. В том случае, когда величина упругости диссоциации окисла будет наибольшей, т. е.

лы могут быть освобождены действием одной высокой температуры, без участия посторонних веществ. Окислы же, устойчивые при высоких температурах, в процессе плавки могут быть ошлакованы. Так, например, очень легко осуществляется шлакование алюминия, кальция, магнезия и кремния; значительно труднее — шлакование железа.

В восстановительных процессах большую роль играет также явление зависимости упругости диссоциации окислов и равновесных концентраций CO и CO_2 в газе от концентрации окислов в шлаках и присутствия металла-растворителя для примесей. Например, шлаки медной плавки отличаются высокой концентрацией FeO , что облегчает восстановление железа и загрязнение его присутствием черной меди. Этому способствует также растворимость железа в меди.

Последовательность восстановления металлов определяется упругостями диссоциации окислов с учетом образования твердых или жидких растворов.

На результат плавки существенно могут повлиять реакции восстановления окисла одного металла другим:



Такими восстановителями могут служить металлы, у которых сродство к кислороду больше, чем у восстанавливаемого металла. Например:



На рис. 81 представлены константы равновесия для некоторых важнейших металлов в зависимости от температуры¹. Константы равновесия определены для реакций восстановления свободных окислов газообразной окисью углерода, играющей наибольшую практическую роль. Из диаграммы видно, что по легкости восстановления при 1000° металлы можно расположить в следующий ряд: медь, свинец, никель, олово, железо, цинк, хром, марганец.

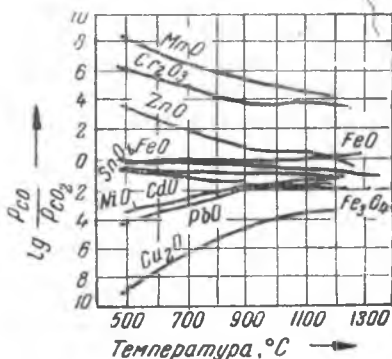


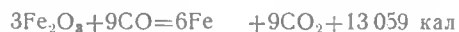
Рис. 81. Равновесное соотношение P_{CO} / P_{CO_2} в газах для реакции восстановления окислов различных металлов

¹ Вольский, Основы теории металлургических плавов, 1943, стр. 144.

57. Примеры восстановительных процессов в металлургии

Восстановительная плавка железных руд. Железо образует три окисла: Fe_2O_3 с 30,06% кислорода; Fe_3O_4 с 27,64% кислорода и FeO с 22,28% кислорода. Восстановление указанных окислов происходит в такой последовательности: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Эта схема превращений имеет место при температурах выше 570° , когда закись железа устойчива. В случае восстановления окисью углерода процесс обуславливается такими реакциями:



Суммарный тепловой эффект восстановления Fe_2O_3 до металла окисью углерода является положительным; это показывает, что реакция восстановления протекает без расхода тепла, выделяющегося при горении топлива.

Реакции восстановления окислов железа исследовались многими учеными, которыми установлено, что:



являются реакциями обратимыми и что равновесие при данной температуре наступает при определенном отношении содержания CO и CO_2 в газах.

При восстановлении Fe_3O_4 до FeO образуется твердый раствор $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeO}$; константа равновесия $K_p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ зависит не только от температуры и давления, но также и от концентрации. При уменьшении концентрации Fe_3O_4 в твердом растворе с FeO упругость диссоциации Fe_3O_4 уменьшается, и восстановление замедляется.

Результаты исследований представлены на рис. 82. Кривая равновесия первой реакции показывает, что с повышением температуры отношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ уменьшается, т. е., так как реакция эндотермична, то при более высоких температурах восстановление может протекать при более низких концентрациях CO . Кривая же равновесия второй реакции указывает на увеличение отношения $\text{CO} : \text{CO}_2$ с повышением температуры, что объясняется положительным тепловым эффектом реакции.

Область диаграммы ниже кривой I представляет условия для устойчивого состояния Fe_3O_4 . Поле между кривыми I и II—для FeO , а выше II—для Fe .

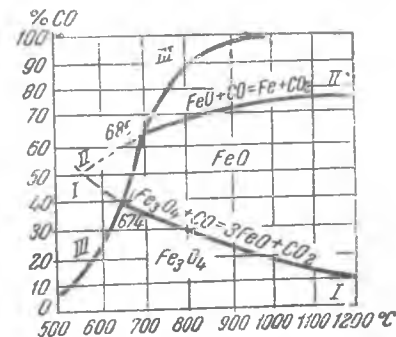
При температуре 570°C кривые I и II соединяются, что указывает на разложение FeO по реакции:



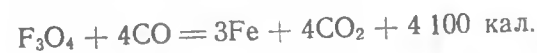
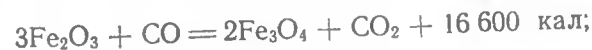
На этой же диаграмме представлены (кривая III) результаты исследования системы:



произведенные впервые Будуаром. Кривая Будуара показывает, что с повышением температуры равновесие сдвигается вправо и при 950°C углекислота в присутствии углерода разлагается полностью. С понижением температуры разложение окиси углерода увеличивается: этим объясняется выпадение на кусках холодной шихты сажистого углерода, облегчающего процесс восстановления.



Вследствие разложения FeO при температурах ниже 570° возможно непосредственное восстановление Fe_3O_4 до металлического железа; при этом процесс протекает согласно реакциям:



В древности железо получали путем восстановления металла из руды. Процесс осуществлялся при низких температурах ($700\text{—}900^\circ\text{C}$); так как железо плавится лишь при 1528° , то оно получалось в губчатом виде. Полученные комья в раскаленном состоянии извлекались из печи и проковывались под молотом.

Главным условием производства ковкого железа прямо из руды является низкая температура, не превышающая 900° , так как при более высокой температуре железо поглощает углерод и дает чугун. Расход топлива при этом процессе очень большой; выход железа из руды невелик, так как получается шлак, богатый железом.

Процесс получения ковкого металла прямо из руды, без перехода в чугун, все время интересовал металлургов, и до сих пор еще не оставлена мысль найти удобный и экономный способ прямого восстановления железа из руды, но многочисленные попытки еще не дали удовлетворительных результатов.

Доменный процесс. В настоящее время восстановление железных руд производится с целью получения чугуна, путем передела которого получается ковкое железо.

Чугун получается в печи в результате науглероживания железа. Восстановление железа в металлургических печах почти всегда протекает в условиях высоких концентраций окиси углерода в газовой фазе и избытка твердого углерода. Эти условия ведут к развитию реакций образования карбидов, к науглероживанию металла. Карбиды способны образовывать многие металлы (например Fe_3C , Mn_3C , Ni_3C , SiC и т. д.). Карбиды, растворяясь в железе, вносят с собой химически связанный углерод. Карбид железа может получиться при непосредственном взаимодействии углерода с твердым или жидким железом:



Но так как науглероживание железа происходит раньше его плавления, а реакции между твердыми фазами имеют весьма малые скорости, то основную роль в науглероживании железа играет реакция его взаимодействия с газообразной окисью углерода:

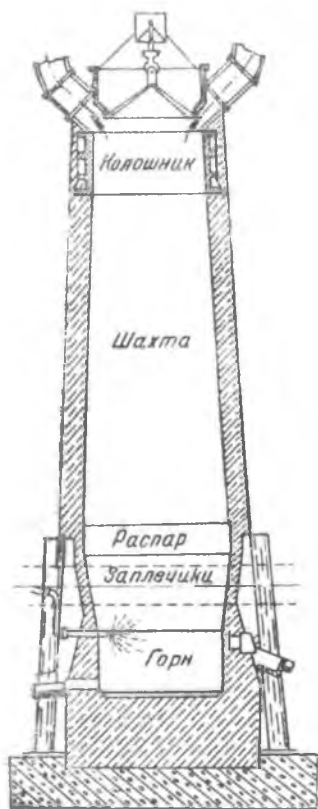


Рис. 83. Доменная печь

Плавку на чугун осуществляют в доменной печи, которая представляет собой шахтную печь круглого сечения, высотой 30 м, диаметром 6—8 м (рис. 83).

Верхняя часть печи — колошник — служит для загрузки шихты и отвода газов; ниже колошника помещается наибольшая

по объему часть печи — шахта; здесь протекают все реакции восстановительного плавления. Самая широкая часть печи, имеющая форму цилиндра, называется распаром. Наклонная часть стен называется заплечиками. Нижняя часть — горн. Продукты плавки — чугун и шлак разделяются по удельному весу в горне печи и периодически выпускаются через летки. Воздух, необходимый для горения углерода топлива, подается через фурменные отверстия, расположенные в нижней части шахты.

Крупнокусковые окисленные руды или агломерат, флюсы и топливо, загруженные в печь, опускаются в течение нескольких часов от колошника до пояса фурм навстречу потоку нагретых газов, идущих от фурм; температура и состав газов непрерывно меняются, по мере поднятия вверх. За время опускания шихта подвергается химическому и физическому изменениям, результатом чего является образование чугуна, шлака и газов. Расплавленные продукты плавки собираются в горне печи; при этом капли восстановленного металла пронизывают слой накопившегося в горне шлака.

Скорость движения газов в доменных печах достигает весьма большой величины (20—30 м/сек). Поэтому контакт окиси углерода с окислами железа бывает кратковременный, что не позволяет устанавливаться равновесию между газами и твердыми компонентами. В соответствии с этим содержание окиси углерода в газах изменяется по высоте печи от 100% в области несколько выше фурм до 30—33% в колошниковых газах.

Температура в доменной печи по высоте шахты изменяется неравномерно. В верхней части она поднимается быстро. В средней, при температуре 700—900°C — замедленно; в этой зоне протекают эндотермические реакции восстановления окислов металлов и неметаллов с высоким сродством к кислороду ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$; $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$), реакция Будуара, диссоциация карбонатов и гидратов. В нижней части доменной печи, т. е. в области заплечиков, температура вновь быстро поднимается, достигая максимума (1600—1800°C) несколько выше плоскости фурм.

При переходе к горну температура падает на 120—200°.

Общее представление о температурах в доменной печи дает рис. 84¹.

Температура колошниковых газов зависит от расхода горючего, степени влажности шихты и составляет обычно 150—300°. Температура газов обычно превышает температуру твердой шихты; в самом же куске шихты она распределяется неравномерно: понижается от поверхности куска к его центру, что сказывается на протекании восстановительных и других процессов.

¹ Селиванов, *Металлургия чугуна*, 1933, стр. 139.

Выпускаемый из печи шлак имеет температуру 1425—1550°. Основным средством регулирования восстановления одних металлов и шлакования других в шахтных печах является та наивысшая температура, которая развивается в печи и определяется составом шлаков.

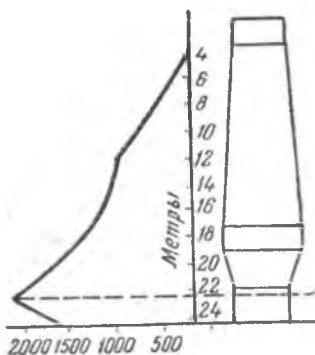


Рис. 84. Средние температуры в доменной печи

Таким образом, температура плавления шлака должна подбираться так, чтобы обеспечить с одной стороны восстановление из шихты нужных металлов, а с другой стороны, — получение их в расплавленном и несколько перегретом состоянии.

В области фурм вследствие вдувания воздуха, создается окислительная зона. Восстановленный металл, проходя через эту зону, частично окисляется, причем окисление идет главным образом за счет менее благородных примесей, концентрация которых в выплавляемом металле вследствие этого понижается. Все элементы чугуна, способные окисляться, подвергаются действию окислительных газов; особенно быстро выгорают углерод и кремний.

Кроме того, капли металла, стекая в горн и пронизывая слой шлака, собравшийся в горне, вновь с ним реагируют, восстанавливая из шлака оставшиеся в нем окислы более благородных металлов за счет окисления из металлической фазы менее благородных примесей.

В доменном процессе кремний чугуна восстанавливает железо из шлака по реакции:

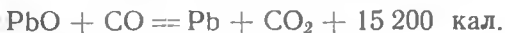


Аналогично действует марганец:



Восстановительная плавка свинцовых руд. Сырые крупнокусковые окисленные свинцовые руды или агломерат в смеси с добавочными флюсами и топливом подвергаются шахтной восстановительной плавке. В окисленных рудах свинец обычно присутствует в виде PbCO_3 или PbSO_4 . Что же касается агломерата, полученного в результате обжига сульфидных концентратов, то в нем свинец присутствует главным образом в виде окисла, свободного или связанного в силикаты ($x\text{PbO} \cdot y\text{SiO}_2$) и ферриты ($\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

В восстановительной атмосфере печи окись свинца восстанавливается окисью углерода до металла при низкой температуре (300°):



При этом реакция протекает в твердых фазах; при температуре выше 327° образуется жидкая фаза свинца:



При температурах же выше 883° в расплавленное состояние переходит и PbO:



Расплавленное Pb и PbO не растворяют друг друга, так что изменение состава системы Pb — PbO при восстановлении окисла свинца не изменяет константы равновесия реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

Характер кривой равновесия реакции восстановления PbO окисью углерода в зависимости от температуры изображен на рис. 85. В точках плавления свинца и глета (PbO) кривая дает перегибы, что отвечает изменению тепловых эффектов реакций. Кривая показывает, что для восстановления PbO при низких температурах (рис. 85) необходима очень небольшая концентрация CO в газовой смеси CO + CO₂.

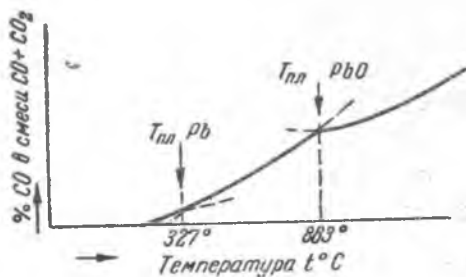


Рис. 85. Характер кривой равновесия восстановления окиси свинца окисью углерода

Восстановление металлов твердым углеродом имеет второстепенное

значение, так как взаимодействие между твердыми телами происходит лишь по поверхности их соприкосновения. Кроме того, реакция восстановления твердым углеродом протекает при более высокой температуре (500—600°).

Восстановление металлов из окислов, образующих с другими окислами химические соединения (ферриты, силикаты) или растворы, протекает труднее, чем восстановление структурно свободного окисла. Объясняется это тем, что упругость диссоциации окисла, растворенного в шлаках, понижается с уменьшением его концентрации.

Силикаты свинца восстанавливаются окисью углерода при низких температурах, но лишь частично. Вследствие низкой температуры плавления силикатов свинца восстановление их протекает преимущественно тогда, когда они находятся в жидком состоянии.

Восстановление свинца из шлаков может происходить окисью углерода и твердым углеродом. Реакции восстановления можно представить в следующем виде:



В первом уравнении равновесное отношение является функцией концентрации PbO . Наименьшее значение оно приобретает при максимальной величине упругости диссоциации окисла, т. е. при избытке PbO , образующем насыщенный раствор в шлаке.

Условия восстановления свинца из его силикатов твердым углеродом при омывании кусков раскаленного топлива жидким шлаком пока не установлены вследствие экспериментальных трудностей.

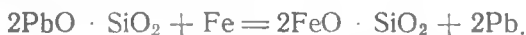
Так как поверхность соприкосновения жидких продуктов с восстановителями C и CO невелика, и реакции восстановления совершаются в быстро протекающей струе силикатов, то большая часть последних остается без изменения до пояса высоких температур, где они разлагаются более сильными основаниями, например:



Освобожденная окись свинца восстанавливается, как углеродом, так и окисью углерода до металла.

Неразложенные и невосстановленные силикаты растворяются в шлаке, обуславливая потери свинца.

Железо восстанавливает свинец из его силикатов при ярком красном калении по реакции:



Ферриты свинца могут быть восстановлены как окисью углерода, так и твердым углеродом. Однако часть ферритов благодаря низкой температуре плавления быстро проходит восстановительную зону и растворяется в шлаке.

Шахтная восстановительная плавка. Печи для выплавки свинца меньше, чем домы, и обычно делаются не круглого, а прямоугольного сечения. Фурмы располагаются вдоль длинных сторон. Высота свинцовой печи среднего размера 4,5 м, длина 3—5,5 м, ширина 1 м (рис. 86). Нижняя часть печи, отвечающая зоне плавления, изготавливается из пустотелых металли-

ческих коробок, называемых кессонами. По кессонам пропускается вода с целью охлаждения, образуя водяную рубашку; поэтому такие печи называют ватержакетами.

Свинцовоплавильные шахтные печи работают при более низкой температуре, чем домны, и дают более слабую восстановительную атмосферу. В домнах чугун и шлак выпускаются прямо из леток, а в свинцовоплавильных шахтных печах обычно имеются сифонные устройства, через которые расплавленный металл выпускается из горна. Шлак удаляется через летку в отстойник для отделения увлекаемого шлаком металлического свинца и медно-свинцового штейна, если в свинцовом концентрате имеется значительное содержание меди.

По тем изменениям, которые претерпевает шихта в процессе восстановительной плавки, шахтную печь можно условно разбить на следующие температурные зоны: зона подогрева шихты (150—400°), верхняя зона восстановления (400—700°), нижняя зона восстановления (700—900°), зона плавления и шлакообразования (900—1200°).

В верхней части печи шихта подсушивается и нагревается потоками восходящих газов. При этом влага как гигроскопическая, так и конституционная испаряется, а карбонаты разлагаются. Все протекающие реакции эндотермичны, что способствует охлаждению колошника.

В верхней восстановительной зоне заканчивается отщепление конституционной влаги, продолжается разложение карбонатов и начинается диссоциация сульфатов. Окись углерода является в этой зоне активным восстановителем; ее восстановительное действие начинается при 200°, постепенно увеличиваясь к 900—1000°. Твердый углерод, который начинает действовать, как восстановитель, при 400°, с увеличением температуры усиливает свое восстановительное действие.

В этой зоне PbO восстанавливается окисью углерода и углеродом. Начинается восстановление окислов железа. Углерод топлива способствует превращению угольной кислоты, содержащейся в газах, в СО по реакции: $CO_2 + C = 2CO$.

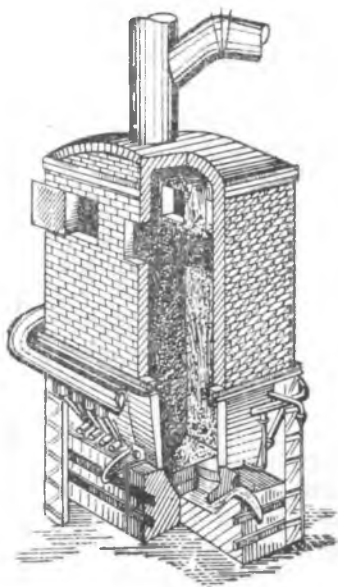


Рис. 86. Шахтная печь (ватержакет) для свинцовой плавки

В нижней восстановительной зоне все начавшиеся ранее реакции протекают более интенсивно. Усиливается действие твердого углерода по сравнению с окисью углерода.

В зоне плавления и шлакообразования заканчивается восстановление окислов. Происходит восстановление ошлакованного свинца и плавятся шлаки. Сначала получается легкоплавкий шлак, а затем по мере его перегрева, шлак насыщается более тугоплавкими компонентами и стекает в горн.

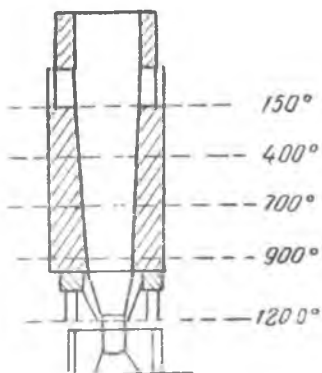


Рис. 87. Схема шахтной печи с температурными зонами

Свинец, восстановленный в верхних зонах, проходит через шихту, растворяя по пути золото, серебро и прочие металлы. Сплав свинца с другими металлами (черновой свинец) стекает в горн. В горн стекает также и медносвинцовый штейн (сплав сернистых металлов), если в шихте имеется значительное содержание меди. Ниже зоны плавления происходит окисление углерода топлива кислородом воздуха, вдуваемого через фурмы. Так как этот процесс сопровождается выделением

большого количества тепла, то температура в области фурм достигает $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. Под фурмами в верхней шлаковой части горна температура понижается до 1200° . В горне, заполненном свинцом, температура снижается до $800\text{--}700^\circ$.

Таким образом, температура в свинцовоплавильной шахтной печи, начиная от 150°C на колошнике, постепенно повышается до $1400\text{--}1300^\circ\text{C}$ в области фурм и затем снова понижается до $800\text{--}700^\circ\text{C}$ в нижней части горна (рис. 87).

ГЛАВА XI

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПЛАВКИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

58. Диссоциация сернистых металлов в расплавах

Одни вещества реагируют друг с другом легко и быстро, другие с трудом, третьи — совсем не реагируют. Отсюда вывели заключение о наличии или отсутствии особого средства между веществами. Предположили, что мерой химического средства является скорость реакции. Но это предположение отвергнуто ввиду того, что скорость химических реакций в большой степени зависит от посторонних причин, например, от концентрации реагирующих веществ, температуры, катализаторов и пр. В настоящее время установлено, что мерой химического средства между веществами является та максимальная работа, которую дает обратимая реакция, протекающая между ними, т. е. свободная энергия процесса.

В основе всех реакций, протекающих в металлургии, лежит представление о прочности тех или иных соединений. Прочность соединения металла с другим элементом зависит от величины средства между ними.

По степени убывающего средства металлов к сере их можно расположить в следующем порядке: марганец, медь, никель, железо, олово, цинк, свинец.

Приблизительное представление о средстве серы к различным металлам дают теплоты образования сульфидов металлов. Они приведены в табл. 34.

Из таблицы видно, что чем больше тепловой эффект образования сульфидов, тем больше средство металлов к сере. При этом тепловые эффекты следует относить к одному и тому же количеству серы.

Если сернистый металл находится в растворенном состоянии в каком-либо расплаве, то, по мере растворения, равновесная упругость диссоциации изменяется в ту или другую сторону.

Прочность сульфидов может быть выражена с помощью упругости диссоциации, под которой следует понимать равновесное парциальное давление паров серы над сульфидом. Чем меньшая прочность присуща данному сульфиду, тем большей упругостью

Таблица 34

Теплота образования некоторых сульфидов

Реакции	Молекулярные веса	Тепловой эффект реакции на молекулу	Тепловой эффект на 1 кг		
			соединяющегося с серой элемента	образующегося соединения	серы
$Sb_2 + S_3 = Sb_2S_3$	336	32600	135,8	97,0	339,6
$Pb + S = PbS$	239	20900	104,0	87,5	654,0
$Mg + S = MgS$	56	77580	3232,5	1355,3	2424,4
$Ca + S = CaS$	72	111200	2780,0	1545,0	347,5
$Mn + S = MnS$	87	62901	1143,7	723,0	1965,7
$Fe + S = FeS$	88	23100	412,5	262,5	720,5
$Fe + S_2 = FeS_2$	120	35500	634,0	295,8	554,7
$Cu_2 + S = Cu_2S$	159	19000	149,6	119,5	593,8
$Cu + S = CuS$	95,5	11600	182,7	121,5	362,5
$Zn + S = ZnS$	97	41300	635,0	426,0	1290,0
$Ag_2 + S = Ag_2S$	218	3330	15,4	13,4	104,0

диссоциации Ps_2 он обладает. На фиг. 88¹ представлена графически упругость диссоциации сульфидов тяжелых металлов в пределах температур от 500 до 1400°. График показывает, что упругость диссоциации сернистых металлов при данной температуре будет тем выше, чем меньше средство данного металла к сере.

Диссоциация сернистых металлов, растворенных в расплаве, протекает по уравнению: $2MeS = 2Me + S_2$. Предполагается, что молекулы серы находятся в расплаве в пределах температур 800—1200° в виде 2-атомных молекул, так же как и в парах.

Если рассматривать эту реакцию, как протекающую в расплаве, то между концентрацией недиссоциированных молекул сернистых металлов и концентрациями свободных молекул металла и серы должно существовать равновесие, которое можно выразить соотношением:

$$K = \frac{[Me]_{\text{своб}}^2 \cdot [S_2]_{\text{своб}}}{[MeS]_{\text{недиссоц}}^2}$$

¹ Аветисян, Металлургия меди, 1943, стр. 72.

Опыты, проведенные проф. Вольским по изучению диссоциации PbS в расплаве со свинцом, показали, что с повышением концентрации PbS в расплаве диссоциация сульфида повышается, достигая постоянной величины при насыщенном растворе;

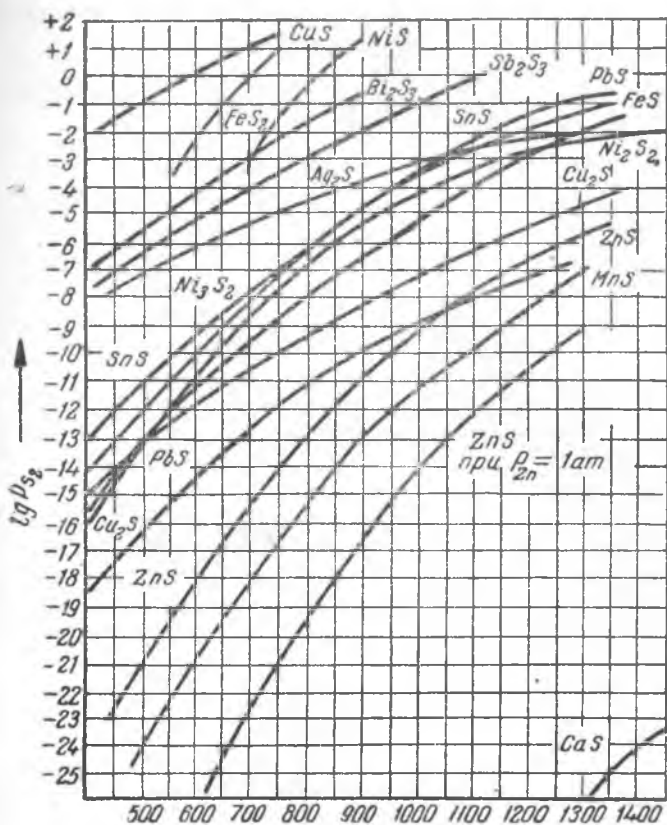


Рис. 88. Упругость диссоциации сульфидов в зависимости от температуры

насыщенный раствор PbS в Pb, по данным проф. Вольского, образуется при 900° при концентрации 12,4% PbS и 87,6% Pb; при этом константы равновесия реакции $2PbS = 2Pb + S_2$, вычисленные по закону действующих масс:

$$K = \frac{[Pb]^2 \cdot p_{S_2}}{[PbS]^2}$$

почти не отклоняются от опытных данных. Упругость диссоциации Cu_2S в расплаве с медью, FeS в расплавах с металличе-

ским железом, NiS в расплавах с металлическим никелем тоже возрастает с увеличением концентрации сульфида.

С повышением температуры упругость диссоциации сульфидов увеличивается.

59. Равновесие между штейновыми и металлическими расплавами

Металлические и сульфидные расплавы взаимодействуют друг с другом по следующей реакции:



Если эта реакция протекает при таких температурах, при которых сульфиды и металлы не образуют между собой растворов, то реакция идет в ту или другую сторону до конца, т. е. до исчезновения одного из реагирующих веществ. Если же участвующие в реакции вещества образуют растворы, то реакция до конца не доходит, и возникает равновесие при наличии в расплавах всех четырех веществ.

В зависимости от соотношения исходных количеств сульфида и металла и взаимной их растворимости могут быть два основных случая.

Первый случай, чаще всего наблюдаемый, когда реакции протекают при избытке сульфидов и при небольших количествах металлов, в них растворенных. При протекании реакции образуется расплав в виде однородного раствора сульфидов и металлов, в которых и устанавливается равновесие. Константу равновесия следует подсчитать по следующему уравнению:

$$K = \frac{(Me)_{\text{своб}}^2 \cdot (S_2)_{\text{своб}}}{(MeS)_{\text{недиссоц}}}$$

откуда упругости диссоциации сульфидов выразятся соотношениями:

$$p_{S_2/MeS} = K_{MeS} \frac{(MeS)_{\text{недиссоц}}^2}{(Me)_{\text{своб}}^2};$$

$$p_{S_2/Me'S} = K_{Me'S} \frac{(Me'S)_{\text{недиссоц}}}{(Me')_{\text{своб}}^2}.$$

В этих уравнениях в скобках поставлены концентрации сульфидов с учетом их частичной диссоциации, в состоянии которой они находятся в расплавах. За концентрацию металла принимается суммарная его концентрация, слагающаяся из концентрации металла, присутствующего в расплаве и из концентрации металла, образовавшегося вследствие диссоциации сульфида

При равновесии упругости диссоциации обоих сульфидов должны быть равны

$$p_{S_2/MeS} = p_{S_2/Me'S}$$

Второй случай отличается от первого тем, что в результате протекания реакции образуется две фазы — сульфидная и металлическая, разделяющиеся по удельным весам. Реакция протекает на границе раздела обеих фаз, причем исчезающий металл переходит в сульфид и растворяется в сульфидном слое, а освобождающийся другой металл переходит в металлический сплав.

Равновесие между рядами штейновыми и металлическими расплавами лежит в основе ряда процессов, применяющихся в металлургии цветных металлов. Главнейшие из этих процессов рассматриваются в следующем параграфе.

60. Практическое приложение равновесия штейновых и металлических расплавов

Осадительная плавка. При осадительных плавках сульфидных руд металл, обладающий меньшим сродством к сере, вытесняется из соединений с серой другим металлом, обладающим большим сродством к ней. В основе процесса лежит реакция взаимного обмена:



При равновесии упругости диссоциации сульфидов становятся равными:

$$p_{S_2/MeS} = p_{S_2/Me'S}.$$

При отсутствии равновесия упругости диссоциации обоих сульфидов неравны, и реакция протекает в ту или другую сторону до тех пор, пока изменение концентраций не приведет к выравниванию упругостей диссоциации и, следовательно, к равновесию. Расположив металлы по степени убывающего сродства их к сере (марганец, медь, никель, железо, олово, цинк, свинец), видим, что каждый предыдущий металл может вытеснять последующий из его сульфида а сам соединяется с серой, превращаясь в сульфид. При осадительной плавке свинцовой сульфидной руды для вытеснения свинца из сульфида применяют металлическое железо. Реакция осаждения свинца железом такова:



Интенсивно протекает она при температуре 1100—1200° С. При взаимодействии твердого железа с PbS образуется металлический свинец и сульфид железа, которые вначале процесса

растворяются в PbS до тех пор, пока не получится насыщенный раствор свинца в штейне, после чего свинец выпадает, как самостоятельная фаза. Железо также растворимо в свинцово-железном штейне, причем растворимость железа падает при повышении концентрации PbS. После выпадения свинца в виде самостоятельной фазы упругость диссоциации сульфидов определяется их концентрациями в штейновой фазе. Так как реакция обратима, то часть PbS остается неразложившимся.

Осадительная плавка применяется также для получения металлической сурьмы из сульфидной сурьмяной руды.

Основная реакция плавки:



Рафинирование металлов от серы с помощью других металлов. Сера является вредной примесью металлов, ухудшающей их качества. Так, например, сталь, содержащая определенное количество серы, делается негодной к промышленному применению, так как ее механические свойства снижаются, в частности, падает пластичность и появляется красноточность. При прокатке и ковке стали с высоким содержанием серы в изделиях появляются трещины.

Между химически чистым расплавленным железом и сульфидами железа существует неограниченная растворимость. Это обстоятельство и обуславливает наличие серы в металле. Получить металл, чистый по сере, возможно в том случае, если сера переводится из сульфида железа (FeS) в сульфид, не растворимый в жидком железе. Малую растворимость в расплавленном железе имеет сульфид марганца. В то же время марганец обладает большим сродством к сере, чем железо. Он отнимает серу от FeS по следующей реакции:



Образующийся сульфид марганца выпадает в самостоятельную шлаковую фазу и отделяется от металла тем быстрее, чем выше температура расплава и, следовательно, чем меньше его вязкость.

Рафинирование металлов от примесей с помощью серы. Процессы рафинирования металлов с помощью серы могут быть использованы для удаления примесей, обладающих большим сродством к сере по сравнению с основным металлом.

При добавке элементарной серы к расплавленному металлу, вначале образуется главным образом сульфид основного металла, а сульфиды примесей образуются лишь в той степени, в кото-

рой эти примеси содержатся в сплаве. Далее сульфид основного металла входит во взаимодействие с примесями. В результате этого образуются сульфиды тех или иных примесей в соответствии с их сродством к сере. В случае малой растворимости образовавшихся сульфидов в металлической ванне они всплывают на поверхность ванны и удаляются.

Образование сульфидов примесей возможно лишь в том случае, если при данных концентрациях упругость диссоциации сульфидов основного металла больше упругости диссоциации сульфидов примесей.

Вопрос о том, в каком порядке будут удаляться примеси, если их несколько, решается в зависимости от трех факторов:

- 1) сродства примесей к сере;
- 2) концентрации металлов в расплавленной ванне;
- 3) характера кривых зависимости упругости диссоциации сульфидных примесей от концентрации самих примесей в ванне.

На рис. 89 приведены кривые упругостей диссоциации сульфидов трех металлов, растворенных в металлической ванне. Из чертежа видно, что при достаточно большой концентрации металл с наименьшим сродством к сере Me''' будет иметь меньшую упругость диссоциации сульфида, чем металлы Me' и Me'' , обладающие большим сродством к сере, причем вначале в точках соприкосновения сплава с серой должны образоваться все три сульфида в соответствии с концентрациями металлов, а затем произойдут реакции взаимного обмена между сульфидами и металлами. В результате образуются сульфиды с наименьшей упругостью диссоциации при данных условиях.



Рис. 89. Кривые упругости диссоциации сульфидов трех металлов, растворенных в металлической ванне

С помощью серы рафинируют свинец от меди. Из диаграммы состояния $Cu - Pb$ (рис. 90) видно, что медь и свинец образуют эвтектику, содержащую 0,06% Cu с температурой плавления 325° . Повышение температуры увеличивает растворимость меди в свинце. При 957° сплав разделяется на два слоя: нижний слой содержит 7,3% Cu и 92,7% Pb и верхний — 65% Cu и 35% Pb . При дальнейшем повышении температуры разница в составе слоев уменьшается. Таким образом, перегретый свинец способен растворить большое количество меди.

С помощью серы рафинируют свинец от меди. Из диаграммы состояния $Cu - Pb$ (рис. 90) видно, что медь и свинец образуют эвтектику, содержащую 0,06% Cu с температурой плавления 325° . Повышение температуры увеличивает растворимость меди в свинце. При 957° сплав разделяется на два слоя: нижний слой содержит 7,3% Cu и 92,7% Pb и верхний — 65% Cu и 35% Pb . При дальнейшем повышении температуры разница в составе слоев уменьшается. Таким образом, перегретый свинец способен растворить большое количество меди.

Элементарную серу в виде порошка вводят в свинцовую ванну при температуре $330-350^\circ$. Вначале происходит образова-

ние PbS, который растворяется в металлическом свинце. Растворенный в свинце PbS реагирует с растворенной медью по реакции:



Реакция идет слева направо, так как сродство серы к меди больше, чем к свинцу.

В ходе процесса рафинирования концентрация меди падает и упругость диссоциации Cu_2S повышается; концентрация PbS также падает, а упругость диссоциации его понижается. В неко-

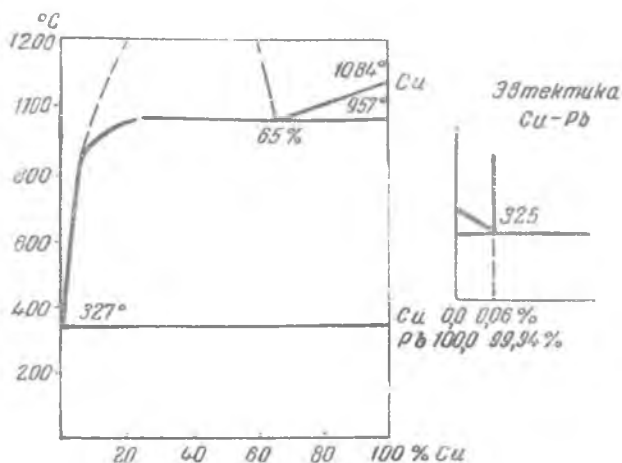


Рис. 90. Диаграмма состояния системы свинец—медь

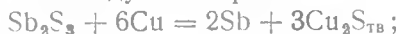
торый момент наступает равновесие при равенстве упругостей диссоциации обоих сульфидов.

С помощью серы рафинируют олово от меди и железа. Сродство серы к олову меньше, чем к меди и железу. Сера при температуре 300° при вмешивании в оловянную ванну образует прежде всего SnS , которое, обладая сравнительно небольшой растворимостью в металлическом олове, выпадает в виде самостоятельной твердой фазы. Далее при перемешивании сульфид олова реагирует с медью и железом, растворенными в металлическом олове по реакциям:



Cu_2S и FeS выпадают в виде твердых фаз.

С помощью серы производят рафинирование сурьмы от меди и железа. В расплавленную сурьму вмешивают Sb_2S_3 . Присеси отделяются по следующим реакциям:



Сульфиды меди и железа выделяются в самостоятельную фазу, а освобождающая металлическая сурьма присоединяется к основному металлу.

Расплаивание системы металлических сульфидов. Ранее, в гл. VI, упоминалось, что медноникелевый штейн подвергают особому процессу для получения медного и никелевого штейна в отдельности. Процесс основан на том, что при сплавлении медноникелевого штейна с Na_2S образуется два сплава, достаточно хорошо отделяющиеся друг от друга при охлаждении. В основе

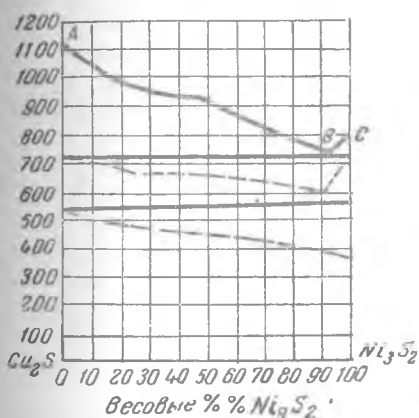


Рис. 91. Диаграмма состояния системы $Cu_2S - Ni_3S_2$

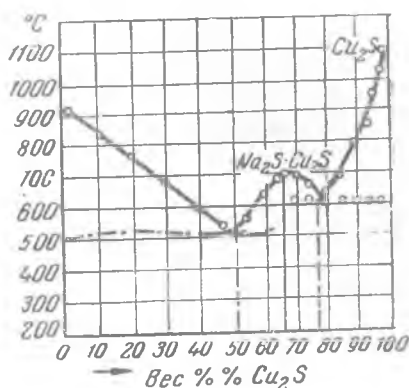


Рис. 92. Диаграмма состояния системы $Na_2S - Cu_2S$

способа разделения сульфидов никеля и меди лежит их различное отношение к сульфиду натрия. Взаимоотношения этих трех сульфидов могут быть выяснены на основании рассмотрения диаграмм плавкости.

Как показывает диаграмма $Cu_2S - Ni_3S_2$ (рис. 91), оба сульфида смешиваются в расплавленном состоянии друг с другом во всех пропорциях и при застывании сплавов дают механическую смесь. Температура плавления эвтектического сплава 575° ; состав его таков: 90% Ni_3S_2 и 10% Cu_2S_2 .

Взаимоотношение сульфидов меди и натрия представлено на рис. 92. Оба сульфида в расплавленном состоянии смешиваются друг с другом во всех отношениях. При застывании сплавов из них в зависимости от их состава, выделяются в качестве пер-

вых кристаллов либо самые сульфиды, либо их соединения $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, которые с простыми сульфидами дают механическую смесь. Эвтектика, образованная Na_2S и химическим соединением сульфидов, имеет температуру плавления 510° и содержит 52% Cu_2S . Вторая эвтектика плавится и при 600° и содержит 78% Cu_2S . Двойной сульфид $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ содержит 67% Cu_2S и имеет температуру плавления, равную 700° .

На рис. 93 представлена диаграмма плавокости сплавов, состоящих из сульфида никеля и сернистого натрия. Из диаграммы видно, что взаимная растворимость обоих компонентов в

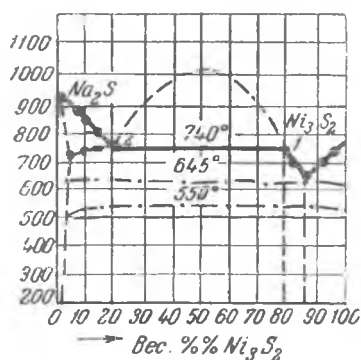


Рис. 93. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{S} - \text{Ni}_3\text{S}_2$

расплавленном состоянии является ограниченной; а именно: при температуре 740° Na_2S растворяет в себе до 20% Ni_3S_2 , а Ni_3S_2 растворяет в себе до 20% Na_2S . Таким образом, если смесь обоих сульфидов, взятых в равных весовых отношениях, расплавить и дать затем всей этой массе остыть до 740° , то образуется два слоя: нижний, более тяжелый слой, будет состоять из 80% Ni_3S_2 и 20% Na_2S , а верхний, более легкий слой, — из 80% Na_2S и 20% Ni_3S_2 . Составы обоих слоев не изменятся, если всю массу охладить далее до температур полного затвердевания обоих слоев. Эвтектический сплав Na_2S и Ni_3S_2 содержит 85% Ni_3S_2 и имеет температуру плавления 645° .

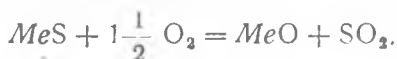
Таким образом, сульфид натрия хорошо растворяется в Cu_2S и слабо в Ni_3S_2 . Содержание Na_2S в верхнем слое достаточно высокое, чем и объясняется его меньший удельный вес. Верхний слой, называемый топом (от английского слова top, что значит «верхний»), содержит в себе почти всю медь и растворяет небольшое количество сульфида никеля; нижний слой, называемый боттомом (по-английски bottom — «нижний»), растворяет в себе небольшое количество сульфида меди. Чтобы извлечь медь из верхнего слоя, последний подвергается бессемерованию. Боттом вторично сплавляется с сульфидом натрия для выделения еще некоторого количества меди, а полученный продукт перерабатывается на металлический никель.

Этот способ разделения меди и никеля был применен впервые на заводе Орфордской медной компании в Нью-Джерси (США) и носит название Орфордского процесса. Теоретические основы его разработаны советскими учеными Зайцевым и Дамской.

61. Реакционные плавки

Общая теория процесса. Реакционной плавкой называют в металлургии процесс образования металла в результате взаимодействия сульфидов и окислов одного и того же металла.

Первоначально происходит окисление сульфида, причем окислителем обычно служит кислород воздуха, переводящий сульфиды в кислородное соединение:

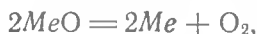


Реакция сопровождается окислением обоих элементов (как металла, так и серы). Однако окисление сульфида может идти и так, что окислению подвергается одна только сера с образованием свободного металла. Такая реакция имеет вид:



Ход реакции по первому или второму пути зависит от величины сродства данного металла к кислороду, по сравнению со сродством серы к кислороду, при соответствующей температуре. Сульфиды металлов, имеющих высокую упругость диссоциации окислов, окисляются по второму пути. Наоборот, сульфиды металлов, дающих прочные окислы с низкой упругостью диссоциации, окисляются по первому пути.

Металлические окислы и SO_2 диссоциируют по следующим реакциям:



Под упругостью диссоциации этих соединений следует понимать равновесное парциальное давление кислорода p_{O_2} над соответствующим соединением.

Образовавшийся таким путем окисел металла реагирует со своим сульфидом по следующей реакции:



Константа равновесия этой реакции выражается упругостью SO_2 :

$$K_p = p_{SO_2}.$$

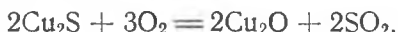
Сернистый андигрид, образовавшийся при этой реакции в расплавленной ванне, может выделиться наружу, когда упругость этого газа достаточно высока, чтобы преодолеть гидростатическое давление жидкой ванны и внешнее атмосферное давление. Если упругость p_{SO_2} незначительно превышает одну атмосфе-

ру, реакция будет слаба, если же p_{SO_2} значительно больше атмосферного давления, то реакция будет идти достаточно энергично.

Взаимодействие между сульфидами и окислами меди. При продувании в конвертере медного штейна протекает реакция взаимодействия кислородного соединения меди с ее сульфидом.

В первый период конвертирования происходит окисление сернистого железа и его ошлакование. Медь обладает большим сродством к сере, чем железо, и поэтому присутствие сернистого железа защищает ее от окисления. Когда все железо, присутствовавшее в штейне, ошлаковано, то шлак сливается. В конвертере остается штейн, обогащенный до 78—80% Cu и представляющий в основном Cu_2S . Такой штейн имеет в изломе стальной цвет и носит название белого матта (по английски matte — «штейн»). Получением белого матта заканчивается первый период продувки штейна.

Во второй период конвертирования кислород вдуваемого воздуха энергично окисляет полусернистую медь:



Образующаяся закись меди реагирует с полусернистой медью с выделением металлической меди:



Равновесная упругость сернистого газа для этой реакции приведена в табл. 35¹.

Т а б л и ц а 35

Температура °C	Упругость SO ₂ , ат	Температура °C	Упругость SO ₂ , ат	Температура °C	Упругость SO ₂ , ат
508	0,0047	625	0,2505	768	1,451
530	0,0816	645	0,3395	810,5	2,170
550	0,0960	660	0,4220	851,5	3,072
580	0,1442	693	0,607	893,5	4,015
605	0,2017	722	0,893	973,5	5,73
		730	1,007	1051,5	6,46

Из таблицы видно, что в обычных атмосферных условиях при температуре выше 730° реакция протекает слева направо.

¹ Герасимов и Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, 1933, ч. 2.

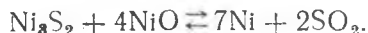
Так как равновесная упругость сернистого газа для рассматриваемой реакции — большая величина, достигающая 10 ат при 1100°, то это обеспечивает бурный ход реакции при указанной температуре.

В результате продувки белого матта получается черновая медь, т. е. металлическая медь, загрязненная присутствием примесей.

Конвертерная плавка отличается от большинства пирометаллургических процессов двумя особенностями: 1) конвертер требует расплавленной шихты и лишь в небольшом количестве может добавляться твердый флюс для образования шлака и оборотные материалы, если только они не слишком сильно охладят конвертер; 2) конвертер не требует введения постороннего горючего, так как необходимое тепло получается за счет экзотермических реакций, протекающих в приборе.

Помимо продувки белого матта на черновую медь, реакционные процессы имеют место при плавке медных руд или концентратов в том случае, если в шихте содержатся как сернистые соединения меди, так и кислородные.

Взаимодействие между сульфидами и окислами никеля. Металлурги пытались получить металлический никель, используя реакцию взаимодействия между его сульфидом и окислом:

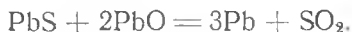


Равновесная упругость сернистого газа для рассматриваемой реакции является величиной незначительной, достигающей при 1300° всего 0,1 ат. Как показывают исследования, эта реакция начинает протекать вправо только при температуре выше 1400°. Из рис. 88 видно, что кривая для закиси никеля пересекает кривую для сернистого газа при температуре 1960°K, что отвечает 1687°С. Это значит, что реакция взаимодействия закиси и сульфида никеля с образованием металла может протекать только при более высоких температурах.

Таким образом, при температурах процесса конвертирования (1000—1200°) приведенная реакция неосуществима.

Получить металлический никель в конвертере, обогреваемом извне, тоже не удастся, так как при высоких температурах никель весьма легко окисляется и переходит в конвертерный шлак.

Взаимодействие между сульфидами и окислами свинца. Сернистый свинец и окись свинца реагируют между собой с выделением металлического свинца и сернистого газа:



Равновесная упругость SO_2 для приведенной реакции является сравнительно большей величиной, как это видно из табл. 36. При непрерывном отводе сернистого газа реакция протекает слева направо практически до конца.

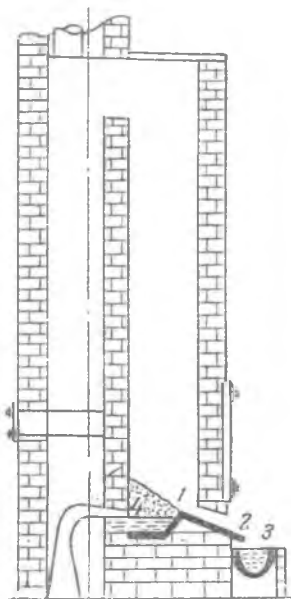


Рис. 94. Шотландский горн

Т а б л и ц а 36

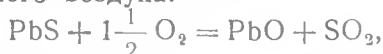
Равновесная упругость SO_2 для реакции



$t^\circ\text{C}$	692	755	800	847	870
$p_{\text{мм рт.ст.}}$	6	38	99	544	830

Реакционную плавку свинцовых руд осуществляют в горнах (рис. 94). Горн представляет чугунный корытообразный ящик 1, где скопится свинец; к нему примыкает наклонная чугунная плита 2 с желобком, по которому свинец стекает в котел 3. В задней стенке имеются фурменные отверстия 4 для продувания воздуха через слой шихты. Шихта состоит из смеси свинцовой руды или концентрата с коксом. При продувании воздуха кокс сгорает, отчего развивается необходимая для реакционной плавки температура.

Присутствующие в руде сульфиды свинца окисляются кислородом вдуваемого воздуха:



после чего образовавшийся окисел реагирует с сульфидом с выделением металлического свинца:



Таким образом, в горне протекает одновременно частичный обжиг сульфидной руды и реакционная плавка.

62. Плавка руды на штейн

Теория штейновой плавки. При плавке сульфиды тяжелых металлов (меди, железа, свинца, цинка и др.) образуют в жидком состоянии однородный сплав, не смешивающийся с жидким шлаком и называемый штейном. В штейне скопляются все сульфиды, не успевшие окислиться и ошлаковаться.

¹ Чижиков, Металлургия свинца, 1944, стр. 204.

Изучение штейнообразования показывает, что металлы, обладающие большим сродством к сере, будучи даже окислены, при последующей плавке вновь переводятся в сернистые соединения и почти полностью концентрируются в штейне. Переход металлов из кислородного соединения в сернистое совершается путем отнятия серы от металлов, обладающим меньшим сродством к ней, по реакции взаимного обмена:



Такова, например, реакция:



способствующая переводу в штейн меди, имеющейся в шихте.

Однако, направление реакции определяется не только сродством металлов к сере, а также степенью их сродства к кислороду. Так, например, протекающие слева направо реакции:



имеют место по той причине, что сродство кальция и марганца к кислороду превышает их сродство к сере.

Переход никеля в штейн может быть представлен уравнением:



Но в действительности получается не NiS, а сплавы никеля с серой, близкие по составу к Ni₃S₂.

Все рассмотренные реакции протекают до конца, т. е. до исчезновения одного из исходных веществ реакции, если не образуются между ними твердые или жидкие растворы или химические соединения. В большинстве металлургических плавок образовавшиеся окислы сплавляются между собой, а также дают силикаты и некоторые другие соединения.

Взаимодействие между штейнами и шлаками. Взаимодействие металлических сульфидов с силикатами можно изобразить такой реакцией:



При этом большую роль играет величина сродства окислов к кремнезему, определяющаяся упругостью диссоциации оксида, связанного в силикат:



В большинстве случаев упругость диссоциации оксида, связанного в силикат, меньше, чем упругость диссоциации чистого оксида:



Подобная реакция взаимного обмена протекает между штейновыми и шлаковыми расплавками на поверхности их раздела:



т. е. сульфид, растворенный в штейне, реагирует с окислом, растворенным в шлаке, с образованием шлака и штейна нового состава.

Эта реакция относится к типу обратимых; константу равновесия ее можно выразить уравнением:

$$K = \frac{[MeS] (Me'O)}{[Me'S] (MeO)}.$$

Здесь в квадратных скобках заключены концентрации (в молекулярных процентах) сульфидов в штейнах, а в круглых — окислов в шлаках.

Очевидно, что реакция будет идти слева направо в том случае, если шлак содержит большой процент $Me'O$ и не содержит MeS , а сплавляемый с ним штейн богат MeS и не содержит $Me'S$, наоборот, при сплавлении шлака с высоким содержанием MeO и штейна с высоким содержанием $Me'S$ реакция будет протекать справа налево до тех пор, пока не наступит равновесие. Металлические сульфиды в некоторой степени растворимы в шлаках, а окислы — в штейнах, поэтому химические реакции между окислами и сульфидами протекают не только на границе между штейном и шлаком, но и в самых штейновых и шлаковых растворах.

Из физической химии известно, что при наличии двух несмешивающихся жидких слоев существует некоторая закономерность в растворении какого-либо соединения в обеих жидкостях. Отношение концентраций при распределении вещества между двумя фазами, или коэффициент распределения, есть величина постоянная при постоянной температуре:

$$L = \frac{c_1}{c_2}.$$

При повышении концентрации вещества в одной жидкости (c_1), соответственно повышается его концентрация и в другой жидкости (c_2) до достижения того же коэффициента распределения. Из этого следует, что сульфид, растворенный в штейне, будет в некоторой степени растворен и в шлаке и что с увеличением концентрации сульфида в штейне будет увеличена и растворимость его в шлаке. Так, например, исследованиями проф. В. Я. Мостовича найдено, что в шлаках медной плавки, содержащих SiO_2 в пределах 32—42%, содержание меди составляет

0,5—1% от содержания меди в соответствующем штейне; этими цифрами он устанавливает, что при различных условиях коэффициент распределения меди между шлаком и штейном составляет:

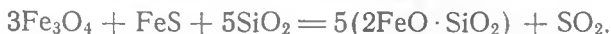
$$I = \frac{Cu_{\text{шлак}}}{Cu_{\text{шт}}} = 0,005 \div 0,01.$$

Таким образом, при плавках одни металлы концентрируются главным образом в штейне, другие — в шлаке, но при равновесии в обеих фазах должны присутствовать все металлы, имеющиеся в шихте, хотя бы в незначительных концентрациях.

Реакционные процессы при штейновых плавках. При бессемеровании медных штейнов под действием кислорода вдуваемого воздуха сернистое железо окисляется до Fe_3O_4 :



В следующий момент образовавшийся магнетит вступает во взаимодействие с FeS ; при этом железо переходит в закись, которая в присутствии SiO_2 ошлаковывается:



Аналогичная реакция протекает при взаимодействии магнетита с полусернистой медью в присутствии кремнезема:



Получающийся шлак сливают, а медь при последующей продувке окисляется до закиси.

Конвертерные шлаки содержат некоторое количество меди и поэтому являются продуктом обратным. Если плавку на штейн проводят в отражательной печи, то горячий конвертерный шлак заливают в отражательную печь для доизвлечения присутствующей в ней меди. С другой стороны, конвертерный шлак содержит преимущественно окислы железа (главным образом магнетит Fe_3O_4), которые, таким образом, вводятся в отражательную печь. Происходит взаимодействие между магнетитом и сульфидами штейнового расплава. Это взаимодействие в присутствии кремнезема приводит к ошлакованию железа по уравнению:



Исследования проф. А. Н. Вольского показали, что давление SO_2 превышает атмосферное давление уже при температуре 1200° , что обеспечивает хорошее удаление образующегося газа и успешное течение реакции. В результате образования силиката железа и выгорания серы получается штейн, более богатый по содержанию меди.

Если штейновой плавке подвергается руда с высоким содержанием пирита, то процесс носит название *пиритной плав-*

ки. Осуществляется пиритная плавка в шахтных печах. Окисление пирита и ошлакование железа протекают согласно приведенным выше реакциям. При этом в печи развивается значительная температура, позволяющая вести процесс без постороннего топлива.

Свойства штейнов. Штейн представляет однородный сплав сульфидов, главным образом Cu_2S и FeS ; медноникелевый штейн содержит еще и сульфид никеля (Ni_3S_2).

В штейне в небольшом количестве присутствуют ZnS и PbS , металлическая медь, благородные металлы. Химический состав медных штейнов приведен в табл. 37¹.

Таблица 37

Примерные составы заводских штейнов, %

Заводы	Cu	Fe	Zn	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO
№ 1	15,62	49,86	2,86	28,26	1,18	0,44	—
№ 2	19,57	45,20	3,45	25,14	1,22	0,61	—
№ 3	24,34	44,35	1,55	22,19	1,48	1,76	0,63
№ 4	25,08	41,64	5,73	22,31	1,26	2,10	1,58
№ 4	30,00	38,02	2,56	23,85	1,24	2,99	1,71
№ 4	35,06	30,09	2,14	25,47	1,56	2,72	2,50

Состав медноникелевых штейнов приведен в таблице 38².

Таблица 38

Состав медноникелевых штейнов ватержетной плавки, %

Заводы	Cu	Ni	Fe	S
Фальконбридж	3,5	8,2	56,0	24,0
Конигтон	4,5	7,2	48,0	25,0

Исследования состава и строения штейна показывают, что Cu_2S и FeS образуют твердые растворы и химические соединения, например $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$. Содержание меди в медном штейне зависит от содержания меди и серы в шихте и составляет нормально от 20 до 50%.

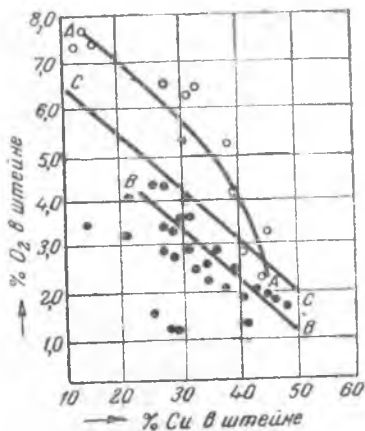
Неотъемлемой составной частью штейнов как шахтной, так и отражательной плавки является кислород. Проф. В. Я. Мостович установил, что штейны содержат кислород не только

¹ Аветисян, Металлургия меди, 1943, стр. 80.

² Шахов, Металлургия, 1941, стр. 217.

в виде Fe_3O_4 , но и в виде ферритов типа $(\text{FeO})_x \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$. При этом, чем меньше в штейне содержится меди, тем больше в нем кислорода. Это положение иллюстрируется диаграммой, приведенной на рис. 95¹.

Рис. 95. Содержание кислорода в штейнах по экспериментальным данным:
 кривая AA — по данным профессора Мостовича;
 кривая BB — по Хэвлюю;
 кривая CC — содержание кислорода в заводских штейнах



Температура плавления штейна зависит от его состава. При содержании 35—40% Cu температура плавления заводского штейна составляет около 950° C.

Удельный вес штейна повышается с увеличением содержания меди; при 35—40% Cu удельный вес штейна около 5. Для хорошего разделения штейна и шлака разность их удельных весов должна быть более единицы (примерно 1,5).

Штейны легко растворяют благородные металлы; оба компонента медных штейнов Cu_2S и FeS являются сильными растворителями металлического золота.

¹ Аветисян, *Металлургия меди*, 1943, стр. 76.

ГЛАВА XII

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

63. Сущность обжига и его цели

В большинстве случаев при получении цветных металлов первой стадией обработки руд и концентратов является обжиг.

Под обжигом понимают пирометаллургический процесс, при котором материал, продолжая оставаться в твердом состоянии, претерпевает некоторые химические превращения. В зависимости от характера сырья, а также от способа дальнейшей переработки обжиг преследует различные цели, а именно:

1. Если руда сульфидная, то при обжиге вследствие выгорания серы происходит переход металлических сульфидов в окислы, которые могут быть переведены в раствор в случае гидromеталлургической обработки или восстановлены до металлического состояния в случае пирометаллургической обработки.

2. При обжиге из руды могут быть удалены такие легко возгоняющиеся компоненты, как мышьяк и сурьма, которые являются примесями, вредными для последующего процесса.

3. Если для последующей переработки не пригоден тонкоизмельченный материал, каковым являются флотационные концентраты, то целью обжига его является перевод порошкообразных материалов в окускованное состояние

64. Физико-химические основы процесса обжига

Как известно, руда представляет смесь различных минералов. При нагревании во время обжига большинство минералов претерпевает те или иные химические изменения.

Присутствующие в руде карбонаты и гидраты диссоциируют с выделением газообразных продуктов (углекислый газ и пары воды). Карбонаты диссоциируют на металлические окислы и углекислый газ, согласно следующей реакции, написанной в общем виде:



Наиболее трудно разлагаются карбонаты кальция, магния и бария. Так, например, углекислый кальций разлагается при температуре выше 910° по реакции:



Реакция протекает со значительным поглощением тепла.

Относительно легко и при низких температурах диссоциируют карбонаты цинка и свинца; ZnCO_3 начинает разлагаться при температуре 140° и диссоциирует полностью при 400°.

Реакция разложения углекислого цинка такова:



В табл. 39¹ приведена упругость диссоциации карбоната свинца.

Таблица 39

Упругость диссоциации углекислого свинца

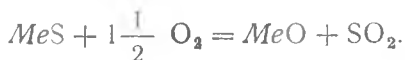
$t^\circ\text{C}$	184	210	233	280	327
p мм рт. ст.	10,1	32,5	102,1	548	760

Из приведенных данных видно, что уже при температуре 327° можно полностью перевести углекислый свинец в окисный по реакции:



Для успешного протекания реакций диссоциации карбонатов и гидратов в металлургическом приборе необходимо поддерживать соответствующую температуру и удалять с помощью тяги образующиеся газообразные продукты разложения.

Так как обжиг проводится обычно в присутствии кислорода воздуха, то находящиеся в руде металлические сульфиды окисляются:



Температура, при которой начинается выгорание серы, носит название температуры начала окисления сульфида.

Та же температура, при которой горение сульфида выделяет количество тепла, обеспечивающее воспламенение и горение соседних частиц, называется температурой вспышки или температурой воспламенения сульфида. Температура воспламенения, как показал опыт,

¹ Чижиков, Металлургия свинца, 1944, стр. 41.

не является строго определенной величиной для данного минерала, а зависит от размера частиц минерала. Чем мельче частица, тем больше поверхность соприкосновения сульфида с кислородом воздуха и, в соответствии с этим, ниже температура воспламенения сульфида. Это иллюстрируется приводимой табл. 40.

Т а б л и ц а 40

Температура воспламенения металлических сульфидов, нагреваемых на воздухе

Сульфид	Температура при размере зерен, мм		
	0,1	0,1—0,2	Выше 0,2
Пирит FeS_2	325	405	472
Пирротин $Fe_n S_{n+1}$	430	525	590
Халькозин Cu_2S	430	—	679
Свинцовый блеск PbS	554	—	847
Цинковая обманка ZnS	647	—	810

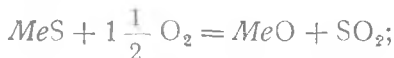
Исследования различных ученых показали, что при уменьшении диаметра частиц примерно вдвое температура воспламенения сульфидов снижается в среднем на $150—250^\circ$.

Кроме того, крупность частиц сказывается на скорости процесса обжига: тонко измельченный материал с большой активной поверхностью обжигается быстрее, чем крупнозернистый.

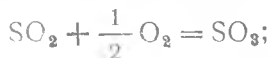
С момента воспламенения сульфида начинается энергичное его горение с выделением довольно большого количества тепла.

Продуктом реакции горения сульфида может быть как окисел металла, так и его сульфат, т. е. возможны два самостоятельных процесса:

1) окисление сульфида до окисла:



2) окисление выделяющегося сернистого газа до серного ангидрида с последующим образованием сульфата:



Реакция окисления возникает на свободной поверхности твердой частицы сульфида и сопровождается образованием на этой поверхности окисла или сульфата и выделением газооб-

разного продукта реакции — сернистого ангидрида, который создает газовую оболочку или пленку снаружи твердой частицы.

Таким образом, проникание воздуха внутрь каждой частицы тормозится не только плотностью самого твердого материала, но и наличием своего рода газовой пленки и оболочки окислов или сульфатов. Для достижения равномерного обжига следует разрушать газовую пленку, перегревая концентрат; идеальным случаем будет свободное падение частиц и полное омывание их воздухом со всех сторон, т. е., так называемый обжиг во взвешенном состоянии.

Условия образования окисла данного металла или его сульфата определяются температурой процесса и составом газовой фазы. Как правило, при высоких температурах и быстром удалении сернистого газа обжиг проходит с образованием окисла металла. Сульфатообразование будет протекать лишь в том случае, если температура обжига не будет превышать температуру диссоциации данного сульфата и концентрация SO_3 в атмосфере обжигового прибора будет достаточно велика. В противном случае образовавшийся сульфат тотчас же диссоциирует по обратимой реакции:



Очевидно, что направление этой обратимой реакции зависит от определенной равновесной упругости SO_3 для каждой температуры.

Серный ангидрид в свою очередь подвергается диссоциации по обратимой реакции:



Поэтому направление реакции образования и разложения сульфата определяется условиями равновесия реакций.

Сульфат каждого данного металла имеет свою определенную равновесную упругость SO_3 для каждой температуры, поэтому константа равновесия реакции (a)

$$K_1 = p_{SO_3}.$$

Реакция окисления сернистого газа определяется константой равновесия:

$$K_2 = \frac{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{SO_3}}. \quad (в)$$

Упругость диссоциации некоторых сульфатов иллюстрируется графиком, приведенным на рис. 96.

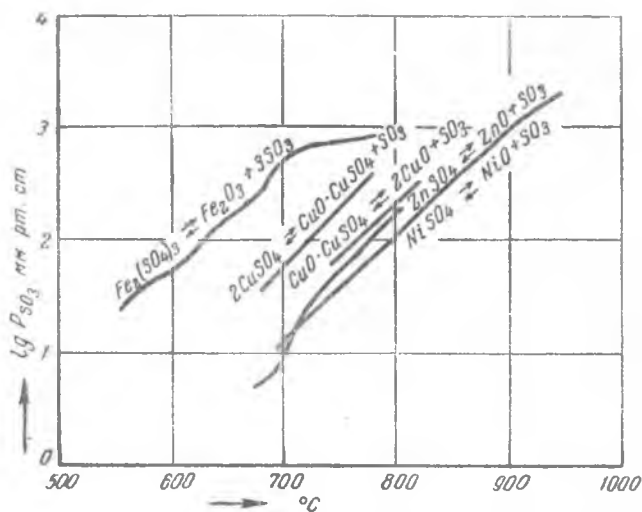


Рис. 96. Упругость диссоциации сульфатов некоторых металлов

Из уравнения (в) имеем:

$$p_{SO_3}^2 = \frac{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}}{K},$$

откуда:

$$p_{SO_3} = \sqrt{p_{SO_2}^2 \cdot \frac{p_{O_2}}{K}},$$

или

$$p_{SO_3} = p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2} / K}.$$

Если при данной температуре $p_{SO_3} > p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2} / K}$, т. е. упругость диссоциации сульфата больше парциальной упругости SO_3 , то происходит разложение сульфата, и процесс идет с образованием окисла данного металла.

Если же

$$p_{SO_3} < p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2} / K},$$

т. е. упругость диссоциации сульфата меньше парциальной упругости SO_3 , то происходит образование сульфата.

Из реакции $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ видно, что содержание SO_2 и O_2 в газообразном продукте обжига связаны между собой. Эта связь изображена графически на рис. 97.

На этой фигуре содержание SO_2 в объемных процентах отложено по оси абсцисс, а по оси ординат отложены объемные проценты кислорода. Из графика видно, что самый высокий процент SO_2 в газах, который может быть получен при обжиге, равен 16,4. При этом кислорода в газах уже не будет. Это возможно при том условии, если обжиг производится при теоретическом количестве воздуха. На практике же всегда бывает избыток воздуха, и потому концентрация SO_2 составляет 7—10%. Обжиговые газы используют для получения серной кислоты.

В процессе обжига отдельные окислы, реагируя друг с другом, дают различные химические соединения. Так, например: образуются соединения окислов металлов с окислами железа ($MeO \cdot Fe_2O_3$), известные под названием ферритов; соединения окислов металла с кремнеземом ($MeO \cdot SiO_2$), называемые силикатами, с окисью алюминия ($MeO \cdot Al_2O_3$), называемые шпинелями, и некоторые другие соединения.

Если концентрат обжигается с целью гидрометаллургической переработки, то образование ферритов извлекаемого металла нежелательно, так как ферриты практически не растворимы ни в одном техническом растворителе. Наоборот, образование ферритов примесей будет способствовать чистоте получаемого при выщелачивании раствора.

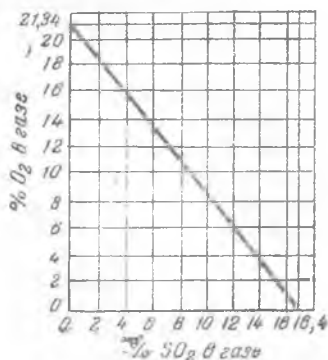


Рис. 97. Зависимость содержания кислорода в обжиговых газах

65. Различные виды обжига

В зависимости от протекающих при обжиге химических процессов различают следующие виды обжига.

1. Кальцинирование. Процесс обжига окисленной руды, содержащей извлекаемый металл в виде карбоната, аналогичен процессу обжига известняка (углекислого кальция), почему он и получил название кальцинирования. Кальцинирование имеет целью удаление углекислоты или гидратной воды. Основная реакция процесса: $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2$; она протекает с поглощением значительных количеств тепла.

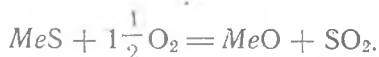
При кальцинировании окисленных цинковых руд, помимо разложения карбоната цинка, происходит также разложение 16*

природного гидратного соединения, известного под названием минерала *кал а м и н а*; в результате разложения происходит отщепление конституционной влаги: $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow 2ZnO \cdot SiO_2 + H_2O$.

Для кальцинирования кусковых руд применяют шахтные печи. Процесс идет за счет тепла, получающегося от сгорания топлива, которое сжигается в особой топке, во избежание загрязнения перерабатываемых материалов золой топлива.

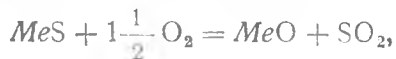
Рудную мелочь кальцинируют в трубчатых вращающихся печах.

2. Окислительный обжиг. Это наиболее распространенный вид обжига в металлургии цветных металлов. Процесс заключается в нагревании сульфидной руды в присутствии окисляющего агента — кислорода воздуха. Основной реакцией окислительного обжига является перевод металлических сульфидов в окислы:



В окислительном обжиге различают два вида обжига: обжиг *полный*, известный под названием обжига *на мертво*, — который характеризуется полным выжиганием серы и переводом всех имеющихся сульфидов в окисное состояние, и обжиг *частичный*, при котором выжигается не вся сера, а часть ее остается в продукте обжига, называемом *о г а р к о м*.

Разновидностью окислительного обжига является *сульфатизирующий обжиг*, под которым понимают процесс перевода металлического сульфида в сульфатное состояние. При этом сначала образуется окисел металла:



а затем происходит окисление сернистого газа до серного ангидрида и образование сульфата:



Сульфатизирующий обжиг применяется в гидрометаллургии цветных металлов для перевода извлекаемых металлов в форму растворимых в воде серноокислых соединений. Полный сульфатизирующий обжиг применяют редко, чаще всего производят частичную сульфатизацию окисла.

3. Хлорирующий обжиг. Большинство хлористых металлов хорошо растворяется в технических растворителях. Этим свойством хлоридов можно воспользоваться для извлечения ме-

таллов из руд гидрометаллургическим путем. Предварительная обработка руды в этом случае будет заключаться в переводе сульфидов и окислов в хлориды. Самым дешевым хлорирующим реагентом является поваренная соль. Хлорируемую руду приводят в контакт с поваренной солью путем измельчения и тщательного перемешивания, а затем нагревают до 550—600°. При этом на металлические сульфиды действует воздух, образуя сернистый газ; последний, реагируя с солью, дает хлор и пары соляной кислоты, которые, вступая во взаимодействие с сульфидами и окислами металлов, образуют хлористые соединения последних.

Более эффективным является хлорирование газообразным хлором. Непосредственное взаимодействие газообразного хлора и хлорируемого металла при нагревании обеспечивает полный и быстрый перевод соединений металлов в хлориды.

4. Восстановительный обжиг. Восстановительный обжиг применяется для восстановления металлических окислов руды или концентрата до состояния металла или до состояния низших кислородных соединений этого металла. Процесс ведется с добавкой к руде восстановителя — обычно мелкого угля — в восстановительной атмосфере.

С точки зрения физического состояния различают обжиг на порошок и обжиг, сопровождающийся спеканием шихты. Обжиг на порошок характеризуется порошкообразным состоянием материала как до обжига, так и после него. Обжиг со спеканием, или агломерирующий обжиг, помимо протекающих при процессе химических реакций, преследует цель спечь порошкообразный материал в сплошную твердую массу, называемую агломератом, или синтером.

В зависимости от характера руды и последующего передела агломерата при спекании преобладает та или другая цель. Например, при спекании медных руд и концентратов основной задачей является окускование материала; при спекающем обжиге цинковых концентратов наиболее важной и основной задачей является удаление серы, хотя некоторое укрупнение материала тоже имеет большое значение для результатов лестиляционного процесса. Наконец, в металлургии свинца и металлургии чугуна в спекающем обжиге одинаково важны как окускование материала, так и его обессеривание.

66. Теория и практика проведения обжига руд цветных металлов

Обжиг медных руд и концентратов. В пирометаллургии меди частичный окислительный обжиг применяется к сернистым медным рудам или концентратам перед их плавкой для уда-

ления избытка серы путем ее окисления и перевода части сульфидов меди и железа в окислы.

Обжиг медных сульфидных руд и концентратов производится в обжиговых печах. Печи применяются многоэтажные (или многоподовые) с механическим перегреванием перерабатываемого материала. На рис. 98 изображена такая вращающаяся многоподовая обжиговая печь.

Печь состоит из железного кожуха, внутри футерованного огнеупорным кирпичом. По высоте печь разделяется подами на несколько этажей (10—12). Верхний под открытый и служит для подсушивания материала. В центре печи проходит пустотелый вал, к которому прикрепляются перегреватели с насаженными на них чугунными гребками. Центральный вал вместе с перегребным устройством вращается, делая один-два оборота в минуту.

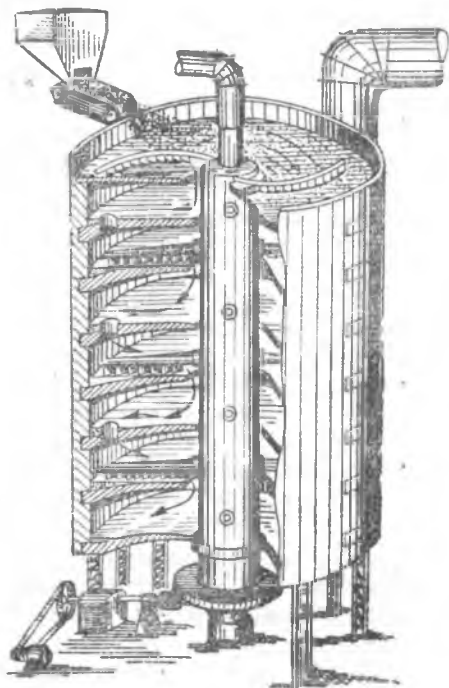


Рис. 98. Вращающаяся многоподовая обжиговая печь

Материал, загруженный на сушильный под, нагревается теплом отходящих газов и выделяет влагу. Подсушенный материал подгребается к отверстию и просыпается на нижележащий под. При дальнейшем нагревании сульфиды разлагаются с выделением части серы, окисляются и, наконец, воспламеняются. Воспламенившиеся сульфиды горят, повышая температуру в печи. При этом материал перемещается все ниже и ниже. Затем, по мере выгорания серы, реакции

окисления замедляются, температура в печи понижается; при выгрузке огарка из печи температура его равна 550—600°.

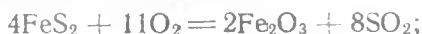
Окислы металлов, за исключением летучих соединений (например трехокись мышьяка и др.), остаются в огарке, а SO_2 вместе с другими газами удаляется из печи в газопровод и дальше в пылесадительные устройства, в которых улавливается пыль, унесенная потоком газов.

Обжигу подвергаются медные сульфидные концентраты с высоким содержанием серы, в составе которых преобладают минералы — пирит (FeS_2) и халькопирит (CuFeS_2).

В нейтральной и восстановительной атмосфере пирит диссоциирует при температуре от 300 до 700°:



Температура воспламенения пирита 325° при величине зерна 0,1 мм. Тонкость измельчения медных концентратов несколько меньше 0,1 мм; поэтому воспламенение пирита наступает около 300°. В окислительной атмосфере при температуре 290—500° пирит переходит в окись железа:



Сернистое железо, получившееся в результате разложения пирита, окисляется при температуре выше 250°:



При температуре до 500° образуется сульфат закиси железа, который диссоциирует при нагревании вышеуказанной температуры, когда упругость диссоциации FeSO_4 превышает парциальную упругость SO_3 в печных газах;



В окислительной атмосфере закись железа переходит в окись:



При температуре выше 700° закись и окись железа образуют ферриты:



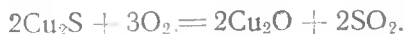
Если $x = y$, то образуется магнетит Fe_3O_4 .

В огарке железо находится главным образом в форме окиси, ферритов и сернистого железа.

Халькопирит CuFeS_2 в нейтральной и восстановительной атмосфере при температуре 550° распадается:



Полусернистая медь окисляется при температуре выше 200° по реакции:



Содержание серы в штейне обычно колеблется в очень узких пределах — от 24 до 26%. Примем, что серы в штейне 25%, или $38,75 \cdot 0,25 = 8,4$ кг.

Если бы сера, содержащаяся в огарке, полностью переходила в штейн, то обжиг нужно было бы вести до 8,4% S. В действительности же не вся сера является штейнообразующей, так как часть ее выгорает при плавке. Предположим, что 70% S от ее содержания в огарке переходит в штейн. Тогда содержание серы в обожженном концентрате определится из следующего соотношения:

$$\begin{array}{l} 8,4 \text{ кг серы составляет } 70\% \\ x \quad \quad \quad \quad \quad \quad 100\% \end{array}$$

откуда

$$x = \frac{8,4 \cdot 100}{70} = 12 \text{ кг.}$$

Обычно из 100 кг сырого концентрата получается 80 кг обожженного; следовательно, процентное содержание серы в огарке будет:

$$\begin{array}{l} 12 \text{ кг серы содержится в } 80 \text{ кг огарка} \\ x \quad \quad \quad \quad \quad \quad 100 \quad \quad \quad \end{array}$$

$$x = \frac{12 \cdot 1000}{80} = 15\%.$$

Таким образом, имеющийся концентрат надо обжечь до содержания 15% S, если желательно при последующей плавке получить штейн с содержанием 40% Si.

Обжиг цинковых концентратов. Непосредственного получения цинка из его сернистого соединения до сих пор на практике осуществить не удалось. Поэтому сульфидные цинковые концентраты всегда подвергают обжигу с целью превращения сульфида цинка в окись. Из окиси металлический цинк можно извлечь путем восстановления при высокой температуре или же растворением серной кислотой с последующим электролизом раствора. В обоих случаях извлечение цинка тем выше, чем меньше в огарке остается ZnS.

Основной реакцией при обжиге является сгорание сернистого цинка под действием кислорода воздуха в окись цинка:



Температура воспламенения ZnS зависит от величины зерна, а также от содержания железа в концентрате и составляет в среднем около 550°. В результате обжига, кроме окиси цинка, получается еще некоторое количество сульфата цинка, образующегося при низких температурах обжига в условиях избытка воздуха. Образование сульфата происходит согласно следующим реакциям:



С повышением температуры до 600—700° происходит диссоциация ZnSO_4 ; полное разложение сульфата цинка наступает при 900—1000°.

При обжиге для последующей переработки по дистилляционному способу стремятся удалить всю серу — сульфидную и сульфатную, так как в реторте сульфат цинка восстанавливается до сульфида:



Присутствие же сульфида цинка снижает процент извлечения металла при дистилляции. Таким образом, в пирометаллургии цинка осуществляют полный окислительный обжиг или обжиг намертво.

При обжиге для гидрометаллургической переработки выжигать всю серу не требуется, так как в этом случае присутствие сульфатной серы является полезным, восполняя убыль серной кислоты, служащей растворителем. Изменение состава цинкового концентрата в результате обжига приведено в табл. 42¹.

Таблица 42

Изменение состава цинковой руды
после обжига

Химический состав, %	До обжига	После обжига
Zn (общий)	55,6	61,5
Cu	0,98	0,99
Pb	2,8	3,2
FeO	3,3	3,6
CaO	0,2	0,2
Mn	0,77	0,20
S	29,0	1,7
Нерастворимый остаток	5,9	8,4
Au, г/т	1,27	1,27
Ag, г/т	750,8	795,4

Из побочных реакций, протекающих при обжиге, следует отметить образование феррита цинка:



Ферриты цинка нерастворимы в разбавленной серной кислоте, и поэтому ферритообразование является вредным процессом, снижающим процент извлечения металла.

Обжиг цинковых концентратов осуществляется в многопечных печах с механическим перегреванием.

¹ Дроздов, Гидроэлектрометаллургия цветных металлов, 1938, стр. 169.

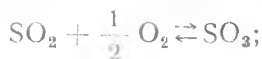
Обжиг свинцовых концентратов. Преобладающим видом свинецсодержащего сырья являются сульфидные свинцовые концентраты. Так как непосредственно извлечение свинца из его сульфида еще не получило практического разрешения, то первой стадией переработки свинцовых концентратов является окислительный обжиг.

Реакция окисления PbS протекает интенсивно выше температуры воспламенения частиц сульфидов. При тонком материале, каким является флотационный концентрат, температура воспламенения зерен PbS составляет 360—380°. Но при такой температуре скорость реакции окисления недостаточна, поэтому обжиг производят при более высокой температуре (700—1000°).

Основная реакция процесса:



Выделяющийся SO₂ при температуре ниже 600° частью окисляется в SO₃, образуя с окисью свинца сульфат:



Выше 600° серный ангидрид диссоциирует, что препятствует дальнейшему образованию сульфата. Сульфат свинца при последующей восстановительной плавке переходит в сульфид, поэтому обжиг следует вести намертво, не оставляя серы ни в какой форме — ни в сульфидной, ни в сульфатной.

Восстановительная свинцовая плавка осуществляется в шахтной печи. Загружаемый в шахтную печь материал должен представлять массу, проницаемую для воздуха. Поэтому обжиг в металлургии свинца, помимо окисления PbS до окисла, должен преследовать вторую важную цель — превращения порошкообразного концентрата в хорошо спекшийся агломерат.

Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов осуществляется на спекательной машине, изображенной на рис. 99. Машина представляет бесконечную ленту из чугунных тележек (паллет), в дне которых имеются тонкие щели для прохождения газов в камеру, плотно прилегающую к поверхности паллет. Паллеты находятся в непрерывном медленном движении. Шихта из бункера нагружается на ленту машины и поджигается под зажигатель, где воспламеняется; дальнейшее горение происходит за счет имеющихся в шихте сульфидов. При этом развивается высокая температура, способствующая спе-

канию материала. Воздух, необходимый для окислительных процессов, просасывается сквозь слой шихты в направлении сверху вниз. Когда паллета доходит до конца машины, лежащий на ней агломерат сбрасывается.

Теория процессов спекания. Агломерация представляет окислительный обжиг, но форсированный из-за большого количества воздуха, просасываемого через слой перерабатываемого материала; воздух окружает отдельные частички сульфидов, содержащихся в концентрате, и быстро их окисляет. Образующийся при этом в большом количестве сернистый газ

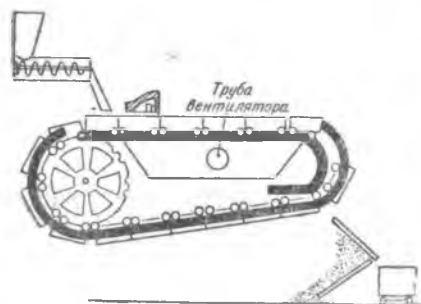


Рис. 99. Схема спекательной машины

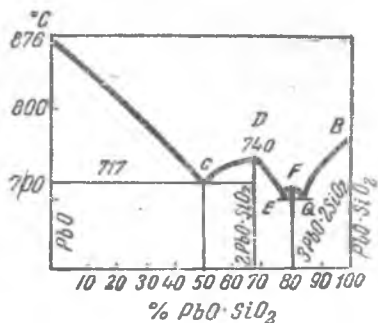


Рис. 100. Диаграмма состояния системы $PbO - PbO \cdot SiO_2$

немедленно удаляется, что препятствует сульфатообразованию и, следовательно, способствует быстрее́й десульфурзации.

Интенсивное выгорание серы влечет за собой выделение значительного количества теплоты и повышение температуры до $800-900^\circ$. Как первичные сульфиды, так и образующиеся при обжиге окислы металлов под действием высокой температуры размягчаются или даже плавятся, а затем при дальнейшем охлаждении цементируют крупинки шихты. Главнейшими шлаковыми компонентами являются: PbO , SiO_2 , Fe_2O_3 . При нагревании до температуры образования силиката окись свинца связывается кремнеземом:



или



Из диаграммы, приведенной на рис. 100, видно, что силикаты свинца достаточно легкоплавки. Эвтектики, получающиеся между химическими соединениями, имеют следующие температуры плавления: 670 и 717° . Поэтому при температурах

агломерирующего обжига они плавятся, чем и способствуют спеканию отдельных зерен.

Аналогичную роль в процессе обжига играют ферриты свинца $xPbO \cdot yFe_2O_3$.

Иногда агломерирующий обжиг может преследовать только одну цель — окускование мелкозернистого материала. Таков, например, процесс спекания мелочи окисленной железной руды перед ее поступлением на восстановительную плавку в доменную печь. В этом случае в состав шихты, направляемой на спекательную машину, должно входить некоторое количество топлива (чаще всего дробленого кокса), тогда как при обжиге сульфидной руды топливом служит выгорающая сера.

Обжиг, как процесс удаления примесей. Металлическое олово получают путем восстановительного плавления оловянных концентратов, содержащих извлекаемый металл в виде окисла SnO_2 . Зачастую в концентрате содержатся примеси, переходящие в металл при его выплавке и с трудом поддающиеся удалению из него при рафинировании; к таким примесям относятся медь, железо, свинец, сурьма, мышьяк, сера, висмут, иногда серебро и некоторые другие элементы.

Поэтому перед плавкой оловянные концентраты, загрязненные примесями, подвергают предварительной обработке с целью их очистки. Так как в различных концентратах встречаются разные примеси, то методы их устранения бывают различны. Среди этих методов видное место занимает обжиг.

При обжиге оловянного концентрата SnO_2 никаких изменений не претерпевает. Что же касается примесей, то о них можно сказать следующее.

Пирит FeS_2 сначала отщепляет половину своей серы по реакции:



а потом окисляется частично до Fe_2O_3 , частично до $FeSO_4$; последнее соединение до некоторой степени диссоциирует на FeO и SO_3 :



SO_3 реагирует с окислами других металлов, образуя сульфаты.

Халькопирит $CuFeS_2$ сначала отдает четверть своей серы по реакции



потом окисляется с образованием Cu_2O и некоторого количества $CuSO_4$. Минералы висмута окисляются, образуя окись висмута. Если огарок подвергнуть выщелачиванию, то примеси переходят в раствор, освобождая концентрат от своего присутствия.

Все соединения, содержащие мышьяк, при обжиге разлагаются, и мышьяк окисляется и улетучивается в виде оксида As_2O_3 . Улетучивающийся мышьяк представляет известную ценность и улавливается в специальных установках. Улавливание мышьяка следует производить еще и потому, что пары его ядовиты.

В случае присутствия в концентрате серебра применяют хлорирующий обжиг, переводя почти все примеси в хлористые соединения, легко растворимые в слабых кислотах. Сульфиды некоторых металлов, как, например, висмута, свинца, сурьмы и серебра, дают при хлорирующем обжиге летучие хлористые соединения. Поэтому часть примеси удаляется при хлорирующем обжиге еще во время самого процесса обжига, и если эти летучие соединения представляют некоторую ценность, то их улавливают с пылеуловительных устройств.

Устранение примесей при помощи обжига практикуется также в металлургии кобальта. При этом наиболее удобно применять хлорирующий или сульфатизирующий обжиг с последующим выщелачиванием огарка.

В некоторых случаях обжиг преследует цель — улетучивание извлекаемого металла с последующим улавливанием. Например, выделение ванадия в виде летучей хлорокиси ванадия ($VOCl_3$), кипящей при 127° , пропусканием сухого хлора через восстановленную ванадинитовую руду; получение легкокипящей ртути из киновари:



ГЛАВА XIII

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ РУД И ОТХОДОВ ЗАВОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

67. История развития гидрометаллургических методов и современное их состояние

Гидрометаллургические способы для извлечения металлов из руд в прошлом столетии применяли лишь немногие предприятия, так как горная промышленность добывала главным образом богатые руды, обработка которых пирометаллургическим способом была рентабельна.

В последние годы гидрометаллургические методы получили значительное развитие как вследствие различных усовершенствований, так и вследствие того, что эти методы особенно пригодны для обработки бедных руд. По данным статистики, в настоящее время в США посредством гидрометаллургических методов извлекаются $\frac{1}{10}$ меди, $\frac{1}{4}$ цинка, $\frac{1}{2}$ золота и серебра, $\frac{3}{4}$ кадмия от всего количества добываемых металлов¹.

В 1908 г. на территории нынешнего Казахстана был построен небольшой завод, предназначенный для гидрометаллургического извлечения меди. Окисленная медная руда, содержащая до 4,5% Си, дробилась до величины зерна 3 мм и выщелачивалась серноокислыми растворами. Извлечение меди при выщелачивании достигало 80—85%. Растворы после выщелачивания поступали на электролиз со свинцовыми анодами. Завод работал в убыток и долго не просуществовал.

Крупный гидрометаллургический медный завод был построен в 1915 г. в Чили в Чуквикамата. Этот завод в настоящее время выдает свыше 200 тыс. т меди в год.

В СССР гидрометаллургические способы для обработки медных руд пока еще не применяются. Однако при наличии большого количества окисленных медных руд с низким содержанием меди можно ожидать, что гидрометаллургия меди в недалеком будущем найдет достаточно широкое применение и в Советском Союзе.

¹ Н ь ю т о н, Введение в металлургию, 1943, стр. 244.

Мировая добыча меди гидрометаллургическим путем составляет 20% от общего количества добываемой меди.

Гидрометаллургический способ обработки цинковых руд и концентратов впервые был осуществлен в промышленном масштабе в 1915 г. на заводах Трэйл в Канаде и Грет-Фоллс в США. Цинксодержащие материалы обрабатывались серно-кислыми растворами; из раствора цинк осаждался с помощью электролиза.

Гидрометаллургические методы приобретают также особо важное значение в связи с развитием промышленного получения редких металлов.

68. Теоретические основы процессов выщелачивания и осаждения металлов из растворов

Выщелачивание. Выщелачиванием называют процесс перевода в раствор ценных составляющих руды или концентрата действием какого-либо жидкого растворителя.

Смесь твердого материала и жидкого растворителя называется пульпой. Состав пульпы определяется весовым отношением твердого к жидкому ($T:Ж$), или процентом твердого в пульпе, или содержанием твердого в граммах на литр раствора.

Растворитель, применяемый для выщелачивания, должен обладать следующими свойствами: 1) он должен достаточно быстро растворять ценные минералы; 2) он не должен растворять пустую породу и те примеси, которые обычно содержат руда; растворение примеси нежелательно потому, что некоторые из них вредно влияют на процесс электролиза и потому что на это расходуется излишнее количество растворителя; содержание вредных примесей в растворе допускается только до определенного предела; кривые на рис. 101 иллюстрируют избирательную растворимость меди и ее примесей при выщелачивании сернокислыми растворами; 3) растворитель должен быть безопасен и удобен в обращении; 4) растворитель должен быть дешев и доступен в больших количествах; 5) растворитель не должен оказывать разъедающего действия на аппаратуру; если возможно, то растворитель должен регенерироваться в процессе осаждения.

На практике в качестве растворителя применяют воду в том случае, когда ценный минерал растворим в воде, разбавленные кислоты, главным образом серную кислоту, аммиачные и щелочные растворы, растворы солей (например, растворы цианистого калия, применяемые в металлургии золота).

Механизм растворения зерен концентрата можно представить следующим образом. Как известно, молекулы всякого вещества находятся в движении, причем в твердых веществах это движение носит характер колебаний около некоторого среднего положения. Твердое зерно соприкасается с жидким растворителем своей поверхностью, с которой постепенно отрываются отдельные молекулы и благодаря диффузии равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение молекул от поверхности твердого вещества вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, с другой, — притяжением со стороны молекул растворителя. При этом поверхностный слой раствора постепенно обогащается этим веществом, вследствие чего понижается скорость растворения. Когда поверхностный слой приблизится к насыщению, дальнейшее растворение может прекратиться; для продолжения процесса насыщенный раствор должен диффундировать в растворитель, после чего новые порции растворителя будут действовать на следующий слой твердого вещества.

Основными факторами, влияющими на процесс выщелачивания, являются следующие:

1. Величина поверхности растворяющегося вещества. Так как растворение происходит на поверхности раздела растворимого и растворителя, то процесс будет протекать тем быстрее и полнее, чем больше будет величина активной поверхности растворяющегося вещества. Поэтому перед выщелачиванием руда должна быть измельчена до таких размеров, при которых растворитель мог бы легко действовать на растворяемые минералы. Наиболее выгодная крупность частиц руды устанавливается предварительными испытаниями и для медных руд обычно колеблется в пределах от 6 до 10 мм. Крупность помола частиц руды часто выражают числом меш., т. е. количеством отверстий в одном линейном дюйме.

На рис. 102 представлена зависимость растворимости медного минерала CuS (коведина) от величины зерна.

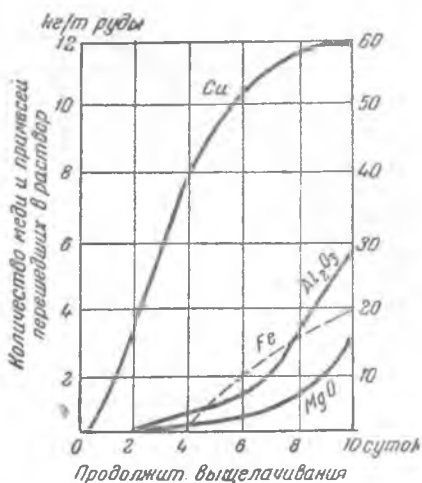


Рис. 101. Растворимость меди и примесей при выщелачивании медной руды серно-кислотными растворами

Цинковые концентраты, подвергающиеся выщелачиванию, представляют очень мелкий порошок с величиной зерна 200 меш и более.

2. Скорость диффузии ионов в растворе. Так

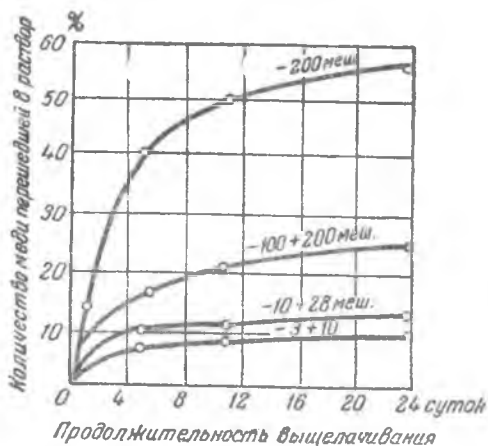


Рис. 102. Растворимость кобальта в подкисленных растворах сульфата окиси железа

как в результате взаимодействия между растворителем и растворяющимся компонентом вокруг поверхности твердого вещества образуется слой насыщенного раствора, то этот насыщенный раствор должен быть удален с поверхности или должен продиффундировать в остальную массу раствора, после чего растворение твердого вещества будет продолжаться. Поэтому для ускорения процесса выщелачивания производят перемешивание пульпы. Более быстрому выщелачиванию способствует также соблюдение принципа противотока, т. е. движения растворителя навстречу зернам концентрата.

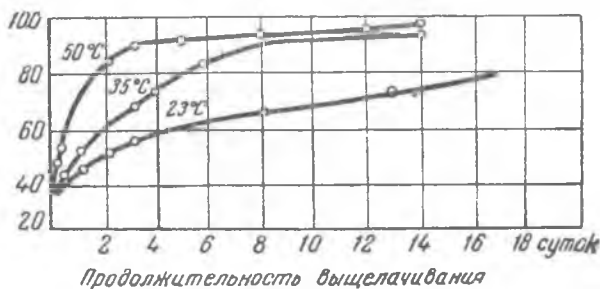


Рис. 103. Влияние температуры на растворимость халькозина в растворах сернистой кислоты, подкисленных серной кислотой

3. Температура. Реакция выщелачивания ускоряется с повышением температуры, как это видно из кривых, приведенных на рис. 103.

Но при нагревании может произойти переход в раствор примесей, присутствующих в руде. Поэтому на практике к подогреву растворов при выщелачивании почти никогда не прибегают. Во время выщелачивания цинкового концентрата разбавленным раствором серной кислоты температура поднимается до 50—60°С за счет тепла экзотермических реакций.

4. Концентрация растворителя. Наилучшей концентрацией растворителя следует считать такую, при которой достаточно быстро растворяется ценный минерал и переходит в раствор минимальное количество примесей. Концентрация растворителя устанавливается на основании предварительных исследований.

Время, необходимое для завершения реакций растворения, может быть определено по следующей формуле:

$$t = \frac{2,3}{K} \lg \frac{a}{a-x},$$

где K — коэффициент скорости реакции растворения;

a — растворяющая способность растворителя;

x — количества вещества, перешедшего в раствор за время t .

Пример. Медная руда содержит 2,95% Cu. Выщелачивание ведут раствором, содержащим свободной серной кислоты 40 г/л. На 1 т руды приходится 2,2 м³ раствора. После 3-часового выщелачивания при температуре 11°С в раствор перешло 19% от всей меди в руде. Спрашивается, сколько часов потребуется для полного извлечения меди?

Решение. 2,2 м³ раствора содержат свободной серной кислоты:

$$40 \text{ кг/м}^3 \cdot 2,2 \text{ м}^3 = 88 \text{ кг.}$$

Согласно реакции



определяем количество серной кислоты, теоретически необходимое для перевода в раствор 1 г меди:

$$\begin{array}{ccc} 98 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{растворяют} & 63,6 \text{ г меди;} \\ x & , & , \\ & & 1 \text{ г} \end{array}$$

$$x_1 = \frac{98}{63,6} = 1,54 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Следовательно, растворяющая способность раствора:

$$a = \frac{88}{1,54} = 57 \text{ кг меди.}$$

Через 5 час. извлечено меди из 1 т руды:

$$29,5 \text{ кг } 0,19 = 5,6 \text{ кг.}$$

Решая уравнение относительно коэффициента K и подставляя цифровые данные, получим:

$$K = \frac{2,3}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,3}{3} \lg \frac{57}{57-5,6} = \frac{2,3}{3} \lg \frac{57}{51,4} = \\ = \frac{2,3}{3} (\lg 57 - \lg 51,4) = 0,77 \cdot 0,0449 = 0,0346.$$

Чтобы произошло полное извлечение меди, x должно стать равным 29,5 кг и необходимое время

$$t = \frac{2,3}{0,0346} [\lg 57,0 - \lg (57,0 - 29,5)] = 21 \text{ час.}$$

Табл. 43 иллюстрирует растворимость в воде некоторых солей цветных металлов и железа.

Таблица 43

Растворимость солей

Наименование солей	На 1 часть соли требуется частей	
	холодной воды при температура 10°C	кипящей воды
Железный купорос (+7H ₂ O)	1,64	0,27
Медный купорос (+5H ₂ O)	2,7	0,49
Свинец серноокислый	12,5	—
Цинк серноокислый (+7H ₂ O)	0,72	0,15

Процесс выщелачивания осуществляют в чанах разнообразной конструкции.

Если обрабатываемая руда содержит незначительное количество тонкого илистого материала и возможно свободное проникание растворов между частицами руды, то выщелачивание производят посредством перколяции, т. е. просачиванием растворов через неподвижный слой руды. При использовании этого метода руду загружают в большие чаны, в которых несколько выше дна устанавливается решетчатое дно, покрываемое фильтрующей тканью. Перколяционный чан изображен на рис. 104. Раствор заливается в чан сверху, проходит через толщу руды, растворяет ценные минералы и выпускается из чана снизу.

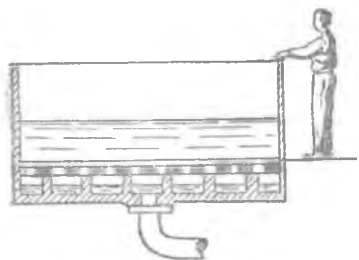


Рис. 104. Перколяционный чан

Иногда перколяцию производят в обратном направлении, подавая раствор насосом в нижнюю часть чана и отводя растворы через борт.

Выщелачивание перколяционным способом производят в нескольких чанах одновременно. Порядок прохождения растворов через наполненные рудой чаны осуществляется по принципу противотока, т. е. свежий раствор подается в чан с почти выщелаченной рудой и, следовательно, с наименьшим содержанием извлекаемого металла. Раствор, богатый растворимым и содержащий уже мало растворителя, поступает в чан, наполненный свежей рудой. Таким образом, содержание

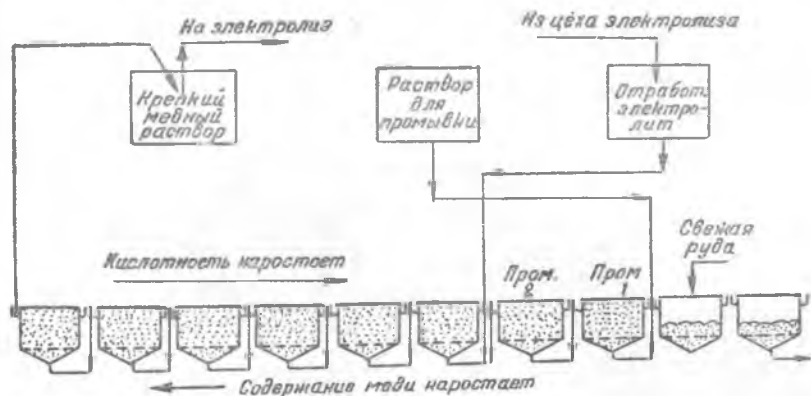


Рис. 105. Схема перколяции

извлекаемого металла в растворе нарастает в одном направлении, а кислотность — в противоположном.

На рис. 105 начерчена схема перколяции, которая наглядно показывает осуществление принципа противотока.

При значительном содержании в руде илистого материала выщелачивание производится посредством перемешивания (агитации). Пульпа агитируется в одном или нескольких чанах до тех пор, пока ценные минералы не растворятся. Применяемые с этой целью чаны, или агитаторы, по способу перемешивания могут быть подразделены на механические, пневматические и пневмо-механические.

В механическом агитаторе перемешивание осуществляется пропеллером, насаженным на центральный вал и приводящимся во вращение системой передач от мотора. Схематическое изображение механического агитатора дано на рис. 106.

В пневматическом агитаторе перемешивание производится с помощью сжатого воздуха. Широкое распространение получил пневматический агитатор — пачук. Пачук представляет цилиндрический чан с коническим дном

(рис. 107). По середине чана проходит труба, немного не достигающая до дна. Труба открыта с обеих сторон. Сжатый воздух вводится в нижний конец этой трубы. Когда чан наполнен пульпой, то взвешенные в ней частицы руды опускаются постепенно на дно. Здесь они подхватываются струей воздуха и вместе с раствором поднимаются по трубе вверх, где пульпа переливается через края трубы. Поднятие пульпы по трубе происходит потому, что плотность пульпы внутри трубы благодаря пузырькам воздуха меньше плотности пульпы, окружающей трубу, и пульпа в центральной трубе находится под давлением более плотной пульпы. Перемешивание происходит энергичное, способст-

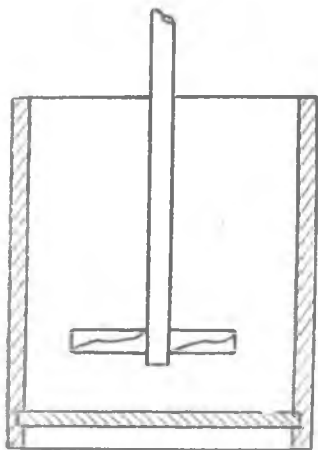


Рис. 106. Механический агитатор

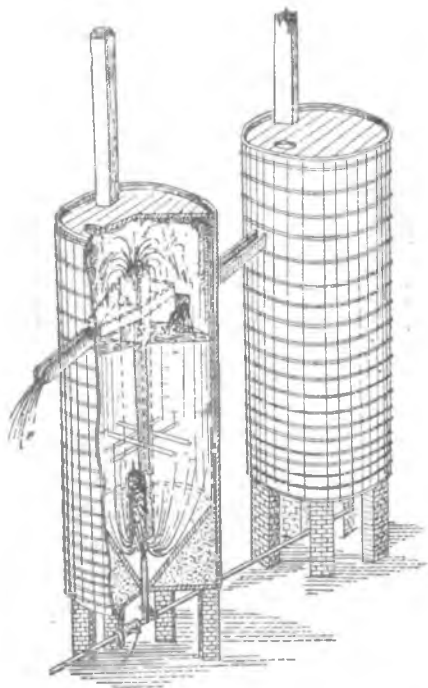
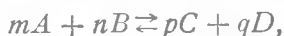


Рис. 107. Пневматический агитатор

вующее ускорению растворения. Выщелачивание в пачуке может производиться как периодически, так и непрерывно.

Пневно-механический агитатор является агитатором смешанного типа. Перемешивание в нем осуществляется сжатым воздухом и мешалкой. В тех случаях, когда выщелачивание протекает лучше в присутствии кислорода, применяют агитаторы пневматические или пневно-механические, обеспечивающие насыщение пульпы кислородом воздуха (аэрацию пульпы).

Физико-химическая сущность процессов выщелачивания и осаждения. Если протекает какая-либо обратимая реакция



то математическое выражение закона действующих масс будет таково:

$$K_c = \frac{[A]^m [B]^n}{[C]^p [D]^q}.$$

Такое же подвижное равновесие имеет место и при процессе растворения.

Когда растворяется какое-либо твердое вещество, например AgCl , то ионы Ag^+ и Cl' , из которых построены кристаллы этой соли, отрываются от поверхности кристаллов и переходят в раствор. Но, наряду с этим процессом растворения, идет также и диаметрально ему противоположный процесс кристаллизации. Ионы Ag^+ и Cl' , уже находящиеся в растворе, встречая при своем движении кристаллы AgCl , остаются на поверхности последних благодаря притяжению со стороны противоположно заряженных ионов кристаллической решетки. Скорость этого процесса пропорциональна концентрациям ионов Ag^+ и Cl' и с течением времени возрастает. Наступит момент, когда она сравняется со скоростью растворения AgCl , и дальнейшее накопление ионов этой соли прекратится. Получится насыщенный раствор AgCl . Следовательно, в насыщенных растворах мы имеем дело с динамическим равновесием между твердым веществом и его ионами в растворе. В рассматриваемом примере раствор насыщен настолько мало, что все растворенное количество можно считать практически полностью диссоциированным:



Применив к этому равновесию закон действующих масс, получим:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}']}{[\text{AgCl}]}.$$

Перенесем величину $[\text{AgCl}]$ в правую часть уравнения:

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}'] = K \cdot [\text{AgCl}].$$

Так как раствор насыщенный, то концентрацию твердого вещества $[\text{AgCl}]$ можно рассматривать как величину постоянную. А так как постоянна также и величина K , то постоянным должно быть и их произведение. Обозначив его через L , получим:

$$L = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}'].$$

Следовательно, как бы ни менялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе какой-либо соли, произведение их должно быть при неизменной температуре величиной постоянной. Эта постоянная величина характеризует способность растворяться и называется произведением растворимости электролита. Произведение растворимости может быть определено, как максимальное произведение концентраций ионов электролита, существующих при определенной температуре в равновесии с нерастворенной фазой. Покажем на примере, как определяется произведение растворимости.

Пример. Рассчитать, чему равно произведение растворимости CaSO_4 , если концентрация насыщенного при 18°C раствора его равна 2 г/л.

Решение. Найдем растворимость CaSO_4 в молях на литр. Так как молекулярный вес CaSO_4 равняется 136, растворимость будет:

$$2 : 136 = 0,015 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мол/л.}$$

Считая CaSO_4 диссоциированным нацело и заметив, что из каждого распавшегося на ионы моля CaSO_4 получается 1 грамм-ион SO_4'' и один грамм-ион Ca^{++} , приходим к выводу, что в насыщенном растворе сернокислого кальция:

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4''] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ грамм-ион/л.}$$

$$\text{Значит } L = [\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4''] = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} = 2,3 \cdot 10^{-4}.$$

Аналогичным подсчетом можно установить, что произведение растворимости хлористого серебра составляет 10^{-10} при 18°C .

Введение понятия произведения растворимости позволяет лучше ориентироваться в явлениях растворения и осаждения электролитов, чем это было возможно на основе обычных представлений о растворимости.

Для того чтобы произведение растворимости AgCl достигло своей предельной величины 10^{-10} , вовсе не обязательно увеличивать оба его сомножителя. Если к ненасыщенному раствору AgCl добавить какой-либо электролит с одноименными ионами, например KCl , то произведение $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$ сделается равным 10^{-10} , и раствор превратится в насыщенный. Отсюда делаем вывод, что две соли, имеющие общий ион, взаимно уменьшают растворимость.

Выпадение осадка AgCl имеет практическое применение в гидрометаллургии. Если электролит содержит ионы хлора, например в виде растворенной в воде поваренной соли, то их присутствие окажется вредным для последующего процесса электролиза. Поэтому ионы хлора необходимо удалить. С этой

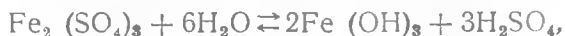
целью в раствор вводят некоторое количество какой-нибудь соли и серебра, например, Ag_2SO_4 . Происходит реакция:



Образовавшееся хлористое серебро трудно растворимо в воде и потому выпадает в осадок.

В практике процесса выщелачивания всегда приходится иметь дело с растворителем, который, помимо основного компонента, переводит в раствор и некоторое количество примесей. Например, при выщелачивании цинкового концентрата сернокислым раствором, помимо цинка, в раствор переходят железо, медь, кадмий и прочие примеси, от которых необходимо очистить электролит. Очистка растворов от присутствия железа основана на его свойстве образовывать весьма трудно растворимое в воде гидратное соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3$, произведение растворимости которого составляет всего лишь $1,1 \cdot 10^{-36}$.

Гидролиз железа протекает по следующей реакции:



т. е. он является процессом взаимодействия ионов растворенной соли с ионами воды [H^+ и OH'], в результате которого происходит образование основания и кислоты. По мере протекания реакции, ионы OH' связываются и выбывают из процесса, а водородные ионы накапливаются, так как серная кислота будет находиться в диссоциированном состоянии. Чтобы обеспечить протекание реакции в сторону образования гидрата окиси железа, необходимо снизить концентрацию водородных ионов нейтрализацией образующейся серной кислоты.

Гидрат окиси железа вместо осадка дает коллоидный раствор, целиком проходящий через фильтр. Устойчивость коллоидных растворов объясняется наличием у диспергированных частиц одноименных электрических зарядов, которые отталкиваются друг от друга. Схематически эти заряженные частицы можно изобразить так:



Розникновение зарядов объясняется адсорбцией ионов Fe^{+++} из раствора. Если же частицы под влиянием каких-либо причин потеряют свои заряды, — они сейчас же выделятся из раствора в виде осадка, — происходит коагуляция. Коагуляция происходит, например, при прибавлении к коллоидному

раствору какого-нибудь электролита, из которого коллоидальные частицы будут адсорбировать противоположно заряженные ионы. При наличии коллоидного кремнезема, коагуляции часто способствует нагревание раствора.

Осаждение металлов из раствора. Металлы из растворов можно осаждать различными способами. Наиболее распространенными являются: 1) кристаллизация; 2) цементация; 3) электролиз. Остановимся на каждом из этих способов.

1. **Кристаллизация.** Кристаллизация является наиболее давно известным и самым простым способом осаждения металлов из растворов. Осаждение растворенного вещества из раствора можно провести тремя путями: 1) изменением концентрации раствора путем удаления растворителя выпариванием, до тех пор, пока раствор не делается пересыщенным и в нем не начнется кристаллизация металла; 2) понижением температуры раствора с целью понизить растворимость металла в растворе и тем самым вызвать пересыщение и кристаллизацию; 3) добавлением второго, более растворимого вещества, имеющего общий ион с первым растворенным веществом.

В технике чаще всего производят кристаллизацию путем сочетания выпаривания с последующим понижением температуры. Таков, например, метод получения медного купороса из отходов цинковых гидromеталлургических заводов. При этом следует помнить, что все заводские растворы представляют сложные системы, состоящие из нескольких растворенных веществ. Чтобы получить достаточно чистые кристаллы из такого раствора, необходимо подобрать условия, при которых из большой группы веществ, содержащихся в растворе, кристаллизовалось бы только одно желательное, а остальные остались в растворе, т. е. проводить так называемую *дробную кристаллизацию*.

Возможность дробной кристаллизации зависит от двух свойств присутствующих в растворе твердых веществ: во-первых, от разницы в растворимости и, во-вторых, от способности этих твердых веществ кристаллизоваться в чистом виде. Следовательно, процесс дробной кристаллизации основан на растворимости различных веществ при различных температурах. Если данное вещество должно выделиться из раствора в возможно чистом состоянии, концентрация раствора и охлаждение при кристаллизации должны регулироваться так, чтобы некоторое количество вещества осталось в растворе. Часто бывает необходимо полученные кристаллы вновь растворять и производить рекристаллизацию.

2. **Цементация.** Цементацией металла из растворов называется способ, при котором металл из раствора вытесняется (осаждается) другим, более благородным металлом.

Упругость растворения металла тем больше, чем он более электроотрицателен. Таким образом, располагая металлы согласно ряду напряжений (табл. 15), можно сказать, какие металлы способны вытеснять данный металл из раствора его соли. Очевидно, это будут все металлы, более электроотрицательные, чем вытесняемый металл.

Например, медь может выпасть из серноокислого раствора при действии железных стружек:



Эта реакция имеет большое практическое значение.

За последнее время, наряду с извлечением меди из рудничных вод и кучевым выщелачиванием, большое распространение получил способ выщелачивания медных руд на месте их залегания. Подземные рудничные воды, циркулируя через окисленные зоны в руднике, растворяют медь и постепенно обогащаются содержанием CuSO_4 . Выделение меди из полученного раствора осуществляют обычно цементацией. С этой целью растворы, содержащие медь, пропускают по желобам, наполненным железным скрапом.

Основными условиями успешного протекания процесса цементации являются: 1) достаточно высокое содержание меди в растворах; 2) растворы должны быть прозрачные и не содержать никаких илистых частиц; 3) скорость протекания раствора должна быть такова, чтобы обеспечить достаточное время контакта раствора со скрапом, с одной стороны, и хорошую диффузию, с другой.

Осаждающаяся цементная медь содержит около 70% Cu и подвергается переплавке.

В гидрометаллургии цинка процесс цементации находит применение при очистке раствора сульфата цинка от присутствия таких примесей, как медь и кадмий.

Цементация производится с помощью цинковой пыли. Процесс удаления примесей цинковой пылью заключается в вытеснении более благородного металла из раствора его соли действием менее благородного. Если в ряду напряжений разность потенциалов между удаляемым металлом и цинком велика, то реакция идет достаточно быстро. Если же разность потенциалов незначительна, то возникающая электродвижущая сила недостаточна для преодоления сопротивлений, и в результате цинковая пыль не вытесняет из раствора более благородного металла. Поэтому цинковую пыль приходится активировать. Активация заключается в прибавлении к раствору вместе с цинковой пылью небольших количеств солей, значительно более благородных, чем цинк металлов, которые сейчас же вытесняются из раствора и образуют с цинковой пылью коротко

замкнутый элемент, где цинк служит анодом, а восстановленный более благородный металл — катодом, на котором и осаждаются удаляемые из раствора примеси. Этот элемент обладает достаточно высокой электродвижущей силой.

Медь и кадмий, как металлы более электропродолжительные, вытесняются цинком из раствора согласно следующим реакциям:



В то же время медь и кадмий, имея значительную разность потенциалов, способны к следующему взаимодействию:



т. е. кадмий, обладая большей упругостью растворения, чем медь, вытесняет ее из раствора.

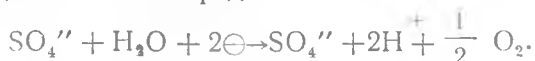
Таким образом, раствор очищается сначала от меди, а затем от кадмия. Следовательно, можно фракционно осадить оба металла.

Электролитическое осаждение. Наиболее распространенным способом выделения металлов из растворов является электролиз с нерастворимыми анодами.

Если электролизу подвергается сернокислый раствор, в котором металл присутствует в виде сульфата MeSO_4 , то ионы Me^{++} разряжаются у катода и образуют кристаллический осадок на катоде, т. е. у катода происходит реакция:



У анода происходит образование серной кислоты, сопровождающееся выделением кислорода:



По мере осаждения металла на катоде в процессе электролиза, концентрация его в растворе уменьшается, содержание же серной кислоты постепенно увеличивается.

Таков, например, процесс электролитического осаждения меди:



На основании закона Фарадея для осаждения одного грамм-эквивалента какого-либо иона необходимо употребить 96 500 кулонов. Это количество электричества осаждаст 63,6 г меди из солей одновалентной меди и половину этого количества

из солей двухвалентной меди, например CuSO_4 . Хотя тем же количеством электричества из солей, соответствующих одновалентной меди, ее могло бы быть получено вдвое больше, но на практике исключена возможность пользоваться серноокислыми солями одновалентной меди вследствие их неустойчивости.

Рассмотрим более подробно те процессы, которые протекают у катода и у анода.

Катодный процесс. На катоде происходит разряд катионов электролита, который можно изобразить в следующем виде:



Процесс, при котором вещество приобретает или увеличивает свой отрицательный заряд, называется процессом электровосстановительным. В результате приведенной реакции получается электронейтральная частица, осаждающаяся на катоде.

Выделение металла на катоде представляет процесс образования и роста кристаллов данного металла. При этом характер осадка может быть различным. Одни металлы выкристаллизовываются из раствора своих солей в виде плотного равномерного слоя (цинк, никель, медь, железо), другие выделяются в виде порошковидного осадка (золото и платина). Иногда металлы осаждаются на катоде в виде древовидных отростков, называемых дендритами (серебро) (рис. 108).



Рис. 108. Кристаллы серебра (дендриты)

При электролитическом получении металла всегда желательным является осадок плотный, равномерного строения, легко снимающийся с катода в виде цельного листа или пластины. Металлы, выделяющиеся в виде рыхло-кристаллического слоя (губчатого строения), при переплавке дают большие потери вследствие окисления. Характер осадка зависит от самых разнообразных условий: концентрации и рода электролита, некоторых прибавок к раствору, температуры, плотности тока. Особенно важной является плотность тока, которая и определяет физический характер осадка.

Плотностью тока называется мера интенсивности тока на поверхности электрода; она выражается в амперах на квадратный метр катодной поверхности (а/м^2). Низкая плотность тока обычно дает мелкокристаллические осадки, плотно пристающие к катоду. При высокой плотности тока осадки получаются крупнокристаллические, не крепко связаны с поверхностью катода.

Рассматривая табл. 17, следует обратить внимание на тот факт, что напряжение разложения многих кислот и оснований практически одно и то же, около 1,70 в; это те электродиты,

при электролизе которых на электродах образуются газы — водород и кислород, следовательно, возникает цепь
водород | кислота | кислород,

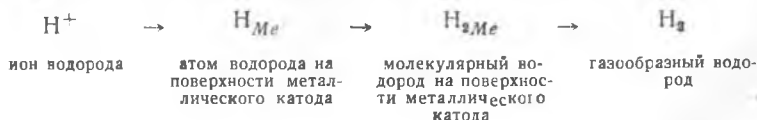
с обратной электродвижущей силой. Величина этой обратной электродвижущей силы, определяемая многочисленными экспериментами, составляет 1,07 в; разность между напряжением разложения 1,70 в и электродвижущей силой поляризации 1,07 в, равная 0,63 в, носит название перенапряжения.

В водных растворах солей всегда в большем или меньшем количестве присутствуют ионы водорода, которые могут разрядиться на катоде совместно с ионами металла. Участие водорода в катодном процессе возможно в том случае, если потенциал выделения водорода будет таков же или меньше потенциала металла, подлежащего осаждению.

Опытами установлено, что потенциал водорода при одной и той же концентрации его ионов в растворе и при одинаковых плотности тока и температуре оказывается различным при выделении водорода на различных металлических катодах. Кроме того, при одинаковых условиях и на одном и том же металле потенциал оказывается различным в зависимости от состояния поверхности металла. Наименьшим оказывается потенциал водорода на губчатой платине; на всех других катодах он будет более электроотрицательным. Следовательно, перенапряжение водорода представляет разность потенциалов водорода на любом металле и на губчатой платине, при выделении из растворов с одинаковой концентрацией ионов H^+ при одинаковой температуре.

Значения перенапряжения водорода на различных металлах при изменяющихся плотностях тока приведены в табл. 44.

Образование газообразного водорода из H^+ ионов, существующих в растворе, складывается из цепи последовательных процессов, которая может быть представлена схемой:



Для того чтобы выделение водорода протекало со скоростью, соответствующей заданной плотности тока, требуется дополнительная затрата энергии на соединение иона водорода с электроном, т. е. на заряд иона водорода:



Вследствие этого и возникает явление перенапряжения. Для того чтобы на катоде выделился металл, а не водород,

необходимо, чтобы потенциал водорода в условиях электролиза был электроотрицательнее потенциала металла. Выделение металлов, обладающих электроположительным потенциалом, происходит без всяких затруднений, если плотность тока не переходит известных границ. Осаждение же металлов электроотрицательных идет успешно только при малых концентрациях водородного иона в электролите или при высоком напряжении водорода. Катодное осаждение таких металлов, как кадмий и цинк, возможно лишь потому, что водород на этих металлах выделяется со значительным перенапряжением.

Таблица 44

Перенапряжение водорода, в

Постоянный ток а	Губчатая платина	Гладкая платина	Свинец	Кадмий	Цинк	Медь	Алюминий
0	0,000	—	—	0,466	—	—	—
0,01	0,0034	—	—	0,651	—	0,351	0,499
0,1	0,154	0,024	0,52	0,981	0,716	0,479	0,565
0,2	0,0208	0,034	—	—	0,726	—	0,625
0,5	0,0272	0,051	1,060	1,086	0,726	0,548	0,745
1	0,0300	0,068	1,090	1,134	0,746	0,584	0,826
5	0,0376	0,186	1,168	1,211	0,926	—	0,968
10	0,0405	0,288	1,179	1,216	1,064	0,801	0,966
20	0,0420	0,355	—	1,228	—	0,988	1,176
50	0,0448	0,573	1,235	1,246	1,201	1,186	1,237
100	0,0483	0,767	1,260	1,254	1,229	1,254	1,286
150	0,0495	0,768	1,290	1,257	1,243	1,264	1,292

При электролизе подкисленной воды с платиновыми электродами электролит разлагается с выделением кислорода на аноде и водорода на катоде, причем напряжение разложения составляет 1,7 в. Если при этом же электролите катодом служит цинковая пластинка, то выделение водорода наступает при напряжении 2,4 в.

Разность напряжений:

$$2,4\text{в} - 1,7\text{ в} = 0,7\text{ в}$$

представляет величину перенапряжения водорода на цинке.

Металлургу, ведущему процесс электролиза, надо создавать условия для поддержания высокого перенапряжения водорода и учитывать, что с увеличением плотности тока перенапряжение водорода возрастает, а с повышением температуры уменьшается. Прибавление в электролит небольших количеств кол-

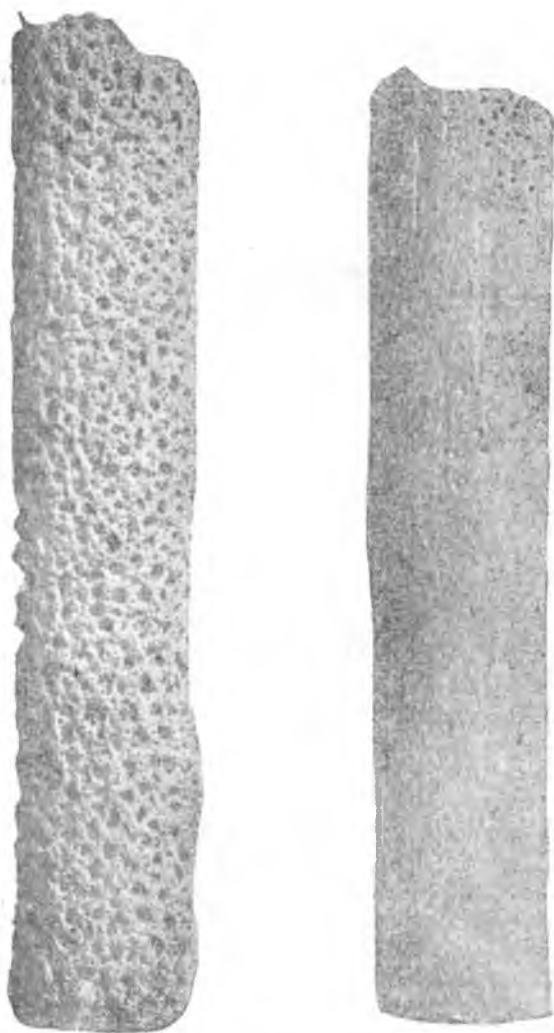


Рис. 109. Влияние коллоидов на качество катодного цинка

лоидов (желатины, столярного клея) увеличивает перенапряжение водорода.

Коллоидные добавки влияют также на качество получающегося катодного осадка, как это видно из рис. 109. В отсутствии коллоидов катодный металл испещрен следами пузырьков водорода, тогда как при добавке желатины он получается гладким и плотным.

Чаще всего происходит одновременное выделение водорода металла. В этом случае выделяющийся на катодной поверхности водород стремится опять перейти в раствор.

Анодный процесс. На аноде происходит разряд анионов электролита. Например, при электролизе сернокислых растворов реакция, протекающая у анода, может быть изображена так:



Процесс, при котором вещество теряет или уменьшает свой отрицательный заряд, называется процессом электроокислительным. Однако такое общепринятое толкование анодного процесса связано с некоторыми противоречиями.

При достижении напряжения разложения потенциал анода, независимо от того, ион какой кислоты (SO_4'' , NO_3' и т. п.) на нем разряжается, бывает близким к 1,7 в (как это видно из табл. 17). Из этого следует, что потенциал разряда различных по химической природе анионов одинаков, что мало вероятно, так как потенциал разряда ионов прежде всего определяется их природой. Поэтому следует допустить, что единственным процессом, протекающим на аноде, при электролизе водных растворов, содержащих кислоты, является разряд ионов гидроксила:



Таким образом, электролиз заключается в процессе разряда ионов воды (H^+ и OH').

При электролизе хлористых солей обычно применяют угольные аноды. При выделении металлов из сернокислых растворов материалом для анодов чаще всего служит свинец, так как он в процессе электролиза в раствор не переходит. Металлы с большой упругостью растворения пассивны к действию кислорода на аноде. Пассивность объясняется образованием на металле тонкой пленки окиси, которая защищает металл от дальнейшего окисления. Однако вполне стойкого и нерастворимого анода теоретически не существует. Даже платина в процессе электролиза подвергается некоторой коррозии.

Если электролиз преследует цель не осаждение металлов из раствора, а, наоборот, перевод металла в раствор, то применяют растворимые аноды.

Предположим, что электролизу подвергается раствор CuSO_4 :



Анион SO_4^{--} идет к аноду, и если анод будет медный, то с группой SO_4 соединятся атомы меди:



В результате происходит растворение анода по реакции:



Анод несет положительные заряды, так как электроны непрерывно удаляются с него. Поэтому некоторые атомы меди на поверхности анода в действительности являются ионами (Cu^{++}), поскольку они потеряли электроны. Когда ионы SO_4^{--} приходят в контакт с Cu^{++} , образуется CuSO_4 , и ионы Cu^{++} отрываются от электрода и переходят в раствор. При этом не происходит изменения состава электролита.

Если анод будет сделан из какого-либо другого растворимого металла (например из цинка), будет происходить следующая анодная реакция:



Постепенно в электролите будет снижаться концентрация CuSO_4 вследствие осаждения меди на катоде и возрастет концентрация ZnSO_4 вследствие растворения цинка с анода. Поэтому процесс не может продолжаться неопределенно долго.

Анод, изготовленный из химически чистого металла, казалось бы, должен перейти в раствор без остатка, но в действительности некоторая часть его остается в виде тонко разрыхленной массы, которая и опадает на дно ванны, образуя анодный шлак. Причиной этому является различие электролитической упругости растворения отдельных частиц материала анода. В результате прокатки, прессования или быстрого остывания отливок металл получается с различной крупностью кристаллов. Под действием электрического тока растворяются прежде всего наиболее мелкие кристаллы, а крупные и наиболее трудно растворимые частицы, будучи слабо связаны между собой, постепенно из сферы действия тока выйдут и опадут на дно ванны — в анодный шлак.

Все металлы заводского происхождения содержат в большем или меньшем количестве разные примеси и представляют собой как бы сплавы различных металлов. При использовании сплавов в качестве анодов, как выше было указано, растворяться сначала будут более отрицательные составные части, а более положительные переходят в шлак.

Некоторые металлы, растворяясь на аноде, образуют ионы нескольких валентностей, например Cu^+ и Cu^{++} , Sn^{++} и Sn^{++++} . Можно предвидеть, что наиболее легко будут образовываться те катионы, по отношению к которым сам металл обладает наиболее электроотрицательным потенциалом. Например, соответствующие потенциалы для меди таковы:



Так как наиболее отрицательным (или наименее положительным) является потенциал первого процесса, то медь будет переходить в раствор преимущественно в форме Cu^{++} .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Физическая химия металлургических процессов, 1933.
2. И. А. Каблуков, Е. Н. Гапон, М. А. Гриндель, Физическая и коллоидная химия, 1942.
3. А. В. Раковский, Курс физической химии, 1939.
4. Г. Лаурн, С. Сегден, А. Раковский, Курс физической химии, 1933.
5. И. Ф. Федулов, Физическая химия, 1940.
6. Проф. Г. А. Кашенко, Курс металловедения, 1940.
7. П. С. Титов, Введение в электрохимию, 1941.
8. Проф. Н. А. Изгарышев, Электрохимия цветных и благородных металлов, 1933.
9. П. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, 1935.
10. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, 1933.
11. Таблицы физико-химических данных для ведения металлургических расчетов по акад. Павлову, 1934.
12. Н. Л. Глинка, Общая химия, 1946.
13. А. Н. Вольский, Теория металлургических процессов, 1935.
14. А. Н. Вольский, Основы теории металлургических плавков, 1943.
15. С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, 1945.
16. Проф. В. П. Селиванов, Металлургия чугуна, 1933.
17. Проф. Г. А. Шахов, Металлургия, 1941.
18. В. И. Смирнов, Пирометаллургия меди, 1933.
19. Х. К. Аветисян, Металлургия меди, 1943.
20. В. Я. Мостович и Д. Г. Новиков, Пирометаллургия меди, 1944.
21. В. Я. Мостович и С. М. Анисимов, Металлургия свинца, 1940.
22. Д. М. Чижиков, Металлургия свинца, 1944.
23. Ф. М. Лоскутов, Металлургия свинца, 1937.
24. А. А. Цейдлер, Металлургия никеля, 1933.
25. Г. Г. Уразов, Металлургия никеля, 1935.
26. В. И. Смирнов, Окислительный обжиг медных руд и концентратов, 1938.
27. Ф. М. Лоскутов, Металлургия цинка, 1945.
28. Проф. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, ч. 1 и 2, 1944.
29. В. В. Дроздов, Гидроэлектрометаллургия цветных металлов, 1938.
30. Дж. Ньютон, Введение в металлургию, 1943.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

ГРЕЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

Печатные буквы	Название букв	Печатные буквы	Название букв
Α α	альфа	Ν ν	ни
Β β	бета	Ξ ξ	кси
Γ γ	гамма	Ο ο	омикрон
Δ δ	дельта	Π π	пи
Ε ε	эпсилон	Ρ ρ	ро
Ζ ζ	дзета	Σ σ σ	сигма
Η η	эта	Τ τ	тау
Θ θ θ	тета	Υ υ	ипсилон
Ι ι	иота	Φ φ	фи
Κ κ	каппа	Χ χ	хи
Λ λ	лямбда	Ψ ψ	пси
Μ μ	ми	Ω ω	омега

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИ

		Г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
П е р и о д ы	1					
	2	Li 3 литий 6,940	Be 4 бериллий 9,02	5 B бор 10,82	6 C углерод 12,010	7 N азот 14,008
	3	Na 11 натрий 22,997	Mg 12 магний 24,32	13 Al алюминий 26,97	14 Si кремний 28,06	15 P фосфор 30,98
	4	K 19 калий 39,096	Ca 20 кальций 40,08	Sc 21 скандий 45,10	Ti 22 титан 47,90	V 23 ванадий 50,95
		29 Cu медь 63,57	30 Zn цинк 65,38	31 Ga галлий 69,72	32 Ge германий 72,60	33 As мышьяк 74,91
	5	Rb 37 рубидий 85,48	Sr 38 стронций 87,63	Y 39 иттрий 88,92	Zr 40 цирконий 91,22	Nb 41 ниобий 92,91
		47 Ag серебро 107,88	48 Cd кадмий 112,41	49 In индий 114,76	50 Sn олово 118,70	51 Sb сурьма 121,76
	6	Cs 55 цезий 132,91	Ba 56 барий 187,36	La 57* лантан 138,92	Hf 72 гафний 178,6	Ta 73 тантал 180,88
		79 Au золото 197,2	80 Hg ртуть 200,61	81 Tl галлий 204,39	83 Pb свинец 207,21	83 Bi висмут 209,00
	7	87	Ra 88 радий 226,05	Ac 89 актиний (227)	Th 90 торий 232,12	Pa 91 протактиний 231
	Лантаны					
		Ce 50 церий 140,13	Pr 59 празеодим 140,92	Nd 60 неодим 144,27	61	Sm 62 самарий 150,43
		Tb 65 тербий 159	Dy 66 диспрозий 162,46	Ho 67 гольмий 164,94	Er 68 эрбий 167,2	Tm 69 тулий 169,4

ПРИЛОЖЕНИЕ II

СТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

э л е м е н т о в

VI	VII	VIII			0
	1 H водород 1,008				He 2 гелий 4,003
8 O кислород 16,000	9 F фтор 19,00				Ne 10 неон 20,183
16 S сера 32,06	17 Cl хлор 35,457				Ar 18 аргон 39,944
Cr 24 хром 52,01	Mn 25 марганец 54,93	Fe 26 железо 55,85	Co 27 кобальт 58,94	Ni 28 никель 58,69	
34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,916				Kr 36 криптон 83,7
Mo 42 молибден 95,95	Ma 43 мазурий	Ru 44 рутений 101,7	Rh 43 родий 102,91	Pd 46 палладий 106,7	
52 Te теллур 127,61	53 J йод 126,92				Xe 54 ксенон 131,3
W 74 вольфрам 183,92	Re 75 рений 186,31	Os 76 осмий 190,2	Ir 77 иридий 193,1	Pt 78 платина 195,23	
84 Po полоний (210)	85				Rn 86 радон 222
U 92 уран 238,07					

ды 58—71

Eu 63 европий 152,0	Gd 64 гадолиний 156,9
Yb 70 иттербий 173,4	Lu 71 лютеций 174,99

Редактор *Ф. Д. Пантелеев*
Технический редактор *Е. Б. Вайнштейн*

Сдано в производство 24/VIII 1948 г.

Подписано к печати 10/XII 1948 г.

Формат бумаги $60 \times 92\frac{1}{16}$

Уч.-изд. л. 17,4. Печ. л. 17½.

Зн. в 1 п. л. 38.130

Л136099

Тираж 3 000

Заказ 773

Цена 10 руб.

Типография *Металлургиздата*,
Москва, Цветной бульвар, 30.

Стр.

47

49

166

243

246

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
17-я снизу	Состоянии (с одной стороны) стоянии (с двух сторон)	Состоянии (с двух сторон) стоянии (с одной стороны)	Авт.
Подпись под рис. 19	Диаграмма состояния тройных сплавов	Концентрационный треугольник	Ред.
Подпись под рис. 70	Изотермы системы	Изотермы системы $\text{FeO—SiO}_2\text{—CaO}$	Авт.
Подпись под рис. 97	Зависимость содержания кислорода в обжиговых газах	Зависимость содержания кислорода от количества SO_2 в обжиговых газах	Ред.
Подпись под рис. 98	Вращающаяся многоподовая обжиговая печь	Путь концентрата в обжиговой печи	Ред.