

Перица Пауновиќ
Горан Начевски

Технологија на производство на метали

Учебник за IV год.
на геолошко-рударска и металуршка
струка

Скопје, 2013

Автори:

Перица Пауновиќ
Горан Начевски

Рецензенти:

Д-р Свето Цветковски, ред. проф.
Дипл. инж. Данчо Алексов
Дипл. инж. Миле Нацев

Илустрација:

Перица Пауновиќ
Горан Начевски

Лектура:

Ивана Коцевска

Издавач:

Министерство за образование и науки за Република македонија

Печати:

Графички центар доел, Скопје

Тираж: 37

Со одлука бр.22-400/1 од 08.04.2013 на Националната комисија за учебници, се одобрува употреба на учебникот

CIP- Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека „Св. Климент Охридски“, Скопје

669: 622. 3 (075.3)

ПАУНОВИЌ, Перица

Технологија на производство на метали: учебник за IV год. на геолошко-рударска и металуршка струка / Перица Пауновиќ, Горан Начевски, .

-Скопје: Министерство за образование и наука на Република Македонија, 2013. -254 стр. : илустр. ; 26 см

ISBN 978-608-226-373-1

1. Начевски, Горан [автор]

COBISS.MK-ID 94279178

СОДРЖИНА

Предговор	1
I дел ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГИЈА	3
1. ТЕОРИСКИ ОСНОВИ НА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГИЈАТА	5
1.1 Со што се занимава електрометалургијата?	5
1.2 Основни аспекти на електролизата	8
1.3 Рамнотежа на електродите	13
1.4 Рамнотежа во ќелија за електролиза	19
1.5 Фарадеев закон за електролиза	21
1.6 Економичност на процесите на електролиза	24
1.7 Поларизација и пренапон	27
1.8 Катодни и анодни процеси	30
1.8.1 Катодни процеси	31
1.8.2 Анодни процеси	35
1.9 Електрорафинација и електродобивање на металите	36
2. ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА БАКАР	44
2.1 Теоретски основи	44
2.2 Распределба на примесите	45
2.3 Индустриска изведба	47
2.4 Оптимални услови за добивање чист катоден бакар	53
2.5 Потрошувачка на енергија	57
3. ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ	61
3.1 Електрорафинација на сребро	62
3.1.1 Теоретски основи	62
3.1.2 Преработка на аноден мил добиен при електрорафинација на бакар	62
3.1.3 Електролит	63
3.1.4 Ќелии за електролиза	64

3.1.5 Изведба на електролизата	66
3.2 Електрорафинација на злато	66
3.2.1 Теоретски основи	66
3.2.2 Електролит	67
3.2.3 Ќелии за електролиза	67
3.2.4 Изведба на електролизата	68
4. ХИДРОМЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛИ	72
4.1 Лужење	74
4.2 Видови на лужење	78
4.3 Практика и апарати за лужење	81
4.3.1 Лужење на место	81
4.3.2 Перколационо лужење	82
4.3.3 Лужење со агитација	83
4.3.4 Лужење под притисок	86
4.4 Одвојување на течната и тврдата фаза	87
4.4.1 Згуснување	87
4.4.2 Филтрирање	88
4.5 Издвојување на метални соединенија од растворот	92
4.5.1 Кристализација на соли	92
4.5.2 Таложење со хидролиза	94
4.5.3 Таложење со реагенси	96
4.6 Издвојување на метали од растворот	97
4.6.1 Издвојување на металите по пат на цементација	97
5. ХИДРОМЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА ЦИНК И КАДМИУМ	103
5.1 Хидрометалуршко производство на цинк	103
5.1.1 Пржење на цинкови концентрати	105
5.1.2 Лужење на прженецот	106
5.1.3 Пречистување на растворот	106
5.1.4 Електродобивање на цинк	109
5.1.5 Потрошувачка на суровини и енергија	115
5.2 Хидрометалуршко производство на кадмиум	115
5.2.1 Обработка на цементна погача	117
5.2.2 Електролиза	118

6. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА РСТОПИ НА МЕТАЛНИ СОЛИ ОД АЛУМИНИУМ	126
6.1 Особености на електролизата во растопени соли	126
6.2 Технологија на добивање алуминиум	128
6.3 Баерова постапка за добивање чиста глиница	130
6.4 Добивање на алуминиум со електролиза	132
6.4.1 Електролит	132
6.4.2 Реакции на електродите	133
6.4.3 Аноден ефект	134
6.4.4 Индустриска изведба на електролизата	135
6.5 Електрорафинација на алуминиум	140
II дел МЕТАЛУРГИЈА НА РЕТКИ МЕТАЛИ	145
7. РЕТКИ МЕТАЛИ - ПОДЕЛБА И СВОЈСТВА	147
7.1 Поделба на ретките метали	148
7.1.1 Лесни ретки метали	149
7.1.2 Тешко топливи ретки метали	150
7.1.3 Расеани ретки метали	151
7.1.4 Ретки земји (лантаниди)	151
7.1.5 Радиоактивни ретки метали	151
7.2 Својства на ретките метали	152
7.2.1 Специфична маса	152
7.2.2 Точка на топење и точка на вриење	152
7.2.3 Полупроводнички својства на ретките метали	155
7.2.4 Радиоактивност	156
8. КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА РЕТКИ МЕТАЛИ	157
8.1 Карактеристики на рудите на ретките метали	157
8.2 Карактеристики на постапките за добивање на ретките метали	158
8.3 Производство на ретките метали	160

8.4	Постапки на разложување на рудните концентрати	161
8.4.1	Пирометалуршки процеси	161
8.4.2	Хидрометалуршки постапки	163
8.5	Добивање чисти соединенија на ретките метали	165
8.5.1	Таложeње на слабо растворливи хемиски соединенија	166
8.5.2	Кристализација на соли	168
8.6	Извлекување чисти метали од хемиските соединенија	169
9	РАЗЛОЖУВАЊЕ НА РУДНИ КОНЦЕНТРАТИ	171
9.1	Видови лужење во зависност од дозирањето	172
9.1.1	Дисконтинуирано лужење	172
9.1.2	Континуирано лужење со движење на течната и тврдата фаза во иста насока (континуирано истонасочно лужење)	172
9.1.3	Континуирано лужење со движење на течната и тврдата фаза во обратна насока (континуирано лужење во спротивна насока)	173
9.1.4	Лужење со пропуштање на растворот низ мирен слој на руда (перколационо лужење)	176
9.2	Опрема за лужење	177
9.3	Видови лужење во зависност од растворувачот	178
9.3.1	Лужење во разблажени киселини	178
9.3.2	Лужење во концентрирани киселини	179
9.3.3	Лужење во бази	179
9.3.4	Лужење со хлорирање	180
9.3.5	Лужење по пат на флуорирање	181
10.	ПРОЦЕСИ НА КОНВЕРЗИЈА НА СУВО	182
10.1	Реактори со мирен слој	182
10.2	Реактори со мешан слој	184
10.3	Ротациони реактори	185
10.4	Вибрациони реактори	185
10.5	Реактори со подвижен слој	186
10.6	Реактори со флуидизиран слој	187
11.	ПРОЦЕСИ НА ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛИ СО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА РЕДУКЦИЈА	192

11.1 Процеси на производство на инготи	193
11.1.1 Постројки за редукција	194
11.1.2 Преработка на остатокот	196
11.2 Процеси на производство на прашкасти ретки метали	196
11.2.1 Редукција во отсуство на метални пареи	197
11.2.2 Редукција во присуство на метални пареи	198
11.2.3 Одделување на металниот прашок	199
11.3 Процеси на производство на метални сунѓери	199
11.3.1 Пречистување на реактантите	201
11.3.2 Постројки за редукција	201
11.3.3 Вадење на металниот сунѓер	202
12. ПРОИЗВОДСТВО НА РЕТКИ МЕТАЛИ СО ЕЛЕКТРОЛИЗА НА РАСТОПИ	203
12.1 Постројки за електролиза	204
12.2 Додавање сол на реткиот метал	205
12.3 Пречистување на електролитот	205
12.4 Одвојување на металниот продукт	206
13. ТЕХНОЛОШКИ ПОСТАПКИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА РЕТКИ МЕТАЛИ	208
13.1 Металургија на германиум	208
13.1.1 Физичко-хемиски својства	208
13.1.2 Суровини за производство на германиум	209
13.1.3 Примена на германиумот	209
13.1.4 Металуршка постапка за производство на германиумот	209
13.1.5 Концентрирање на германиумот	210
13.1.6 Добивање на чист германиумоксид од металуршките концентрати	212
13.1.7 Производство на метален германиум	213
13.2 Металургија на волфрам	214
13.2.1 Руди на волфрамот	215
13.2.2 Металуршка преработка на волфрамови концентрати	215
13.2.3 Разложување на волфрамови концентрати	217
13.2.4 Добивање волфрам триоксид	220
13.2.5 Производство на метален волфрам	220

13.2.6	Технологија на добивање компактен кован волфрам	222
13.3	Металургија на уран	223
13.3.1	Физичко-хемиски својства	223
13.3.2	Минерали и руди на уранот	225
13.3.3	Преработка на урановите руди	226
13.3.4	Разложување на урановите суровини со киселини	226
13.3.5	Извлекување на уранот од кисели раствори	227
13.3.6	Екстракција на уранот со органски растворувачи	228
13.3.7	Производство на метален уран	228
13.4	Металургија на ванадиум	230
13.4.1	Физичко-хемиски својства на ванадиумот и неговите соединенија	231
13.4.2	Минерали и руди на ванадиумот	231
13.4.3	Производство на ванадиум од железни руди	232
13.4.4	Екстракција на ванадиум од ванадиумови троски	232
13.4.5	Лужење	233
13.4.6	Таложеење на ванадиумот	233
13.4.7	Добивање на метален ванадиум	235
13.5	Металургија на титан	235
13.1.1	Физичко-хемиски својства на титанот	235
13.5.2	Примена на титанот	236
13.5.3	Минерали и руди на титанот	236
13.5.4	Металуршка преработка на титановите концентрати	237
13.5.5	Металуршко производство на титандиоксид	237
13.5.6	Производство на метален титан	239
13.5.7	Производство на компактен титан	239
13.5.8	Топеење на титанот	240
	КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА	244

ПРЕДГОВОР

Овој е учебник е наменет за учениците и наставниците од стручните средни училишта од геолошко-рударската и металуршката струка. Учебникот се состои од два дела. Во првиот дел е опфатен материјалот по задолжителниот предмет Технологија на производство на метали, а во вториот дел, материјалот по изборниот предмет Технологија на производство на метали, од изборната програма на геолошко-рударската и металуршката струка. Поглавјата во книгата целосно ги опфаќаат содржините кои треба да ги совладаат учениците, предвидени со наставните програми за наведените предмети, донесени од Центарот за стручно образование и обука при Министерството за образование и наука на Р. Македонија.

Првиот дел се состои од 6 поглавја. Содржината на текстот овозможува учениците да се здобијат со знаења од теоретските основи на електрометалургијата, да го објаснуваат електрорафинирањето на бакарот, да го опишуваат електрорафинирањето на благородните метали, да го разбираат хидрометалуршкото добивање на метали, да го опишуваат хидрометалуршкото добивање на цинк и кадмиум и да го опишуваат процесот на добивање алуминиум со електролиза на растопени метални соли.

Вториот дел се состои од 7 поглавја, кои овозможуваат учениците да се здобијат со знаења од металургијата и поделбата на ретките метали, да ги опишуваат постапките на добивање ретки метали при високи температури, да ги објаснуваат постапките на добивање ретки метали со електролиза и да ги познаваат потенцијалните загадувања на животната средина од соодветните технологии на добивање на металите. Поглавјето 6 од првиот дел, кое се однесува на електролитско добивање метали

во растопени соли, може да се искористи за дополнување на поглавјето 12 во вториот дел.

Од авторите

I ДЕЛ
ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГИЈА

1. ТЕОРИСКИ ОСНОВИ НА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГИЈАТА

1.1 СО ШТО СЕ ЗАНИМАВА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГИЈАТА?

Електрометалургијата претставува научно-инженерска дисциплина која се занимава со добивање и пречистување (рафинирање) на металите со помош на електролиза. Исто така, во рамките на електрометалургијата спаѓаат и процесите на галванизација (нанесување тенки метални превлеку врз друг метал, заради заштита од корозија и/или подобрување на површинските и декоративните карактеристики) и електроформирање* (добивање на метални предмети по пат на електролиза). Во поново време, сè поинтензивно се развива електролитското добивање метални прашоци и легури.

Во споредба со пирометалуршките постапки за добивање на металите, електрометалургијата претставува почиста технологија, при која има значително помало загадување на животната средина. Основни предности на електрометалуршките процеси над пирометалуршките се следните:

– процесите се одвиваат на ниски температури (нешто повисоки од собната), за разлика од оние кај пирометалуршките кои во некои случаи изнесуваат и над 1000°C , поради што е намалена потрошувачката на енергија;

– испуштањето на токсични гасови во атмосферата е минимално. Тоа се состои во испарување на електролитот, додека кај пирометалуршките процеси имаме енормна емисија на SO_2 при пржење на сул-

* - терминот електроформирање е преземен од англиската терминологија, англ. electroforming. Во литературата, за овој процес може да се сретне и термин галванопластика, кој е преземен од руската терминологија.

фидните руди, CO_2 при редукционото топење, како и лесно испарливи тешки метали (Pb, Zn, Cd и др.) при редукција на обоените метали;

– нема создавање цврсти отпадоци (троска) и загадување на почвата;

– загадувањето на водите е помало поради користење затворен систем на кружење на електролитот во текот на процесот (по прочистување на електролитот тој се враќа во процесот, а отстранетите примеси се носат на третирање за нивна екстракција);

– степенот на чистота на добиените или рафинираните метали по пат на електролиза е многу повисок во однос на оние добиени по пирометалуршки пат. Металите добиени по пат на електролиза имаат доволно висока чистота и нема потреба да се рафинираат. Електрорафинирањето на сурови метали претходно пирометалуршки добиени претставува една од најоптималните методи за рафинација со која се достигнува висока чистота.

Електролизата претставува основен начин за добивање на многу метали, а за некои, како на пр., алуминиумот и единствен. По пат на електролиза се добива просечно 85% од производството на цинкот, 75% од производството на среброт и магнезиумот, 30% од никелот итн.

Електрометалуршките процеси се едни од најмасовните потрошувачи на електрична струја (види табела 1-1). Ако во светот годишно се произведуваат близу 30 милиони тони алуминиум, а потрошувачката на електрична енергија при тоа изнесува $13.500 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ Al, само за овој метал се трошат околу 400.000 милиони kWh. Од вкупно произведената електрична енергија, околу 2/3 отпаѓаат на индустријата, а 1/3 на другите потреби. Од струјата што ја троши индустријата, околу 2/3 отпаѓаат на електрометалургијата. Ова значи дека околу 50% од произведената струја се троши за техничките електрохемиски и електротермиски процеси. Во услови на сè поголема загриженост за иднината на планетата Земја и сè поголемата економија во трошењето на преостанатите енергенси, намалувањето на потрошувачката на електрична енергија е од приоритетно значење.

Процесот на електролиза може да се користи и за многу други намени поврзани со металургијата, како на пр., за заштита од корозија (катодна заштита, нанесување метални заштитни превлеку) или за репарирање на искородирани метални антиквитети, профилирање на сложени метални површини, лужење на минерални сировини, третман на отпадни води, загадени почви со тешки метали и друго.

Електрометалургијата има интердисциплинарен карактер, бидејќи за нејзино успешно изведување се потребни познавања од електрохемијата, металургијата, хемиското процесно инженерство и хемија на заштита на околината.

Табела 1-1 Производство на најмасовните електрометалуршки технологии и потрошувачка на електрична енергија поврзана со тоа

Продукт (година)	Вид електролиза	Годишно производство во светот (1000 t)	Средна специфична потрош. на електрична енергија (kWh·t ⁻¹)	Вкупна потрош. на електрична енергија (1000 kWh)
Al (2002)	добивање (растоп)	29.000	13.500	391.000
Mg (2003)	добивање (растоп)	340	15.000	5.100
Cu (2003)	рафинирање	11.200	300	3.360
Cu (1999)	добивање	1.300	2.000	2.600
Zn (2005)	добивање	6.400	3.500	22.400
Ag (2005)	рафинирање	18.300	100	1.830
Cd (2003)	добивање	16	–	–
Au (2005)	рафинирање	2,5	–	–

1.2 ОСНОВНИ АСПЕКТИ НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Електролизата е процес во кој материјата принудно, од надворешен извор на струја, прима, односно отпушта електрони. Таа се одвива на допирната површина помеѓу две фази: најчесто помеѓу метал (редуцирана состојба) и раствор што содржи негови јони (оксидирана состојба). Притоа се троши струја и се менува хемиската природа на материјата. Менувањето на материјата може да биде, на пр., од метал да се добијат негови соединенија (соли, оксиди, хидроксиди) или обратно, од соединенија (растворени или растопени) да се добијат метали, гасови (O_2 , Cl_2 , F_2 , ...) или други соединенија. Со други зборови, електролизата претставува процес на претворба на електричната енергија во хемиска.

За одвивање на електролизата е неопходно да постои електрично коло составено од:

- **извор на струја** (најчесто е исправувач на наизменична струја, иако се применуваат и други извори);
- **електроди** – катода и анода (електрични спроводници, најчесто метали, а ретко и полупроводници),
- **електролит** (јонски спроводник – воден раствор на соли, киселини или бази, или пак растопени метални соли. Се користат и неводени раствори, но поретко).

Кога низ електричното коло протекнува електрицитет, низ електродите се движат електрони, а низ електролитот јони. На границата помеѓу електродите и електролитот се менува видот на спроводливоста. Промената на спроводливоста предизвикува и менување на природата на материјата. Електроните патуваат низ електродите само до границата електрода - електролит. Таму се акумулираат и привлекуваат позитивни јони од електролитот. Јоните ги примаат електроните и притоа се менува нивната природа - се добиваат атоми (или нови јони) со поинакви својства од оние на почетниот јон.

Сето ова се случува на електродата на која постојано се донесуваат електрони и затоа таа е негативно наелектризирана (**катода**). Од спротивната електрода постојано се извлекуваат електрони и поради тоа

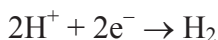
таа е позитивно наелектризирана (**анода**). И врз двете електроди се менува хемиската природа на материјата, што е и цел на електролизата. Врз електродата од која се одземаат електрони (анода) се одвива процес на оксидација, додека врз електродата на која се доведуваат електрони (катода) се одвива процес на редукција.

Примери за **катодни реакции** се:

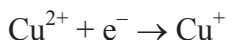
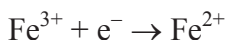
1. таложеење бакар:



2. издвојување гасен водород:



3. редукција на метални катјони од повисока до пониска валентна состојба:



4. редукција на молекули:



Примери за **анодни реакции** се:

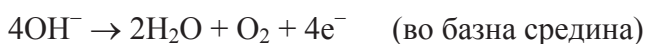
1. растворање (оксидација) на метали:

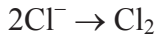


2. оксидација на метални катјони во повисока валентна состојба:



3. оксидација на ањони (издвојување на гасен кислород или хлор):





4. оксидација на молекули:



За да почне одвивањето на еден процес на електролиза, неопходно е да се располага со:

- **ќелија за електролиза со извор на струја**, чии полови се поврзани со **електродите** (катода и анода) во садот за електролиза, наполнет со **електролит**,
- **направи за регулирање** на напонот на изворот, за загревање или за ладење и циркулирање, односно мешање на електролитот,
- **инструменти за мерење** на напонот, јачината на струјата, температурата на електролитот и др.

Меѓутоа, за процесот на електролиза да се одвива долготрајно, успешно, наменски и економично, потребно е да бидат исполнети и други услови. Тие се однесуваат на електродите, електролитот, ќелијата за електролиза и изворот за напојување.

Електродите треба да бидат:

– **изработени од соодветен материјал**. Барањата се посебно ригорозни во однос на анодите, кои се подложни на растворање или оксидирање. Доколку не е извршен соодветен избор, можно е да се одвива друга, несакана реакција. Покрај традиционалните анодни материјали (на пр., Pb за сулфатни раствори, Ni за алкални раствори, графит за хлоридни раствори), усовршени се и современи анодни материјали со извонредни својства (на пр., DSA аноди од Ti превлечен со смеса $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$). Карактеристично за ваквите материјали е што, покрај добрата стабилност, покажуваат и електрокаталитички својства со што се олеснува (и поевтинува) одвивањето на саканата реакција. Ваквите својства се важни и за катодните материјали;

– **соодветно обработени** за да може продуктот на електролизата лесно да се отстранува од нивната површина. Така, при електродо-

бивањето цинк, врз катодите од Al претходно се создава слој од Al_2O_3 , што го олеснува лупењето на катодниот цинк. Биполарните електроди при електрорафинирањето бакар се превлекуваат со електроспроводлив премаз за да се олесни лупењето на заостанатиот нерафиниран дел од биполарната електрода. Рабовите на катодите понекогаш се заоблуваат за да се спречи интензивно таложеење и раст на дендрити[†] на овие места. Се практикува и навлекување на плиток штитник врз рабовите, со што се спречува спојувањето на исталожениот метал од двете страни на електродата и се олеснува неговото лупење;

– **соодветно распоредени во ќелијата за електролиза.** При добивањето/рафинирањето на металите се применува густо пакување (распоредување) на електродите (наизменично редување катода, анода, катода,...) со цел оптимално да се искористи волуменот на ќелијата, но и да се намали растојанието катода–анода, со што се смалува отпорот на електролитот, а со тоа и напонот потребен за вршење на електролизата.

Електролитот треба да содржи:

– **соединение на јонот** што учествува во катодната, односно во анодната реакција;

– соединенија што му овозможуваат добра **електрична спроводливост**, соодветна **киселост/алкалност**;

- **додатоци** за, на пр., регулирање на **површинскиот напон**, или на **расејувачката способност** на електролитот, како и за подобрување на **прилепеноста на металот** врз електродната подлога;

- во некои случаи електролитот содржи и **механички компоненти**, на пр., тенок слој од масло или шупливи топчиња од инертна пластика, со кои се намалува допирната површина електролит/атмосфера и се намалува испарувањето на електролитот;

- **додатоци** за регулирање на **густината и вискозноста** на растопот, односно на **растворливоста на металот** – продукт во

[†] - дендрити се игличести кристали на металот што се таложат врз катодата. Создавањето дендрити е нежелна појава, бидејќи металите со ваква структура главно не се технички применливи.

растопот при електролиза на растопени соли, на температури од типично 700÷1000°C.

Освен намерно додадените, електролитот често пати содржи и компоненти генерирани во текот на електролизата – од електродите (најчесто анодата) или од неговите основни компоненти.

Исцрпувањето на намерно додадените и акумулирањето на инцидентните компоненти во електролитот се причина за потребата редовно да се следи неговиот состав и по потреба да се додава потрошеното или да се отстранува акумулираната нечистотија. Контролата и одржувањето на составот на електролитот се посебно важни во електрометалургијата, заради добивање катоден метал со висока чистота и добри структурни и механички својства. Ако исталожениот метал нема добри структурни карактеристики, на пр., преовладува дендритна структура, тој понатаму мора да се претопува, за да се добие компактна поликристална структура која го прави металот технички применлив. При претопувањето може да настане контаминирање на металот со примеси од печката во која се претопува, делумно оксидирање на површината, со што се намалува неговата чистота, а со тоа се влошуваат физичките својства. Значи, со добра контрола на електролитот се избегнува натамошна обработка на катодниот метал, а со тоа се задржува неговата чистота и се намалуваат трошоците на производство.

Ќелијата во која се врши електролиза треба да биде:

– изработена од **материјал со добра термичка и хемиска стабилност**, за да може долго да се користи. Во поново време се користат полимери, на пр., полипропилен, полиестер, и сл., и тоа во вид на премази врз метална подлога или армирани со стаклени влакна. Инаку, традиционални материјали за изработка на овие садови се дрво, бетон, стакло (за помали садови), корозивно отпорни метали/легури и сл., обложени со киселоотпорни премази, гума, оловни плочи и сл.;

– опремена за **носење на електродите** (чија маса може да достигне и десетина тони), како и за довод на струјата до електродите;

– опремена за **загревање/ладење и мешање/циркулирање** на електролитот;

– со **отвори за полнење и празнење** со електролит или со вода за промивање.

Изворот за напојување со струја треба да биде:

– соодветно **димензиониран** (да има излезен напон и излезна јачина на струјата доволни за предвидената електролиза);

– оспособен за **регулација на напонот на струјата**. При недоволно голем напон, не се доведува доволно енергија за одвивање на очекуваната реакција, а при преголем напон може да се одвива и друга реакција чии продукти го валкаат продуктот на електролизата и/или непотребно трошат електрична енергија;

– издржлив за **долготрајна работа** без да се прегрева, и сл.

Исполнувањето на наброените основни и дополнителни предуслови за одвивање на електролизата, сепак е, само дел од барањата. За да може суверено да се водат процесите на електролиза, неопходно е да се познаваат термодинамиката и кинетиката на електродните процеси. Додека термодинамиката ги дефинира условите на електродната рамнотежа, кинетиката ја дефинира брзината на одвивање на реакциите. Основните пресметувања во електрохемијата се вршат со помош на **основните закони на електрицитетот** (Омов закон, работа на електричната струја, Фарадеев закон и сл.).

1.3 РАМНОТЕЖА НА ЕЛЕКТРОДИТЕ

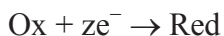
Електрода се добива кога спроводник на електрони ќе воспостави контакт со средина што содржи јони. Битно за функционирање на електродата е дека се врши размена на полнежи (електрони, односно јони) меѓу двете фази. Така, бакарна електрода се добива кога парче бакар ќе се потопи во раствор на бакарни јони, на пр. CuSO_4 . Притоа се одвива размена на полнежи (сл. 1-1). Размената на полнежи врз електродата е процес што ја карактеризира таа електрода. Притоа, за електродниот процес е битно **постоењето** на оксиден (**Ox**) и редуциран (**Red**) облик на учесниците во процесот, така што во општ облик може да се напише:



каде што z е бројот на разменети електрони. Во случај на потопување парче бакар во раствор на бакарни јони, имаме:



Уште побитно е врз електродата континуирано да се одвиваат двата парцијални процеса:



или во случај на потопување парче бакар во раствор на бакарни јони:



Кога овие процеси се одвиваат со иста брзина, електродата е во рамнотежа.



Слика 1-1 Шематски приказ на распоредот на полнежите на бакарна електрода

Да видиме како се воспоставува рамнотежа кога ќе се потопи парче бакар во раствор на бакарни јони. Веднаш по воспоставувањето

контакт на бакарот со растворот почнува процес на таложење Cu^{2+} -јони врз бакарот. По некое време започнува и спротивниот процес – премин на бакарни јони од електродата во растворот. Многу брзо се воспоставува рамнотежа, т.е. колку Cu^{2+} јони се исталожиле – толку и се раствораат во исто време. Од сликата 1-1 се гледа дека во рамнотежа бакарната електрода е позитивно набиена, а околниот раствор е побогат со негативни полнежи. Позитивниот полнеж на бакарната електрода настанува поради тоа што до рамнотежата повеќе Cu^{2+} -јони се исталожиле отколку што се раствориле од електродата.

Како што може да се види од сл. 1-1, на границата меѓу металот и електролитот се создаваат два слоја со спротивни електрични полнежи. Слично како кај електричен кондензатор, и овде постојат 2 пола со определена потенцијална разлика и електричен капацитет. Затоа и појавата е наречена **електричен двоен слој** (двослој). Потенцијалната разлика помеѓу металот и електролитот се нарекува **електроден потенцијал**. Значи, електродниот потенцијал ја прикажува разликата во содржината на полнежите меѓу металот и електролитот во кој тој е потопен. Додека пред воспоставувањето контакт метал/електролит и двете компоненти биле електронеутрални (имале колку позитивни толку и негативни полнежи – јони, односно електрони), по контактот тие веќе не се поединечно неутрални – се здобиваат со одреден полнеж, а електронеутрална е целината **метал + електролит**, односно електродата. Симболично, електродата се означува како $\text{Me}|\text{MeA}$ (на пример, цинкова електрода $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$; бакарна електрода $\text{CuSO}_4|\text{Cu}$). Во состојба на рамнотежа на електродата, потенцијалот кој е воспоставен помеѓу металот и електролитот се нарекува **рамнотежен електроден потенцијал**.

Вредноста на овој потенцијал се пресметува со помош на **Нернстовата равенка**:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log C \quad (1-1)$$

Со првиот член E^0 во равенката 1-1 се прикажува вредноста на рамнотежниот потенцијал во стандардни услови (**стандарден електроден потенцијал**), кога концентрацијата на оксидниот и на редуцираниот

облик на учесниците во електродната реакција е еднаква на еден ($C = 1$), а температурата е 25°C .

Табела 1-2 Стабилност на металите согласно вредноста на стандардниот електроден потенцијал во однос на водородната електрода

I група најнестабилни метали $E^{\circ} < -0,414 \text{ V}$		II група нестабилни метали $-0,414 < E^{\circ} < 0 \text{ V}$		III група средно стабилни метали (полублагородни) $0 < E^{\circ} < +0,815 \text{ V}$		IV група стабилни метали (благородни) $+0,815 < E^{\circ}$	
Метал	$E^{\circ}, \text{ V}$	Метал	$E^{\circ}, \text{ V}$	Метал	$E^{\circ}, \text{ V}$	Метал	$E^{\circ}, \text{ V}$
Li - e	-3,04	Cd - 2e	-0,40	Bi - 3e	+0,22	Hg - 2e	+0,85
K - e	-2,92	In - 3e	-0,34	Sb - 3e	+0,24	Pd - 2e	+0,99
Cs - e	-2,92	Tl - e	-0,34	Re - 3e	+0,30	Ir - 3e	+1,00
Ba - 2e	-2,90	Mn - 3e	-0,28	As - 3e	+0,30	Pt - 2e	+1,19
Ca - 2e	-2,87	Co - 2e	-0,28	Cu - 2e	+0,34	Au - 3e	+1,50
Na - e	-2,71	Ni - 2e	-0,25	Co - 3e	+0,42	Au - e	+1,68
Mg - 2e	-2,37	Mo - 3e	-0,20	Cu - e	+0,52		
Al - 3e	-1,66	Ge - 4e	-0,15	Rh - 2e	+0,60		
Zr - 4e	-1,53	Sn - 2e	-0,14	Tl - 3e	+0,72		
Mn - 2e	-1,18	Pb - 2e	-0,13	Pb - 4e	+0,79		
Zn - 2e	-0,76	W - 3e	-0,11	Hg - e	+0,79		
Fe - 2e	-0,44	Fe - 3e	-0,04	Ag - e	+0,80		

Стандардниот електроден потенцијал ја искажува природата на материјата, односно афинитетот на електродната реакција да се одвива полесно во една или во друга насока. Колку рамнотежата $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$ повеќе е поместена надесно (постабилен е редуцираниот облик, на пр. метален Cu , а не Cu^{2+}), толку E^0 ќе има попозитивна вредност. Обратно, колку материјата е постабилна во оксиден облик (на пр., Zn^{2+} , а не Zn), толку E^0 ќе има понегативна вредност.

Со вториот член во изразот (1-1) се изразува влијанието на концентрацијата на учесниците во електродната реакција.

Согласно термодинамичките аспекти на електродниот потенцијал, треба да се нагласи дека апсолутната вредност на стандардниот електроден потенцијал не може да се определи. По договор е усвоено дека потенцијалот на водородната електрода E^0 (H^+/H_2) при концентрација на водородните јони еднаква на еден ($pH = 0$) и парцијален притисок на водородот од 1 atm (983 kPa) при која било температура е еднаков на ± 0.000 V. Сите други потенцијали се наведуваат како разлика во однос на потенцијалот на оваа универзално прифатена референтна електрода.

Во табелата 1-2 се наведени вредностите на E^0 на некои метали. Металите се поделени во 4 групи на стабилност во водени раствори, врз основа на споредба на нивните стандардни електродни потенцијали со потенцијалот на водородната електрода.

Врз основа на вредноста на стандардниот рамнотежен потенцијал може да се предвиди:

- кои метали може да се добиваат, односно да се рафинираат со помош на електролиза во водени раствори;
- по кој редослед ќе се таложат металите ако во електролитот се присутни повеќе видови метални јони;
- по кој редослед ќе се раствораат металите на анодата.

Термодинамички гледано, сите метали што имаат позитивен стандарден електроден потенцијал, т.е. се попозитивни од референтната водородна електрода, може да се таложат врз катодата, односно да се

добијат по пат на електродобивање или пак да се прочистат по пат на електрорафинација. Така, по пат на електролиза може да се таложат металите од третата и четвртата група во табелата 1-2. Меѓутоа, и некои метали од втората група, кои се понегативни од водородната електрода, може да се исталожат врз катодата. Тоа се оние метали врз кои брзината на издвојување водород е многу мала, односно потребна е многу висока дополнителна енергија за развивање водород. Вакви метали се цинкот, кадмиумот, индиумот и др. Нивното електродобивање е секогаш проследено со создавање меурчиња водород врз исталожениот метал на катодата и негативно влијае врз неговите особини. При електролиза на металите од првата група и оние од втората група врз кои брзината на развивање на водород е интензивна, секогаш на катодата ќе се развива водород.

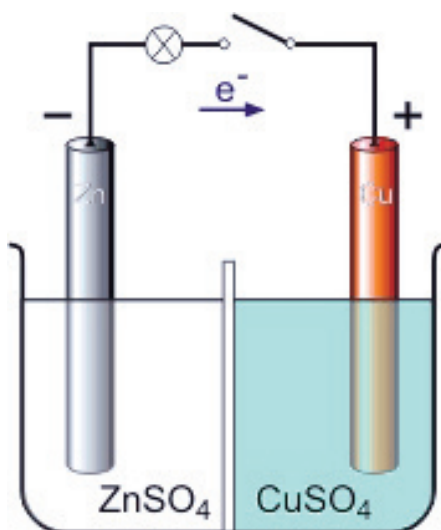
Ако во електролитот се присутни метални јони со различен електроден потенцијал, на катодата ќе се таложат прво оние кои имаат попозитивна вредност на стандардниот електроден потенцијал. Така, на пример, ако во електролитот имаме присутни Cu^{2+} и Ag^+ јони, на катодата ќе се исталожи среброто ($E^0 = +0,80 \text{ V}$), а откако целосно ќе се исцрпат сребрените јони, ќе почне да се таложат бакарот ($E^0 = +0,34 \text{ V}$).

На анодата најпрво ќе се раствораат металите кои имаат понегативен рамнотежен електроден потенцијал.

Редоследот на растворање на металите на анодата и нивно таложење на катодата го определува принципот на електрорафинација на металите. На пример, при електрорафинација на бакарот, на анодата (пирометалуршки суров бакар во кој се содржани голем број примеси) се раствораат сите поелектронегативни примеси од бакарот и самиот бакар. Попозитивните примеси не се раствораат и паѓаат во анодниот мил. Сега, во електролитот се присутни бакарот и сите понегативни примеси. На катодата ќе се таложат најпозитивниот метал, односно бакарот, а понегативните примеси остануваат во електролитот, кој треба да оди на прочистување од нив. Значи, од суров бакар (анодата) со голем број примеси, добиваме катоден бакар со висок степен на чистота ($99,99 \div 99,999\%$) со многу мала содржина на примеси.

1.4 РАМНОТЕЖА ВО КЕЛИЈА ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗА

Ако доведеме во контакт две електроди (метал + електролит), ќе добиеме ќелија за електролиза. Поврзувањето на електродите се изведува на следниот начин: нивните електролити ги поврзуваме со електролитски мост, кој овозможува јонска спроводливост, а го спречува изедначувањето на составот на растворите во двата електродни сада. Од друга страна, металните спроводници ги поврзуваме преку извор на истонасочна струја. На овој начин добиваме ќелија за електролиза, која ги содржи сите елементи кои беа прикажани во поглавјето 1.2.



Слика 1-2 Шематски приказ на ќелија за електролиза

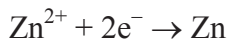
Принципот на работа на електрохемиската ќелија ќе го илустрираме со примерот на ќелија составена од цинкова и бакарна електрода (види сл. 1-2), која во електрохемијата е попозната како Даниелова ќелија. Симболично, оваа ќелија се означува како $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$. Кога системот $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ работи како ќелија за електролиза, во него се одвиваат следниве процеси:

- на цинковата електрода, преку надворешниот извор се донесуваат повеќе електрони отколку што одговара на нејзината рамнотежна состојба. Таа се спротивставува на ова трошејќи ги електроните за таложее цинкови јони од растворот,

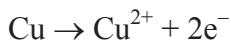
- количеството на електрони на бакарната електрода, наспроти тоа опаѓа. Електродата ги компензира одземените електрони отпуштајќи соодветно количество бакарни јони во растворот.

Значи, електродните реакции се:

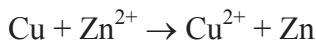
- на негативната електрода:



- на позитивната електрода:



Според тоа, сумарната промена во ќелијата за електролиза е:



Значи, и двете честици се натерани да ја напуштат својата вообичаена состојба на егзистирање: цинковиот јон станал атом, додека електропозитивниот бакар морал да се јонизира. Претворбите при електролизата се одигруваат под принуда на надворешниот извор на струја и со нив се зголемува енергетската содржина на продуктите на реакцијата.

Кога во ќелијата не се пушта струја од надворешниот извор, по одредено време во неа нема да има одвивање сумарна реакција, односно на електродите се воспоставила состојба на рамнотежа. Тоа значи дека и ќелијата за електролиза е во рамнотежна состојба. Разликата на рамнотежните потенцијали помеѓу двете електроди во ќелијата за електролиза е наречена **теориски напон на разлагање на ќелијата, E_C** . На 25 °C тој се прикажува со равенството:

$$E_S = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + 0,029 \cdot \log \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (1-2)$$

При еднаква концентрација на бакарните и цинковите јони:

$$E_S = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ V}$$

Природата на процесот што се одигрува на една електрода е таа што го определува нејзиниот назив. **Анода** е онаа електрода на која се одвива **оксидација**, додека **катода** е електродата на која се врши

редукција. Во ќелијата за електролиза анодата е позитивна, а катодата е негативна електрода.

1.5 ФАРАДЕЕВ ЗАКОН ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗА

Квантитативните аспекти на електролизата емпириски ги определил Мајкл Фарадеј уште во 1832 година. Неговите два закона, обединети во еден, гласат: количеството издвоена материја (m) е пропорционално на количеството пропуштена струја I и на електрохемискиот еквивалент на реактантот, q , а се прикажуваат со изразот:

$$m = I \cdot t \cdot q \quad (1-3)$$

каде што се:

I - јачина на струјата,

t - времетраење на електролизата,

q - електрохемиски еквивалент,

Електрохемискиот еквивалент може да се прикаже со равенката:

$$q = \frac{A}{z \cdot F} \quad (1-4)$$

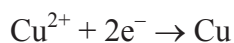
каде што се:

A и z - атомска маса и валентност на реактантот,

F - Фарадеева константа.

Во табелата 1-3 се прикажани вредностите на електрохемиските еквиваленти на некои поважни електродни реакции.

Фарадеевата константа претставува количество електричество што му припаѓа на 1 грам-еквивалент јони од која било материја. За подобро разбирање на значењето на Фарадеевата константа, ќе се послужи со следниов пример:



За исталожување на 1 атом бакар се потребни 2 електрона, додека за исталожување на 1 грам-атоми бакар се потребни $2 \cdot N$

електрони (каде што N е Авогадров број, односно $N = 6,023 \cdot 10^{23}$, Авогадров број). Овој број електрони носи количество електрицитет од 96.485 A·s (ампер-секунди), односно 96.485 C (кулони). Значи, $F = 96.485 \text{ C}$ (кулони) се еквивалентни на 26,8 A·h (ампер-часови).

Табела 1-3 Електрохемиски еквиваленти на некои електроди

Електродна реакција	Атомска маса, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Електрохемиски еквивалент $\text{g} \cdot (\text{A} \cdot \text{h})^{-1}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	6,94	0,259
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	22,997	0,857
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	39,096	1,458
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	63,57	2,372
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	63,57	1,186
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	107,88	4,024
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	197,2	7,356
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	197,2	2,452
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	24,32	0,436
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	65,38	1,219
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	112,42	2,097
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	26,97	0,335
$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	114,76	4,281
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	114,76	1,427
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	58,94	1,099
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	58,69	1,095

За илустрација, електрохемискиот еквивалент на бакарот е:

$$q_{Cu} = \frac{A_{Cu}}{z \cdot F} = \frac{63,57}{2 \cdot 96485} = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{A} \cdot \text{s})^{-1}$$

или:

$$q_{Cu} = \frac{A_{Cu}}{z \cdot F} = \frac{63,57}{2 \cdot 26,8} = 1,186 \text{ g} \cdot (\text{A} \cdot \text{h})^{-1},$$

што значи дека при пропуштање на струја од 1 А за време од 1 h врз катодата ќе се издвојат 1,186 g бакар.

Во електрометалуршката практиката многу ретко се случува при електролизата да се добие само еден производ. Многу често се одвиваат и споредни реакции или струјата поинаку се губи од ќелијата за електролиза. За да се земат предвид овие загуби, воведен е коефициент на искористување на струјата, η_i . Конечно, изразот на Фарадеевиот закон добива облик:

$$m = I \cdot t \cdot \frac{A}{z \cdot F} \cdot \eta_i \quad (1-5)$$

Коефициентот на искористување на струјата, η_i , претставува однос на корисно потрошената и вкупно поминатата струја низ ќелијата за електролиза, односно:

$$\eta_i = \frac{I_{Me}}{I} \quad (1-6)$$

каде што се:

I_{Me} - јачина на струјата со која се одвива реакцијата на таложеење на саканиот метал,

I - вкупна јачина на струјата која поминува низ ќелијата за електролиза.

Самиот факт што вкупната струја при електролизата не се троши само за таложеење на саканиот метал, значи дека реалната маса на металот што се исталожува врз катодата е помала од онаа кога на катодата би се таложел само саканиот метал (теоретски пресметаната

маса со равенката 1-3). Според тоа, коефициентот на искористување на струјата, η_i може да го дефинираме и со следното равенство:

$$\eta_i = \frac{m_{Me}}{m_{teor.}} \quad (1-7)$$

каде што се:

m_{Me} - реалната маса на металот што се исталожува врз катодата,

$m_{teor.}$ - теоретски пресметаната маса на металот што се таложува од равенката 1-2.

Врз основа на равенствата 1-6 и 1-7, може да запишеме:

$$\frac{I_{Me}}{I} = \frac{m_{Me}}{m_{teor.}} = \eta_i \quad (1-8)$$

1.6 ЕКОНОМИЧНОСТ НА ПРОЦЕСИТЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗА

За да може да се оствари заштеда во трошењето на електрична енергија, треба да се знае специфичната потрошувачка на струја при електролизата.

Потрошувачката на струја, W , во секој електричен процес, се изразува со производот:

$$W = U \cdot I \cdot t \quad (1-9)$$

каде што се:

U - напон,

I - јачина на струјата и

t - време на течење на струјата, односно на одвивање на електролизата.

Согласно Фарадеевиот закон, количеството материја издвоена при електролизата беше дадено со равенката 1-5.

Специфичната потрошувачка на електрична енергија (kWh) по единица маса производ (t) на електролизата се определува со делење на равенката 1-9 со 1-5. Значи:

$$\frac{W}{m} = \frac{U \cdot I \cdot t}{I \cdot t \cdot q \cdot \eta_i} = \frac{U}{q \cdot \eta_i} \quad (\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}) \quad (1-10)$$

Според тоа, производот добиен со електролиза е толку поевтин колку што е помал напонот на ќелијата за електролиза, а поголеми се вредностите на електрохемискиот еквивалент и на коефициентот на искористување на струјата. Да го разгледаме посебно влијанието на овие фактори.

Електрохемискиот еквивалент q е константа чија вредност се менува само при промена на валентноста на јоните–реактанти. Нормално, помала потрошувачка на струја се постигнува кога се работи со најмалата валентност, т.е. со трошење најмалку електрони. Така, на пример, добивањето бакар со таложеење Cu^+ - јон треба да е 2 пати поекономично отколку она со таложеење на Cu^{2+} - јонот.

Искористувањето на струјата во процесот на електролиза зависи од природата на процесот на електролизата и од спречувањето струјата да се троши за споредни процеси или да се губи на друг начин. При индустриска изведба на електролизата, искористувањето најчесто е 85÷95%. Ефикасни заштеди се постигнуваат со зголемување на искористувањето над овие оптимални нормативи, но и со спречување тоа да не падне под нив.

Конечно, **напонот** е основниот параметар од чија вредност зависи економичноста на една електролиза. Колку е напонот на ќелијата за електролиза помал – помала е и специфичната потрошувачка на енергија. Меѓутоа, напонот не може бескрајно да се намалува. За секоја електролиза постои минимална вредност на напонот (т.н. **теориски напон на разложувањето, E_s**).

Умешноста на економично вршење електролиза е процесот да се врши со напон кој е максимално можно близок до теорискиот напон на разложување. Притоа не смее да се намалува јачината на струјата, затоа што од неа зависи колку маса ќе се добие со електролизата.

Напонот на ќелијата за електролиза може да се намали со следниве мерки:

– **правилен избор на материјали за електродите**, врз кои реакцијата се одвива со најмал пренапон. Ова се постигнува како со зголемување на специфичната површина на електродите (рапавоста), така и со примена на материјали што го олеснуваат (забрзуваат) одвивањето на реакцијата, посебно анодната. Современите електродни материјали се со висока каталитичка активност и со други пожелни својства;

– **ефикасен дизајн на ќелијата за електролиза**, за да се намали падот на напонот низ електролитот. Тука спаѓа намалувањето на раздалеченоста меѓу електродите, олеснување на дотурот на реактантите до електродата, односно на продуктите од електродата. Со циркулирање и загревање на електролитот се интензивира дотурот на јоните–реактанти до електродите;

– **познавање на структурата на напонот**, односно на сите падови на напонот во струјното коло. Така, освен електрохемиските, во напонот се застапени и компоненти предизвикани со отпорот на електролитот, спроводниците и електродите, отпорот на контактите итн. Овие неелектрохемиски компоненти се наречени Омски пад на напонот и се дефинирани како производ на струјата I и отпорот R ($I \cdot R$).

Во табелата 1-4 е даден пример за компонентите на напонот при електрорафинарање и електродобивање на бакарот. Електрорафинарањето се врши со многу помалку енергија отколку електродобивањето. Кај бакарот рафинарањето се врши со 7 пати помалку енергија. Главна причина за тоа е што при електрорафинарањето теорискиот напон на разложување е нула, додека при електродобивањето тој изнесува 0,89 V. Имено, при електрорафинација на бакарот, на анодата и катодата се одвиваат исти електродни реакции, но во спротивна насока (на анодата растворање на бакар, а на катодата таложење), при што сумата од нивните рамнотежни електродни потенцијали е 0. Тоа значи дека немаме сумарна хемиска претворба во системот. При електродобивање на бакарот, на катодата се таложи бакар, а на анодата се развива гасен кислород и сумата од нивните рамнотежни електродни потенцијали изнесува 0,89 V. Во овој случај имаме хемиска претворба, односно бакарот од соединение (CuSO_4) преминал во метална форма.

Табела 1-4 Компоненти на напонот (V) при електрорафинација и електродобивање на бакарот

Компонента на напонот	Електро- рафинарање	Електро- добивање
Теориски напон на разложување	0	0,89
Пренапон на:		
анодата	0,01	0,60
катодата	0,08	0,05
Пад на напонот во електролитот ($I \cdot R$)	0,13	0,13
Пад на напонот во електродите и во шините	0,02	0,05
Пад на напонот во контактите	0,06	-
Вкупно	0,25	1,72

1.7 ПОЛАРИЗАЦИЈА И ПРЕНАПОН

Течењето на струја во една ќелија за електролиза е условено со изместување на напонот на ќелијата од неговата рамнотежна вредност E_S , односно со оддалечување на вредностите на потенцијалите на двете електроди. Колку е поголема промената на движечката сила (електричниот напон) толку е поинтензивно одвивањето на процесот предизвикан од неа. При одвивање на електролизата настанува зголемување на разликата на потенцијалите на електродите.

Разликата помеѓу рамнотежниот потенцијал на ќелијата E_S (теорискиот напон на разлагање) и напонот U_I при течење струја со јачина I , е наречена **поларизација** ΔU , на соодветната ќелија. Кај ќелијата за електролиза, поларизацијата е:

$$\Delta U = U_I - E_S \quad (E_S < U_I) \quad (1-11)$$

Поларизацијата по својата природа е сложена големина и претставува збир на падовите на напонот во сите елементи на струјното коло

(електроди, електролит, метални спроводници) при течење струја со определена јачина. Во општ случај таа може да се прикаже со изразот:

$$\Delta U = |\eta_a| + |\eta_k| + \Sigma |\eta_d| + I \cdot R \quad (1-12)$$

каде што се:

η_a и η_k - пренапони за совладување на енергетските ограничувања за одвивање на реакциите на анодата, односно катодата,

η_d - дифузиски пренапон, т.е. дополнителна енергија потребна за совладување на дифузиските ограничувања,

$I \cdot R$ - т.н. омски пад на напонот, односно компонента на напонот поради отпорноста на електролитот.

Поларизирањето на една електрода се нарекува **пренапон** и по дефиниција е еднакво на разликата помеѓу потенцијалот при течење струја (одвивање на процес на електролиза) и рамнотежниот потенцијал:

$$\eta = U_l - E_r \quad (1-13)$$

каде што се:

E_r - рамнотежен потенцијал на електродата,

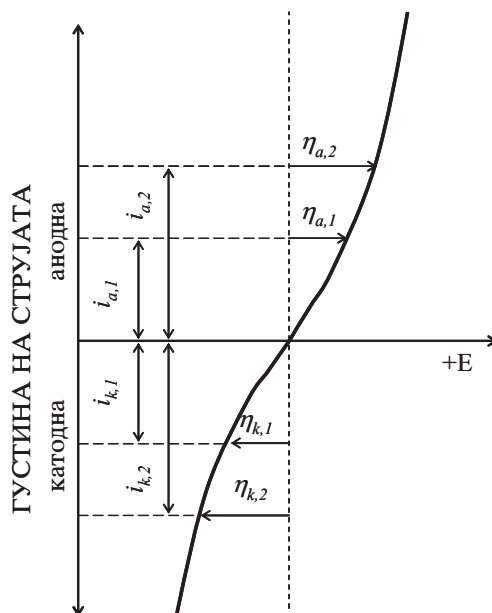
U_l - потенцијал на електродата при течење струја I низ надворешното коло.

Големината на пренапонот зависи од јачината на струјата[‡], односно од густината на струјата[§]. При анодно поларизирање, пренапонот има позитивна вредност, додека при катодно – негативна. Промената на

[‡] - јачина на струјата кај електродните реакции претставува брзина на одвивање на електродните реакции. Да го појасниме ова: за една хемиска реакција, брзината беше дефинирана како промена на реакциските учесници (изреагирани реактанти или добиени продукти) за единица време. Кај електродните реакции реакциски учесници се електроните, па нивната брзина претставува број на разменети електрони во единица време. Од електротехниката, пак, знаеме дека бројот на електрони поминати за единица време претставува јачина на струјата I , изразена во ампери (А).

[§] - за споредба на брзините на одвивање на различни електродни реакции врз различни видови електроди, се воведува специфична големина на струјата – густина на струјата, односно јачина на струја по единица електродна површина. Се означува со i , а најчесто се изразува во ампери по квадратни сантиметри ($A \cdot cm^{-2}$).

густината на струјата со промената на пренапонот е прикажана на дијаграмот на сл. 1-3. Појавата на пренапонот е последица на нужноста за трошење поголема енергија кога сакаме електродниот процес да се одигрува со поголема брзина. Постојат повеќе причини за појавата на пренапон, па според тоа и повеќе видови пренапони.



Слика 1-3 Зависност на густината на струјата од потенцијалот

Од основната равенка со која се дефинира структурата на напонот при електролизата (равенка 1-12), се гледа дека во него се застапени повеќе видови пренапон. Според тоа, запознавањето на видот и природата на пренапоните е неопходно за да можеме да ја намалуваме нивната вредност, а со тоа и напонот со кој се врши електролизата.

Зависно од причината што ги предизвикува, ги разликуваме следниве пренапони:

- пренапон на реакцијата на размена на полнежи,
- пренапон предизвикан од процесот на дифузија,

– пренапон на процесот на електрокристализација.

Заеднички за сите нив е дека пренапонот е толку поголем колку што е поголема јачината на струјата. Во својата суштина пренапонот претставува потреба потенцијалот да се зголемува сè повеќе и повеќе, колку повеќе сакаме да ја забрзуваме реакцијата (течењето струја).

Слично како и кај други процеси (на пример, потребата при поголема брзина на возилото да се троши повеќе гориво за ист изминат пат), и пренапонот претставува потреба за поголемо трошење енергија при поголема брзина на електролизата, без оглед што притоа се добива исто количество на материја. Сепак, со оглед на различната природа на процесите што предизвикуваат пренапон (електроден процес, транспортен процес, кристализирање), нормално е дека се различни и начините за нивно отстранување, па и начините за намалување на пренапонот.

Така, причина за настанување **пренапон при размена на електрони** е потребата електроните да ја совладаат енергетската бариера на електронскиот облак на јонот–реактант.

При **дифузијата**, тоа е постоењето разлика во концентрацијата на јоните–реактанти меѓу масата на растворот и растворот непосредно до електродата, која настанува поради исцрпување на јоните–реактанти од приелектродниот простор, односно акумулирање на продуктите во тој простор.

Кај **електрокристализирањето** тоа е потребата за презаситување на површината на електродата со разелектризирани атоми, како предуслов за нуклеирање и/или раст на кристалите.

1.8 КАТОДНИ И АНОДНИ ПРОЦЕСИ

Во претходните поглавја се запознавме со основните поими и појави при електролизата, како и со законитостите што нив ги дефинираат. Тоа се главно теориски познавања. Практиката понекогаш отстапува од теоријата, или пак е многу посложена. Затоа ќе биде корисно да се запознаеме со видовите процеси што се одвиваат врз катодата, односно анодата, при нивна практична изведба.

1.8.1 КАТОДНИ ПРОЦЕСИ

Веќе рековме дека на катодата се одвиваат процеси на редуција и дека во случај на електролиза, катодата е негативна електрода. Во металуршката примена на електролизата најчести катодни процеси се:

- таложее метал,
- издвојување водород и
- таложее легури.

И покрај сите настојувања, многу е тешко да се постигне издвојување на апсолутно само еден метал. Во катодниот продукт секогаш се застапени и примеси од други метали. Ова се должи на присуството на нивни јони во електролитот и на создавањето услови ваквите јони да се таложат врз катодата истовремено со основниот метал. Тој никогаш не е 100% чист, туку, типично, 99,9÷99,99%, иако не се ретки и чистоти под 99%. Ваквото валкање на катодниот продукт е непожелно, бидејќи влошува некои негови својства, а со тоа и му ја намалува цената.

Добивање почист продукт врз катодата се постигнува на два начина:

1. со отстранување на јоните на можните загадувачи, односно со пречистување на електролитот пред електролизата, и

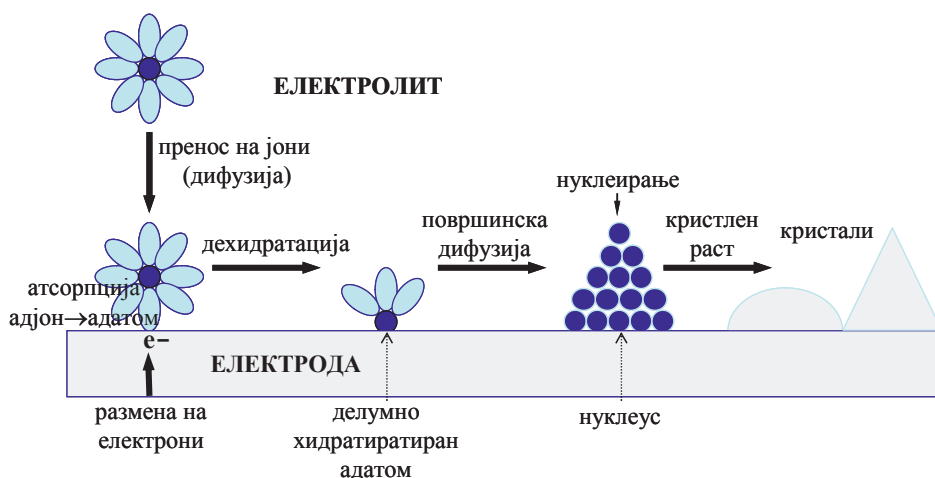
2. со зголемување на разликата меѓу потенцијалите на таложее на основниот метал и на можните примеси. Колку е оваа разлика поголема толку потешко ќе се таложат примесите. Нормално, основниот метал треба да има потенцијал попозитивен од оној на примесите.

При индустриската изведба на електролизата секогаш се пречистува електролитот. Меѓутоа, металите се добиваат од руди во кои концентрацијата на основниот метал е мала, понекогаш и помала од онаа на примесите, па, и со повеќекратно пречистување, лужината-електролит не може да се ослободи од сите непожелни примеси. Затоа и се усвојува оптимален однос меѓу трошоците за пречистување и ефектот што се постигнува со тоа.

Таложeње метали

Таложeњето на металите врз катодата е еден од најмасовните процеси во електрохемиската индустрија воопшто. Тоа може да биде електрорафинирање, електродобивање, галванизирање и електроформирање на металите.

На сликата 1-4 е даден шематски приказ на процесот на таложeње на металите по пат на електролиза.



Слика 1-4 Шематски приказ на процесот на таложeње на металите

Како што се гледа, таложeњето метали се одвива во повеќе етапи, и тоа:

1. транспорт на хидратирани метални јони од растворот кон електродата (дифузија),
2. делумно дехидратирање, па размена на полнежи меѓу јоните и електродата,
3. целосно дехидратирање и површинска дифузија на така создадените адатоми по електродната површина, сè до местото

на вградување во кристалната решетка или до местото каде што се создава нуклеус на металната фаза,

4. растење на кристалот.

Прикажаниот редослед го претставува механизмот на реакцијата на таложење метали. Сите овие степени во механизмот се одвиваат со одредена брзина. Оној степен што се одвива со најмала брзина ја определува брзината на вкупниот процес на таложење на металите. Така, ако е најбавен процесот на пренос на металните јони до катодата (дифузија), велиме дека процесот на таложење метали е дифузиски контролиран. Ако, пак, е најбавен процесот на размена на електрони помеѓу катодата и металните јони, таложењето метали е електрохемиски контролирано. При најмала брзина на процесот на вградување на разелектризираните метални атоми во кристалната решетка на металот–подлога (катодата), процесот е кристализациски контролиран.

Издвојување водород

Издвојувањето водород врз катодата истовремено со основниот метал е многу честа појава, особено кај металите со стандарден електроден потенцијал со негативен предзнак. Водородот може да потекнува како од водородните јони така и од молекулите вода.

Издвојувањето водород е непожелно поради тоа што:

– со него се намалува искористувањето на струјата за основниот процес (издвојувањето на метал) и со тоа поскапува производството,

– водородот предизвикува проблеми во погонот за електролиза, и тоа:

1. создава магла од капки електролит што меурчињата гасен водород ги носат со себе. Капките електролит предизвикуваат корозија на опремата или на конструкцијата на халата и го загрозуваат здравјето на вработените во погонот;
2. создава експлозивни смеси со кислородот од воздухот;
3. може да се раствори во металот врз кој се издвојува и да ги влоши неговите својства. Кај челиците и кај некои други

метали, ова се манифестира со т.н. водородна крстост или, дури, и водородно прскање;

4. издвојувањето водород може да предизвика порозност на катодниот депозит ако меурчињата водород останат заробени во металот што се таложи,
5. издвојувањето гас ја смалува спроводливоста на електролитот поради фино диспергираните меурчиња, а со тоа го зголемува омскиот пад на напонот низ електролитот.

Таложeње легури

Таложeњето легури е една од најсложените задачи на електрометалургијата. Добивање легури со строго определен состав и во текот на долго време е можно само ако во растворот се одржува константна концентрација на металните јони – компоненти на легурата.

Секогаш кога рамнотежните електродни потенцијали на два метала се доволно блиски еден до друг (разлика до $0,1 \div 0,2$ V), при таложeњето врз катодата ќе се добива легура на тие два метала. Генерално, каков ќе биде составот на легурата, зависи од вредностите на електродните потенцијали (врз катодата прв почнува да се таложи оној катјон кој во тие услови има попозитивен потенцијал). Во крајна линија, во легурата позастапен ќе биде оној метал што има попозитивен потенцијал при дадената густина на струјата на таложeње.

Во случаи кога потенцијалите на двата метала се многу оддалечени, се применува нивно „добрближување“. Така, на пример, веќе видовме дека разликата помеѓу потенцијалите на цинковите и бакарните јони е околу 1,1 V (погл. 1.4) и затоа тие од заеднички раствор не можат да се таложат истовремено. Меѓутоа, со додавање на некои анјони, металните јони се претвораат во комплексни анјони. Потенцијалите на таложeње на ваквите комплексни јони се разликуваат од оние на едноставните јони. На пр., во цијанидни раствори, разликата помеѓу потенцијалите на Zn^{2+} и Cu^{2+} станува само 0,2 V и при таложeње од заеднички раствор се добива легура (месинг).

1.8.2 АНОДНИ ПРОЦЕСИ

Заедничко за сите анодни процеси е што во нив настанува оксидација. Како што рековме, во случај на електролиза оксидирањето се одвива врз позитивната електрода.

Кај процесите на електролиза се одвиваат различни анодни процеси. Сепак, може да се изврши типизирање. Така, во електрометалуршката практика, каде што анодите најчесто се од метал, основен аноден процес е оксидирањето на металот. Доколку со оксидирањето се добиваат растворливи продукти – соли на металот, тогаш зборуваме за **растворлива анода**. Доколку, пак, продуктите се нерастворливи, основен аноден процес е издвојувањето гас (најчесто кислород). Во такви случаи, станува збор за **нерастворливи аноди**.

Електролиза со растворливи аноди се применува кај електрорафинирањето на металите, а со нерастворливи – кај електродобивањето на металите.

Оксидирањето на металот – анода е неизбежен процес, само што тоа се одвива во различен степен. Освен оксидирањето до растворлив продукт или до создавање дебел оксиден слој, при оксидирањето може да се добие и екстремно тенок оксиден филм со изолаторски својства. Во ваков случај зборуваме за **пасивирање на анодата**.

Кај металните аноди што се раствораат треба да се знае дека растворањето е условено од:

- кристалната состојба на анодата и
- присуството на примеси од други метали во неа.

Во случаи кога е можно создавање јони со различна валентност треба да се знае која валентност колку е застапена. При анодното растворање на метали што имаат повеќе валентни состојби, доминантно ќе биде застапена само една валентност. Од градбата на атомот зависи дали тоа ќе биде пониската или повисоката валентна состојба.

Така, бакарот се раствора, пред сè, со создавање бакар(II) јони, додека бакар(I) јоните се застапени многу малку. Кај железото е застапена пониската валентност, железо(II), додека железо(III) јоните се

создаваат во занемарливи количества. По правило, се создава постабилниот јонски облик.

Кај металите од главните групи на периодниот систем (p и s метали), тоа е повисоката валентна состојба, додека кај оние од подгрупите (d метали), постабилна е пониската валентност.

Исто така, треба да се знае и што настанува во случај на акумулирање јони во прианодниот слој. Јоните настанати со растворање на металот–анода се акумулираат во слојот електролит непосредно до анодата. Така, прианодниот слој натпросечно се збогатува со катјони Me^{n+} , но и со соединение на тие катјони ($Me^{n+}A^{n-}$). Кога со акумулирање ќе се надмине границата на растворливост на соединението ($Me^{n+}A^{n-}$), вишокот материја ќе се исталожи. Се создаваат кристалчиња во растворот или тенок филм од нерастворлив продукт врз анодата. Ваквиот филм го менува текот на натамошното одвивање на анодниот процес. Тој ја блокира и ја изолира анодата од електролитот, но и го отежнува отстранувањето на настанатите катјони. Во секој случај, филмот претставува бариера за растворање на анодата. Филмот натаму може да претрпи трансформирање и да стане толку компактен и добро прилепен за анодата, што нејзиното растворање практично запира. Во ваков случај зборуваме за **пасивирање на анодата**, односно за намалување на брзината на нејзиното растворање во услови кога нормално се очекува таа интензивно да се раствора.

1.9 ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА И ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ НА МЕТАЛИТЕ

На почетокот видовме дека во металургијата електролизата се користи на различни начини и за постигнување различни цели. Така, електролизата во металургијата овозможува металот да се добие од негово соединение (електродобивање), да се пречисти недоволно чист метал (електрорафинација) или да се превлече со тенок слој од друг метал (галванизација). Првите два процеса имаат најголемо значење во електрометалургијата и екстрактивната металургија воопшто, па во ова

поглавје ќе се запознаеме со нивните главни особености и меѓусебните разлики.

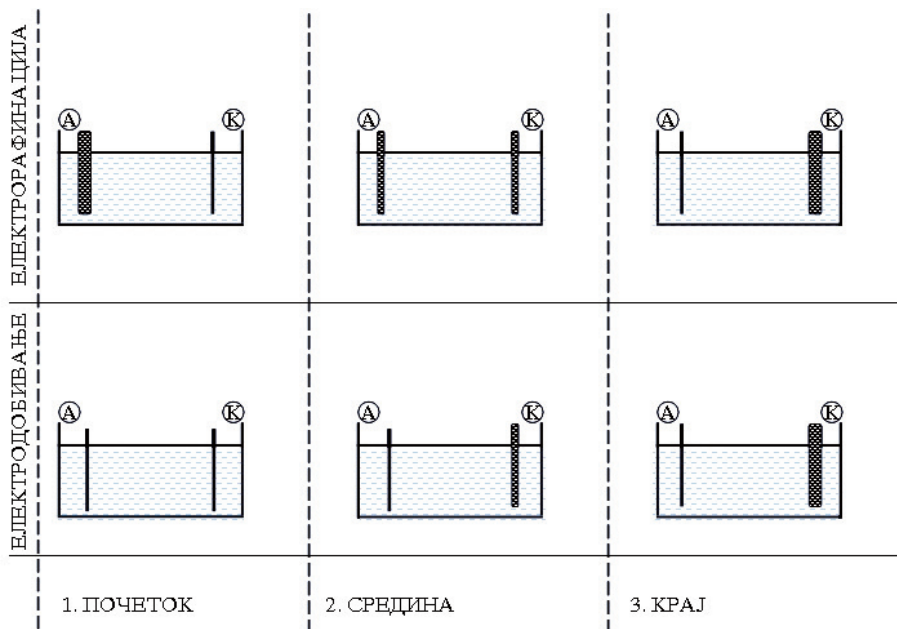
При **електродобивањето**** (англ. *electrowining*), низ ќелијата циркулира електролит со кој континуирано се внесуваат метални јони што се таложат врз катодата. Со тоа се **добива** метал.

При **електрорафинирањето** (англ. *electrorefinig*), во ќелијата се внесуваат аноди од недоволно чист метал. При електролизата анодите се раствораат, а врз катодата се таложат чист метал. Со тоа металот се **пречистува** до саканиот степен.

Зависно од видот на суровината со која се внесува металот во ќелијата, електролизата може да биде намената за добивање или за пречистување на металот.

На сл. 1-5 е претставена шема на овие два процеса, од која се гледаат разликите меѓу добивањето и пречистувањето метали по пат на електролиза. Така, при електрорафинирањето, во ќелијата се внесува веќе добиен метал (анода), кој само се ослободува од нечистотиите (што ги има околу еден процент). Во текот на електролизата анодата се раствора (растворлива анода) и се троши (сл. 1-5, горе). Кога ќе остане 10-15% од масата на влезната анода, процесот на електрорафинација запира и анодата се заменува со нова. При електродобивањето, пак, се внесува соединение од кое со електролизата се добива метал. Во овој случај анодата е нерастворлива, а врз неа се одвива оксидација на хидроксилните ањони во електролитот до гасен кислород. Во тек на процесот таа не ги менува своите димензии (сл. 1-5, долу). Значи, во првиот случај металот се внесува преку анодата, и тоа во метална состојба, а во вториот – преку електролитот, во вид на соединение. Во двата случаја, катодите на почетокот претставуваат тенки листови (најчесто од металот што сакаме да го добиеме/рафинираме) и во тек на процесот нараснуваат.

** - Додека терминот **електрорафинирање** е прифатен во нашиот јазик (пречистување на веќе добиен метал), терминот **електродобивање** е релативно нов. Со него се означува процес во кој металот се добива директно во фазата на електролиза од негово растворено (растопено) соединение.

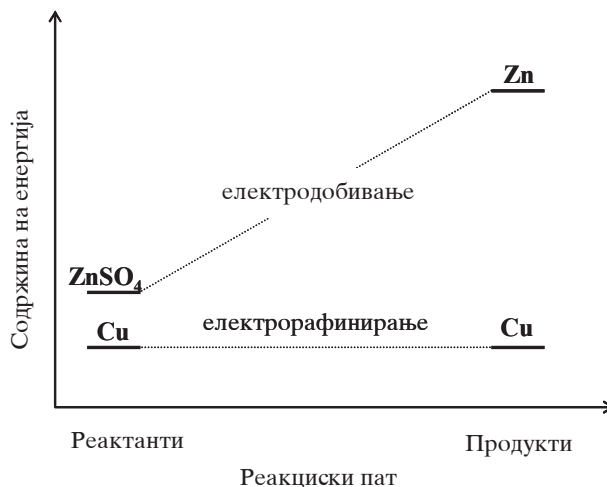


Слика 1-5 Шематски приказ на процесот на електрорафинирање (горе) и електродобивање (долу)

(A = анода; K = катода)

Друга битна разлика помеѓу овие два процеса е во количеството електрична енергија потребно за електролизата. Додека за електрорафинирање се трошат релативно мали количества електрична енергија (на пример, $0,15 \div 0,25 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ катоден бакар или $0,7 \div 1,1 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ катодно сребро), при електродобивањето се трошат и десетина пати повеќе енергија (на пр., $3,0 \div 3,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn или $2,0 \div 2,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd). Вака драстичната разлика во потрошената енергија се должи на различната природа на споредуваните електролизи. Во основа, во процесите на електрорафинирање нема хемиска претворба. Нема хемиска реакција (од анода со типично $98 \div 99\%$ Cu се добива катода со $99,99\%$ Cu), па нема ни трошење енергија за хемиска претворба.

При електродобивањето се врши хемиска претворба (на пр., од соединение, $ZnSO_4$ се добива метал, Zn), за што е потребно да се вложи енергија. На сл. 1-6 е прикажана шема на промените на енергијата при вршење на овие два вида електролиза.

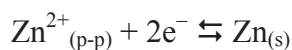


Слика 1-6 Споредба на промената на содржината на енергија при електрорафинација и при електродобивање

ЗАДАЧИ

1. Да се определи рамнотежниот електроден потенцијал на цинкова прачка потопена во 0,1 М раствор на $ZnSO_4$ на $25^\circ C$.

Решение:



Рамнотежниот потенцијал на цинковата електрода се пресметува по Нернстовата равенка која во дадениот случај гласи:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{z} \cdot \log C_{Zn^{2+}}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 0,1 = -0,7925 \text{ V}$$

2. Да се пресмета стандардниот рамнотежен електроден потенцијал на претворбата на калајните јони од двовалентни до четивалентни на 25°C, ако рамнотежниот потенцијал на претворбата изнесува 0,18 V, а активноста на Sn⁴⁺ јоните е 0,01 mol·kg⁻³, а на Sn²⁺ јоните 0,001 mol·kg⁻³.

Решение:



$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{C_{\text{Sn}^{4+}}}{C_{\text{Sn}^{2+}}}$$

$$0,18 = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,01}{0,001}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,18 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,01}{0,001} = 0,18 - 0,0295 \cdot \log 10$$

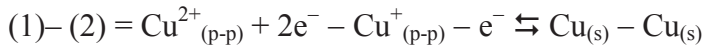
$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,1505 \text{ V}$$

3. Да се пресмета стандардниот рамнотежен електроден потенцијал на претворбата Cu²⁺ → Cu⁺, ако се познати стандардните рамнотежни потенцијали на електродните реакции:

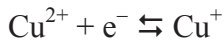


Решение:

Реакцијата Cu²⁺ → Cu⁺ ја добиваме со одземање на реакциите (1) и (2):



или



Така, стандардниот рамнотежен потенцијал на бараната електродна реакција ќе биде еднаков на разликата на стандардните рамнотежни потенцијали на реакциите (1) и (2):

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,34 - 0,522 = -0,182\text{V}$$

4. Во ќелија за добивање на магнезиум се пропушта струја од 65 kA, а искористувањето на струјата е 88%. Да се пресмета количеството магнезиум добиено за 24 часа, како и специфичната потрошувачка на енергија по 1 t Mg, ако напонот на ќелијата е 6,4 V.

Решение:

Согласно Фарадеевиот закон за електролиза искажан преку равенките 1-3, 1-4 и 1-5, имаме:

$$m_{\text{Mg}} = \frac{A_{\text{Mg}}}{z \cdot F} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_i$$

Знаеме дека 96485 C се еквивалентни на 26,8 A·h, имаме:

$$m_{\text{Mg}} = \frac{24,3}{2 \cdot 26,8} \cdot 65000 \cdot 24 \cdot 0,88 = 621878,4 \text{ g/ден} = 621,88 \text{ kg/ден}$$

Согласно равенството 1-10 за специфичната потрошувачка на електрична енергија за одвивање на процесот на електролиза, имаме:

$$\frac{W}{m} = \frac{U_{\text{ќелија}}}{q_{\text{Mg}} \cdot \eta_i} = \frac{6,4}{0,453 \cdot 0,88} = 16,0546 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1} = 16055 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$$

ПРАШАЊА

1. Кои се основните елементи од кои се состои електричното коло за одвивање на процес на електролиза?

2. Какви треба да бидат електродите за успешно и економично одвивање на електролизата?
3. Што треба да содржи електролитот за успешно и економично одвивање на електролизата?
4. Каква треба да биде ќелијата за успешно и економично одвивање на електролизата?
5. Што е рамнотежен електроден потенцијал, а што стандарден електроден потенцијал?
6. Што може да се предвиди врз основа на вредноста на стандардниот електроден потенцијал?
7. Каков е редоследот на таложење на металите врз катодата ако во електролитот се присутни јони со различен електроден потенцијал?
8. Каков е редоследот на растворање на металите на анодата ако во неа се присутни метали со различен електроден потенцијал?
9. Што е теориски напон на разложување на една ќелија за електролиза?
10. Каков електроден процес се одвива на анодата, а каков на катодата при процес на електролиза?
11. Како гласи Фарадеевиот закон за електролиза?
12. Како се дефинира електрохемискиот еквивалент на металите?
13. Што е искористување на струјата?
14. Од што зависи специфичната потрошувачка на енергија при еден процес на електролиза?
15. Каков треба да биде напонот, а какво искористувањето на струјата, за процесот на електролиза да се одвива со помала специфична потрошувачка на енергија?
16. Што е поларизација, а што пренапон?
17. Какви видови пренапон може да има при процес на електролиза?

18. Кои се најчести катодни процеси при процес на електролиза во електрометалургијата?
19. Кои последователни процеси се одвиваат при електролитско таложење на металите?
20. Зошто е непожелно катодното развивање водород при таложење на металите?
21. Како се таложат легури од метали чии електродни потенцијали значително се разликуваат?
22. Какви може да бидат анодите во електрометалуршката практика?
23. Што е извор на јони за таложење на металот врз катодата при електрорафинација, а што при електродобивање на металите?
24. Каква разликата помеѓу процесот на електрорафинација и електродобивање на металите од аспект на потрошувачката на енергија?

2. ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА БАКАР

2.1 ТЕОРЕТСКИ ОСНОВИ

Бакарот произведен по пирометалуршка постапка содржи одредено количество примеси, од 0,5 до 2%, кои значително влијаат на влошување на неговите механички и електрични особини. На пр., содржина на фосфор од 0,15% ја намалува електричната спроводливост за 60%, додека истото намалување се постигнува при содржина на арсен од 0,5%. Значи една од главните причини поради кои бакарот мора да оди на процес на електрорафинација е **подобрувањето на електричните особини**. Од друга страна, како и останатите обоени метали, и пирометалуршкиот бакар во себе содржи значително количество благородни метали (Au, Ag, Pt, Pd). Така, втора важна причина за негова рафинација е **извлекувањето на благородните метали**.

Принципот на електрорафинарање на бакарот е следниот:

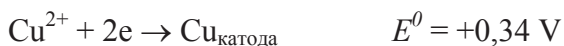
1. При пропуштање истонасочна струја во ќелијата за електролиза, анодата (суров пирометалуршки бакар) почнува електрохемиски да се раствора, при што бакарот преминува во електролитот во вид на бакарни катјони:



Заедно со бакарот, на анодата се раствораат (преминуваат во катјони) и сите примеси кои имаат понегативен електроден потенцијал од него. Оние кои се попозитивни од бакарот не се раствораат и како нерастворливи паѓаат во **анодниот мил** кој се создава под анодата.

2. Вака создадените катјони на бакарот и примесите патуваат кон катодата.

3. На катодата бакарните катјони примаат електрони кои таа ги испушта и се создава метален бакар:



Да се потсетиме дека во присуство на различни видови јони врз катодата ќе се исталожат оние кои имаат најпозитивен електроден потенцијал, а тоа се бакарните јони. Јоните на понегативните примеси се концентрираат во електролитот. По некое време тој треба да се прочисти, бидејќи при доволно висока концентрација на примесните јони се создаваат услови за нивно таложеење врз катодата, а со тоа доаѓа до онечистување на катодниот бакар.

Вкупната реакција при електрорафинарањето бакар, еднаква на збирот на процесите на анодата и катодата, во случајов е нула ($\text{Cu}_{\text{анода}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{катода}}$), што значи дека не се одвива хемиска претворба. Затоа и теорискиот потенцијал на разложување е 0 V ($-0,34 + 0,34 = 0$). Во практиката, разликата на потенцијалите помеѓу бакарната анода и бакарната катода не е 0, туку $0,2 \div 0,3$ V, како последица на различните отпори во колото за електролиза (види погл. 1.6 и 1.7, рав. 1-12).

Според концепцијата на електрорафинарањето, нечистотиите од анодниот бакар не треба се таложат врз катодата. За да се постигне тоа, потребно е:

– да се избере електролит во кој не се раствораат сите нечистотиите од анодниот бакар. Во случајов тоа е кисел сулфатен раствор ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$);

– да се одржува ниска концентрација на нечистотиите во електролитот, со што се спречува нивно таложеење врз катодата. Ова се постигнува со систематско пречистување на електролитот.

2.2 РАСПРЕДЕЛБА НА ПРИМЕСИТЕ

Анодите од пирометалуршки бакар што се користат при електрорафинарањето содржат, типично, $98,0 \div 99,5\%$ Cu, и $0,5 \div 2\%$ нечистотиите. Во табелата 2-1 се наведени примесите присутни во анодниот бакар, кои

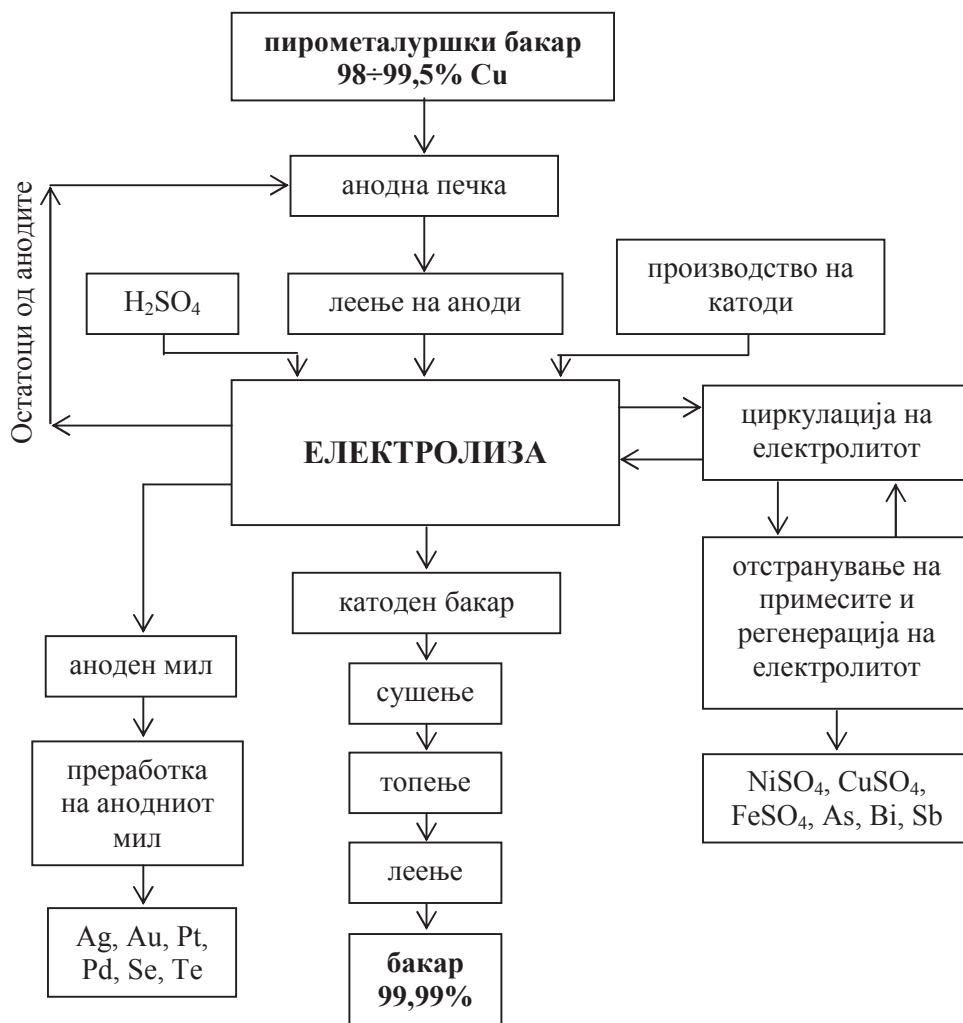
се поделени во пет основни групи согласно нивното однесување при електролизата. За да се добие што почист катоден бакар, потребно е да се спречи таложењето на овие нечистотии врз катодата. Однесувањето на секоја примеса во текот на електролизата е специфично и е условено со нивните физичко-хемиски својства. Во табелата 2-1 е наведено и однесувањето на примесите од карактеристичните групи.

Табела 2-1 Содржина на примеси (масени %) во анодниот бакар и нивно однесување во тек на електрофинацијата

	Елемент	Анода	Однесување при електролизата
I	Ag	до 0,5	Овие примеси не се раствораат туку создаваат т.н. аноден мил. Овој мил паѓа на дното под анодите или останува залепена врз нив. Анодниот мил се прибира и служи како суровина за производство на овие метали.
	Au	до 0,004	
II	S	до 0,005	Овие примеси се присутни во анодите главно како тешко растворливи соединенија на бакарот и среброто (сулфиди, селениди, телуриди). Затоа и при електролизата минуваат во анодниот мил речиси непроменети.
	Se	до 0,2	
	Te	до 0,03	
III	Pb Sn	до 0,5	При растворањето од анодата овие два метала веднаш реагираат со сулфатните анјони од растворот и создаваат тешко растворливи сулфати (PbSO_4 , со растворливост на 25°C од околу $0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, односно $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$), кои паѓаат во анодниот мил.
IV	As	до 0,1	As и Sb делумно се раствораат во електролитот, а делумно паѓаат во анодниот мил. Доколку не се отстрануваат редовно, As и Sb ќе се таложат врз катодата и ќе го извалкаат катодниот бакар.
	Sb	до 0,2	
V	Bi	до 0,03	Овие метали се понеблагородни од бакарот, па затоа се раствораат заедно со него. Се акумулираат во електролитот и мора систематски да се отстрануваат од него. Притоа се добиваат и корисни производи – сулфати на кобалтот и никелот.
	Fe	до 0,006	
	Ni	до 0,7	
	Co		

2.3 ИНДУСТРИСКА ИЗВЕДБА

На сл. 2-1 е прикажана технолошка шема на процесот на електро-рафинација на бакарот.

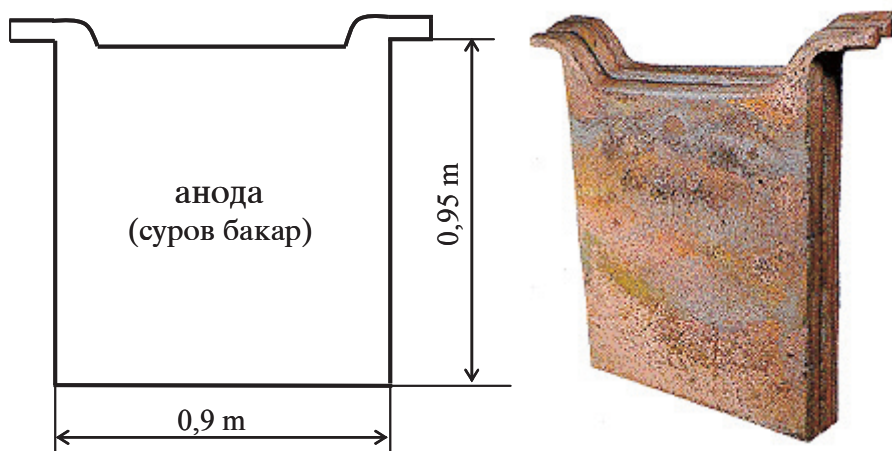


Слика 2-1 Технолошка шема на процесот на електрорафинација на бакарот

Во понатамошниот текст подетално ќе бидат образложени и илустрирани етапите и технолошките параметри на електрорафинацијата на бакарот.

Електроди

Анодите (сл. 2-2), излеани од конверторски бакар, имаат димензии, приближно 1x1 m. Нивната почетна дебелина изнесува 5 cm. При електрорафинарањето полека се истенчуваат и треба да се заменат пред да се скршат и да паднат во ќелијата. Преостанатите делови од анодите се промиваат, се топат и повторно се леат во нови аноди. Сите аноди во една ќелија меѓусебно се електрично поврзани, така што имаат ист потенцијал.

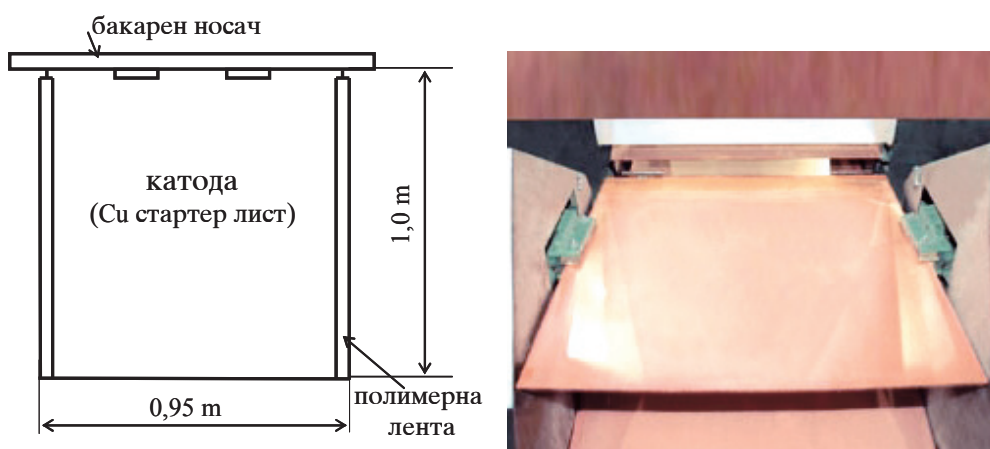


Слика 2-2 Напречен пресек и изглед на анода од пирометалуршки бакар

Почетните катоди се обично тенки (до 3 mm) т.н. starter-листови изработени од чист бакар (сл. 2-3), така што на крајот на електролизата не се прави разлика меѓу бакарот внесен со starter-листовите и оној исталожен во текот на електрорафинарањето. Димензиите на катодите се приближно исти со оние на анодите. Во поново време сè повеќе се користат плочи од не'рѓосувачки челик. Бакарните starter-

листови се произведуваат во самата рафинерија, и тоа со 24-часовно таложее бакар врз матични катоди од титан или врз тврдо валан бакар (поретко и врз не’рѓосувачки челик), при што се добиваат листови дебели од 0,5 до 1 mm, со маса од 4 до 7 kg.

Дебелината на катодите во текот на електрорафинирањето постепено расте. Откако ќе ја постигнат потребната дебелина, катодите се вадат, се плакнат и се продаваат или се носат на претопување и натамошна преработка.



Слика 2-3 Напречен пресек и изглед на катода

Анодите и катодите се сместуваат во ќелии полни со електролит, наизменично и рамномерно оддалечени една од друга. Со тоа се постигнува меѓу нив да тече иста струја, така што и векот на траење, односно периодот на замена на сите аноди од една ќелија е ист.

Електролит

Електрорафинирањето на бакарот се врши со електролит што содржи: $\text{Cu} - 40 \div 50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 160 \div 200 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, Cl^- јони $- 0,02 \div 0,05 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ и нечистотии кои се создаваат за време на електролизата. Нивните максимално дозволени концентрации се наведени во табелата 2-2.

Електролитот се загрева до $65\div 70^{\circ}\text{C}$ со водена пареа, а при минувањето низ ќелијата за електролиза се лади за $2\div 5^{\circ}\text{C}$, за да се намалат испарувањата.

Табела 2-2 Дозволена содржина на нечистотии во електролитот

Нечистотија	Максимално дозволена концентрација, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
Ni	25
As	20
Fe	2
Sb	0,6
Bi	0,2

Електролитот во ќелијата циркулира со брзина $20 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Со циркулирањето се овозможува дотур на топол и пречистен електролит во ќелијата, изедначување на концентрацијата на адитивите по површината на катодата и отстранување на растворените нечистотии од ќелијата.

Ќелија за електролиза

Индустриските ќелии за електрорафинирање се долги $3\div 6 \text{ m}$, а широки и длабоки се $1,1$ до $1,3 \text{ m}$, така што на дното на кадата останува $0,1\div 0,2 \text{ m}$ простор без електроди. Во секоја ќелија се сместуваат $25\div 50$ парови анода/катода, коишто се поврзани паралелно. Ќелиите се од бетон и се обложени со поливинилхлорид или со олово (со $6\% \text{ Sb}$). Во поново време, во употреба се воведени и префабрикувани леени ќелии од полимерен бетон. Ваквите ќелии се доволно отпорни на електролитот, а интензитетот на нивното еродирање во текот на експлоатацијата е прифатлив. Со нив се поедноставува работењето на ќелиите, така што тие сè повеќе се прифаќаат.

Ќелиите се поврзуваат сериски во секции од 20 до 40. Бројот на ќелиите во секциите е избран така за да се постигне максимална ефикасност на наведените операции. Електричното поврзување меѓу ќелиите се врши така што катодите од едната ќелија се поврзуваат со анодите од следната ќелија итн. Поврзувањето обично се врши така што катодите од едната и анодите од соседната ќелија налегнуваат на иста шина поставена врз преградниот сид меѓу тие две ќелии.

На сл. 2-4 е прикажан еден погон за електрорафинарање на бакар од кој може да се види дека целиот под е пополнет со ќелии за електролиза со густо пакувани аноди и катоди.



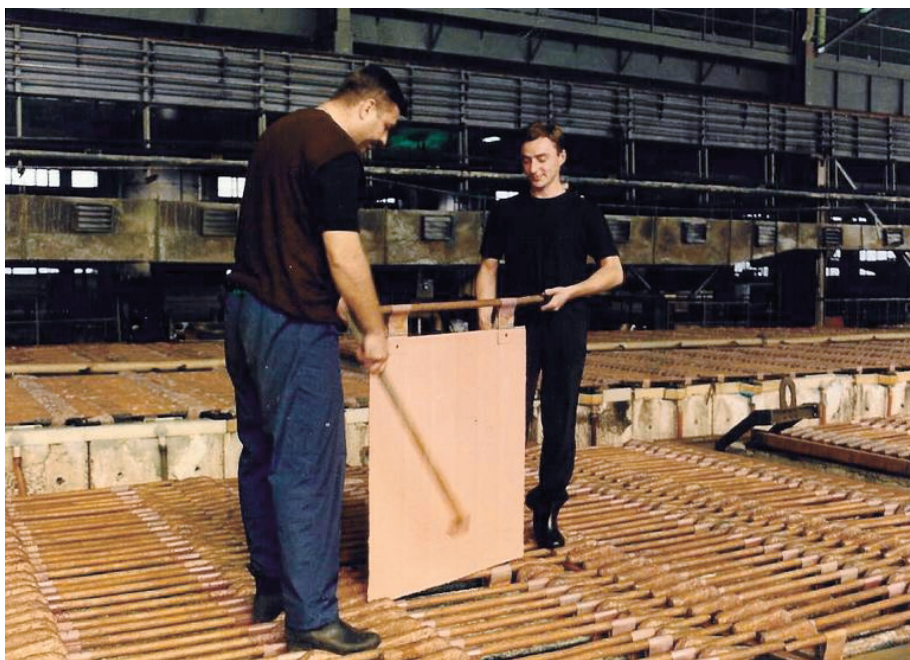
Слика 2-4 Погон за електрорафинација на бакар

Циклус на рафинарање

Електрорафинарањето започнува со редување аноди и катоди во ќелиите на тукушто исчистена секција. Електродите се поставуваат во ќелиите со помош на кран, веќе прецизно спакувани во рамки-носачи. Откако ќелијата ќе се наполни со катоди, аноди и електролит, се вклучува во електричното коло. Почнува растворање на анодите и

таложее бакар врз катодите. Во некои погони за рафинација на бакар, катодите се вадат по 2÷3 дена и се израмнуваат со преси.

Катодите се вадат по 7 до 14 дена и се заменуваат со нови стартер-листови, односно плочи од не'рѓосувачки челик. Катодниот бакар се плакне и се испорачува или се топи, се лее и се финализира. Од секоја анода, тешка 100÷165 kg, се добиваат 2 или 3 катоди (ретко само една). Со замената на 2÷3 катоди во текот на растворањето на една анода, се постигнува поголема чистота на бакарот, бидејќи е намалена можноста за заробување аноден мил од површината на анодите (втората и третата катода се сè пооддалечени од веќе истенчената анода).



Слика 2-5 Замена на катодите во погон за електрорафинација на бакар

Работата на ќелиите се контролира редовно за да се отстранат кратките врски меѓу анодите и катодите.

Кратки врски настануваат поради виткање на тенките стартер-листови или поради создавање дендрити во катодниот депозит. Поради

нив се зголемува потрошувачката на струја, а поради заробувањето аноден мил во дендритните и свиткани катода се добива нечист бакар. Кратките врски се отстрануваат со израмнување на катодите и откинување на дендритите.

За време од 10÷28 дена, се раствораат околу 80÷85% од анодата. Остатоците од анодите се вадат од ќелиите, се плакнат, се топат и повторно се леат во аноди.

Електролитот треба да се прочистува за да не се дозволи растворените примеси да ги надминат дозволените концентрации. Нечистотиите што минале во електролитот се отстрануваат од него во посебни одделенија. Нерастворените нечистотии ($1\div 15 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ аноден бакар) се вадат со анодниот мил на крајот од циклусот и се носат во посебни одделенија за извлекување на Ag, Au и други метали (на пр., Pt, Pd, Se, Te).

Со тоа е завршен циклусот на рафинирање и може да почне нов.

2.4 ОПТИМАЛНИ УСЛОВИ ЗА ДОБИВАЊЕ ЧИСТ КАТОДЕН БАКАР

Основна цел на рафинирањето е да се произведат катода со голема чистота. Други важни цели се оваа операција да се изведе брзо и ефтино (со минимално трошење енергија, работна рака и материјали). Во натамошниот текст е наведено како да се постигне тоа.

Чистотата на катодниот бакар, пред сè, зависи од:

1. квалитетот на анодите и катодите,
2. квалитетот на електролитот (состав, заматеност, концентрација на адитивите, температура и циркулирање) и
3. струјниот режим (густина на струјата и др.).

Квалитет на електродите

Најчист бакар се добива кога катодите се поставени вертикално, а депозитот е рамен и ситнозрнест. Ситнозрнестите депозити содржат најмалку заробен електролит, односно аноден мил. Рамни вертикални

катоди се добиваат кога се користат рамни аноди и рамни катоди што висат вертикално во ќелијата и кога се одржува еднакво растојание анода-катада во целата ќелија. За одржување оптимални физички услови во текот на рафинирањето е неопходно редовно да се следи и да се спречува појавата на кратки врски (по пат на израмнување на свитканите катоди, односно со откинување на настанатите дендрити).

Квалитет на електролитот

За да се добијат што е можно почисти катоди, потребно е да се исполнети следниве услови поврзани со електролитот:

- константен дотур на доволно количество Cu^{2+} - јони до целата површина на катодите,
- константно одржување оптимална концентрација на додатоците за израмнување и раст на зрното до целата површина на катодите,
- спречување честичките од анодниот мил да дојдат во непосредна близина на површината на катодата,
- одржување мала концентрација на нечистотиите растворени во електролитот,
- изедначување на температурата на електролитот (околу 65°C) по целата површина на катодите.

Константен дотур на доволно бакарни јони до површината на катодите се постигнува со одржување нивна висока концентрација во електролитот ($40\div 50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), како и со константно циркулирање на електролитот низ ќелиите.

Најчесто користен додаток за израмнување е желатинот (колоиден протеин од коски) и тоа во количества од $0,03$ до $0,2 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ катоден бакар. Оптимална концентрација на додатоците во електролитот се постигнува со нивно додавање непосредно пред внесувањето на електролитот во ќелиите и со континуирано циркулирање на електролитот низ ќелиите.

Спречување честичките мил да дојдат до површината на катодите (а потоа таму и да бидат заробени) се постигнува со одржување бавно течење на електролитот, така што милот од анодите, односно од дното на ќелиите, не се подига и не стигнува до катодите. Ова се постигнува со оставање доволно растојание меѓу дното на ќелиите и долните рабови на електродите, како и со филтрирање на електролитот пред да влезе во ќелиите.

Бидејќи при зголемена концентрација на арсен во анодниот бакар се создава мил добро прилепен за анодите, понекогаш во стопениот аноден бакар намерно се додаваат мали количества As.

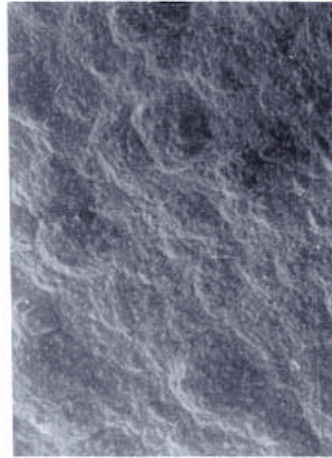
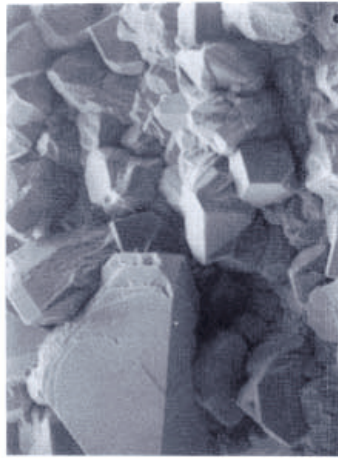
Електролитот се загрева до околу 65 °C. Потрошувачката на топлина е зголемена, но е оправдана поради тоа што со загревањето се зголемува спроводливоста на електролитот, а со тоа се постигнува следното:

- се смалува потрошувачката на електрична енергија за рафинирањето;
- се смалува густината на електролитот, со што се отежнува суспендирањето на честичките од анодниот мил;
- се смалува вискозноста на електролитот, поради што тој тече порамномерно низ ќелијата и зафаќа помалку од честичките аноден мил;
- се зголемува растворливоста на бакарниот сулфат во електролитот, што дава можност за работа со поголема концентрација на бакарни јони;
- се намалува можноста за пасивирање на анодите;
- се олеснува дифузијата на Cu^{2+} -јоните од анодите (каде што тие настануваат) кон катодите (каде што се вградуваат); се забрзуваат реакциите на размена на полнежи.

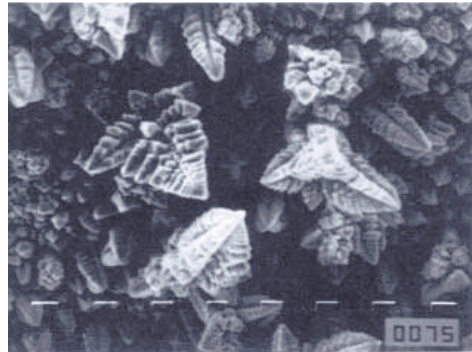
Сепак, не смее да се претера со загревањето, бидејќи со тоа се зголемува испарувањето на електролитот и потрошувачката на енергија.

Струен режим

Најважен параметар што ја условува чистотата на катодата е густината на струјата. При поголеми густини на струјата бакарот се таложи брзо, што е пожелно, бидејќи се зголемува производноста на погонот. Во тоа не смее да се претера, бидејќи при големи густини на струјата се намалува чистотата на катодниот бакар и се пасивираат анодите.



а)



б)

Слика 2-6 Структура на катоден бакар:

- а) ситнозрнест рамен депозит (поволна структура, технички применлива);
- б) дендритен депозит (неповолна структура, технички неприменлива).

Исто така, склоноста кон создавање дендрити (види сл. 2-6) е понагласена, што е непожелно, бидејќи дендритните депозити заробуваат повеќе електролит и аноден мил. Секоја постројка за рафинација на бакар усвојува таква вредност на густината на струјата, со која се балансираат ефектите на овие спротивставени појави. Пасивирањето може да се спречи ако се работи со густини на струи не поголеми од $25 \div 30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, зависно од содржината на нечистотиите во анодата. Загревање на електролитот, исто така, помага, бидејќи со тоа се олеснува растворањето на пасивниот филм.

2.5 ПОТРОШУВАЧКА НА ЕНЕРГИЈА

Потрошувачката на енергија при електрорафинарањето на бакарот изнесува $300\text{-}400 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ катоден бакар. При определувањето на потрошувачката се зема предвид вкупната електрична енергија потрошена при рафинарањето, како и вкупната маса на произведениот бакар.

Од равенката 1-10 (погл. 1.6) се гледа дека специфичната потрошувачка на енергија е помала ако се зголеми искористувањето на струјата, а се намали напонот на ќелијата за електролиза. При запазување на оптималниот режим на електрорафинарањето, се постигнува искористување на струјата и до 98,5%. Таа се одржува доволно високо со спречување на кратките врски. Напонот на ќелијата се смалува со одржување мал електричен отпор на електролитот и на сите контакти во колото за електролиза.

Покрај струјата, во процесот на електрорафинарање се трошат и фосилни горива и тоа за загревање на електролитот и за претопување на нерастворените делови од анодите.

ЗАДАЧА

1. При електрорафинарање на бакар се користат катоди т.н. „матични листови“, добиени со електродепозиција на бакар врз многу тенки лимови од не’рѓосувачки челици во специјални ќелии. Да се

определат масата и дебелината на катодата со димензии 860x860 mm, ако процесот трае еден ден, при пропуштање на катодна густина на струја од $i = 200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, а искористувањето на струјата е 96%. Густината на бакарот изнесува $8,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Решение:

Масата на бакарната катода може да се пресмета согласно Фарадеевиот закон изразен со равенството 1-5 (погл.1-5):

$$m_{\text{Cu}} = I \cdot t \cdot \frac{A_{\text{Cu}}}{z \cdot F} \cdot \eta_i = I \cdot t \cdot q_{\text{Cu}} \cdot \eta_i$$

За да ја определиме масата на бакарот, треба најпрво да го пресметаме неговиот електрохемиски еквивалент, q_{Cu} и јачината на струјата I . Електрохемискиот еквивалент го определуваме според равенството:

$$q_{\text{Cu}} = \frac{A_{\text{Cu}}}{z \cdot F} = \frac{63,55}{2 \cdot 96485} = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot(\text{A}\cdot\text{s})^{-1}$$

Добиената вредност е изразена во $\text{g}\cdot(\text{A}\cdot\text{s})^{-1}$ (грам по ампер-секунди), а за да ја внесеме во горното равенство за определување на масата, мора да ја претвориме во $\text{g}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$ (грам по ампер-час). Еден час има 3600 s, што значи добиената вредност за q_{Cu} треба да ја помножиме со 3600:

$$q_{\text{Cu}} = 3,29 \cdot 10^{-4} \cdot 3600 = 1,186 \text{ g}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$$

Истата вредност можеме да ја прочитае и во табелата 1-3 (погл. 1-5), со што ја утврдуваме точноста на нашата пресметка.

Во условот на задачата е дадена густината на струјата $i = 200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, а во почетното равенство за пресметка на масата на бакарот ни треба јачината на струјата I изразена во ампери (A). Густината на струјата беше дефинирана како однос на јачината на струјата и површината на катодата (види погл. 1-7):

$$i = \frac{I}{S}, \text{ односно}$$

$$I = i \cdot S = 200 \cdot (0,86)^2 = 147,92 \text{ A}$$

Бидејќи густината на струјата е изрзена во $A \cdot m^{-2}$, површината на електродата ја изразивме во m^2 , иако во условот на задачата е изразена во mm^2 . Сега, може да се пресмета масата на бакарната катода:

$$m_{Cu} = 1,185 \cdot 147,92 \cdot 24 \cdot 0,96 = 4038,6 \text{ g} \approx 4,04 \text{ kg}$$

За пресметка на дебелината на катодниот бакар, d , тргнуваме од равенката за густина на металот која претставува однос помеѓу масата и волуменот на бакарната катода:

$$\rho_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{V} = \frac{m_{Cu}}{S \cdot d}$$

Во ова равенство непозната величина е дебелината на исталоже-ниот бакар d :

$$d = \frac{m_{Cu}}{\rho_{Cu} \cdot S} = \frac{4038,6}{8,9 \cdot (86)^2} = 0,0613 \text{ cm} = 0,613 \text{ mm}$$

Бидејќи густината е дадена во единици $g \cdot cm^{-3}$, површината во ова равенство ја изразуваме во cm^{-2} , а добиената дебелина е изразена во cm .

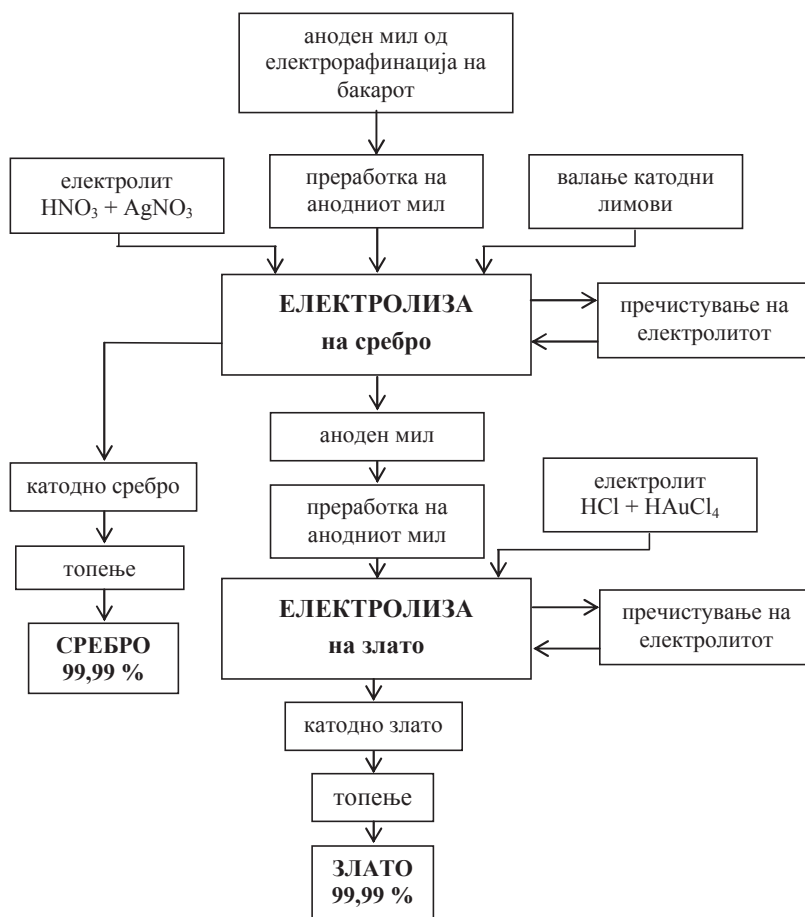
ПРАШАЊА

1. Објасни го принципот на електрорафинација на бакарот.
2. Колкав е теорискиот напон на разложување на ќелијата за електрорафинација на бакарот?
3. Кои се основните мерки за да се избегне или минимизира таложето на нечистотиите од анодниот бакар врз катодата, при електро-рафинација на бакар?
4. Наведи ги групите во кои се поделени примесите во анодниот бакар наменет за електрорафинација?
5. Какво е однесувањето на примесите од I-та група при електрорафинацијата?
6. Какво е однесувањето на примесите од II-та група при електрорафинацијата?

7. Какво е однесувањето на примесите од III-та група при електрорафинацијата?
8. Какво е однесувањето на примесите од IV-та група при електрорафинацијата?
9. Какво е однесувањето на примесите од V-та група при електрорафинацијата?
10. Од што и како се изработени анодите за електрорафинација на бакар?
11. Какви катоди се користат при електрорафинација на бакар?
12. Кој е вообичаениот состав на електролитот што се користи при електрорафинација на бакар?
13. По колку време се вадат катодите со исталожен бакар при електрорафинација?
14. Колку катоди се вадат во текот на растворање на една анода при електрорафинација на бакар?
15. Од што зависи чистотата на катодниот бакар добиен при електрорафинација?
16. Каков треба да биде квалитетот на електродите за добивање повисока чистота на катодниот бакар?
17. Каков треба да биде квалитетот на електролитот за добивање повисока чистота на катодниот бакар?
18. Каков треба да биде струјниот режим на електролизата за добивање повисока чистота на катодниот бакар?

3. ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ

Анодниот мил кој се добива при електрорафинација на бакарот се користи како суровина со чија рафинација се добива најпрво сребро-то, а потоа златото.



Слика 3-1 Технолошка шема на процесот на електрорафинација на сребро-то и златото

Со преработка на анодниот мил при електрорафинација на златото се издвојуваат платина и паладиум. На сликата 3-1 е прикажана технолошката шема на електрорафинација на среброто и златото.

3.1 ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА СРЕБРО

3.1.1 ТЕОРЕТСКИ ОСНОВИ

Принципите на електрорафинирањето на среброто и златото се исти како оние кај бакарот.

Потенцијалот на среброто е доволно попозитивен од оној на примесите растворливи во електролитот, така што не постои можност тие да се исталожат на катодата и да го извалкаат продуктот. Меѓутоа, треба да се внимава на бакарот, кој на анодата го има околу 1%, така што концентрацијата во електролитот брзо му расте. Имено, од анодата се раствора помалку сребро отколку што се таложи врз катодата, така што со тек на време растворот осиромашува со сребро. Бидејќи притоа расте концентрацијата на бакарните јони, постои опасност во еден момент да почне таложеење и на бакарните јони врз катодата. Затоа и е потребно повремено да се додаваат сребрени јони во електролитот.

Во процесот на електрорафинирање на среброто, на електродите се одвиваат следниве реакции:



3.1.2 ПЕРАБОТКА НА АНОДНИОТ МИЛ ДОБИЕН ПРИ ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА БАКАР

Како суровина за анодите најчесто се користи анодниот мил од електрорафинирањето на бакарот или од производството на некои други обоени метали, како Zn, Pb или Ni. Исто така, може да се користи и сребрен концентрат добиен од топилниците за олово и/или цинк.

Анодниот мил се третира со разблажена сулфурна киселина во оксидна атмосфера, при што најпрво се раствора бакарот. Преостанати-

от концентрат се загрева, при што испаруваат селенот и телурот. На крај, смесата се топи во т.н. Доре-печка, каде што се отстрануваат SiO_2 , Pb, Sb и заостанатиот Cu. Конечниот продукт на обработката е легура позната како **Доре-метал**, со типичен состав 93% Ag, 3% Au, 1% Cu, 0,05 Pd и 0,03% Pt. Од неа се излеваат аноди со димензии 200x400x20 mm. Нечистотиите присутни во анодата може да се поделат во три групи, како што е прикажано во табелата 3-1.

Табела 3-1 Однесување на примесите при електрорафинација на сребро

Елемент		Однесување при електролизата
I	Au, Pt, Pd	Овие примеси се попозитивни од среброто и не се раствораат на анодата, туку паѓаат во анодниот мил.
II	Pb, Sb, Bi, Sn	Овие примеси се понегативни од среброто, но со анјоните од електролитот градат нерастворливи соли, кои паѓаат во анодниот мил.
III	Cu, Ni, Fe, Zn	Овие примеси се понегативни од среброто, се раствораат на анодата и преминуваат во електролитот.

3.1.3 ЕЛЕКТРОЛИТ

Како **електролит** за електрорафинарање на среброто се користат нитратни раствори, иако притоа среброто се таложи во вид на игличести кристали (дендрити), кои може да создадат кратки врски. За да се добие во компактна состојба, ваквиот депозит мора да се претопи, при што се троши енергија, а постои и можност среброто да се извалка. Други анјони не се користат зашто нивните сребрени соли не се доволно растворливи, па не може да се примени доволна густина на струјата при електролизата. Инаку, од сулфатни и од цијанидни раствори се добиваат рамни, недендритни депозити на сребро. Цијанидните раствори се избегнуваат затоа што се токсични. Оттука, нитратните раствори се единствен избор за изведба на електрорафинарањето.

Недостатоците на нитратните електролити може да се намалат со дотерување на пренапонот на таложее на среброто, со додавање адитиви – фосфатни јони, со мешање на електролитот и со примена на нелинеарни струјни режими.

Концентрацијата на Ag^+ јоните во електролитот е околу $150 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, а $\text{pH} = 1\div 1,5$.

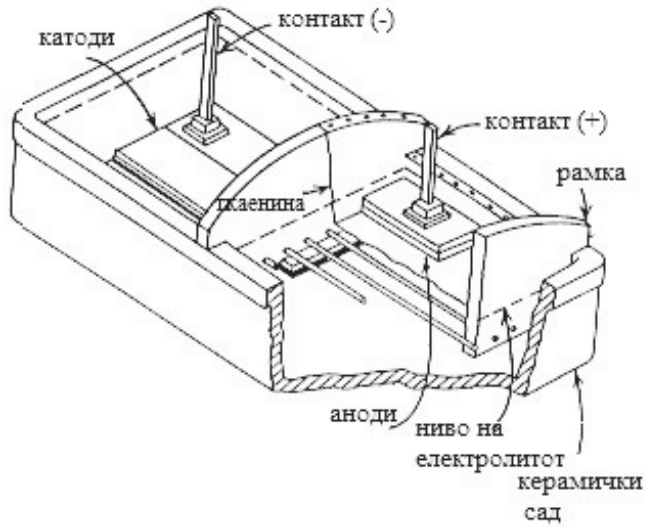
3.1.4 КЕЛИИ ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗА

Постојат два типа **келии за електрорафинирање** на среброто:

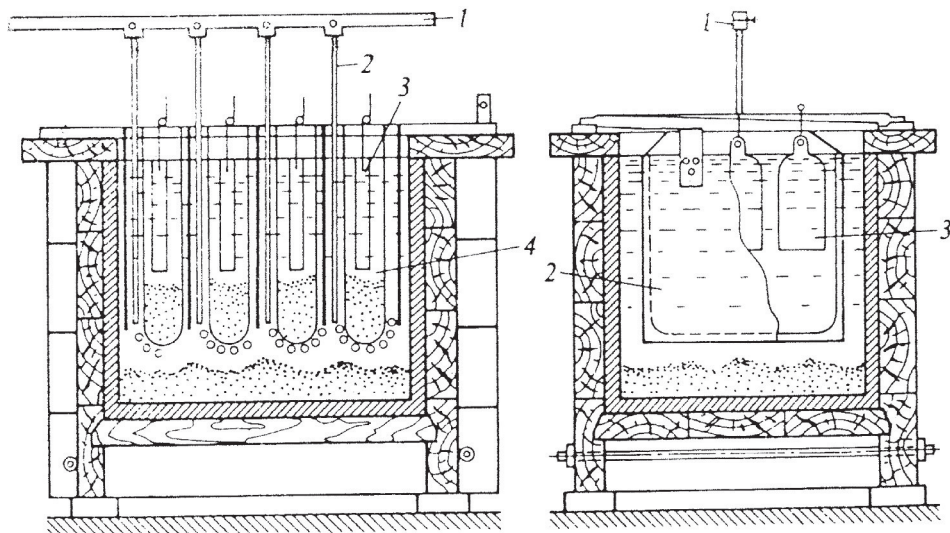
- Мебиусова и
- Балбах-Тимова.

Мебиусовата ќелија (сл. 3-2) е изработена од глина или пластика и содржи 4 аноди и 5 катоди. Електродите се поставени вертикално, слично како кај електрорафинирањето на бакарот. **Катодите** се од титан, не’рѓосувачки челик или од сребро ($0,50 \times 0,375 \times 0,0015 \text{ m}$). **Анодите** со висина од 43 cm, ширина 21 cm и дебелина 2,5 cm се сместени во ќесиња од пропилен или текстил во кои се собира анодниот мил. На дното на ќелијата се наоѓа сандак со перфорирано дно, во кој паѓаат сребрените кристали откинати од катодата. Откинувањето на сребрениите кристали од катодата се врши со стругач, кој постојано се движи над нејзината површина.

Балбах-Тимовата ќелија (сл. 3-3) претставува глазиран глинен сад со должина 1,22 m, ширина 0,61 m и длабочина од 0,3 m. Електродите се поставени хоризонтално. Дното на ќелијата е обложено со графитни плочки или со не’рѓосувачки челик и има улога на катода. Анодите со дебелина од 12 mm и напречен пресек од $0,09 \text{ m}^2$ се наоѓаат на врвот на ќелијата сместени во перфорирана рамка, на дното покриена со ткаенина што го задржува анодниот мил. Среброто од катодата се вади со специјални гребла по косата страна на ќелијата. Недостаток на оваа ќелија е големото растојание меѓу електродите, па напонот на ќелијата е висок, а со тоа и специфичната потрошувачка на енергија.



Слика 3-2 Внатрешен пресек на Мебиусова ќелија



Слика 3-3 Напречен пресек на Балбах-Тимова ќелија

1. контактни шини, 2. катода, 3. анода, 4. аноден мил

3.1.5 ИЗВЕДБА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Електролизата се изведува при густина на струјата од околу $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и температура од $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Потрошувачката на енергија е десетина пати поголема од онаа кај бакарот, поради зголеменото растојание меѓу електродите и отпорот на дијафрагмите.

Кога концентрацијата на бакарот ќе премине $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, електролитот се заменува со свеж. Од употребениот електролит, најпрво, со цементација со бакар се отстранува среброто, а потоа бакарот – со цементација со железо.

Анодниот мил собран во вреќичките околу анодата содржи злато, платина, паладиум и други метали и се користи како суровина за изработка на аноди од кои се добива Au, како и Pt и Pd.

3.2 ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА ЗЛАТО

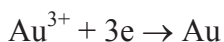
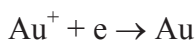
Со преработка на анодниот мил од електрорафинарањето на среброто, се добива легура за изработка на аноди од злато, со типичен состав 94% Au, 5% Ag и 1% Cu, Pt, Pt и Pb.

3.2.1 ТЕОРЕТСКИ ОСНОВИ

При **анодното растворање** на златото во хлориден електролит се одвиваат реакциите:



На катодата се таложат и двата вида јони:



Злато(I)-јоните може да се **диспропорционираат** според реакцијата:



Од анодата покрај златото се раствораат и бакарот, платината и палاديумот. Меѓутоа, поради екстремно позитивниот потенцијал на таложење на златото, тие не се таложат врз катодата.

Компактниот талог од среброхлорид што ја пасивира анодата се отстранува со наизменична струја. Притоа, потенцијалот на анодата континуирано осцилира. Во моментите на максимално позитивен потенцијал на анодата се развива кислород чии меурчиња механички ги откинуваат честичките од среброхлорид.

3.2.2 ЕЛЕКТРОЛИТ

Изборот на **електролитот** за електрорафинирање на златото не е едноставен. Златото може анодно да се раствора во повеќе раствори (хлоридни, цијанидни, тиосулфатни и други), но секој од нив има некој недостаток. Цијанидните не се користат поради нивната голема токсичност, иако златото добро се раствора во нив. Најчесто се користат хлоридните, и покрај тоа што во нив анодата се пасивира со компактен талог од нерастворлив AgCl , создаден од сребрени јони од анодата и хлоридни од електролитот.

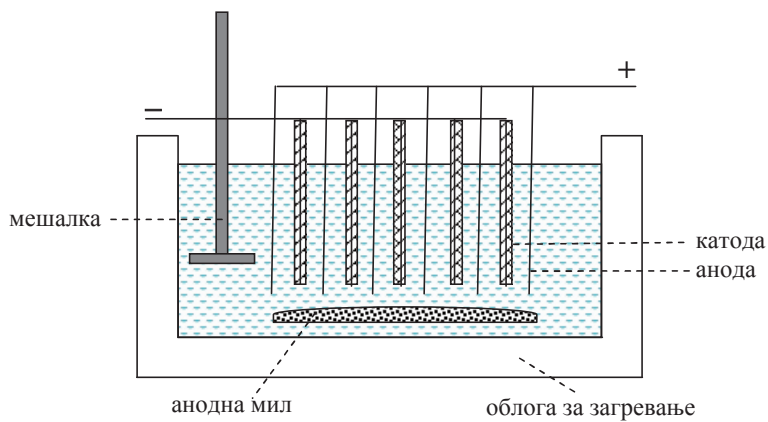
Електролитот е раствор на HAuCl_4 и HCl . Злато(III)хлороводородната киселина се добива според реакцијата:



Типичен состав на електролитот е $150\div 200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Au}^{3+}$ и $140 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$.

3.2.3 КЕЛИИ ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗА

Келиите за електрорафинирање на златото се мали и се загреваат со вода или со песочна бања. Најчесто користена е **Волвиловата ќелија** (сл. 3-4), изработена од стакло или порцелан. Таа е долга 40 cm, широка 28 cm и длабока 30 cm. **Анодите** се со димензија 20x10x1,25 cm. **Катодите** се тенки листови од електролитско злато, а во поново време се заменуваат со титанови лимови.



Слика 3-4 Напречен пресек на Волвиловата ќелија за електрорафинација на злато

3.2.4 ИЗВЕДБА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Електролизата се врши со густина на струјата од $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, при температура од $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Електролитот се заменува кога вкупната концентрација на платината и паладиумот во него ќе стане $75 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Од растворот богат со Pt и Pd се таложат соединенијата $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$. Со натамошна редукција, од нив се добиваат платина и паладиум во вид на сунѓер.

ЗАДАЧА

1. При електрорафинарање на среброто се користи анода со 87,5% Ag и 12,5% Cu. На анодата се раствораат двата метала со 100% искористување на анодната струја. Дебелината на анодите е 15 mm, а густината на анодната легура е $\rho_a = 10,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Електрохемискиот еквивалент на анодата изнесува $3,11 \text{ g}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$. Анодната густина на струјата изнесува $i_a = 200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, а анодите се раствораат од двете страни. Анодниот остаток изнесува 15% од почетната маса на анодата. Колку време трае растворањето на анодата?

Решение:

Масата на анодата што се раствора претставува 85% од нејзината вкупна маса, односно:

$$m = 0,85 \cdot m_a \quad (1)$$

Согласно Фарадеевиот закон (равенство 1-5) растворената маса од анодата е дадена со следното равенство:

$$0,85 \cdot m_a = q_a \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_{i(a)} \quad (2)$$

Бидејќи во задачата се бара да се определи времето на растворање, равенството 2 ќе го изразиме преку времето τ .

$$\tau = \frac{0,85 \cdot m_a}{q_a \cdot I \cdot \eta_{i(a)}} \quad (3)$$

Во ова равенство не ни се познати масата на анодата m_a и јачината на струјата I .

Масата на анодата m_a може да се изрази со равенството:

$$m_a = V \cdot \rho_a = S \cdot d \cdot \rho_a \quad (4)$$

каде што е:

V – волумен на анодата,

ρ_a – густина на анодата,

S – површина на анодата и

d – дебелина на анодата.

Од друга страна, јачината на струјата ја определуваме преку густината на струјата i , која беше дефинирана како однос на јачината на струјата која минува низ електродата (во нашиот случај анодата) I и површината на анодата, S :

$$i = \frac{I}{S} \quad (5)$$

Од равенството 5, следува:

$$I = i \cdot S \quad (6)$$

Ако равенствата за масата на анодата m_a (рав. 4) и јачината на струјата I (рав. 6) ги внесеме во равенката 3, се добива:

$$\tau = \frac{0,85 \cdot S \cdot d \cdot \rho_a}{q_a \cdot i \cdot S \cdot \eta_{i(a)}} = \frac{0,85 \cdot d \cdot \rho_a}{q_a \cdot i \cdot \eta_i} \quad (7)$$

Ако ги внесеме вредностите за величините во равенството 7, добиваме:

$$\tau = \frac{0,85 \cdot \frac{0,015}{2} \cdot 10,1 \cdot 10^6}{3,11 \cdot 200 \cdot 1} = 103,5 \text{ h}$$

Да ги појасниме вредностите на величините внесени во равенството 7. Во условот на задачата, дебелината на анодата ја изразуваме во m , а ја делиме со 2, бидејќи анодата се раствора од двете страни. Густината на анодата ја изразуваме во $g \cdot m^{-3}$ ($10,1 g \cdot cm^{-3} = 10,1 \cdot 10^6 g \cdot m^{-3}$). Густината на струјата и електрохемискиот еквивалент остануваат во истите единици. Бидејќи електрохемискиот еквивалент е изразен во $g \cdot (A \cdot h)^{-1}$, времето на растворањето на анодата го добиваме во часови (h).

ПРАШАЊА

1. Која е основната суровина за електролитско добивање на сребро и злато?
2. Објасни го принципот на електрорафинација на среброто.
3. Како се преработува анодниот мил за натамошна електролиза при која се добива сребро?
4. Наведи ги групите во кои се поделени примесите присутни при електрорафинација на среброто?
5. Какво е однесувањето на примесите од I-та група при електрорафинацијата?

6. Какво е однесувањето на примесите од II-та група при електрорафинацијата?
7. Какво е однесувањето на примесите од III-та група при електрорафинацијата?
8. Какви електролити се користат при електрорафинација на среброто?
9. Објасни го принципот на работа на Мебиусовата ќелија за електрорафинација на среброто.
10. Објасни го принципот на работа на Балбах-Тимовата ќелија за електрорафинација на среброто.
11. Што содржи анодниот мил добиен при електрорафинација на среброто и за што се користи тој?
12. Која е основна суровина за електрорафинација на златото?
13. Кои електродни реакции се одвиваат при електрорафинација на златото?
14. Какви електролити се користат при електрорафинација на златото?
15. Објасни го начинот на работа на Волвиловата ќелија за електрорафинација на златото.

4. ХИДРОМЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛИ

За разлика од пирометалуршките процеси кај кои извлекувањето на саканите метали се врши на високи температури во присуство на гасни редуценси/оксиданси, хидрометалуршкото производство на металите се одвива во водна средина (водени раствори), на температури под точката на вриење на водата (растворувачот).

Хидрометалуршкото производство на металите се состои од три основни стадиуми:

- лужење (растворање) на саканиот метал од неговите руди или концентрати,
- пречистување на лужината (растворот) од металните и неметалните нечистотии (примеси), кои го отежнуваат натамошното извлекување на саканиот метал,
- извлекување на саканиот метал во елементарна состојба или како доволно чисто соединение.

Обоените метали во своите руди и минерали најчесто се среќаваат како сулфиди, кои се тешко растворливи во водени раствори. Поради тоа, за да може успешно да се третираат хидрометалуршки, потребно е тие да преминат во соединенија растворливи во водени раствори (оксиди, сулфати и сл.). Тоа се прави со помош на процес на оксидационо пржење на сулфидните концентрати. Пржењето на концентрати наменети за натамошна хидрометалуршка преработка се разликува од она наменето за натамошно пирометалуршко третирање. Имено, при пржење на концентратите наменети за хидрометалуршка обработка треба да се постигне следното:

- целосно преминување на металните сулфиди до оксиди. Пржењето не смее да содржи повеќе од $0,2 \div 0,3\%$ сулфур. На пр., секоја

масена единица на сулфур врзува една масена единица на цинк во ZnS , кој е нерастворлив во водени раствори на киселини во кои се лужи цинковиот прженец;

– покрај, оксиди, прженецот треба да содржи 2-3% сулфати, за да се компензира загубата на сулфурна киселина (поточно сулфатните анјони) во процесот на електролиза, поради врзувањето на анјоните со метални примеси чии сулфати се нерастворливи во вода (на пр., $PbSO_4$);

– да се сведе на минимум создавањето ферити, кои најчесто се нерастворливи во водени раствори. На пример, Fe_2O_3 го врзува растворливиот ZnO во нерастворливо соединение $Fe_2O_3 \cdot ZnO$, со што се прават загуби на металот кој сакаме да го добиеме – цинкот;

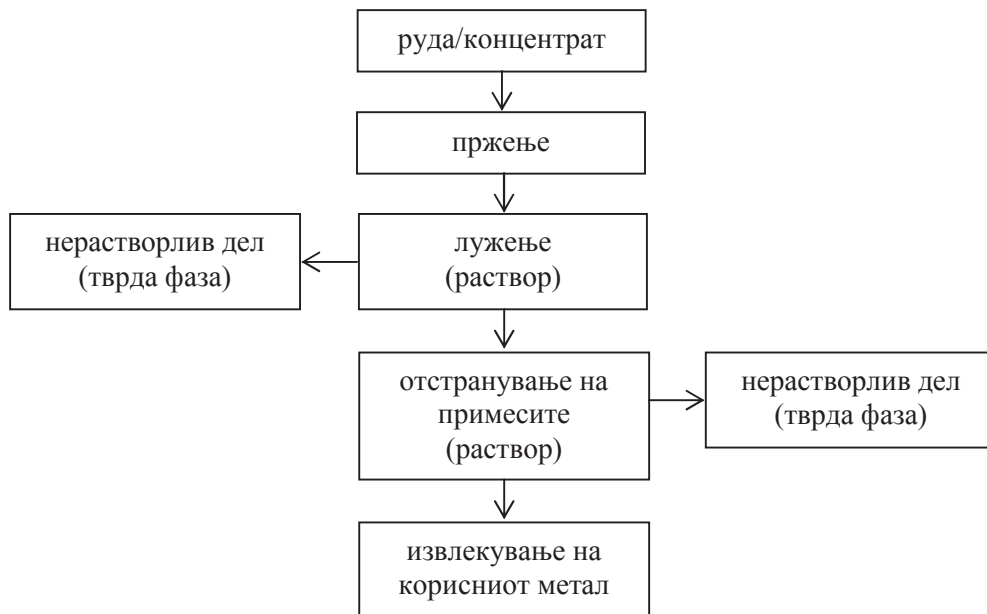
– да се ограничи создавањето лесно растворливи силикати, од кои при лужење во водени раствори се создава колоидна силициумова киселина. Таа го отежнува разделувањето на тврдиот нерастворлив дел од растворот;

– прженецот да биде со многу мали честички (прашкаст), бидејќи колку се помали честичките, толку е поголема реалната површина која доаѓа во контакт со растворувачот. Тоа овозможува полесно, побрзо и поцелосно растворање на прженецот;

– излезните гасови да содржат над 4% SO_2 , за да може да се искористат за производство на сулфурна киселина.

За разлика од ова, при пржењето на концентратите наменети за пирометалуршка обработка, дозволена е поголема содржина на сулфур (1-2%); поголема содржина на ферити и силикати кои при пирометалуршка редуција делумно се редуцираат, а поголемиот дел учествува во создавање на троската; прженецот не е прашкаст, туку е агломериран во покрупни порозни гранули.

Врз основа на изнесеното, општата технолошка шема на хидрометалуршко добивање на металите има облик како што е прикажано на сл. 4-1.



Слика 4-1 Технолошка шема на хидрометалуршко добивање на металите

По пржењето (преминување на нерастворливите сулфиди во растворливи оксиди) рудниот концентрат се лужи. По лужењето по пат на згуснување или филтрирање се разделуваат течната и тврдата фаза. Растворот содржи соединенија на корисниот метал и дел од примесите присутни во концентратот. Следува отстранување на примесите со помош на различни методи, во кои тие се отстрануваат како соединенија (кристализација на соли или хидролиза) или пак како метали (при цементација). На крај кога растворот е чист од примесите, следува извлекување на корисниот метал, најчесто по пат на електролиза (електродобивање) или цементација.

4.1 ЛУЖЕЊЕ

Под лужење се подразбира растворање на руда, концентрат или прженец во вода (или воден раствор на киселини, бази или соли), при

што саканиот метал селективно преминува во растворот. Поголемиот дел од примесите преминуваат во нерастворливиот дел – талогот, а дел преминува во растворот заедно со основниот метал. Затоа и се наметнува потребата за пречистување на растворот во натамошната фаза на хидрометалуршката обработка.

Лужењето претставува сложен хетероген процес во кој земаат учество тврда (прженецот) и течна (растворувач) фаза. Како резултат на хемиските претворби се добива хетероген продукт – раствор (течна фаза) и нерастворлив талог (тврда фаза), кои на крај од процесот се разделуваат со соодветни физички постапки. Хемиските и физичките промени кои настануваат при лужењето зависат од условите при кои тоа се изведува, како на пример, состав на прженецот, видот на растворувачот (вода, или водени раствори на киселини, бази или соли), температура, големината на честичките на прженецот итн.

Во хидрометалургијата најчесто користен растворувач е водата или водени раствори на киселини, бази или соли. Растворувачот треба да ги поседува следните својства:

- поларност, што е предуслов за растворање соединенија со јонска врска,
- дисоцираност, што е предуслов за постоење електрична спроводливост кај електролитот,
- стабилност (хемиска, физичка и термичка),
- доволно широк интервал на постоење во течна состојба, по можност во амбиентни температури,
- неотровност и некорозивност,
- распространетост и достапност и
- прифатливост на цената.

Водата е единствен растворувач во хидрометалуршката практика што ги поседува сите овие својства. Од друга страна, таа е широко распространета и евтина споредено со другите растворувачи.

Зависно од промените кои ги претрпува влезниот материјал (прженец) при лужењето, разликуваме два основни типа на лужење:

– просто (физичко) растворање и

– хемиско растворање.

При **физичкото растворање** влезното соединение на основниот метал ја менува својата агрегатна состојба – од тврда преминува во растворена (течна) форма, а не претрпува хемиска трансформација, т.е. создавање друго соединение на корисниот метал. На пример, просто растворање на сулфатите (или хлоридите) на обоените метали при сулфатизационо (или хлоридно) лужење. Под дејство на поларните молекули на водата доаѓа до разрушување на кристалната решетка на металните соли и тие се разлагаат на јони растворени во растворот. Значи, од тврда состојба преминале во течна, без да се промени хемискиот состав на влезното соединение.

Хемиското растворање е посложен процес во кој влезното метално соединение реагира со растворувачот и се создава друго метално соединение кое е растворливо. На пример, цинковиот оксид од прженецот при лужење во водени раствори на сулфурна киселина, преминува во растворлив цинксулфат.

Зависно од хемиските претворби што се одвиваат, постојат 3 вида хемиско растворање проследени со:

1. реакции на размена,
2. оксидо-редукциски реакции и
3. создавање растворлива комплексна сол.

Бидејќи создавањето комплекси е карактеристично само за некои метали и тоа во конкретни растворувачи и строго определени услови, ваквото лужење има важност само во исклучителни случаи и затоа нема потреба од подетално елаборирање.

До **реакции на размена** доаѓа при меѓусебно дејство на оксидите, сулфидите или солите на саканиот метал, со водени раствори на киселини, бази или соли. При тоа се создаваат лесно растворливи соединенија на саканиот метал (види табела 4-1).

Кај **оксидо-редукциските реакции**, како резултат на промена на валентноста на атомите или јоните во кристалната решетка на материјата која се раствора, се раскинуваат хемиските врски во неа и доаѓа до создавање растворливо соединение.

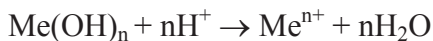
Табела 4-1 Примери на некои хемиски реакции на растворање

Реакции на размена	
1.	<p>Реакција на метални оксиди, сулфиди или соли со киселини или бази.</p> $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2.	<p>Реакција на сулфиди, карбонати и др. соли со киселини, при што се создаваат растворливи соли на корисниот метал, а анјоните на тврдата фаза преминуваат во гасна фаза.</p> $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
3.	<p>Реакција меѓу нерастворливо соединение на корисниот метал со раствор на сол на некој друг метал, при што се создава растворлива сол на корисниот метал и нерастворлива сол на другиот метал.</p> $\text{CaWO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaCO}_3\downarrow$
Оксидо-редукциски реакции	
1.	<p>Оксидација на метали со водородните јони од растворот, растворен кислород или метални јони со променлива валентност.</p> $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4$
2.	<p>Оксидација на анјоните на нерастворливото соединение на саканиот метал.</p> $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ $\text{ZnS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{S}$

Најголемиот дел од реакциите на растворање во хидрометалургијата се рамнотежни. Склоноста на една реакција да се одвива во определена насока (на пр., во насока на создавање растворливо соединение) се

определува според вредноста на константата на рамнотежа при постојан притисок во системот.

За една хемиска реакција на растворање запишана во општ облик:



константата на рамнотежа K_r е дефинирана како однос на концентрациите на растворливите продукти наспроти растворливите реактанти:

$$K_r = \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{H}^+]^n} \quad (4-1)$$

каде што се:

$[\text{Me}^{n+}]$ - концентрација на растворените метални јони (продукти),

$[\text{H}^+]$ - концентрација на водородните јони (ректанти).

Зависноста на константата на рамнотежа на растворање K_r , од слободната енергија на процесот ΔG^0 е дадена со равенството:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_r \quad (4-2)$$

каде што се:

R – универзална гасна константа ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T – температура.

Согласно вредноста на слободната енергија на растворање може да се предвиди склоноста на даденото соединение кон растворање. Колку ΔG^0 има понегативна вредност, толку вредноста на K_r е попозитивна, или со други зборови, има поголема растворливост.

4.2 ВИДОВИ НА ЛУЖЕЊЕ

Постојат повеќе поделби на лужењето, зависно од особеностите кои го карактеризираат. Така, во зависност од степенот на искористување на растворувачот, лужењето може да се одвива во отворен или затворен систем. Кај **затворените системи**, при издвојување на корисниот метал од растворот, растворувачот се регенерира и се користи повторно

за излужување на нови количества прженец. Предноста на ваквите постапки е повеќекратната употреба на растворувачот. Истовремено отпаѓа потребата за понатамошно целосно извлекување на корисниот метал, со што се забрзува процесот. Кај **отворените системи** употребата на растворувачот е еднократна. Затоа, за извлекување на корисниот метал е потребно да се применат методи кои ќе овозможат негово максимално искористување. Отворените системи се применуваат за добивање помали количества метал, за добивање ретки или благородни метали и при употреба на евтини растворувачи (вода, отпадни раствори од други производства и сл.).

Во зависност од дозирањето на агрегатите за лужење со суровина (прженец) и растворувач, лужењето може да биде периодично (дисконтинуирано), континуирано и полуконтинуирано.

При **дисконтинуираното лужење** тврдиот материјал (прженецот) и растворувачот се дозираат во точно определени порции. Оваа постапка овозможува промена на режимот на лужење при секоја операција, зависно од составот на суровината и контролата на квалитетот на добиениот раствор. Апаратурата има помала производност поради временските загуби за нејзино полнење и празнење.

Континуираното лужење се карактеризира со тоа што суровината и растворувачот влегуваат во агрегатот непрекинато, во определен сооднос, а од друга страна, постојано излегува добиената пулпа (раствор и нерастворливиот остаток). Ваквиот процес овозможува поголема производност на агрегатот за лужење и можност за целосна автоматизација на процесот. Но, од друга страна, потребна е суровина со постојан состав и висока содржина на корисниот метал, како и висококвалификуван кадар за нејзино опслужување.

Полуконтинуираното лужење се карактеризира со постојан проток на течната фаза, а периодично дозирање и отстранување на тврдата фаза.

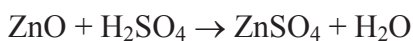
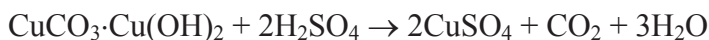
Во зависност од насоката на движење на свежиот растворувач и суровината, имаме **истонасочно** и **лужење во спротивна насока**.

Во зависност од хемиската природа на растворувачот, разликуваме лужење во вода, киселини, бази и соли.

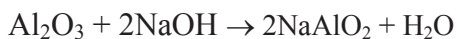
Лужење во вода најчесто се врши на продуктите на сулфатизационо или хлоридно пржење (сулфатен или хлориден прженец), како, на пример, цинксулфат, бакарсулфат, кадмиумсулфат:



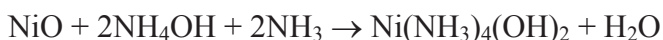
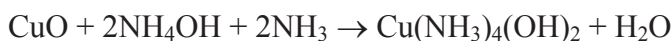
Лужењето во киселини е често користена постапка, при што сулфурната киселина е една од најкористените. Таа е релативно евтина, бидејќи во постројките за пржење на сулфидните руди на обоените метали, излезните гасови богати со SO_2 се преработуваат до добивање сулфурна киселина. Од друга страна, H_2SO_4 е погодна за растворање голем број минерали и не е толку агресивна за агрегатите за лужење, споредено со другите киселини. Се користи како разблажена, концентрирана или помешана со други киселини или соли. Со сулфурна киселина најчесто се лужат бакарните и цинковите минерали:



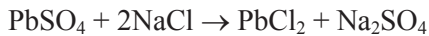
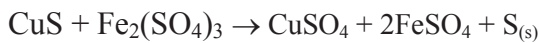
Лужењето во бази се користи за растворање на постабилни руди (фосфати, силикати, оксиди), при што најчесто се користи натриумхидроксид (NaOH) и тоа како концентриран раствор загреан на високи температури (околу 200°C) или како растопен (точката на топење му е 318°C). Пример за лужење во NaOH е лужењето на Al_2O_3 при т.н. Баерова постапка за добивање чиста глиница (види погл. 6.3):



Исто стака, оксидите на бакар, никел или кобалт се третираат со амониумхидроксид:



При лужење во **растворливи соли**, се користат ферисулфат, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, натриумкарбонат, Na_2CO_3 , натриумхлорид, NaCl и др.:



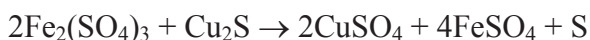
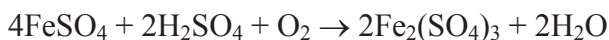
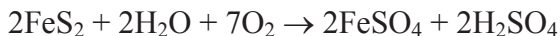
4.3 ПРАКТИКА И АПАРАТИ ЗА ЛУЖЕЊЕ

Согласно условите и уредите во кои се одвива лужењето, тоа може да биде:

- лужење на рудните одлагалишта или лужење на место,
- перколационо лужење,
- лужење со агитација (мешање) и
- лужење под притисок.

4.3.1 ЛУЖЕЊЕ НА МЕСТО

Ваквото лужење се изведува врз сиромашни руди кога транспортот и механичката обработка на рудите се економски неисплатливи. Имено, рудата се раздробува со помош на експлозив и на самото место со помош на вода и растворениот кислород во неа, се лужи. На пример, кај сулфидни руди со околу 0,15% бакар и богати со пирит (FeS_2), пиритот се оксидира, а потоа ферисулфатот го раствора бакарниот сулфид:



Лужењето може да биде потпомогнато и со помош на некои микроорганизми. Процесот може да трае од неколку недели до неколку месеци.

Лужењето на куп се врши врз малку побогати руди со основниот метал, а се изведува врз специјално подготвени површини во близина на

рудниците. Рудата се става на куп во висина од околу 5÷10 m и се засипува со вода или разблажена сулфурна киселина. Растворот се собира во соодветни садови кои се поставени под нивото на купот. На ваков начин најчесто се третираат сиромашни бакарни и цинкови сулфидни руди.

Извлекувањето на корисниот метал по овие методи е доста ниско, околу 60%. Со оглед на тоа дека се заштедува на транспортни и трошоци за механичка обработка, а и не се користат агрегати за лужење, ваквото лужење е економски исплатливо.

4.3.2 ПЕРКОЛАЦИОНО ЛУЖЕЊЕ

Раздробената руда се сместува во соодветни базени или резервоари за лужење, при што киселината поминува низ неподвижен слој на руда која лежи на лажно дно. Лажното дно на резервоарот е изведено со мрежичка или филтрирачки материјал. Големината на честичките треба да овозможи поминување на течната фаза со определена брзина и да овозможи доволно долг контакт помеѓу рудата и растворувачот. Ваквиот систем е погоден за лужење на релативно крупнозрнести, порозни и сиромашни руди. При лужењето, најконцентрираната (свежа) киселина доаѓа во контакт со најизлужената руда и спротивно, најслабата киселина ја лужи свежата руда. Лужењето на последните траги од корисниот метал бара големо количество киселина, поради што процесот се прекинува. И покрај тоа, извлекувањето на корисните метали е во голем процент и до 90%.

Резервоарите во кои се изведува лужењето се изработени најчесто од железо или челик и се превлечени со керамички плочки, асфалт или смола. Нивниот капацитет е околу 5.000÷10.000 t.

Перколационото лужење ги има следните предности:

- со мало количество растворувач може да се обработи големо количество сиромашна руда,
- добивање раствор со голем удел на корисниот метал,
- високо искористување на корисниот метал во рудата и

- не е потребна дополнителна операција за одвојување на тврдата и течната фаза.

4.3.3 ЛУЖЕЊЕ СО АГИТАЦИЈА

Лужењето со агитација е најраспространет метод на лужење. При тоа, пулпата (суспензија од фино сомелената руда и растворот) се меша механички или пневматски, со што се забрзува растворањето на корисните компоненти. Пулпата може да содржи 40÷70% тврда материја. Стабилноста на пулпата зависи од природата на извлекуваниот материјал, од густината и големината на честичките и интензитетот на мешање. Како резултат на мешањето, доаѓа до интензивна размена на маса и топлина во агрегатот за лужење, поради што брзината на растворање е многу голема, а степенот на искористување на корисниот метал е многу поголем од досега разгледуваните методи за лужење.

Уредите за лужење може да бидат изработени од различни материјали. Изборот на материјалот зависи од својствата на суровината, природата на растворувачот, како и од условите при кои се изведува лужењето (притисок, температура, интензитет на мешање). Во табелата 4-2 се прикажани материјали кои може да бидат употребени за изработка на апаратите за лужење во зависност од средината во која се изведува.

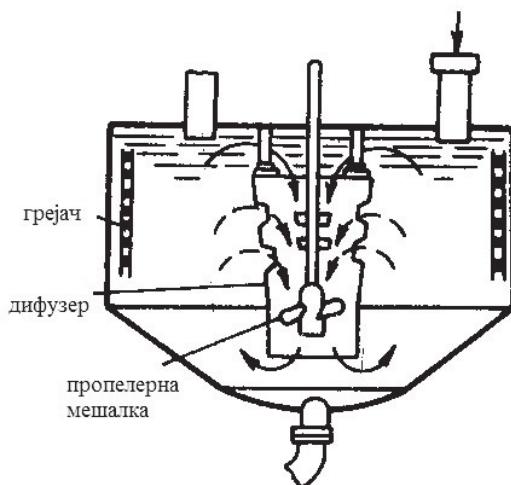
Табела 4-2 Вид на материјали за изработка на апарати за лужење во различни средини

Средина	Материјали
H ₂ SO ₄	дрво, олово, олово и киселоотпорни тули, не'рѓосувачки челик, титан
HCl	челик обложен со гума, челик обложен со гума и киселоотпорни тули стакло, титан
NaOH	челик
NH ₄ OH	не'рѓосувачки челик

Апаратите во кои се изведува лужењето се нарекуваат **агитатори**. Во зависност од начинот на мешање на пулпата, агитаторите може да бидат:

- механички,
- пневматски и
- комбинирани (механичко-пневматски).

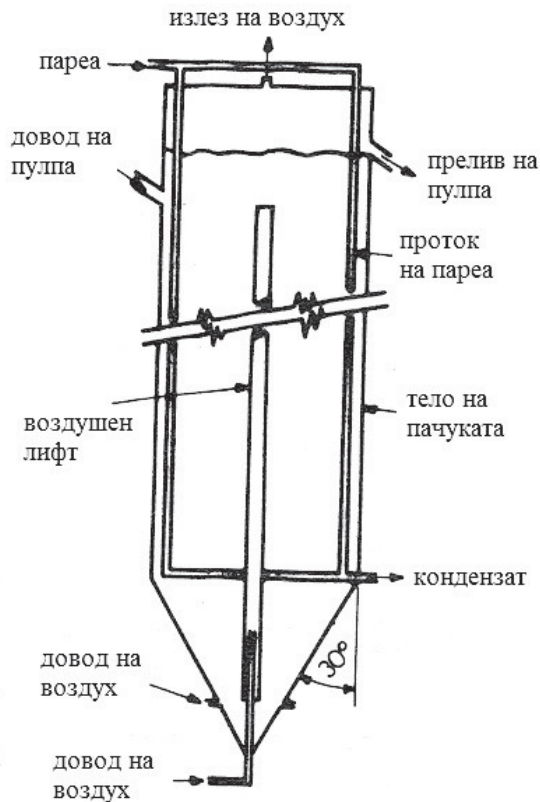
Лужењето во агитаторите може да биде дисконтинуирано и континуирано со истонасочен проток или проток во спротивна насока на растворот и тврдата фаза.



Слика 4-2 Шема на агитатор со механичко мешање на пулпата

Механичките агитатори претставуваат цилиндрични садови со конусно дно (сл. 4-2). Може да бидат изработени од дрво, јаглеродни или легирани челици, или, пак од армиран бетон. Внатрешните ѕидови се заштитени од корозивното и абразивното дејство на пулпата, со киселоотпорни плочки или гума. Во центарот на агитаторот е поставена мешалка со гумирана елиса од киселоотпорен челик. Брзината на вртење на мешалката се регулира. Во средината на агитаторот е

поставен т.н. дифузер. Мешалката и дифузерт овозможуваат интензивно мешање и циркулација на пулпата. Агитаторот е покриен со дрвен капак на кој има отвори за дозирање на суровината и растворувачот. На периферијата се поставени уреди за загревање на пулпата. По излужувањето, пулпата се испушта на дното на агитаторот преку соодветен испуст. Волуменот на агитаторот зависи од саканата производност, најчесто од неколку до 100 m^3 .



Слика 4-3 Шема на агитатор со пневматско мешање на пулпата

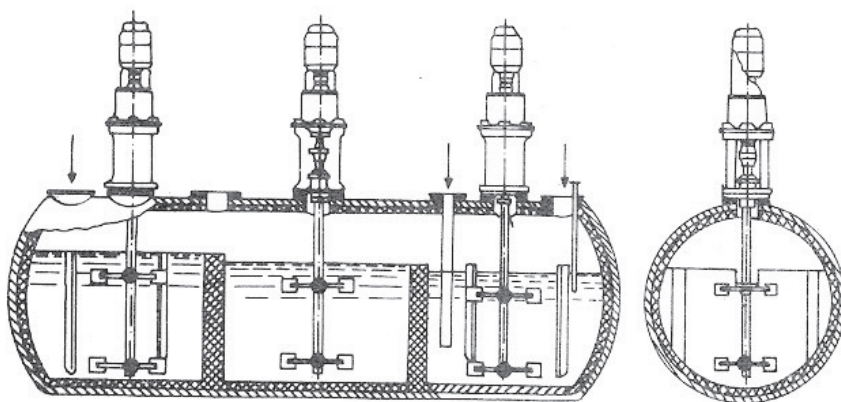
Пневматските агитатори уште се наречени пачука агитатори (сл. 4-3). Тие претставуваат високи цилиндрични садови со конусно дно, во кои пулпата се меша со воздух или водена пареа кои влегуваат низ дното. Во средината е поставена централна цевка (воздушен лифт) низ

која минува воздухот/пареата, а пулпата циркулира низ протокот. Меурите од гасната фаза интензивно ја мешаат пулпата. Зависно од брзината на протокот на воздухот се менува и интензитетот на мешањето. Дијаметарот на воздушниот лифт изнесува 1/10 од дијаметарот на пневматскиот агитатор (пачука). Волуменот на пачуката може да биде од 20 до 100 m³. Воздухот што минува низ воздушниот лифт влегува под притисок од 0,15÷0,2 МПа (1,5÷2 atm.). Пневматските агитатори се особено погодни за лужење во кои се вршат оксидациони процеси и/или одделување на гасовити продукти од реакцијата.

Комбинирани агитатори се користат за лужење на покрупнозрнести руди со поголема густина, кои при обработката се склони кон седиментација.

4.3.4 ЛУЖЕЊЕ ПОД ПРИТИСОК

Лужењето под притисок (над атмосферскиот) и зголемени температури се изведува во специјални херметички затворени уреди, наречени автоклави (сл. 4-4).



Слика 4-4 Напречен пресек на автоклав

Овие уреди овозможуваат значително забрзување на хемиските реакции и дифузијата. Кај ендотермните реакции (за чие одвивање се троши топлина) се обезбедува поместување на рамнотежата во саканата насока, со што се минимизира потрошувачката на потребните реагенси. Автоклавите имаат многу посложена конструкција од останатите уреди за лужење. Поради условите во кои се одвива лужењето, материјалите од кои се изработуваат треба да поседуваат зголемена јакост и отпорност на корозија. Во практиката, ваквото лужење се користи за лужење на глиница (Баерова постапка), при разлагање на шелитни концентрати (волфрамати) во NaOH, оксидационо лужење на сулфиди и др. Освен за лужење, автоклавите може да се користат за таложење на метали од водени раствори на негови соли, за високотемпературна хидролиза и др.

4.4 ОДВОЈУВАЊЕ НА ТЕЧНАТА И ТВРДАТА ФАЗА

По лужењето, од добиената пулпа треба да се разделат растворот и тврдиот нерастворен дел. Разделувањето може да се изврши на два начина:

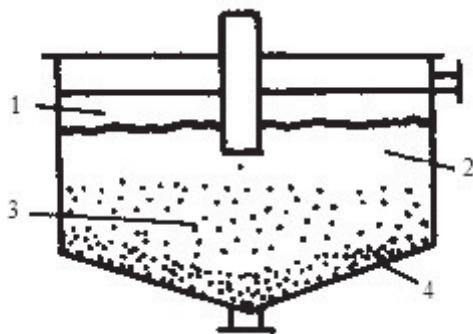
- со згуснување и
- со филтрирање.

4.4.1 ЗГУСНУВАЊЕ

Згуснување претставува процес на таложење на тврдиот нерастворен дел од пулпата, под дејство на сопствената тежина. На сликата 4-5 е даден шематски приказ на процесот на згуснување, каде што може да се види дека најгоре во садот останува растворот, најдолу се таложи нерастворливиот тврд остаток, а помеѓу се зоните на згуснување, во кои како се оди надолу, се зголемува односот на тврдата наспроти течната фаза.

Згуснувањето се изведува во апарати, наречени **згуснувачи**. Нивниот типичен дијаметар изнесува 10÷20 m, а висината 3÷6 m. Изработени се од дрво, челик или армиран бетон, а од внатрешната страна се

обложуваат со киселоотпорни материјали. Дното е наклонето под одреден агол (конусно дно) за полесно прибирање на исталожената тврда фаза. Во средината на згуснувачот е поставена мешалка со гребла, чиј наклон овозможува поместување на тврдата фаза кон дното. Течната фаза (растворот) се испушта преку сифон или цевки, кои се поставени на неколку нивоа по висината на згуснувачот. Големината на згуснувачите е различна, зависно од обемот на производството.



Слика 4-5 Шематски приказ на згуснувач

- 1) зона на бистар раствор, 2) зона на слободно таложење, 3) зона на згуснато таложење, 4) густ талог

4.4.2 ФИЛТРИРАЊЕ

Филтрирање претставува процес на одделување на тврдите нерастворливи честички од течната фаза (растворот), со помош на порозна преграда, која го пропушта растворот, а е непропустлива за тврдите честички. Уредот во кој е сместен филтерниот материјал низ кој поминува растворот и врз кој се акумулираат тврдите честички се нарекува **филтер**. Растворот во филтерот се придвижува како резултат на разликата во притисоците од двете страни на порозната преграда. Разликата во притисоците се постигнува со помош на создавање потпритисок (вакуум) или со натпритисок. Според тоа, постојат два основни типа филтри:

1. вакуум-филтри (со потпритисок) и

2. филтер-преси (со натпритисок).

Филтрирањето се карактеризира со степен на задржување на тврдата фаза и брзина на филтрирањето. Таа зависи од следните фактори:

– степенот на вакуумот, односно притисокот. Потпритисокот кај вакуум-филтрите треба да биде најмалку 0,06 МПа (0,6 atm.), а притисокот кај филтер-пресите 0,3÷0,4 МПа (3÷4 atm.);

– физичката состојба на тврдата фаза. Многу малите честички може да ги затнат порите на порозната преграда;

– дебелината на тврдиот исталожен слој (талог) врз порозната преграда. Отпорот на талогот се додава на отпорот на преградата;

– температурата на пулпата. При зголемени температури (над 60°C) брзината на филтрирање е голема поради коагулацијата (згругчување) на колоидите, флокулација (укрупнување) на малите честички и намалување на вискозитетот на растворот;

– концентрација на растворената материја. При повисоки концентрации вискозитетот е поголем, што доведува до намалување на брзината на филтрирање.

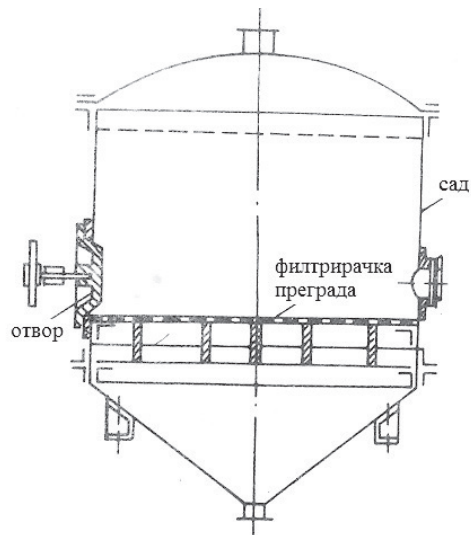
Нуч-филтри

Наједноставни и ефикасни филтри се т.н. нуч-филтри (сл. 4-6). Тие можат да работат како вакуум-филтри и како филтер-преси. Врз решетка од метал, стакло, пластика и др., се поставува филтерно платно и се дозира пулпата. Тие се отворени кога работат под вакуум (вакуум-филтри) и затворени кога работат под зголемен притисок (филтер-преси). Конструкцијата им е едноставна, лесно се ракуваат и одржуваат. Меѓутоа, тие работат само дисконтинуирано, поради што производноста им е мала, па се користат за помал обем на производство.

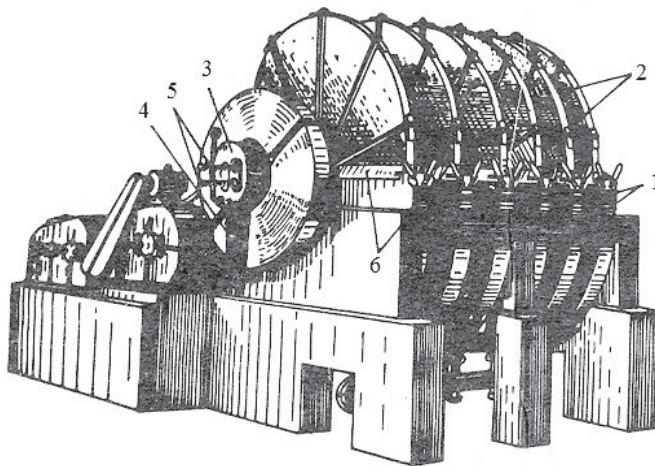
Диск вакуум-филтри

Овие филтри работат континуирано и се користат за третирање поголеми количества пулпа. Тие се состојат од кружен, барабанест сад, со шупливо вратило изработено од не'рѓосувачки челик. Од внатрешна-

та страна, по должина, филтерот е разделен на повеќе прегради со неколку канали и неколку диска монтирани на вратилото (види сл. 4-7).



Слика 4-6 Шематски приказ на нуч-филтер од затворен тип



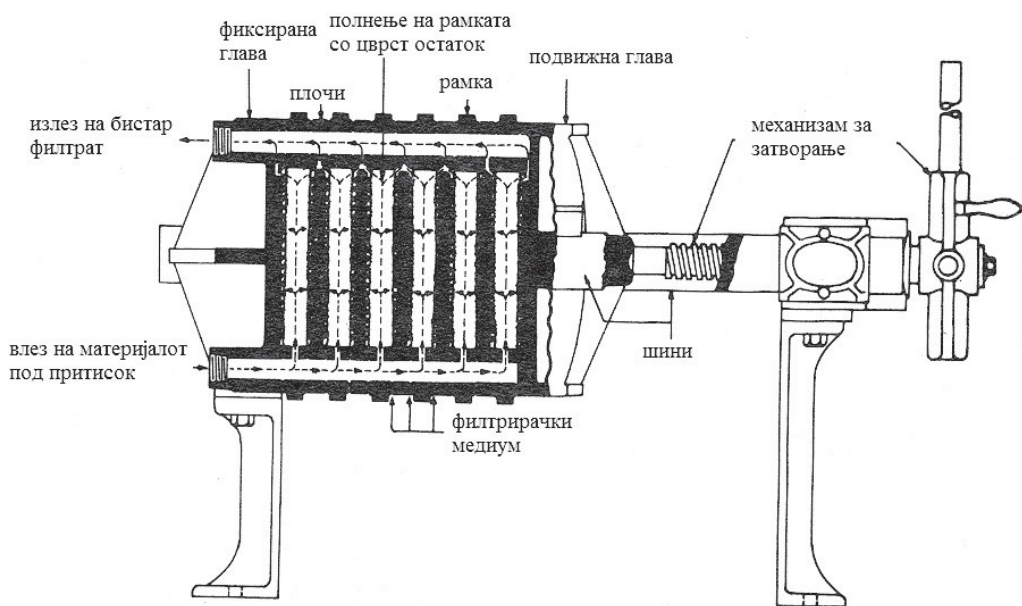
Слика 4-7 Диск вакуум-филтер

- 1) секции од дискови, 2) филтрирачки дискови, 3) уреди за распределба,
- 4) цевка за поврзување со вакуум и одвојување на филтратот, 5) цевка за воздух,
- 6) нож за симнување на филтерната погача

Секој диск е составен од повеќе сектори, а секој сектор е основниот филтрирачки елемент, обвиен со филтрирачко платно. Пулпата се става во садот и се пушта вратилото да ротира. При тоа, каналите на секторите кои се потопени со пулпа се приклучуваат кон вакуумот. Растворот се исцицува под вакуум и се излива преку соодветни отвори, а талогот се акумулира врз платната. Тој содржи 25÷30% влага. Просечната производност на овие филтри изнесува 1÷2 t тврда материја по 1 m² филтрирачка површина дневно.

Филтер-преси

Филтер-пресата се состои од последователно наредени рамки и плочи (сл. 4-8), изработени од дрво, железо или пластика.



Слика 4-8 Шематски приказ на филтер-преса

Со помош на притисок создаден од електромеханички или хидраулични уреди, се постигнува прилепување на рамките и плочите. Површината на плочите од двете страни е избраздена. Тие се покриваат со филтерно платно. На долниот крај плочите имаат страничен отвор за

истекување на растворот што поминува низ филтерното платно. Рамките образуваат простор во кој преку странични отвори пулпата се става под притисок од $0,3 \div 0,4$ МРа ($3 \div 4$ atm.). При тоа, тука се акумулира талогот. Филтрирањето трае додека просторот целосно се исполни со талог. Потоа, процесот запира и се отстранува талогот. Значи, филтер-пресите работат дисконтинуирано. Од друга страна, опслужувањето на филтер-пресите е сложено и изискува многу труд. Поради тоа, работата на филтер-пресите е исплатлива при помало производство.

4.5 ИЗДВОЈУВАЊЕ НА МЕТАЛНИ СОЕДИНЕНИЈА ОД РАСТВОРОТ

По одвојување на тврдата и течната фаза по лужењето, растворот во себе покрај јони на корисниот метал, содржи јони и на повеќе примеси кои се раствориле во тек на лужењето. За отстранување на примесите во вид на нивни соединенија, се користат следните методи:

- кристализација на соли,
- таложее со хидролиза,
- таложее со реагенси и гасни редуценси.

4.5.1 КРИСТАЛИЗАЦИЈА НА СОЛИ

За да се создадат услови за кристализирање на соединение од растворот, треба да се знае неговата растворливост во конкретниот растворувач, односно неговата концентрација на заситување на растворот. Процесот на кристализација е обратен на процесот на растворање и се одвива со еднаков топлотен ефект, но со обратен знак. Значи, топлината на кристализација е еднаква на топлината на растворање, во случај на заситен раствор при еднаква температура. Кристализацијата на тврда фаза од растворот се одвива во два стадиума:

- образување на зародиши (центри на кристализација) и
- раст на кристалите.

За да се образуваат зародиши во растворот, неопходно е да се достигне преситување или ладење на растворот. При мало преситување на растворот, брзината на создавање зародиши практично е нула. Со зголемување на преситувањето, се зголемува степенот на асоцијација (соединување) на честичките на растворената супстанција во т.н. „квазикристали“, кои претставуваат центри на кристализација. Брзината на создавање на центрите на кристализација зависи од својствата на супстанцијата, температурата, мешањето на растворот и содржината на примеси. Внесувањето кристали на растворената супстанција во преситениот раствор предизвикува интензивна кристализација.

Растот на кристалите е сложен физичко-хемиски процес кој вклучува: транспорт на јоните на соединението што треба да кристализира кон површината на центрите на кристализација, разрушување на хидратираната обвивака на јоните и адсорпција (прилепување) врз површината на кристалот, одведување на молекулите на растворувачот (водата) кон внатрешноста на растворот.

Според начинот на постигнување на преситување на растворот, разликуваме две основни методи на кристализација:

- изохидратна кристализација и
- изотермичка кристализација.

При **изохидратна кристализација** растворот се лади, со што се намалува растворливоста на соединението, односно се постигнува преситување на растворот. Се создаваат центри на кристализација, кои започнуваат да растат.

При **изотермичка кристализација** со загревање на растворот се постигнува точката на испарување на растворувачот. Со испарување на растворувачот се постигнува преситување, со што започнува процес на кристализација при константна температура.

Во хидрометалуршката практика, почесто се користи изохидратната кристализација, а често пати се користи комбинирано кристализирање користејќи ги двете методи.

Користејќи ја различната растворливост на солите, понекогаш е можно да се врши **фракциона кристализација**, односно кристализирање само на една сол, а другите да останат во растворот. За пречистување на кристализираната сол се врши еднократна или повеќекратна прекристализација, односно нејзино повторно растворање и кристализација.

4.5.2 ТАЛОЖЕЊЕ СО ХИДРОЛИЗА

Хидролиза претставува процес на заемно дејство на јоните на солите во растворот со јоните на водата, при што се образува тешко растворливо соединение, кое како талог паѓа на дното во растворот:



Од големо значење за хидрометалургијата се процесите на хидролиза, при кои се создаваат тешко растворливи хидроксици и базни соли. На ваков начин се пречистуваат растворите од одреден тип на примеси пред конечната постапка на извлекување на корисниот метал по пат на електролиза или цементација.

Хидролизата е обратен процес на неутрализацијата, односно реакција помеѓу база (метален хидроксид) и киселина. При хидролизата, пак, се добива нерастворлив хидроксид и киселина. Ова значи дека таложењето на нерастворливите хидроксици зависи од концентрацијата на водородните јони, односно pH на растворот. Покрај тоа, врз хидролизата влијае и концентрацијата на металните јони кои хидролизираат, растворливоста на добиениот хидроксид итн. Зависноста на овие параметри се изразува преку следните согледувања:

– колку pH вредноста на растворот е поголема, толку е помала рамнотежната концентрација на металните јони Me^{n+} . Со други зборови, помала е растворливоста на создадениот метален хидроксид. За да се изврши таложењето на даден метал по пат на хидролиза во индустриски услови, целосно треба да се создадат услови за неутрализација на водородните јони, H^+ , кои се создаваат во процесот на хидролиза (види реакција P-1, погоре). Тоа значи дека во системот треба да се внесе соодветен неутрализатор кој ќе ги врзе водородните јони, со што реакцијата на

хидролиза Р-1 се поместува во десно, т.е. кон целосно создавање нерастворлив метален хидроксид;

– од два метала со еднаква концентрација во растворот, при хидролиза прв ќе почне да се таложи металот чиј хидроксид има помала растворливост. Со зголемување на растворливоста на металните хидроксиди се зголемува и рН вредноста при која започнува нивното таложење. Со регулирање на рН вредноста на растворот може да се спроведе последователно таложење на различни метали;

– колку е повисока концентрацијата на металните јони во растворот, толку таложењето на неговиот хидроксид се одвива во покисела средина (пониска рН вредност на растворот);

– температурата влијае врз киселоста (рН вредноста) на растворот при која започнува таложењето на даден метален хидроксид и врз рамнотежната концентрација на металните јони во растворот. При зголемување на температурата, рамнотежната концентрација на металните јони се намалува, т.е. се намалува растворливоста на металните хидроксиди. Тоа пак значи дека таложењето на металните хидроксиди (хидролиза) во загреани раствори може да се одвива во покисела средина.

Некои метали образуваат јони и со повисока валентност од основните. На пример, покрај растворливата форма на железото Fe^{2+} , во одредени услови егзистираат и тровалентни железни јони Fe^{3+} . Тие не се стабилни во водени раствори и градат нерастворливи соединенија (хидроксиди). За да се исталожат помалку растворливите повеќевалентни хидроксиди на одредени метали, во системот треба да се доведе силен оксидатор и истовремено да се одржува рН вредноста во растворот за време на хидролиза на повеќевалентниот метален јон. На пример, во цинковите раствори најзастапена примеса е железото. Железо (II) хидроксидот има растворливост слична на таа на цинкот и при рН на негово таложење, истовремено се таложи и значително количество цинкхидроксид. Затоа, со помош на оксидатор (MnO_2), Fe^{2+} јоните се оксидираат до Fe^{3+} јони, кои се таложат во многу покисела средина од железо (II) хидроксидот.

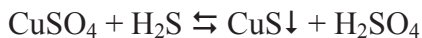
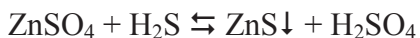
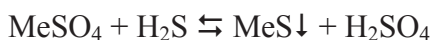
4.5.3 ТАЛОЖЕЊЕ СО РЕАГЕНСИ

Таложее на метално соединение од раствор може да се изврши при преситување на растворот со негови јони, како резултат на некоја хемиска реакција. Во растворот се внесува супстанција (реагенс), која со дадениот метал гради нерастворливо соединение. Изборот на реагенсот се врши според следните услови:

- да има селективно дејство, за да може да се добие чист талог од металното соединение;
- да образува крупнозрнести талози, кои лесно може да се филтрираат и промиваат;
- да е евтин.

Ако во растворот се додаде соединение кое има заеднички јон со металната сол, растворливоста на солта се намалува. Обратно, ако во растворот се додаде соединение кое нема заеднички јон со металната сол, растворливоста на солта се зголемува до извесен степен. Влијание врз растворливоста на тешко растворливите супстанции покажуваат и рН на растворот, хидролизата на анјоните на солите на слаби киселини, хидролизата на катјоните и др.

Тешко растворливите метални сулфиди, слично како и хидроксидите, се таложат при определена рН вредност на растворот:



При контролирана рН вредност на растворот и количество на реагенсот (H_2S), може да се изведе селективно таложее на металните сулфиди.

За таложееето на металните соединенија со соодветен реагенс најчесто се практикува континуиран процес, во садови со механичко или пневматско мешање на растворот.

4.6 ИЗДВОЈУВАЊЕ НА МЕТАЛИ ОД РАСТВОРОТ

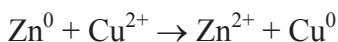
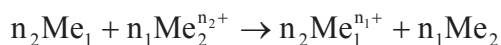
Издвојувањето на чист метал од раствор на некое негово соединение може да се изведе со помош на:

- електролиза (електродобивање) и
- цементација.

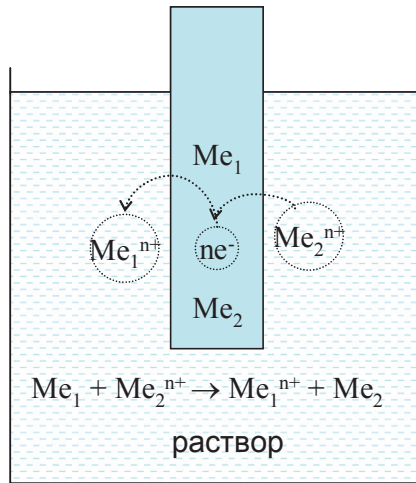
Електролизата е најмасовно користена метода за извлекување на металите од растворите, при што се добива метал со висока чистота (над 99,99%). Принципите на електролиза за добивање на металите (електродобивање) беа изнесени во погл. 1, особено во погл. 1.8 и 1.9. поради тоа, во текстот што следи ќе бидат објаснети принципите за извлекување на металите по пат на цементација.

4.6.1 ИЗДВОЈУВАЊЕ НА МЕТАЛИТЕ ПО ПАТ НА ЦЕМЕНТАЦИЈА

Цементација претставува процес на таложее на попозитивен метал чии јони се наоѓаат во растворот од понегативен метал кој во метална форма се внесува во растворот:



На пример, ако во раствор на бакарен сулфат (сина боја) внесеме метална цинкова прачка или прашок, по некое време растворот ќе стане безбоен, а прачката ќе потемни. Имено, цинкот се растворил, а бакарот во метална форма се исталожил на прачката. Растворот ја изгубил сината боја, бидејќи во него веќе нема Cu^{2+} јони туку се присутни Zn^{2+} јони. Од табелата 1-2 се гледа дека бакарот е попозитивен (+0,34 V) од цинкот (-0,76 V), за 1,1 V. Значи, цинкот може да го отстрани бакарот од неговите растворени соединенија. Слично, бакарот може да биде извлечен од кој било понегативен метал, на пр., со железото. Во практиката, цементацијата на бакар се изведува со отпадно железо, бидејќи тоа е едно од најевтините цементатори.



Слика 4-9 Шематски приказ на процес на цементација

Шематски приказ на процесот на цементација е даден на сл. 4-9. Може да се заклучи дека цементацијата претставува електрохемиски процес во кој се одвиваат спонтани електродни процеси без надворешен извор на струја, за разлика од процесот на електролиза, каде што се одвиваат принудни електродни процеси под дејство на надворешен извор на струја.

Температурата има силно влијание врз процесот на цементација. Со зголемување на температурата, се зголемува брзината на дифузија на јоните кон катодните учесници (бакарните јони кон цинковата прачка), а со тоа и брзината на вкупниот процес на цементација.

Колку е поголем односот на површината на цементиранкиот метал и волуменот на растворот, толку цементацијата се одвива побргу и поцелосно.

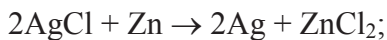
Во хидрометалургијата, цементацијата се применува во следните случаи:

– извлекување метали од релативно сиромашни раствори, како на пример, извлекување бакар од сулфатни раствори, извлекување оло-

во од хлоридни раствори, извлекување злато или сребро од цијанидни раствори и др.;

– пречистување на раствори на дадени метали од примеси, како, на пример, пречистување на цинков раствор од бакар, кадмиум и др. (види погл. 5.1.3);

– извлекување на метал од водена суспензија на негова сол, на пример:



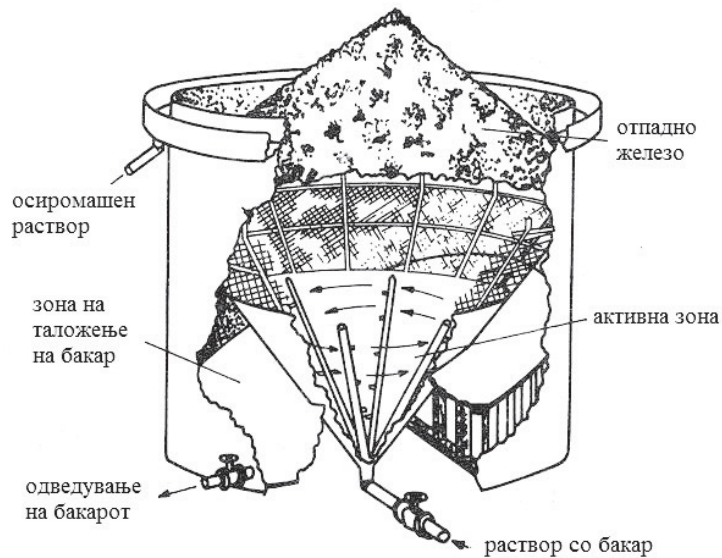
– за разделување на два метала од раствор. На пример, раствор што содржи бакар и кобалт, бакарот се извлекува (цементира) со кобалтов прашок.

Цементацијата се изведува во апарати наречени цементатори, кои може да имаат најразлична конструкција:

- коритести,
- конусни,
- ротирачки барабани,
- механички агитатори и др.

Цементирачките средства (чисти метали), зависно од конструкцијата на цементаторот, може да бидат во вид на прашок, гранули, прачки или струготини.

На сл. 4-10 е прикажан најчесто користениот – конусен цементатор, во кој се врши таложење на бакар со помош на отпадни железни струготини. Цементирањето на бакар е многу ефикасно со минимална потрошувачка на железо. Типичните димензии на ваков уред се: дијаметар 3,3 m, и висина 3,6 m. За 24 часа може да преработи 10.000 m³ раствор, а степенот на извлекување на бакарот е 98%. За споредба, при цементација на бакар во коритести цементатори со ист волумен, степенот на извлекување на бакарот е само 90%.



Слика 4-10 Шематски приказ на конусен цементатор

ПРАШАЊА

1. Наведи ги основните стадиуми при хидрометалуршкото производство на металите.
2. Наведи што сè се постигнува со пржење на рудните концентрати наменети за хидрометалуршка обработка.
3. Каква е разликата во пржењето на рудните концентрати наменети за натамошна пирометалуршка обработка и оние наменети за натамошна хидрометалуршка обработка.
4. Каква технолошка операција претставува лужењето?
5. Какви својства треба да поседуваат растворувачите кои се користат за лужење?
6. Кој е најчесто користен растворувач во хидрометалургијата?

7. Зависно од промените кои ги претрпува влезниот материјал при лужењето, кои типови на лужење ги разликуваме и наведи ги нивните основни принципи.
8. Кои видови хемиско растворање разликуваме, зависно од хемиските претворби?
9. Какво лужење разликуваме во зависност од степенот на искористување на растворувачот и наведи ги нивните основни карактеристики?
10. Какво лужење разликуваме во зависност од начинот на дозирање на агрегатите за лужење со суровина и наведи ги нивните основни карактеристики?
11. Какво лужење разликуваме во зависност од насоката на движење на свежиот растворувач и суровината?
12. Какво лужење разликуваме во зависност од природата на растворувачот и наведи ги нивните основни карактеристики?
13. Какво лужење разликуваме во зависност од уредите и условите на лужење?
14. Наведи ги основните карактеристики на лужењето на место.
15. Наведи ги основните карактеристики на перколационото лужење.
16. Наведи ги основните карактеристики на лужењето со агитација.
17. Какви може да бидат агитаторите во зависност од начинот на мешање на пулпата?
18. Наведи ги основните карактеристики на лужењето под притисок.
19. Како се врши разделувањето на течната и тврдата фаза по лужењето?
20. Опиши го принципот на работа на згуснувачите.
21. Од што зависи степенот на задржување на тврдата фаза при филтрирање и брзината на филтрирање?
22. Објасни го принципот на работа на филтер-пресите.

23. Кои методи се користат за отстранување на примесите во вид на нивни соединенија од растворите на основниот метал?
24. Какви видови кристализација разликуваме во зависност од начинот на постигнување на преситување на растворот?
25. Што е фракциона кристализација?
26. Што е хидролиза и како таа се користи за исталожување на соединенија на некои примеси?
27. Како се издвојуваат чисти метали од нивните раствори?
28. Што е цементација и наведи пример со хемиска реакција.
29. Во кои случаи се применува цементацијата во хидрометалургијата?
30. Какви агрегати за цементација (цементатори) разликуваме во зависност од нивната конструкција?

5. ХИДРОМЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА ЦИНК И КАДМИУМ

5.1 ХИДРОМЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА ЦИНК

Хидрометалуршкото производство на цинк се нарекува уште и електролитско производство, бидејќи последната фаза во технолошката шема претставува електродобивање на цинкот – процес на електролиза кој е еден од најмасовните во светското производство, веднаш зад електролизата на алуминиумот и бакарот.

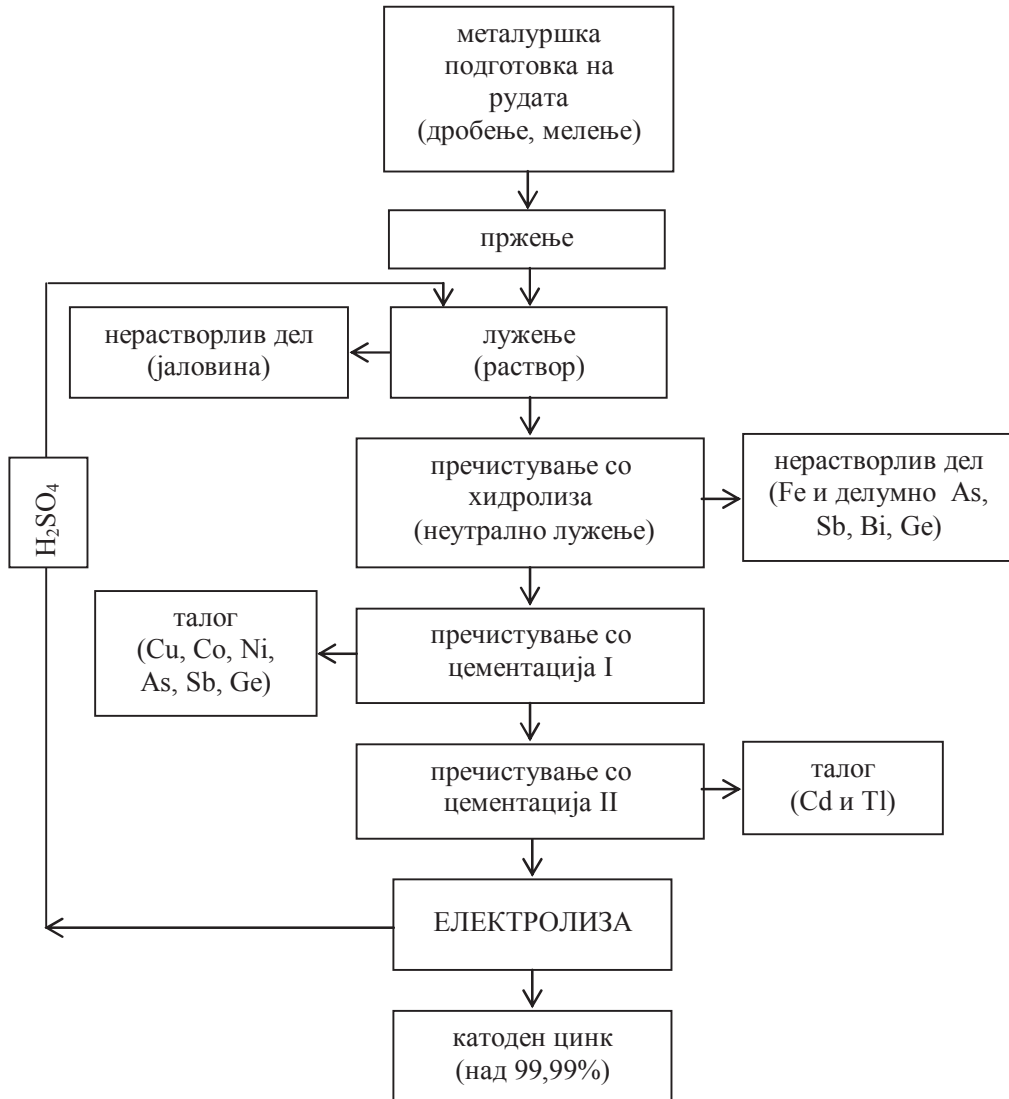
Четири петини (80%) од светското производство на цинкот е хидрометалуршко, т.е. со електролиза. Хидрометалуршкото производство има повеќе предности над пирометалуршкото, како, на пример:

- се добива високо чист цинк, со над 99,99% Zn,
- се троши помалку енергија по единица производ,
- помали се загубите на цинкот,
- повисоко е извлекувањето на металите што го следат цинкот, пред сè, кадмиумот,
- помало е загадувањето на околината, затоа што при пирометалуршкото дестилирање на цинкот значителни количества на Zn, Cd и Pb минуваат во атмосферата.

Главна суровина за добивање на цинкот се сулфидните руди, иако може да се користат и силикатни или карбонатни руди.

Технолошката шема на хидрометалуршкото добивање цинк ги содржи сите фази карактеристични за ваквите постапки за добивање на металите (сл. 5-1). Основни фази во технологијата се:

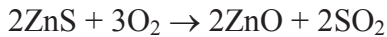
1. оксидациско пржење на цинковите руди/концентрати,
2. лужење на прженецот и пречистување на лужината,
3. електролиза со нерастворливи аноди.



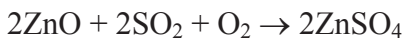
Слика 5-1 Технолошка шема на хидрометалуршко добивање цинк

5.1.1 ПРЖЕЊЕ НА ЦИНКОВИ КОНЦЕНТРАТИ

Основна цел на пржењето на сулфидните цинкови концентрати е преминување на нерастворливиот ZnS во растворлив облик – ZnO и ZnSO₄. При тоа се одвива следната реакција:



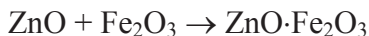
Мал дел од добиениот ZnO (2÷3%) натаму реагира и дава ZnSO₄, според реакцијата:



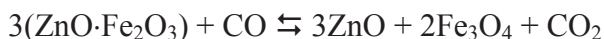
Создаденото количество ZnSO₄ е доволно за да се надополнат загубите на сулфурна киселина во циклусот на електролизата. Имено, прженецот ZnO се лужи со сулфурна киселина и дава цинксулфат. При електролизата, од цинксулфатот повторно се добива сулфурна киселина и таа се враќа за лужење на прженецот. Загубите во кружењето на H₂SO₄ се 2÷3% по циклус, и целосно се компензираат со киселината добиена од ZnSO₄ настанат директно при пржењето. Поголемо количество ZnSO₄ не е пожелно, бидејќи би се зголемувала содржината на сулфурна киселина (pH на растворот), што би го нарушило одвивањето на електролизата.

Пржењето најчесто се изведува во реактори со флуидизиран слој, при температури од 900÷950 °C.

Освен цинкот, при пржењето и другите метални сулфиди од концентратот преминуваат во оксиди. Најзначајно е оксидирањето на железото, чиј оксид се врзува со оксидот на цинкот, според реакцијата:



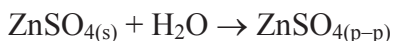
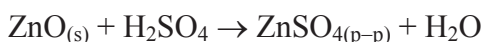
Добиениот цинкферит не се раствора во разблажена сулфурна киселина (со која вообичаено се лужи ZnO), поради што се губи цинкот врзан во него. При зголемена содржина на железо во концентратот, прженецот треба да се лужи и со концентрирана киселина, што ја поскапува и усложнува технолошката шема. Затоа, во вакви случаи се применува дополнително пржење на 700 °C, во редукциона атмосфера (со 6% CO), при што цинкферитот се разложува според реакцијата:



На ваков начин може да се разложи околу 80% од феритниот цинк.

5.1.2 ЛУЖЕЊЕ НА ПРЖЕНЕЦОТ

При лужење на прженецот со сулфурна киселина се раствораат цинковиот оксид и сулфат. Лужењето се врши со повратен електролит кој содржи над $150 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. При тоа, се одвиваат реакциите:



Освен цинкот, се раствораат и други оксиди од прженецот. Единствено Pb, Ag и SiO₂ не се раствораат и при филтрирање остануваат во талогот.

5.1.3 ПРЕЧИСТУВАЊЕ НА РАСТВОРОТ

При лужењето, покрај цинкот, се раствораат и другите примеси присутни во прженецот. Тие ја попречуваат електролизата и затоа мора да се отстранат до прифатливи концентрации. Отстранувањето се врши во две фази и тоа со:

1. неутрализирање на лужината (хидролиза) и таложување на оксиди/хидроксиди на примесите и
2. цементирање на металните јони поблагородни од цинкот.

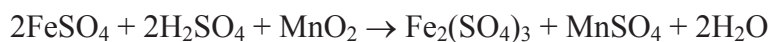
Во табелата 5-1 се наведени примесите од двете фази.

Елементите од првата група се отстрануваат со **неутрализирање на лужината**. Имено, при неутрализирањето се постигнува *pH* вредност на која металните јони по пат на **хидролиза** градат нерастворливи хидроксиди. Со додавање прженец во киселата лужина, при достигнување *pH* од $1,7 \div 3$, се таложат хидроксиди на железото, талиумот, индиумот и галиумот. При *pH* = 4 се таложат хидроксид на алуминиумот и дел од бакарот. Бакарот целосно се таложат при повисоки *pH*-вредности кога почнува да хидролизира и цинкот. Затоа остатокот бакар се отстранува со цементирање, во наредната фаза.

Табела 5-1 Поделба на примесите во електролитот според начинот на отстранување

I група (нерастворливи хидроксида)	II група (цементирање)
Fe	Cu
Si	Cd
Al	Ni
As	Co
Sb	As
Bi	Sb
Ga	Ge
In	/
Ge	/
Sn	/

Железото е најзастапената примеса во лужината, како двовалентно. Но, бидејќи железото(II) се таложи при pH вредности кога се таложи и цинкот, тоа најнапред преминува во железото(III), кое се таложи при значително пониски pH вредности. Оксидирањето се врши со помош на MnO_2 :



Мангандиоксидот за оваа оксидација се создава како талог околу анодата при електролизата на цинкот. Mn^{2+} јоните настанати во наведената реакцијата остануваат во растворот и при електролизата повторно се таложат како MnO_2 . Значи, MnO_2 се регенерира во тек на хидрометалуршката постапка.

Во наредната етапа, со **цементација**, се отстрануваат примесите од втората група Cu, Co, Ni и Cd, како и заостанатите количества на As, Sb, Ge и Tl. Со додавање контролирано количество цинков прав се

таложат само јоните со попозитивен потенцијал. Во повеќето постројки, први се таложат Co и Cu (на 90 °C и $pH = 4$). Заедно со нив се таложат и Ge, Ni, As и Sb. По отстранувањето на исцементираните метали, во лужината повторно се додава цинков прав, и на 70÷80 °C и $pH = 3$ се цементираат кадмиумот и талиумот. Талогот богат со Cd се нарекува цементна погача и претставува главна суровина за хидрометалуршко добивање на кадмиум.

Во табелата 5-2 е наведена содржината на нечистотиите во лужината по двете етапи на пречистување.

Табела 5-2 Содржина на нечистотии во лужината, $mg \cdot dm^{-3}$, според фазите на пречистување

Елемент	По таложењето хидроксида на $pH = 4,5 \div 5,2$	По цементација со Zn прав $pH = 4,5 \div 5,5$
Кадмиум	10÷500	0,1÷0,5
Бакар	10÷600	0,02÷0,5
Железо	1÷10	1÷10
Кобалт	2÷20	0,4÷1,0
Никел	1÷10	0,05÷0,1
Арсен	0,1÷0,5	0,1÷0,2
Антимон	2÷100	0,04÷0,2
Германиум	10÷100	0,001÷0,01

Од **анјоните** најштетни се хлоридите и флуоридите. Тие ја депасивираат алуминиумската катода (го раствораат слојот од Al_2O_3), па исталожениот цинк се слепува со подлогата и тешко се лупи. При доволно висока концентрација на анодата може да се издвојува хлор, со

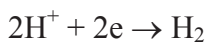
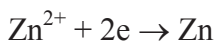
што се нарушува режимот на електролизата. Концентрацијата на хлориди во електролитот не треба да надмине $0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Тие се отстрануваат со додавање сребрен сулфат или цементен бакар, при што се таложи сребрен хлорид, AgCl , односно бакар(I)хлорид, CuCl . Флуоридните јони се отстрануваат како CaF_2 – со неутрализација со варно млеко. Концентрацијата на флуоридните јони се одржува под $0,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

5.1.4 ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ НА ЦИНК

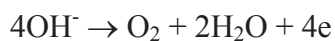
И покрај тоа што цинкот има прилично негативен електроден потенцијал ($E^0[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}] = -0,763 \text{ V}$), тој, сепак, може да се добие со електролиза во водени раствори. Тоа е овозможено со фактот што водородот бавно се издвојува врз цинкот. Сепак, можноста од издвојување на водородот условува електролизата да се врши со многу чисти електродити.

Електродни реакции

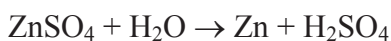
При електродобивањето цинк од сулфатен електролит, на **катодата** се одвиваат реакциите:



Анодата е нерастворлива, па се одвиваат реакциите:



Сумарната реакција при електролизата е:



Анодните реакции се проследени со создавање H^+ - јони, односно со зголемување на киселоста на електролитот. Поради тоа, отпадниот електролит е богат со киселина и се користи за лужење на прженецот.

Добиениот MnO_2 се таложи во вид на мил и се користи за оксидирање на железо(II)-јоните во процесот на прочистување на електролитот (погл. 5.1.3)

Развивање водород

Поради можноста при електродобивањето на цинкот да се издвојува и водород на катодата, потребно е да се создадат услови издвојувањето да биде минимално. Максимално искористување на струјата за таложење на цинкот се остварува со: а) висока концентрација на цинковите јони во растворот; б) висока вредност на густината на струјата; в) оптимална температура за одвивање на електролизата; г) добивање рамен цинков депозит и д) употреба на што почисти раствори.

Со зголемување на **концентрацијата на цинковите јони** во електролитот се позитивира потенцијалот на таложење на цинкот. Ова условува помал пренапон на таложење на цинкот и поголем пренапон на издвојување на водородот. Со пораст на **густината на струјата** врз катодата се забрзуваат и таложењето на цинкот и издвојувањето на водородот. Меѓутоа, таложењето на цинкот се забрзува многу повеќе отколку издвојувањето на водородот. Зголемувањето на **температурата** има двојно влијание. Од една страна, се забрзува дифузијата на цинковите јони, поради што се интензивира таложењето на цинкот. Од друга страна, се намалува пренапонот на издвојување водород и тој повеќе се развива. Така, потребна е некоја средна, оптимална температура на електролизата, које е во границите од $35\div 40$ °C. Врз **рамна површина** на катодата пренапонот на издвојување водород е повисок отколку врз рапава. Поради тоа, во растворот се додаваат адитиви – **површински активни материи** (желатин, туткал, ксантогенат и сл.) кои овозможуваат добивање рамен ситнозрнест депозит. Употребата на **чисти електролити** е многу битен фактор за успешна изведба на електролизата. Особено се штетни примесите врз кои пренапонот на издвојување на водородот е многу помал од оној врз цинкот (Co, Ni, Fe, Cu). Така, и при многу мали количества, ваквите примеси исталожени врз катодата предизвикуваат интензивно издвојување на водородот. Ова ја потенцира важноста на подготовката на електродобивањето цинк – пречистување на електролитот од примесите.

Во табелата 5-3 е прикажано однесувањето на примесите присутни во електролитот за време на електролизата.

Табела 5-3 Однесување на примесите за време на електролиза на цинкот

	Примеси	Однесување при електролизата
I	Метали понегативни од Zn (Na, K, Mg, Al, Mn)	Тие не се таложат на катодата и практично не влијаат врз електролизата на цинкот. Mn дури е и пожелен до концентрација од околу $2,5 \div 20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, поради создавањето MnO_2
II	Метали попозитивни од Zn, а пренапонот за издвојување H_2 врз нив е висок (Pb, Cd, Sn)	Тие може да го онечистат катодниот цинк до извесна мерка, но не го стимулираат издвојувањето на водородот и искористувањето на струјата во однос на цинкот не се намалува
III	Метали попозитивни од Zn, но имаат и мал пренапон на издвојување на H_2 (Co, Ni, Fe, Cu)	Тие не го онечистуваат катодниот метал, но се доста штетни, бидејќи на местата каде што се исталожени интензивно се издвојува водород врз катодата и значително се намалува искористувањето на струјата
IV	Метали попозитивни од Zn, (Ge, As, Sb)	Тие имаат силно влијание врз искористувањето на струјата и врз квалитетот на катодниот депозит. Во нивно присуство, катодниот цинк е сунѓерест, нерамен и темен. Истовремено, искористувањето на струјата значително се намалува.
V	Анјонски примеси (Cl^- , F^- , NO_3^- и MnO_4^-)	Cl^- и F^- имаат сличен ефект, но не влијаат врз искористувањето на струјата. Тие ја интензивираат корозијата на анодите.

Индустриска изведба

Ќелиите за електролиза на цинкот се изработени од дрво или од армиран бетон и се обложени со олово. Во поново време се користат PVC облоги зајакнати со челична мрежа. Покрај електродите и контактните шини, тие имаат и ладилник за одржување константна температура. Бројот на електродите во ќелијата се разликува и изнесува од 20 до

48. Ќелиите меѓусебно се поврзани каскадно, во 2 паралелни реда. Бројот на ќелиите во секоја каскада изнесува $3 \div 15$. На сл. 5-2 се прикажани ќелиите за електролиза во еден погон за добивање цинк.

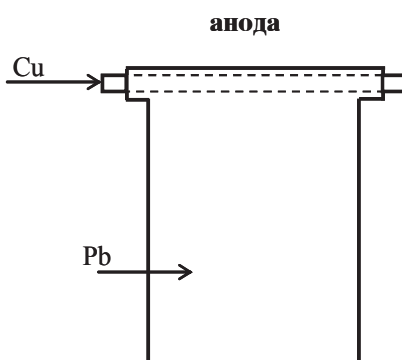


Слика 5-2 Погон за електродобивање на цинк

Катодите (сл.5-3) се изработени од алуминиумски лим со висока чистота. Дебелината е околу $3 \div 5$ mm, додека должината и ширината изнесуваат 1 m и $0,6 \div 0,7$ m, соодветно. Во поново време се користат т.н. „дамбо“ катоди, комплетно автоматизирани, со површина од $3,2 \text{ m}^2$. Доводот за струја е изведен со помош на бакарна прачка превлечена со алуминиум или пак со залевање на бакарниот контакт во алуминиумскиот носач на катодата. Со цел да се спречи зараснување на цинкот околу рабовите на катодата, на неа се навлекува пластична рамка. Векот на траење на катодите изнесува $3 \div 5$ години, зависно од дебелината, експлоатираноста и одржувањето.



Слика 5-3 Шематски и реален приказ на катоди за електролиза на Zn



Слика 5-4 Шематски приказ на анода за електролиза на Zn

Анодите се изработени од олово легирано со 1% сребро. Среброто значително ги подобрува корозивната отпорност и механичката стабилност на анодите. Исто така, се намалува можноста за загадување на катодниот депозит со олово. Димензиите на анодите се нешто помали од оние на катодите, а дебелината им е $5\div 10$ mm. Бакарната прачка за довод на струја е залеана во горниот крај на анодата (сл.5-4). Дел од оловото што се раствора создава кора од PbO_2 , прилепена за анодата. Затоа, одвреме-навреме, оваа кора, како и милот од MnO_2 што се собира

околу анодата, треба да се отстранува. Векот на употреба на анодите е 1÷3 години. Бројот на анодите е за 1 поголем од бројот на катодите, спротивно на ќелиите за електрографирање на металите.

Растојанието меѓу анодите и катодите изнесува 1,5÷5 mm.

Електролитот за електродобивање на цинкот е воден раствор на $ZnSO_4$ (110÷180 $g \cdot dm^{-3}$), со додаток на H_2SO_4 (150÷200 $g \cdot dm^{-3}$). Концентрацијата на Mn^{2+} јоните може да биде зголемена (2,5÷20 $g \cdot dm^{-3}$), поради потребата за создавање MnO_2 . Во електролитот се додаваат и површински активни материи (најчесто туткал), за добивање рамен ситнозрнест депозит, врз кој водородот потешко се издвојува.

Поради високиот напон на ќелијата (околу 3,5 V), во текот на електролизата електролитот се загрева. При зголемени температури, пренапонот на издвојување на водородот е помал. Затоа електролитот треба да се лади и да се одржува **константна температура** од 35÷40 °C. За таа цел, на челните страни на ќелијата се вградуваат ладилници, најчесто изработени од оловни цевки.

Ќелијата и цевководите треба да бидат добро изолирани од земјата. Ова се постигнува со употреба на порцелански или стаклени носачи, а во цевководите се уфрлаат делови од гума или од стакло.

При пуштање на ќелиите во работа, најпрвин се редат електродите. Потоа ќелиите се полнат со смеса од свеж електролит (богат со цинк) и отпаден електролит (богат со киселина, а со мала содржина на цинк). Брзината на течење на електролитот низ ќелијата треба да е таква за да се одржува потребната концентрација на цинкот и на киселината.

Времетраењето на таложењето на цинкот врз катодата е 24÷48 часа, зависно од чистотата на електролитот. За да не се прекинува електролизата, катодите не се вадат сите одеднаш туку наизменично, по една третина од вкупниот број. За време на лупењето на извадените катоди, електролизата во другите се одвива со зголемена густина на струја.

Повремено се чистат и анодите од нафатената кора од PbO_2 , како и прианодниот простор од милот од MnO_2 .

5.1.5 ПОТРОШУВАЧКА НА СУРОВИНИ И ЕНЕРГИЈА

Потрошувачката на концентрат при електродобивањето цинк зависи од тоа колку цинк тој содржи. Типично, за производство на 1 t Zn се трошат 2,5 t руден концентрат, 4 kg MnO₂, 16 kg цинков прав и 62 kg сулфурна киселина.

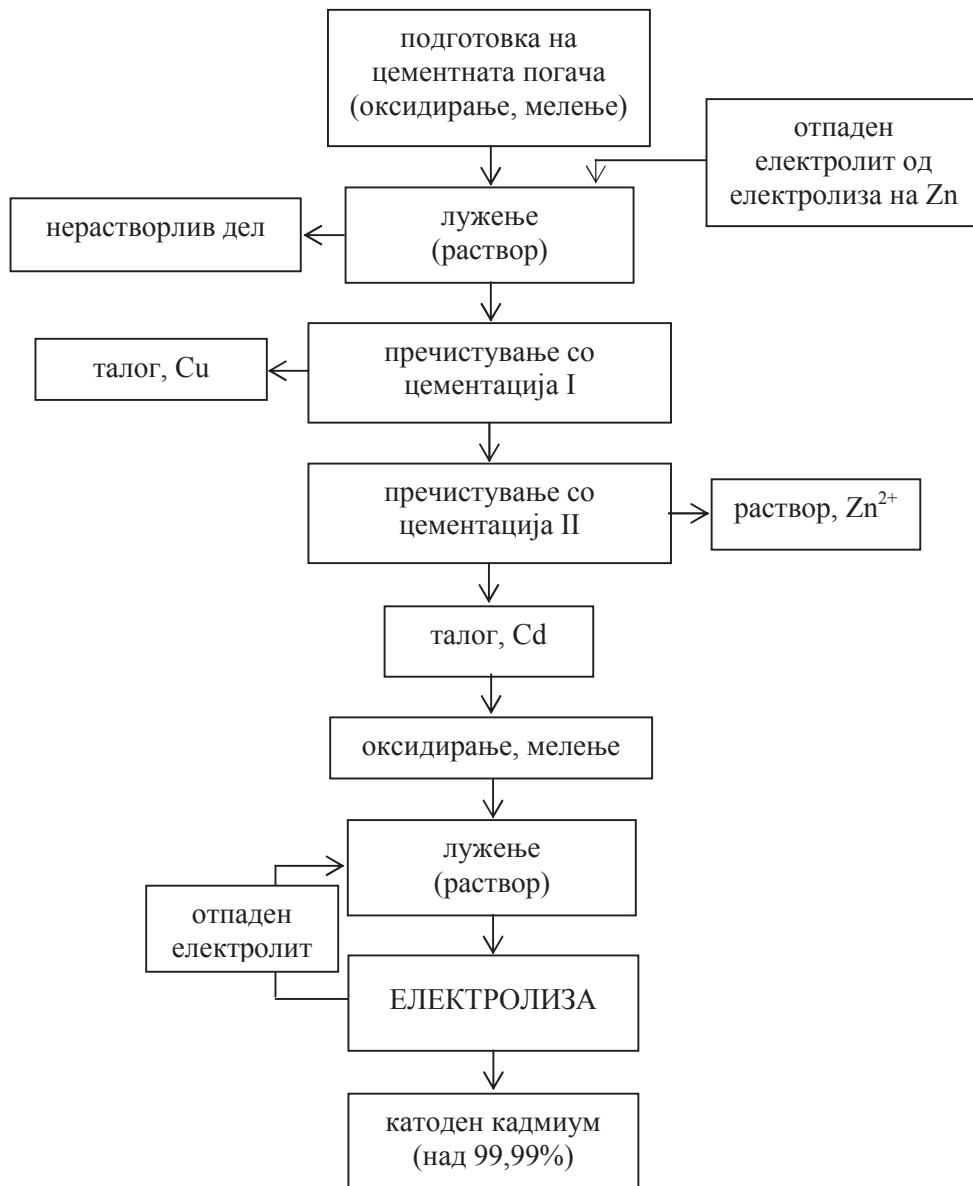
Специфичната потрошувачка на енергија, при густини на струјата од 57 mA·cm⁻², изнесува 3,3 kWh·kg⁻¹ Zn, што е околу 10 пати повеќе отколку при електрорафинирањето на бакарот. Ова се должи на високиот теориски напон на разложување во ќелијата (2 V).

5.2 ХИДРОМЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА КАДМИУМ

Кадмиумот е метал што нема сопствена руда, туку е придружник во рудите на другите метали. Најчесто тој е присутен во минералите на цинкот, па и се добива од нуспроизводи при производството на овој метал.

Така, кадмиумот се концентрира во фината прашина што се собира со филтрирање на гасовите од производството на цинк, олово или бакар. Исто така, **цементната погача** која се добива при отстранување на поблагородните примеси од лужината за електродобивање цинк има висока содржина на кадмиум (погл. 5.1.3). Ова е најмасовна суровина за негово добивање.

Хидрометалуршката постапка за добивање кадмиум од цементната погача се одвива во неколку етапи, како што е прикажано на технолошката шема на сл. 5-5.



Слика 5-5 Технолошка шема на хидрометалуршко добивање кадмиум

5.2.1 ОБРАБОТКА НА ЦЕМЕНТНА ПОГАЧА

Талогот добиен при цементација на цинковата лужина содржи $10\div 12\%$ Cd, $30\div 35\%$ Zn, $6\div 8\%$ Cu, $0,7\div 1\%$ Fe, $0,05\div 0,1\%$ Ni, $0,01\div 0,015\%$ Co и $0,01\div 0,02\%$ As. Тој се третира во неколку операции, и тоа:

- оксидирање и мелење на цементната погача,
- лужење и филтрирање на лужината,
- цементирање кадмиум и
- лужење на цементниот кадмиум и пречистување на лужината.

Цементната погача, уште влажна, се изложува на воздух во тек на два дена. Притоа настанува **оксидирање**, и тоа пред сè на понеблагородните метали Zn и Cd, додека зрнцата на благородниот Cu се оксидираат незначително. Потоа оксидираната погача се ситни и се меле.

Следува **лужење** со разблажена сулфурна киселина (отпаден електролит од електродобивањето цинк), со кое се раствораат создадените оксиди на **цинкот**, **кадмиумот** и **бакарот**. Лужината се разделува од неизлужениот остаток.

Со контролирано додавање цинк во прав, од лужината се цементира и се таложат бакарот (како и примесите од никел, кобалт и антимон). Со декантирање се издвојува бакарниот талог и се носи во рафинери за бакар. Во растворот остануваат цинкот и кадмиумот.

Повторно се додава контролирано количество цинков прав, така што се **таложат само кадмиумот**, а во талогот останува неизреагиран вишок цинков прав. По филтрирањето, растворот, богат со цинк, се враќа во погонот за електродобивање цинк. Кадмиумот од цементната погача повторно се оксидира и потоа се ситни и се меле.

Кадмиумоксидот се **лужи** со сулфурна киселина генерирана при електродобивањето кадмиум. При ова лужење со повратен електролит концентрацијата на сулфурна киселина опаѓа до $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Излужените нечистотии благородни од кадмиумот, пред сè, бакарот, се цементираат со додавање кадмиум во прав. Со тоа се

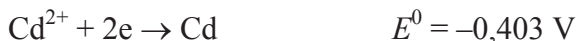
спречува нивното таложење врз катодата и валкањето на добиениот кадмиум.

Пречистениот електролит се меша со дел повратен електролит (сиромашен со кадмиум, а богат со сулфурна киселина), така што конечно се добива електролит што содржи $150 \div 200 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd}$, $30 \div 70 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Zn}$, $50 \div 120 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и незначително малку примеси.

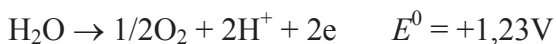
5.2.2 ЕЛЕКТРОЛИЗА

При електродобивањето кадмиум од кисел раствор на кадмиум-сулфат, се одвиваат реакциите:

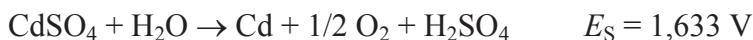
на катодата:



на анодата:



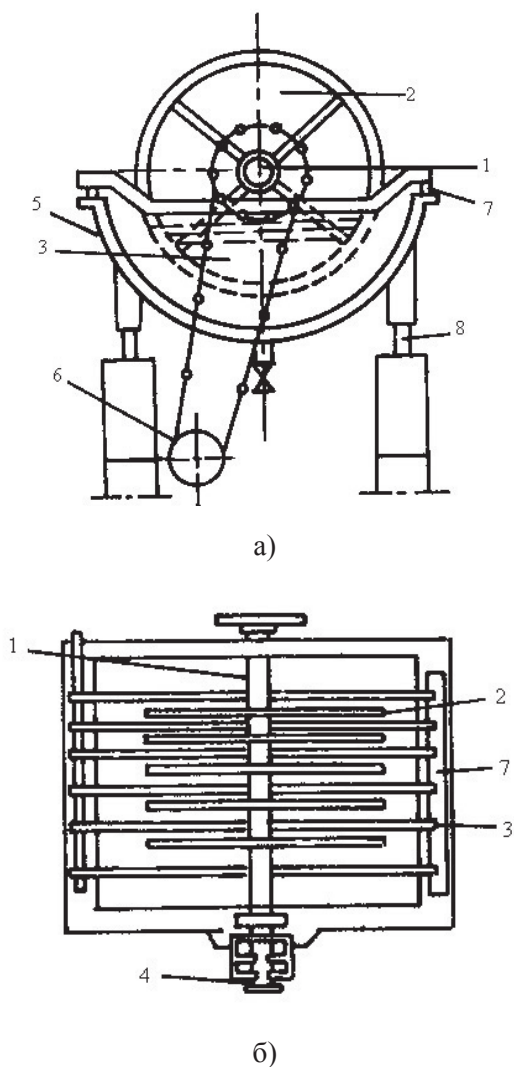
вкупна реакција:



Рамнотежниот потенцијал на кадмиумот е понегативен од оној на водородната реакција. Ова значи дека водородот треба да се издвојува на катодата пред кадмиумот или истовремено со него. Издвојувањето водород го намалува искористувањето на струјата и предизвикува други проблеми во погонот. За среќа, пренапонот на издвојување водород врз катода од кадмиум е голем (над 1 V), така што кадмиумот може да се таложи од кисели раствори со високо искористување на струјата.

Искористувањето на струјата е повисоко ако се одржува рамна површина на катодата. Пренапонот на издвојување водород опаѓа врз нерамни површини и затоа во растворот се додаваат површински активни материи (желатин и др.). Исто така, и работата со поголеми густини на струја придонесува за повисок степен на искористување на струјата.

Келиите за електродобивање кадмиум може да бидат исти како кај цинкот, т.е. со рамни стационарни катоди, но се користат и келии со ротирачки катоди (сл. 5-6).



Слика 5-6 Пресек на ќелија за електродобивање на кадмиум со ротирачки катоди

1) оска што ги носи катодите, 2) ротациона катода, 3) анода, 4) колектор за довод на струја, 5) када за електролит, 6) мотор за ротирање на катодата, 7) анодна шина, 8) изолатор

И кај двата типа ќелии, **катодите** се изработени од алуминиум. Ротирачките катоди имаат пречник од 1,4 m и дебелина од 5 mm. Работните им се привлечени со гума за да се спречи слепувањето на депозитот од двете страни на катодата. Лупењето на кадмиумот од катодата се олеснува и со врежување радијални жлебови во катодата. Ротирањето е со околу 10÷20 вртења во минута.

Анодите се изработени од олово или од легури Pb–Ag. Кај ќелиите со ротациони катоди, анодите се полукружни и перфорирани.

Концентрацијата на киселината изнесува 50÷120 g·dm⁻³ на почетокот, односно 100÷170 g·dm⁻³ на крајот на електролизата. Отпадниот електролит се користи за лужење на кадмиумот во процесот на подготовка на електролитот.

Катодниот кадмиум се лупи секои 48 или 96 часа, зависно од густината и искористувањето на струјата. Чистотата на добиениот метал може да достигне до 99,99%.

Електролизата се одвива на температура од 20÷30 °C, а густината на струјата е 45÷120 mA·cm⁻². Искористувањето на струјата е 85÷90%.

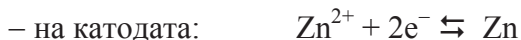
Вкупниот напон на ќелијата изнесува 2,5÷2,7 V, додека специфичната потрошувачка на електрична енергија изнесува 1,4÷2,1 kWh·kg⁻¹ Cd.

ЗАДАЧИ

1. Да се пресмета теоретскиот напон на разложување E_S , на ZnSO₄ на 32 °C. Растворот содржи 2 mol·dm⁻³ Zn²⁺ јони и 2 mol·dm⁻³ H₂SO₄. pH на растворот е близок на 0. Парцијалниот притисок на O₂ е приближно еднаков на 1. Коэффициентот на активноста на цинковите јони $\gamma_{Zn^{2+}} = 0,04$, активноста на водата $a_{H_2O} = 0,92$ mol·dm⁻³, рамнотежните потенцијали на анодата (кислородна електрода) и катодата (цинкова електрода) изнесуваат $E_a^0 = +1,229$ V и $E_k^0 = -0,76$ V, соодветно.

Решение:

На електродите се одвиваат следните реакции:



Теорискиот напон на разложување во ќелијата претставува разлика на рамнотежните потенцијали на позитивната и негативната електрода, (погл. 1.4, рав. 1-2). Во овој случај, тој претставува разлика на рамнотежните потенцијали на кислородната (анода) и цинковата електрода (катода):

$$E_S = E_a - E_k$$

Рамнотежните потенцијали на цинковата и кислородната електрода се пресметуваат со помош на Нернстовата равенка:

$$E_k = E_k^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = E_k^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}})$$

Вредностите на универзалната гасна константа, R , и Фарадеевата константа, F , беа дадени во погл. 1-5. Наместо концентрацијата, предвид се зема активноста на цинковите јони, која претставува производ од коефициентот на активноста и концентрацијата на цинковите јони. $z = 2$ бидејќи се разменуваат 2 електрона.

$$T = 273 + t^\circ\text{C} = 273 + 32 = 305 \text{ K}$$

$$E_k = -0,76 + \frac{8,314 \cdot 305}{2 \cdot 96500} \cdot \ln(0,04 \cdot 2) = -0,793 \text{ V}$$

$$E_a = E_a^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\sqrt{p_{\text{O}_2}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Кога $\text{pH} = 0$, активноста на водородните јони $\text{H}^+ = 1$.

$$E_a = 1,229 + \frac{8,314 \cdot 305}{2 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{\sqrt{1} \cdot 1^2}{0,92} = 1,23 \text{ V}$$

$$E_S = 1,23 - (-0,793) = 2,023 \text{ V}$$

2. При електродобивање на цинк се пропушта струја со густина $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, а искористувањето на струјата е 90%. Да се пресмета масата на добиениот цинк и дебелината на цинковиот слој кој се таложи врз алуминиумска катода со димензии $650 \times 1000 \text{ mm}$ за време од 24 часа. Густината на цинкот е $7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Решение:

Согласно Фарадеевиот закон (погл. 1.5, рав. 1-5) масата на исталожениот цинк изнесува:

$$m_{\text{Zn}} = q_{\text{Zn}} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_i = \frac{A_{\text{Zn}}}{z \cdot F} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_i$$

Јачината на струјата I ја определуваме преку густината на струјата i , која претставува однос на јачината на струјата која минува низ катодата, I и површината на катодата, S :

$$i = \frac{I}{S} \text{ или } I = i \cdot S$$

$$S = 0,65 \cdot 1 = 0,65 \text{ m}^2$$

$$m_{\text{Zn}} = 1,22 \cdot 500 \cdot 0,65 \cdot 24 \cdot 0,9 = 8564,4 \text{ g} = 8,564 \text{ kg}$$

Дебелината на цинковиот слој може да се пресмета како однос на волуменот наспроти површината на катодата. Површината е позната, а волуменот пак, претставува однос на масата на исталожениот цинк и неговата густина:

$$d_{\text{Zn}} = \frac{V_{\text{Zn}}}{S} = \frac{\rho_{\text{Zn}}}{S} = \frac{7,14}{6500} = 0,18 \text{ cm} = 1,8 \text{ mm}$$

3. Катодната густина на струјата во ќелија за електродобивање на кадмиум е $45 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Работната површина на катодата изнесува $670 \times 980 \text{ mm}$. Искористувањето на струјата е 88%, а напонот на ќелијата е 2,6 V. Да се пресмета масата на исталожениот кадмиум и неговата дебелина на катодата, за време од 1 ден. Да се пресмета и специфичната потрошу-

вачка на електрична енергија за 1 t кадмиум. Густината на кадмиумот е $8,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Решение:

Масата на исталожениот кадмиум е:

$$m_{Cd} = \frac{A_{Cd} \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F} \cdot \eta_i = q_{Cd} \cdot i \cdot S \cdot \tau \cdot \eta_i$$

$$q_{Cd} = \frac{A_{Cd}}{2 \cdot 96500} \cdot 3600 = 2,097 \text{ g} \cdot \text{A}^{-1} \text{h}^{-1}$$

$$S = 0,67 \cdot 0,98 = 0,6566 \text{ m}^2$$

$$m_{Cd} = 2,097 \cdot 45 \cdot 0,6566 \cdot 24 \cdot 0,88 = 1308,6 \text{ g} = 1,3086 \text{ kg}$$

$$d_{Cd} = \frac{V_{Cd}}{S} = \frac{m_{Cd}}{S} = \frac{1308,6}{0,6566} = 0,023 \text{ cm} = 0,23 \text{ mm}$$

Специфичната потрошувачка на електрична енергија по 1 t кадмиум, се пресметува со равенството 1-10 (погл. 1.6):

$$\frac{W}{m} = \frac{U_{kelija}}{q_{Cd} \cdot \eta_i} = \frac{2,6}{2,097 \cdot 0,88} = 1,409 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1} = 1409 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$$

ПРАШАЊА

1. Наведи ги основните стадиуми при хидрометалуршкото производство на цинк.
2. Наведи ги главните карактеристики на процесот на пржење на цинковите концентрати наменети за натамошна хидрометалуршка обработка.
3. Дај краток опис на процесот на лужење на цинковиот прженец.
4. Наведи ги основните фази во процесот на пречистување на цинковиот раствор по лужењето.
5. Дај краток опис на процесот на неутрализирање на лужината.

6. Кои метали се отстрануваат при прочистување на цинковиот раствор со неутрализирање на лужината?
7. Дај краток опис на процесот на прочистување со цементација.
8. Кои метали се отстрануваат при прочистување на цинковиот раствор со цементација?
9. Кој е главен нуспродукт при процесот на цементација?
10. Наведи ги електродните реакции што може да се одвиваат при електродобивање на цинкот.
11. Наведи ги мерките што треба да се преземат за да се минимизира развивањето водород во тек на процесот на електродобивање на цинк.
12. Наведи ги групите во кои се поделени примесите за време на електродобивање на цинкот.
13. Какво е однесувањето на примесите од I-та група?
14. Какво е однесувањето на примесите од II-та група?
15. Какво е однесувањето на примесите од III-та група?
16. Какво е однесувањето на примесите од IV-та група?
17. Какво е однесувањето на примесите од V-та група?
18. Од што може да бидат изработени ќелиите за електродобивање на цинк?
19. Какви може да бидат катодите што се користат при електродобивање на цинк?
20. Какви може да бидат анодите што се користат при електродобивање на цинк?
21. Каков електролит се користи при електродобивање на цинк?
22. Која е основната суровина за електродобивање на кадмиум?
23. Наведи ги основните чекори во обработка на цементната погача и накратко објасни ги.

24. Наведи ги електродните реакции што може да се одвиваат при електродобивање на кадмиумот.

6. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА РАСТОПИ НА МЕТАЛНИ СОЛИ ОД АЛУМИНИУМ

6.1 ОСОБЕНОСТИ НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА ВО РАСТОПЕНИ СОЛИ

Веќе видовме дека при електролиза во водени раствори се добиваат метали електропозитивни од водородот (на пр., Cu, Ag, Au), како и оние електропонегативни, но со доволно висок пренапон на издвојување на водородот (Zn, Cd, In,...). Меѓутоа, при електролиза на водени раствори на јони на металите чии потенцијали се значително понегативни од оној на водородот, како, на пример, Al, Mg, Na, K, Li, на катодата се издвојува само H₂. За да може ваквите метали да се исталожат врз катодата, неопходно е од електролитот да се отстрани H⁺ јонот како можен реактант.

Ова може да се оствари со користење растопени соли на металот што треба да се добие. Електролизата во растопени соли сè уште е единствен начин за индустриско добивање на алуминиумот. Како електролити за добивање на ваквите метали најчесто се користат халогениди (хлориди и/или флуориди), оксиди или хидроксиди на металите што се добиваат.

За разлика од низата погодности на електролизата во водени раствори, електролизата во растопи се карактеризира со голем број неповолности, како:

- високи работни температури,
- сложен состав на електролитот,
- агресивност на растопениот електролит,
- сложени електродни реакции,

- мало искористување на струјата, односно висока специфична потрошувачка на енергија,
- појава на аноден ефект.

Работните температури се движат во интервал од околу 300 °C при добивање на натриумот, до околу 1000 °C кај алуминиумот. Вака високи температури се потребни за одржување на електролитот во течна состојба, за подобрување на неговата електроспроводливост и за интензивирање на транспортот на јони, за намалување на вискозноста и сл. Високите температури ја зголемуваат специфичната потрошувачка на електрична енергија, бидејќи загревањето бара повеќе енергија отколку што се заштедува со намалување на напонот на ќелиите на зголемена температура (стабилноста на соединенијата опаѓа со порастот на температурата).

Со соодветен избор на **додатоци во електролитот**, се намалува температурата на топење (смесите на соли се топат на пониски температури). Може да се подобри и електроспроводливоста на електролитот, со што се намалува потрошувачката на енергија. Зависно од тоа дали додатоците ја зголемуваат или ја намалуваат густината на електролитот, може да се олесни издвојувањето на течниот метал на дното или на површината на ќелијата за електролиза. Од друга страна, присуството на други јони, освен јоните на основниот метал, ги усложнува електродните реакции, т.е. се создава можност за одвивање споредни хемиски реакции, со што се зголемува трошењето енергија и се зголемува можноста за валкање на произведениот метал.

Растопените електролити се **агресивни** за материјалите од кои е направена ќелијата за електролиза. Агресивноста е последица како на зголемената температура така и на хемискиот атак. Оксидите се поагресивни од халогените соли. Поради агресивноста на електролитот, челичните сидови задолжително мора да се обложат со јагленови блокови и/или со огноотпорни материјали, иако и тие се нагризуваат и мора да се обновуваат. Поради ладењето низ сидот на ќелијата, на него се создава кора од стврднат електролит, кој ја штити обвивката на ќелијата од стопениот електролит.

Агресивноста на електролитот го ограничува изборот на електродни материјали, посебно за анодите. Најчесто се користат **јаглеродни аноди**.

Сложеноста на електродните реакции се должи на сложената градба на јоните во електролитот. Така, на пример, при добивањето алуминиум, на катодата се одвива редукција на комплексни јони (AlF_4^- или AlF_6^{3-}), додека на анодата се одвиваат уште посложени реакции, при што кислородот се издвојува со оксидација на $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ или AlOF_2^- јоните. Поради високата температура, кислородот го согорува јаглеродот од анодата и се создава смеса од $\text{CO}_2 + \text{CO}$.

Малото искористување на струјата се должи на:

– **растворањето на продуктите** од анодата и катодата во електролитот и нивно евентуално рекомбинирање до првобитните соединенија од кои се добива металот. Оваа појава се интензивира со зголемување на температурата. При зголемување на густината на струјата, се зголемува количеството произведен метал, а загубите остануваат исти, така што сумарното искористување на струјата се зголемува,

– **таложето на примесите**, заедно со основниот метал. Со претходно прочистување на електролитот може да се намали таложето на примеси.

При електролиза во растопени соли често пати доаѓа до една непожелна појава – **аноден ефект**. Тој се појавува кога растопот не ја мокри анодата, така што таа се обвива со тенок слој гасни продукти. Гасот е изолатор и затоа престанува течењето на струја и одвивањето на електролизата. Анодниот ефект се отстранува со коригирање на составот на електролитот – со додавање компонента што го намалува површинскиот напон.

6.2 ТЕХНОЛОГИЈА НА ДОБИВАЊЕ АЛУМИНИУМ

Алуминиумот, по кислородот и силициумот, е најзастапен елемент во Земјината кора со 8,13%. Но, и покрај тоа, постапките за негово добивање се усовершени дури во XIX век. Ова се должи на големата

стабилност на неговите соединенија (најчесто оксиди). Така, за добивање метален Al се потребни многу енергија, високи температури и/или посебен редуценс, што многу ја поскапува технологијата за негово добивање. И покрај скапата технологија, денес тој е еден од најмасовно произведуваните метали (околу 30 милиони t/год.), веднаш зад Fe и Cu. Поради неговите поволни својства (лесен метал со добри механички карактеристики и висока електрична и топлинска спроводливост), тој е еден од најмасовно користените метали во многу области на техниката и секојдневниот живот.

Во текот на XIX век, многу мали количества Al биле добиени со пирометалуршки и други скапи постапки. Дури со примена на електролиза на растопени соли во 1855 год. Ерул (Heroult, Франција) и Хол (Hall, САД) независно еден од друг, успеале да добијат економично поголеми количества чист метал. Ерул-Холовата постапка натаму била усовршувана и денес е единствена постапка за масовно производство на алуминиум.

Според технолошката шема за добивање на чист Al (сл. 6-1), може да се види дека постапката се состои од 3 основни фази:

1. добивање чиста глиница,
2. електродобивање,
3. електрорафинирање.

Во бокситните руди, покрај глиницата (Al_2O_3), присутни се и минерални оксиди на други метали, кои би го намалиле производството на алуминиумот при електролиза. Затоа се наметнува потребата да се отстранат примесите. Чиста глиница се произведува според т.н. Баерова постапка.

При добивањето алуминиум со електролиза, се троши значително количество енергија, околу $13,5 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Споредено со другите процеси на електродобивање, ова е и $5\div 7$ пати поголема специфична потрошувачка (кај Zn таа е околу $3,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, а кај Cu околу $2 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Причини за високата потрошувачка на енергија се високиот напон потребен за одвивање на сложените електродни процеси и потребата електролизата да се врши на температури близу $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

И покрај високата цена, поради неговите исклучителни својства погодни за широка техничка употреба, алуминиумот масовно се произведува (и троши). Тој е најмасовен производ на индустриската електролиза и апсорбира околу 65% од вкупниот електрицитет за оваа намена.



Слика 6-1 Технолошка шема на процесот на добивање алуминиум

6.3 БАЕРОВА ПОСТАПКА ЗА ДОБИВАЊЕ ЧИСТА ГЛИНИЦА

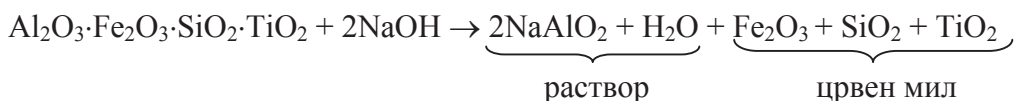
Најважна руда за добивање алуминиум е бокситот ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1 \div 3$). Генерално, тој содржи околу 60% Al_2O_3 , а остатокот го сочинуваат SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 и др. Зависно од содржината на ферити, бокситот може да биде црвен (со голема содржина ферит) и бел (со мала содржина ферит).

Чиста глиница се добива по хидрометалуршки пат – Баерова постапка, чија технолошка шема е прикажана на сл. 6-2.



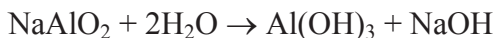
Слика 6-2 Технолошка шема на Баеровиот процес

Најпрво рудата се подготвува по пат на дробење и мокро мелење, при што се добива кашеста материја (пулпа). Лужењето се изведува во автоклави при зголемена температура (150°C) и притисок ($10\div 15\text{ atm}$). Лужењето се одвива според реакцијата:



Од автоклавите, пулпата преминува во одвојувач на пареа, а потоа се префрла во уреди за промивање и згуснувачи, каде што се одво-

јува црвениот мил. Добиениот алуминатен раствор се пренесува во специјални уреди – разложувачи, во кои се издвојува глиницата со кристализација. Кристализацијата се изведува со ладење на растворот на околу 80°C. Алуминатниот раствор се разложува според реакцијата:



Разложувањето трае 70÷100 часа. Пулпата со хидроксидот се згуснува со помош на вакуумско филтрирање и на тој начин се добиваат два производа: алуминиум хидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ и повратен раствор, кој се користи повторно во процесот на лужење.

Добиениот алуминиум хидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ се загрева на 1300 °C (процес на калцинација), при што се разложува по реакцијата:



Добиената калцинирана глина се носи на следна операција – добивање чист алуминиум по пат на електролиза.

6.4 ДОБИВАЊЕ НА АЛУМИНИУМ СО ЕЛЕКТРОЛИЗА

6.4.1 ЕЛЕКТРОЛИТ

Електролит за добивање на алуминиум со електролиза претставува растопена чиста глина, добиена по Баеровата постапка. Глиницата се топи на висока температура (2050°C), а има и мала електричната спроводливост. Затоа, електролизата не се изведува со чиста глина, туку во растопот се додава криолит, Na_3AlF_6 , (двојна сол на 3NaF и AlF_3). Со тоа се подобруваат својствата на растопот, како електроспроводливоста, густината, вискозитетот, површинскиот напон и др. Со додавање 4÷8% CaF_2 во растопот, работната температура се намалува на 940÷980 °C. Литиумовите соли ја подобруваат електроспроводливоста, но се додаваат малку бидејќи се скапи.

Спроводливоста на електролитот зависи од степенот на дисоцирање и од индивидуалната спроводливост на јоните на компонентите на растопот. Криолитот, носителот на спроводливоста, дисоцира до комплексни јони. Во растопот нема катјони на алуминиумот (Al^{3+}), туку се

создаваат комплексни јони AlF_4^- и AlF_6^{3-} , од кои на катодата се добива алуминиум.

Од **густината** на растопениот електролит зависи дали добиениот алуминиум метал ќе паѓа на дното на ќелијата или ќе испливува на површината на електролитот. Густината, пак, зависи од температурата и од составот на растопот. Со пораст на температурата разликата помеѓу густините на електролитот и на течниот метал расте, така што издвојувањето на металниот алуминиум е олеснето. Сличен ефект се постигнува и со додавање AlF_3 и Al_2O_3 , додека со додавање на потешкиот CaF_2 густините на течниот Al и на течниот растоп се доближуваат и пропаѓањето на металот е сè потешко и со поголеми загуби.

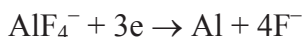
Вискозитетот влијае врз брзината на движењето на јоните во електролитот, а со тоа и на неговата електрична спроводливост. Слично на густината, и вискозитетот зависи од температурата и од составот на електролитот. Со пораст на температурата тој опаѓа, додека со додавање Al_2O_3 и AlF_3 расте. Оптимален вискозитет има електролитот со молски однос $\text{NaF} : \text{AlF}_3 = 2,5 \div 3$.

Електролитот добро ја мокри површината на анодата кога **површинскиот напон** му е мал. Со зголемување на површинскиот напон доаѓа до појава на т.н. **аноден ефект**: гасните меури не се одвојуваат од анодата, престанува контактот анода–електролит, одвивањето на електролизата се нарушува, па дури и запира.

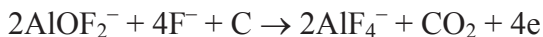
6.4.2 РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОДИТЕ

За разлика од електролизите во водени раствори каде што се одвиваат релативно едноставни реакции, при електролиза на алуминиум во растопени соли се одвиваат комплексни електродни реакции, чиј механизам не е доволно проучен.

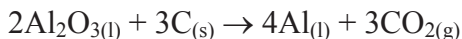
На **катодата** се таложат течен метален алуминиум со редукција на AlF_4^- јонот:



Реакциите на **анодата** се уште покомплексни поради присуството на сложени анјони, одвивањето споредни хемиски реакции и создавањето гасни меурчиња. Така, на јаглеродната анода се одвива реакцијата:

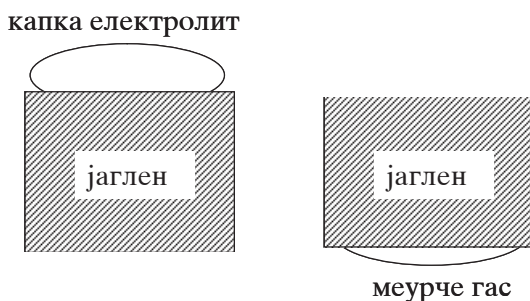


И покрај сложените електродни реакции, **сумарната реакција** во ќелијата за електродобивање алуминиум е едноставна:



6.4.3 АНОДЕН ЕФЕКТ

Основна причина за настанување аноден ефект при електролиза на алуминиум е намалувањето на количеството глиница во растопениот електролит. Со тоа се зголемува површинскиот напон на електролитот и тој не ја мокри анодата. Меурчињата гас што се создаваат на анодата не можат да се откинат од неа (сл. 6-3). Наместо CO_2 , гасот содржи најмногу CO , CF_4 и мали количества C_2F_6 . Ваквата гасна смеса создава тенок филм врз анодата и ја изолира од електролитот. Притоа, нагло се зголемува напонот на ќелијата за електролиза ($40 \div 60 \text{ V}$) и се намалува густината на струјата. Ова се манифестира со локално прскање и искрење низ гасниот филм. Анодниот ефект претставува индикатор кога во електролитот треба да се додаде ново количество глиница.

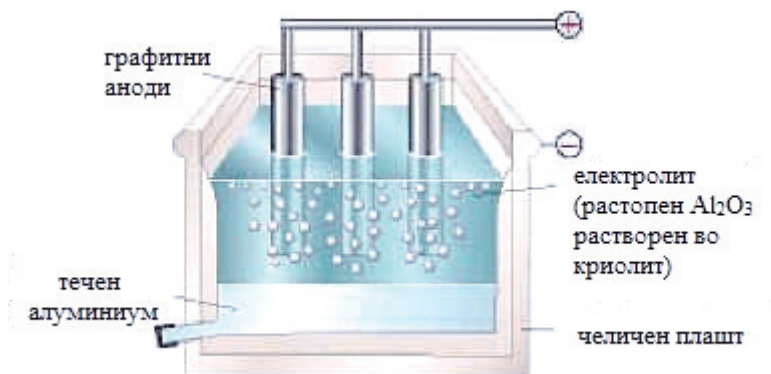


Слика 6-3 Илустрација на натопувањето на јагленовата анода со капка електролит и со меурче гас, во услови на постоење на аноден ефект

6.4.4 ИНДУСТРИСКА ИЗВЕДБА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Ќелии за електролиза

Поради условите во кои се одвива електродобивањето на алуминиумот (високи температури и агресивен растопен електролит), ќелиите за електролиза претставуваат високотемпературни печки (сл. 6-4). Така, електричната енергија со која се напојуваат ќелиите, освен за одвивање на електрохемиските реакции, се користи и за загревање на самите ќелии и на електролитот.



Слика 6-4 Ќелија за електролиза на алуминиум

Правоаголните ќелии (со димензии, типично, 10 x 4 x 1 m) се изработени од дебели челични плочи, одвнатре обложени со огноотпорни тули и јаглениви блокови. Дното на ќелијата истовремено е и катода. Доводот на струја се врши со бакарни шини вметнати во блоковите.

Растојанието помеѓу анодата и катодата во ќелијата е околу 5 cm. Ваквото големо растојание се практикува од повеќе причини и тоа:

- поради можноста за создавање кратка врска помеѓу електродите,

– поради зголемување на отпорот на електролитот, за да се ослободи доволно Џулова топлина со која се одржува електролитот во течна состојба и

– поради избегнување на реакција помеѓу течниот катоден алуминиум и анодните гасови.

Катоде

Кај сите ќелии за електродобивање алуминиум, катода е јагленовото дно на ќелијата. Меѓутоа, по создавањето на првите количества течен алуминиум, тој паѓа на дното на ќелијата и ја презема улогата на катода.

Аноде

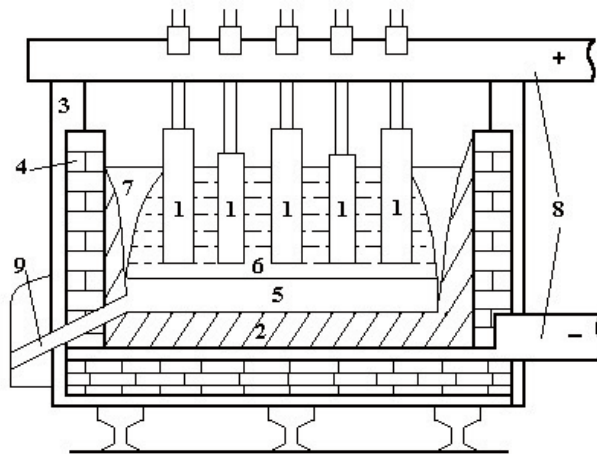
Анодите при електродобивањето алуминиум се од јаглероден материјал и може да бидат дисконтинуирани или континуирани (Седербергови) аноди.

Дисконтинуираните аноди се блокови од јаглероден материјал, изработени од висококвалитетен кокс, и катран како сврзно средство. Понеквалитетни јаглени (со повисока содржина на пепел) не се пожелни, бидејќи Si и Fe (од пепелта), како попозитивни од Al, се таложат врз катодата и го валкаат производот. Понегативните примеси од пепелта, како Ca и Mg, се раствораат во електролитот и ги менуваат неговите својства.

Димензиите на блоковите се околу 1250 x 700 x 500 mm. На сл. 6-5 е прикажана ќелија со дисконтинуирани аноди, а на сл. 6-6 погонот со вакви ќелии.

Континуираните (Седербергови) аноди се добиваат со коксирање во самата ќелија за електролиза. Електродната маса (брикети) континуирано се дозира во калап од алуминиум или челик. При загревање, од неа испаруваат испарливите материи и таа се коксира. Анодата се троши (согорува) и затоа повремено се спушта надолу. Струјата се доведува со челични клинови кои се забиваат во анодата под одреден агол и периодично се преместуваат нагоре. На сл. 6-7 е

прикажана ќелија за електродобивање со континуирани аноди, а на сл. 6-8 погонот со вакви ќелии.

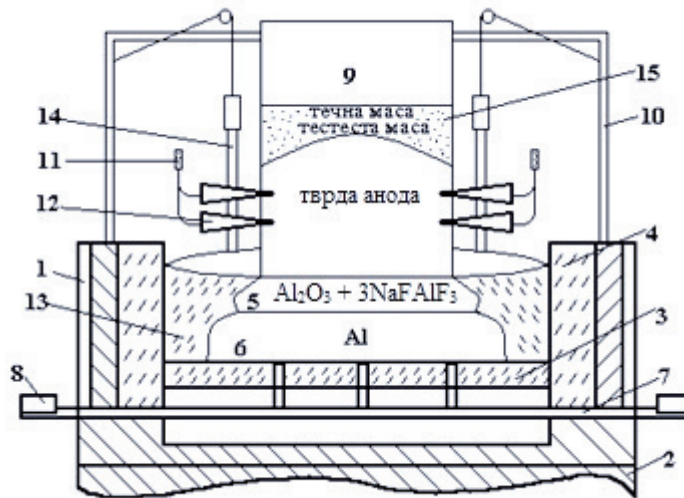


Слика 6-5 Пресек на ќелија за електродобивање алуминиум со дисконтинуирани аноди (јагленови блокови)

- 1) јагленови аноди, 2) јагленова катода, 3) електрична изолација, 4) термичка изолација, 5) растопен алуминиум, 6) растопен електролит, 7) стврдната кора од електролит, 8) шини за довод на струја и 9) канал за испуштање на растопениот алуминиум



Слика 6-6 Погон за електролиза на Al со дисконтинуирани аноди



Слика 6-7 Пресек на ќелија за електродобивање алуминиум со континуирана – Седербергова електрода:

- 1) челична обвивка, 2) темел, 3) јаглено дно, 4) страничен ѕид, 5) електролит, 6) течен алуминиум, 7) челична прачка, 8) шини за довод на струја, 9) анода, 10) носач, 11) анодна шина, 12) клинови, 13) кора од електролит, 14) еластични водови и 15) анодна рамка



Слика 6-8 Погон за електролиза на Al со континуирани – Седербергови аноди

Предности на употребата на континуирани аноди се: пресувањето и печењето на анодите не се вршат како посебни операции, нема отпадок од анодите (кај дисконтинуираните тој изнесува 15÷20% од масата), електролизата се одвива континуирано (нема застои за замена на анодите). Недостаток на континуираните аноди е што при нивното коксирање се создаваат гасови што ја загадуваат околината.

Изведба на електролизата

Пуштањето во работа на ќелијата за електродобивање алуминиум започнува со полнење растопен електролит. Ако се работи со континуирани аноди, претходно се врши коксирање. Стабилни услови во ќелијата (напон од 4,3÷4,5 V и температура од 950 °C) се постигнуваат дури по еднеделна работа. Течниот алуминиум се испушта на 3÷4 дена. Секогаш се остава алуминиум колку дното да биде прекриено со него.

Електролизата континуирано се контролира и работните параметри се одржуваат на оптималните вредности. Контролата на ќелијата се состои од:

- следење на составот на растопот,
- отстранување на анодните ефекти,
- спуштање на анодата и
- прифаќање и третман на излезните гасови.

На секоја ќелија е поставена светилка која се пали кога напонот ќе порасне над 30 V. Тоа е најава на аноден ефект и затоа во електролитот треба да се додаде глиница.

Континуираната анода согорува на долниот дел. Затоа, повремено во анодниот плашт се додава електродна маса. При работа со дисконтинуирани аноди, спуштањето на анодата се следи заради навремена замена со нова.

Алуминиумот добиен по Ерул-Холовата постапка содржи 99,7÷99,9% Al. Од нечистотиите најзастапени се Fe и Si и во помали количества Ti, Mn, Cu, Cr, V и Na. За добивање високочист метал со чистота

99,99% и повеќе, суровиот алуминиум се подложува на електрорафинирање.

6.5 ЕЛЕКТРОРАФИНАЦИЈА НА АЛУМИНИУМ

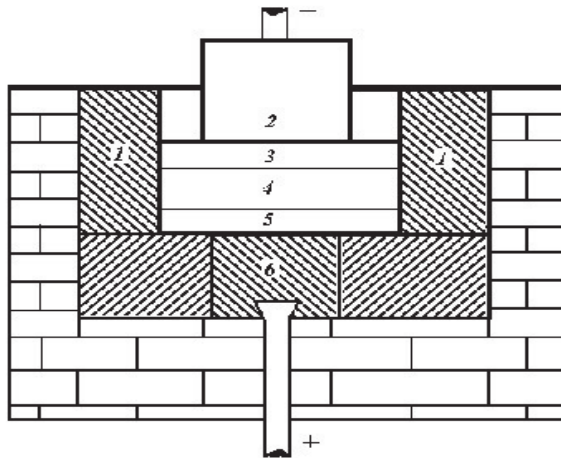
Принципите на електрорафинирањето на алуминиумот се исти како и на металите во водени раствори, како, на пример, бакарот. На анодата се раствора алуминиумот, при што попозитивните примеси (Fe, Si, Mn и Zn) не се раствораат и остануваат во течната анода. Понегативните примеси (Na, Mg, Ca и Sr) се раствораат во растопот, но не се издвојуваат на катодата. Значи, со тек на времето, до анодата се концентрираат попозитивните примеси, а во електролитот понегативните.

Ќелијата за електрорафинирање се состои од три течни слоја, што не се мешаат меѓу себе. Долниот слој претставува анода од течен алуминиум – продукт на електродобивањето. За зголемување на густината на овој слој и за негово паѓање на дното на ќелијата, во суровиот алуминиум се додава 25÷30% Cu. Во средината има слој од растопен електролит – криолит. За постигнување густина меѓу онаа на анодата и онаа на катодниот алуминиум, во него се додава околу 30% BaF₂ или 60% BaCl₂. Горниот слој е високочист катоден алуминиум, кој има најмала густина и плива на површината на ќелијата.

Напречниот пресек на ќелијата за електрорафинирање е прикажан на сл. 6-9. Од страните таа е обложена со огноотпорна магнезитна облога, а на дното со јаглен. На дното на ќелијата се истура легурата од суров алуминиум и бакар, и таа претставува анода. За време на изведувањето на електролизата, количеството на суров алуминиум постепено се намалува, поради што расте содржината на бакарот и на нерастворните примеси (Fe, Si, Mn и Zn) во анодата. Затоа, повремено се додава суров алуминиум низ графитна инка која се потопува во анодниот течен слој.

Електрорафинирањето на алуминиумот се карактеризира со висока специфична потрошувачка на енергија. Тоа, пред сè, се должи на големата дебелина на електролитскиот слој, која изнесува 15÷20 cm. Напонот во ќелијата е 7÷8 V, поради што специфичната потрошувачка на

енергија изнесува дури до $22 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Al}$. Тоа е за околу 50% повеќе од онаа при електродобивањето алуминиум. Поради тоа, високочист алуминиум се произведува само за специјални намени и кога тоа го дозволува разликата во цените на суровиот и на рафинираниот алуминиум.



Слика 6-9 Пресек на ќелија за електрорафинирање на алуминиумот

- 1) магнетитна облога, 2) графитна катода, 3) течен алуминиум, 4) електролит, 5) легура бакар-алуминиум и 6) јагленова анода

ЗАДАЧИ

1. Ќелијата за електродобивање на Al работи со јачина на струја од 65 kA, а искористувањето на струјата е 89%. Напонот на ќелијата е 4,8 V, а електрохемискиот еквивалент на алуминиумот изнесува $0,3358 \text{ g} \cdot (\text{A} \cdot \text{h})^{-1}$. Да се пресмета годишното производство на Al и специфичната потрошувачка на електричната енергија за 1 t Al.

Решение:

Масата на добиениот алуминиум со електролиза се пресметува по Фарадеевиот закон, даден со равенството 1-5 (погл. 1.5):

$$m_{\text{Al}} = q_{\text{Al}} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_i$$

$$m_{Al} = 0,3358 \cdot 65000 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 0,89$$

$$m_{Al} = 170172022 \text{ g} = 170,2 \text{ t}$$

Специфичната потрошувачка на електрична енергија по единица производ се пресметува со равенството:

$$\frac{W}{m} = \frac{U}{q_{Al} \cdot \eta_i} = \frac{4,8}{0,3358 \cdot 0,89} = 16,06092 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1} = 16060,92 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$$

2. Искористувањето на струјата при електрорафинирање на алуминиумот е 96%, а напонот на ќелијата е 6,5 V. Да се пресмета специфичната потрошувачка на електрична енергија по 1 t алуминиум.

Решение:

Специфичната потрошувачка на електрична енергија по единица производ е дадена со равенството 1-10 (погл. 1.6):

$$\frac{W}{m} = \frac{U}{q_{Al} \cdot \eta_i}$$

Електрохемискиот еквивалент на алуминиумот е даден со равенството:

$$q_{Al} = \frac{A_{Al}}{z \cdot F} = \frac{27}{3 \cdot 96485} = 9,328 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot (\text{A} \cdot \text{s})^{-1}$$

Електрохемискиот еквивалент изразен во $\text{g} \cdot (\text{A} \cdot \text{h})^{-1}$ ќе го добиеме, ако добиената вредност ја помножиме со 3600 s (број на секунди во еден час):

$$q_{Al} = \frac{A_{Al}}{z \cdot F} \cdot 3600 = 9,328 \cdot 10^{-5} \cdot 3600 = 0,3358 \text{ g} \cdot (\text{A} \cdot \text{h})^{-1}$$

Сега, може да ги замениме вредностите на величините во равенството 1-10:

$$\frac{W}{m} = \frac{U}{q_{Al} \cdot \eta_i} = \frac{6,5}{0,3358 \cdot 0,96} = 20,163 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1} = 20163 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$$

ПРАШАЊА

1. Зошто со електролиза во водени раствори не може да се добие Al, Mg, Na или Li?
2. Наведи ги недостатоците на процесот на електролиза во растопени соли во однос на онаа во водени раствори.
3. Какви се работните температури при електролиза во растопени соли?
4. Што се постигнува со додавање додатоци во електролитот при електролиза во растопени соли?
5. Објасни ја агресивноста на растопените електролити.
6. На што се должи малото искористување на струјата при електролиза во растопени соли?
7. Наведи ги основните фази во технологијата за добивање алуминиум.
8. Каква е специфичната потрошувачка на енергија при производството на алуминиум?
9. Опиши ја технолошката шема на Баеровиот процес за добивање чиста глинаца.
10. Каква хемиска претворба се одвива во процесот на лужење на бокситна руда при Баеровата постапка?
11. Што содржи електролитот за електролитско добивање на алуминиум?
12. Објасни ја електричната спроводливост на електролитот за електролитско добивање на алуминиум?
13. Како влијае густината на електролитот врз процесот на електролиза на алуминиумот?
14. Како влијае вискозитетот на електролитот врз процесот на електролиза на алуминиумот?

15. Како влијае површинскиот напон на електролитот врз процесот на електролиза на алуминиумот?
16. Какви електродни реакции се одвиваат при процесот на електролиза на алуминиумот?
17. Објасни како настанува анодниот ефект во процесот на електролиза на алуминиумот.
18. Какви се ќелиите за електролиза на алуминиумот?
19. Колкаво е растојанието помеѓу електродите во ќелијата за електролиза на алуминиум и зошто е тоа толкаво?
20. Какви се катодите во ќелијата за електролиза на алуминиум?
21. Објасни ги дисконтинуираните аноди кои се користат во ќелијата за електролиза на алуминиум.
22. Објасни ги континуираните (Седербергови) аноди кои се користат во ќелијата за електролиза на алуминиум.
23. Во што се состои следењето и контролата на процесот на електролиза на алуминиум.
24. Објасни го процесот на електрорафинација на алуминиумот.

II ДЕЛ
МЕТАЛУРГИЈА НА РЕТКИ МЕТАЛИ

7. РЕТКИ МЕТАЛИ – ПОДЕЛБА И СВОЈСТВА

Металургијата на ретки метали претставува дел од металургијата на обоени метали која ги изучува својствата, начините на производство и примената на ретките метали и нивните соединенија.

Поимот „**ретки**“ не се однесува на распространетоста на дел од овие метали во Земјината кора, туку повеќе на нивната ретка примена, па може да се усвои како чисто историски термин. Во времето кога се откривани овие метали, нивната примена била многу ограничена и ретка. Но сепак, дел од ретките метали навистина се ретки и во поглед на нивната застапеност во Земјината кора и како такви го оправдуваат својот поим.

Во групата ретки метали спаѓаат метали што се наоѓаат во различни групи на Периодниот систем на елементите (слика 7-1) и како такви имаат и различни својства.

Реткото појавување на некои метали може да биде последица на неколку фактори, како:

- нестабилноста на нивните атоми, односно нестабилноста на атомските јадра предизвикана од нивната посебна структура;
- концентрирање на металот во подлабоките зони на Земјата, со што се намалува неговата содржина во Земјината кора во која се концентрирани рудните минерали;
- специфичности на хемиските својства на металот кои оневозможуваат негово позначително концентрирање на едно место.

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B					1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac**																	

* - Лантаниди

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ha	Er	Tu	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

** - Актиниди

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Ae	Ct
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----

Слика 7-1 Периоден систем на елементите (маркирани се ретките метали)

7.1 ПОДЕЛБА НА РЕТКИТЕ МЕТАЛИ

Ретките метали може да се поделат во неколку групи, врз основа на некои нивни заеднички особини, како на пример, заедничкото присуство во рудните сировини, сличност во постапките за нивно производство, сличност на физичко-хемиските својства итн. Така, разликуваме пет групи ретки метали:

- лесни,
- тешко топливи,
- расеани,

– радиоактивни и

– ретки земји.

Во табелата 7-1 се прикажани деталите на поделбата на ретките метали.

Табела 7-1 Техничка класификација на ретките метали

Група во Периодниот систем	Елементи	Техничка класификација на ретките метали
I II	литиум, рубидиум, цезиум, берилиум	ЛЕСНИ
IV V VI VII	титан, циркониум, хафниум, ванадиум, ниобиум, тантал, молибден, волфрам, рениум	ТЕШКО ТОПЛИВИ
III IV VI	галиум, индиум, талиум германиум селен, телур	РАСЕАНИ
II III VI	радиум актиниум и актиниди полониум	РАДИОАКТИВНИ
III	скандиум, итриум, лантан и лантаниди	РЕТКИ ЗЕМЈИ

7.1.1 ЛЕСНИ РЕТКИ МЕТАЛИ

Во оваа група спаѓаат ретките метали од I-та и II-та група од Периодниот систем (литиум, рубидиум, цезиум и берилиум), кои пока-

жуваат силна хемиска активност. Нивните соединенија (оксиди, хлориди) тешко се редуцираат до метал.

Слично на лесните обоени метали (алуминиум, магнезиум, натриум и калциум) металите од оваа група се добиваат по пат на електролиза на растопи на нивните соли или по металотермиски пат.

Заедничко својство на ретките лесни метали е нивната мала специфична маса. Така, на пример, литиумот има специфична тежина $0,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, рубидиумот $1,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, берилиумот $1,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ и цезиумот $1,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (види табела 7-2 во погл. 7.2.1).

7.1.2 ТЕШКО ТОПЛИВИ РЕТКИ МЕТАЛИ

Во оваа група припаѓаат следните метали: титан, циркониум, хафниум, ванадиум, ниобиум, тантал, молибден, волфрам и рениум. Тие се наоѓаат во групата преодни елементи на IV-та, V-та и VI-та група на Периодниот систем и се карактеризираат со електронска конфигурација со непополнети d-орбитали и во која настанува надополнување на внатрешните орбитали. Оваа карактеристика условува силно поврзување на нивните кристални решетки, односно зголемена тврдина, висока температура на топење и голема отпорност на корозија. Металите од оваа група се јавуваат во повеќе валентни состојби, така што имаат голем број соединенија. Врзувајќи се со низа елементи што имаат мал атомски радиус (C, N, Si, B), се создаваат тешко топливи, хемиски стабилни соединенија со многу висока тврдина, како карбиди, нитриди, силициди и бориди кои имаат важна техничка примена.

Тешко топливите ретки метали со други метали создаваат тврди раствори и интерметални соединенија, кои широко се користат при производство на различни легури и висококвалитетни челици.

Постапката за производство на овие тешко топливи ретки метали најчесто претставува редукција на нивните соединенија, при која се добиваат прашкасти метали, кои понатаму преминуваат во компактна состојба.

7.1.3 РАСЕАНИ РЕТКИ МЕТАЛИ

Заедничка особина на овие метали (галиум, индиум, талиум, германиум, селен и телур) е нивната расеаност во Земјината кора. Поголемиот дел од нив не создаваат сопствени минерали и најчесто се сретнуваат во незначителни концентрации како изоморфни примеси во кристалните решетки на други минерали. Така на пример галиумот, кој се појавува во бокситите, се издвојува од меѓупродуктите и отпадоците при производството на алуминиум. Рудите на цинкот и оловото можат да содржат галиум, индиум, талиум и германиум и од меѓупродуктите и отпадоците при производството на олово и цинк се екстрахираат соединенија на овие ретки метали.

Германиумот често се појавува и во јаглените и може да се добие од нивната пепел. Селенот и телурот се среќаваат во различни сулфидни минерали. Од нив може да се извлечат со металуршка преработка или од отпадоците при металуршката преработка со помош на сулфурна киселина.

7.1.4 РЕТКИ ЗЕМЈИ (ЛАНТАНИДИ)

Во оваа група спаѓаат лантанот и лантанидите (од цериумот, со реден број 58 до лутециумот со реден број 71). Сите метали имаат многу слични физичко-хемиски својства, што се должи на сличната структура на нивните надворешни електронски обвивки.

Овие метали секогаш се среќаваат заедно во рудите. Во првата етапа од преработката на суровините што содржат лантаниди се врши нивно одвојување во вид на смеси на оксиди или некои други соединенија. Понатамошното раздвојување на лантанидите еден од друг претставува сложен технолошки процес.

7.1.5 РАДИОАКТИВНИ РЕТКИ МЕТАЛИ

Овде спаѓаат природните радиоактивни метали – актиниди (ториум, протактиум, уран) и вештачки добиени елементи – нептиум, плутониум, америциум, кириум, берилиум, калифониум, атиниум, центриум.

Радиоактивните својства на овие метали ги определуваат и специфичностите на нивната технологија на добивање, начинот на работа со нив и областа на нивната примена. Во рудите најчесто се среќаваат заедно повеќе радиоактивни метали.

7.2 СВОЈСТВА НА РЕТКИТЕ МЕТАЛИ

Ретките метали во принцип имаат својства што се карактеристични за металите: метален сјај, ковливост, електрична и топлотна спроводливост и др. Меѓутоа, одделни хемиски, а особено физички својства кај некои ретки метали посебно се изразени. На пример, групата ретки метали (тантал, циркониум, титан и нивните легури) имаат посебно изразена отпорност на корозија, каде танталот има најголема корозивна отпорност од сите метали. Слични својства покажуваат и легурите на титанот со платинските метали (титан со 0,1% паладиум). Овие метали и нивните легури се користат како конструктивни материјали за хемиски апаратури и реактори што работат при посебно агресивни услови.

7.2.1 СПЕЦИФИЧНА МАСА

Специфичната маса на ретките метали многу се разликува, $0,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ кај литиумот кој има најмала специфична маса, до $21,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ кај рениумот. Во групата ретки метали спаѓаат четирите најлесни метали и петнаесетте најтешки метали (покрај живата и златото). Во табелата 7-2 се претставени специфичните тежини на ретките метали.

7.2.2 ТОЧКА НА ТОПЕЊЕ И ТОЧКА НА ВРИЕЊЕ

Како и специфичната маса, така и точките на топење и на вриење на ретките метали многу се разликуваат. Највисока точка на топење има волфрамот – $3380 \text{ }^\circ\text{C}$, а најниска цезиумот – $28.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Во зависност од вредноста на точката на топење, ретките метали може да се поделат на:

- а) ретки метали со ниска точка на топење и
- б) ретки метали со висока точка на топење.

Кај ретките метали со ниска точка на топење карактеристична е големата разлика меѓу точките на топењето и на вриењето, односно широкиот интервал на температури во кои овие метали се наоѓаат во течна состојба. Најинтересен во тој поглед е галиумот. Тој се топи на 29,78 °C, а врие на 1983 °C, што значи дека е течен во интервал од речиси 2000 °C. Ова својство овозможува негова примена при изработката на високотемпературни термометри и како ладилен агенс на силни енергетски извори (атомски реактори и сл.). Некои легури на оваа група метали имаат уште пониска точка на топењето. Така, евтектичката смеса галиум-индиум со 69 % галиум и 24 % индиум се топи веќе на 16 °C. Легурите на галиумот со калајот, цинкот и др. се топат на нешто повисоки температури. Металите и легурите со ниски точки на топење имаат посебно широка примена во сигналните апарати за противпожарна заштита.

Табела 7-2 Специфична маса на ретките метали [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

Литиум	0,534	Германиум	5,36	Гадолиниум	7,868	Ториум	11,72
Рубилиум	1,532	Галиум	5,907	Тербиум	8,253	Талиум	11,85
Берилиум	1,8477	Ванадиум	6,11	Диспрозиум	8,565	Паладиум	11,9
Цезиум	1,89	Лантан	6,162	Ниобиум	8,57	Рутениум	12,3
Бор	2,33	Телур	6,25	Холмиум	8,764	Родиум	12,4
Силициум	2,34	Циркониум	6,57	Ербиум	9,058	Хафниум	13,09
Скандиум	2,99	Цер	6,768	Тулиум	9,18	Тантал	16,6
Иритиум	4,472	Празеодиум	6,769	Лутециум	9,849	Уран	19,05
Титан	4,505	Итербиум	6,959	Самариум	7,540	Волфрам	19,3
Селен	4,81	Неодиум	7,007	Гадолиниум	7,868	Рениум	21,02
Радиум	5,0	Индиум	7,362	Молибден	10,2	Талиум	11,85
Еуропиум	5,166	Самариум	7,540				

Табела 7-3 Точка на топење и точка на вриење на ретките метали

а) ретки метали со ниска точка на топење и

б) ретки метали со висока точка на топење

а) Ретки метали со ниска точка на топење			б) Ретки метали со висока точка на топење		
Елемент	Точка на топење (°C)	Точка на вриење (°C)	Елемент	Точка на топење (°C)	Точка на вриење (°C)
Цезиум	28,7	669,3	Титан	1668	3500
Галиум	29,78	1983	Ториум	1690	3500
Рубилиум	38,8	679	Платина	1769	4530
Индиум	156,2	1450	Циркониум	1852	3577
Литиум	180	1326	Ванадиум	1900	3000
Селен	217,4	684,8	Родиум	1960	4500
Талиум	303,6	1457	Хафниум	2130	5400
			Технециум	2200	-
			Бор	2300	2550
			Иридиум	2442	5300
			Ниобиум	2468	3300
			Рутениум	2550	4900
			Молибден	2622	4864
			Тантал	2996	5300
			Осмиум	3000	5500
			Рениум	3180	5630
			Волфрам	3380	5900

Ретките метали со висока точка на топење се далеку поинтересни за индустриска примена. Благодарейќи на нив и нивните легури некои нови гранки на техниката го доживеале својот брз напредок. И овие метали имаат широк температурен интервал во кој се наоѓаат во течна

состојба, но овој интервал паѓа во подрачјето на високи температури (од 2000 °C до 5000 °C) кои не се интересни за индустриска примена.

Примената на овие метали е базирана, пред сè, на нивната висока точка на топење, отпорноста на корозија (посебно при зголемени температури) и на некои други механички особини кои зависат од температурата. Особено е значаен танталот кој се топи на 2996°C, а ја задржува пластичноста до -196°C, па на таков начин може да се примени за конструктивни цели во најширок температурен интервал.

Покрај чистите метали од оваа група и нивните легури имаат висока точка на топење, особено некои нивни соединенија како што се карбидите, нитридите, боридите и силицидите. Овие соединенија, покрај високата точка на топење, покажуваат и голема огноотпорност и отпорност на притисок, врз што се базира нивната посебна примена.

7.2.3 ПОЛУСПРОВОДНИЧКИ СВОЈСТВА НА РЕТКИТЕ МЕТАЛИ

Полупроводници се електронски спроводливи кристални тврди тела чиј специфичен електричен отпор лежи помеѓу оние на спроводниците и изолаторите. На собна температура нивниот специфичен отпор изнесува од 10^{-3} до 10^{10} Ω cm. Од ретките метали, полупроводнички својства покажуваат некои елементи (германиум и селен) и некои соединенија, поточно интерметалните двокомпонентни соединенија на елементите од III-та и V-та група во Периодниот систем (Al-Sb, In-As, In-Sb, In-Sb, In-P, Ga-As, Ga-P) со дијамантска структура.

Полупроводнички својства имаат и соединенијата на елементите од II-та и III-та група на Периодниот систем со елементите од VI-та група (Cd-Se, Cd-Te, Hg-Te, In-Se, In₂-Te₃), како и соединенија на елементите од VI група (Ge-Te, Pb-Se, Pb-Te).

Треба да се нагласи дека полупроводничките особини многу зависат од дефектите на кристалните решетки и од присуството на нечистотии (дури и во концентрации од 10^{-7} %), а се менуваат со температурата.

7.2.4 РАДИОАКТИВНОСТ

Најтешките елементи од периодниот систем се карактеризираат со изразена радиоактивност (радиоактивно распаѓање на јадрото придружено со емисија на алфа и бета-честички и гама-зрачење). Разликуваме природни и вештачки радиоизотопи кои се карактеризираат по нивото потекло, односно дали се среќаваат во природата и се добиваат како резултат на природни радиоактивни распади, или, пак, се добиени со вештачки трансмутации на јадрата. Денес се познати над 40 природни радиоизотопи, додека бројот на вештачките не може конечно да се утврди.

ПРАШАЊА

1. Кои видови на ретки метали постојат според нивните заеднички својства?
2. Опиши ги својствата на лесните, тешко топливите и расеаните ретки метали.
3. Како можат да се поделат ретките метали според нивните карактеристични особини: специфична маса, температура на топење и вриење?
4. Кои ретки метали имаат полупроводнички особини и каде се применуваат?

8. КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА РЕТКИ МЕТАЛИ

8.1 КАРАКТЕРИСТИКИ НА РУДИТЕ НА РЕТКИТЕ МЕТАЛИ

Основна карактеристика на овие руди е малата концентрација на ретките метали во нив. Така, волфрамовите руди содржат $0,2 \div 1$ % W, молибденовите $0,1 \div 1$ % Mo, ванадиумовите $0,1 \div 0,5$ % V. Уште посиромашни се тантал-ниобиумовите руди и рудите на расеаните ретки метали. Покрај тоа, рудите на ретките метали често пати имаат сложен состав, односно претставуваат комплексни (полиметални) руди што содржат повеќе ретки метали. Ретките метали често се придружници на обоените метали (бакар, олово, цинк и антимон) во нивните руди.

Според тоа, извлекувањето на сите ретки метали од рудата е комплексен процес и е основна задача на металургијата на ретки метали, како и на металургијата воопшто.

Малата концентрација на ретките метали во рудите условува при преработката тие прво да се подложат на концентрирање. Притоа се добиваат рудни концентрати во кои содржината на металот понекогаш е зголемена и за $100 \div 200$ пати. Така, од волфрамовите или молибденовите руди со $0,2 \div 0,5$ % W, односно Mo, се добиваат концентрати што содржат и $50 \div 55$ % W, односно Mo.

Треба да се нагласи дека, покрај рудните концентрати, за добивање на ретките метали можат да се користат и различни меѓупроизводи и отпадоци од металуршките и хемиските производствени погони во кои се концентрираат некои ретки метали.

8.2 КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПОСТАПКИТЕ ЗА ДОБИВАЊЕ НА РЕТКИТЕ МЕТАЛИ

За чистотата на ретките метали или нивните соединенија (од кои натаму се добиваат ретки метали или, пак, се користат самите соединенија), се поставуваат многу строги барања. Така, тешко топливите метали за изработка на електронски цевки треба да содржат најмалку 99,95 % метал. Германиумот наменет за полупроводнички цели не смее да содржи ни траги од примеси. Металите наменети за нуклеарната техника не смеат да содржат помалку од 99,99 % метал итн. Од друга страна, веќе видовме дека рудите и концентратите на ретките метали се многу сиромашни и дека содржат големи количества примеси. Според тоа, пред металургијата на ретките метали се поставува една многу сложена задача – максимално извлекување на сите корисни компоненти од рудата и отстранување на што поголемо количество примеси, по можност уште во процесот на преработка на рудата и концентратот. Меѓутоа, отстранувањето на одделни примеси е многу тешко. Така, кислородот се отстранува тешко поради неговиот голем афинитет кон ретките метали. Слично на него се однесуваат и јаглеродот, азотот и силициумот. Тие со ретките метали градат карбиди, нитриди и силициди. Присуството на мали количества од овие примеси во ретките метали ги менува нивните својства.

Хидрометалуршките постапки за производство на ретките метали и нивните соединенија најчесто се попогодни од пирометалуршките. Ова се должи на:

- високите точки на топењето на ретките метали (особено за групата тешко топливи ретки метали) и нивните оксиди,
- неможноста за разделување на две течни фази при топењето,
- големите количества примеси и малите количества на корисните метали.

Сепак, пирометалуршките постапки наоѓаат примена во некои посебни случаи на преработка на рудите или концентратите на ретките метали, но само како помошни методи. Тие се користат за отстранување на нечистотиите (пржење на сулфиди, арсениди или карбонати) или за

создавање на растворливи соединенија (печење со соли на алкалните метали при што се добиваат растворливи во вода сулфати, волфрамати, силикати, станати, фосфати и други соли на алкалните метали). Пирометалуршките постапки имаат поголемо значење само за разложување до метална состојба на хемиски чистите соединенија на ретките метали. Притоа, како редуценси се користат најактивните чисти метали (калциум, натриум и магнезиум). Употребата на овие најсилни редуценси е условена со големата активност на ретките метали, хемиската стабилност на нивните оксиди и нивните високи точки на топењето. Редукцијата обично се врши под вакуум или во атмосфера на инертен гас. Покрај активните метали како редуценс често се користи и водород. Продуктите на пирометалуршките постапки при добивањето на тешко топливите ретки метали обично се прашкасти или сунѓерести. Тие преминуваат во компактни метали со методите на прашкастата металургија (пресување на брикети и нивното синтерување во атмосфера на инертен гас или во висок вакуум).

Комплексноста на постапките за добивање ретки метали посебно доаѓа до израз кога суровината е сиромашна со ретки метали, а богатата со примеси или кога се работи со богат концентрат на ретки метали кој содржи различни примеси. Во такви случаи за потполно и успешно отстранување на примесите е потребно во технолошката шема на преработка да се вклучи повеќестепено пречистување со повеќекратно таложење и растворање, со употреба на цела низа селективни реагенси.

Комплексноста, исто така, доаѓа до израз при добивањето на благородни ретки метали. За да се оствари што попотполна екстракција на реткиот метал, во таков случај се извлекуваат и сосема мали количества на металот од отпадоците, отпадните води, излезните гасови и слично.

Бидејќи при екстракција на ретките метали се користат силни реагенси, апаратурите мораат да бидат изработени од скапи високоотпорни материјали за да се спречи онечистувањето на производите со продуктите на корозија на апаратурата. Поевтинување на процесите за добивање на ретки метали може да се оствари со комплексно искористување на суровината, односно со издвојување на сите корисни метали.

Воведувањето на автоматска контрола и регулација на процесот, играат важна улога во овие производствени погони, бидејќи и незначителни промени на температурата, притисокот и дозирањето на реагенсите можат значително да го намалат степенот на извлекување на металот.

Може да се заклучи дека главни карактеристики на постапките за производство ретки метали се:

1. Сиромашност на почетните суровини и ретка можност за непосредна металуршка преработка на необогатените суровини;
2. Многу строги барања во поглед на чистотата на продуктите;
3. Претежна застапеност на хидрометалуршките постапки;
4. Повеќестепена и многу сложена шема на технолошката преработка.

8.3 ПРОИЗВОДСТВО НА РЕТКИТЕ МЕТАЛИ

Технологијата на производство на ретките метали од рудните концентрати се одвива во повеќе степени кои можат да се групираат во следниве три етапи:

1. Разложување на рудниот концентрат,
2. Добивање на чисти хемиски соединенија (оксиди, соли и др.) и
3. Добивање на метал (или легура) од чистите хемиски соединенија.

1. Разложувањето на рудниот концентрат се остварува со пиро-металуршки постапки (пржење, топење или печење со соодветни реагенси) или по хидрометалуршки пат (третирање со киселини, растворање со лужини и слично). Како резултат на оваа преработка се постигнува извлекување на соодветниот метал од основната маса на придружни елементи и негово концентрирање во растворот или остатокот.

2. Одделувањето и пречистувањето на хемиските соединенија се остварува со хемиски претворби во водени раствори (таложеење на соединенија на ретките метали и нивно пречистување по пат на

растворање, таложeње, кристализација, јонска размена и екстракција). Понекогаш за добивање чисти соединенија на ретките метали се применуваат и пирометалуршки процеси, и тоа:

– дестилација и селективна кондензација на испарливи хлориди што се добиени со претходно хлорирање на рудниот концентрат;

– дестилација на испарливи оксиди.

На ваков начин се добиваат и разделуваат хлоридите на титанот, циркониумот, танталот, ниобиумот и др.

3. Добивањето на чисти ретки метали или нивни легури од чистите соединенија, најчесто се остварува по пат на високотемпературни процеси на редукација на хемиските соединенија или со електролиза (претежно во растопи). Исклучок се неколку расеани ретки метали (галиум, индиум, селен и телур) кои можат да се издвојат непосредно од водените раствори на нивните соединенија.

8.4 ПОСТАПКИ НА РАЗЛОЖУВАЊЕ НА РУДНИТЕ КОНЦЕНТРАТИ

8.4.1 ПИРОМЕТАЛУРШКИ ПРОЦЕСИ

Пирометалуршките процеси на разложување на рудните концентрати на ретките метали може да се поделат во две групи:

- пржење без додаток на хемиски реагенси и
- пржење (или топење) на концентратот со хемиски реагенси (топители и слично).

Од постапките на пржење без додаток на хемиски реагенси најважно е оксидациското пржење на сулфидните концентрати. Овие реакции обично се егзотермни и понекогаш е доволно само да се загреат сулфидите на ретките метали до определена температура т.н. температура на палењето, над која оксидацијата се одвива за сметка на ослободената топлина од реакцијата без дополнително загревање.

Покрај оксидацијата на сулфидите, при пржењето се одвиваат и повеќе споредни корисни реакции. Така, на пример, при пржењето од

концентратот се отстрануваат примесите на арсен во вид на лесно испарлив триоксид, As_2O_3 , (температура на вриење $457\text{ }^\circ\text{C}$). Органските материи согоруваат, а оксидите на железото преминуваат во облик што е помалку растворлив во киселини. Така, при лужење со киселина, во растворот преминува помало количество железо. Поради ова, на пржење се подложуваат не само сулфидните, туку и други рудни концентрати.

Брзината на реакциите што се одигруваат при пржењето зависи од степенот на измеленоста на концентратот, температурата, интензивноста на мешањето во печката и количеството воздух што се внесува во печката.

Вториот начин на разложување е пржење или топење на концентратот со додаток на хемиски реагенси (Na_2CO_3 , $NaOH$, $NaCl$, Na_2SO_4 и др.), кое многу се користи при разложување на концентратите на ретките метали.

Ако во процесот на загревање на шаржата материјалот не се топи, процесот се нарекува **агломерационо пржење** или **синтерување**. Доколку при загревањето шаржата се топи, процесот го нарекуваме **топење**.

За реагенси обично се избираат поевтини и подостапни хемиски соединенија. Најголемо значење во процесите на преработката на рудни концентрати имаат Na_2CO_3 (сода) и $NaOH$ (жива сода), кои масовно се произведуваат во хемиската индустрија. Содата е подостапна од $NaOH$, но, сепак, тој е посилен алкален реагенс и не може секогаш да биде заменет со неа.

Содата се топи на $850\text{ }^\circ\text{C}$, а $NaOH$ на $322\text{ }^\circ\text{C}$. Според тоа, со содата може да се врши синтерување или топење (во зависност од температурата на процесот), додека со $NaOH$ секогаш се врши топење на концентратот.

При третирањето со сода или $NaOH$ се добиваат растворливи натриумови соли на волфрамот, молибденот и ванадиумот (Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2VO_3). Нерастворливи се натриумовите соли на титанот и циркониумот (Na_2TiO_3 и Na_2ZrO_3), додека слабо растворливи се солите на танталот и ниобиумот.

Покрај содата и натриумхидроксидот за разложување на рудните концентрати на некои ретки метали се користат и натриумхлорид (NaCl), натриумсулфат (Na₂SO₄), натриумфлуорид (NaF) и калиумфлуорид (KF).

Продуктите на пирометалуршкото разложување понатаму се обработуваат со вода или водени раствори на киселини, бази или соли. Притоа, металот кој преминал во растворот или останал во нерастворливиот остаток, се ослободува од основните примеси.

Пирометалуршките процеси на разложување се одвиваат на температури од 600÷1200 °C, па и повисоки и секогаш се придружени со делумни загуби на металите. Загубите се последица како на механичкото однесување на мали честички со гасовите од печката, така и на создавањето испарливи соединенија (оксиди, хлориди) на ретките метали.

Во отпадната прашина често се собираат соединенија на некои ретки метали чија концентрација во суровините е многу мала. Така, при пржење на молибденитот (MoS₂) во отпадната прашина се собира рениум кого го има во мали количества во молибденитот. Тој лета во вид на оксид, Re₂O₇.

8.4.2 ХИДРОМЕТАЛУРШКИ ПОСТАПКИ

При овие постапки разложувањето на концентратите на ретките метали се изведува преку нивното третирање со течни растворувачи, пред сè, водени раствори на киселини, бази или соли.

При избор на растворувач – реагенс треба да се земат предвид брзината и исцрпноста на реакцијата меѓу него и саканиот метал, достапноста и цената, материјалот од кој треба да се направени апаратурите, можностите за транспорт и загадувањето на работната средина.

Најчесто употребуваните растворувачи се водени раствори на:

- сулфурната киселина,
- хлороводородната киселина,
- флуороводородната киселина,

- азотната киселина и
- бази.

Сулфурната киселина се користи за разложување на титанови, титан-ниобиумови, циркониумови, ванадиумови и други концентрати, при што се добиваат сулфати на овие метали. Таа е најдостапна минерална киселина која поседува низа предности, како:

– висока точка на вриење на концентрираната киселина (98 % процентна H_2SO_4 врие на $336\text{ }^\circ\text{C}$) што овозможува постапките да се водат на температури од 250 до $300\text{ }^\circ\text{C}$,

– концентрираната сулфурна киселина (над 80 %) и олеумот (раствор на SO_3 во H_2SO_4) не го нагризуваат железото и челикот ни при зголемени температури (до $400\text{ }^\circ\text{C}$). Ова овозможува употреба на железни и челични апаратури за лужење, како и транспорт и чување на киселината во садови од истите материјали.

При работа со киселини со помалку од 75 % H_2SO_4 се користат железни апаратури превлечени со олово ($2\div 5\text{ mm}$) или киселоотпорни тули. За разблажена киселина (помалку од 25 % H_2SO_4) може да се користат дрвени апаратури или апаратури превлечени со гума или пластика.

Другите минерални киселини ретко се користат за непосредно разложување на рудниот концентрат. Обично со нив се врши лужење на производите добиени со пирометалуршко разложување.

Солната киселина, HCl , се користи за директно разложување на волфрамови и циркониумови концентрати. Максимална температура на вриење ($110\text{ }^\circ\text{C}$) има киселината со 20,2 % HCl .

Изборот на материјал за изработка на апаратури отпорни на солна киселина е доста ограничен. Тоа претставуваат тешко достапни и скапи метали, како злато, платински метали и тантал. Единствениот достапен и поевтин материјал е легурата на железото со 14 % Si и 3,5 % Mo , која, пак, малку се користи заради лошата механичка отпорност. Затоа најчесто се користат апаратури превлечени со киселоотпорни превлеки и тоа: керамика, гума, синтетички смоли и пластични маси.

Флуороводородна киселина, HF, се користи за разложување на тантал-ниобиумовите концентрати. Таа ги раствора скоро сите метали освен платината. Техничката киселина се транспортира во оловни балони. Отпорноста на оловото е последица на создавањето заштитен слој од оловенфлуорид. Покрај оловото можат да се користат и киселоотпорни смоли, ебонит и пластични маси. Поради силното нагривачко дејство на флуороводородната киселина и нејзините пари врз човековиот организам, работата и транспортот на оваа киселина бараат посебни мерки на претпазливост и заштита.

Азотната киселина, HNO₃, се користи за разложување на некои ванадиумови концентрати. Максимална температура на вриење (122 °C) има киселината со 68,4 % HNO₃. Апаратурите за работа со азотната киселина се изработуваат од хром-никел челик (18 % Cr, 8 % Ni), кој е отпорен на киселина со која било концентрација до температури од 100 °C.

Базни растворувачи, Na₂CO₃, NaOH и NH₄OH, се користат како водени раствори при преработката на волфрамови и ванадиумови концентрати. Притоа се користат апаратури од железо или челик кои се отпорни на бази без разлика на нивната концентрација.

8.5 ДОБИВАЊЕ ЧИСТИ СОЕДИНЕНИЈА НА РЕТКИТЕ МЕТАЛИ

Како резултат на претходното разложување на рудните концентрати се добиваат чисти хемиски соединенија (оксиди или соли) од кои понатаму се добиваат ретките метали.

Чисти оксиди и соли на некои метали (како молибдентриоксид, титантетрахлорид и циркониумхлорид) може да се добијат по пирометалуршки пат директно од рудниот концентрат или од меѓупродуктите на неговата преработка. Овој начин на добивање се базира на ниската температура на вриење или сублимација на хемиските соединенија.

Најчесто, добивањето на ретките метали се врши по хидрометалуршки пат од водени раствори, на кој му претходат операции за пречистување од непотребните примеси.

Со првото таложее се добиваат т.н. технички продукти на кои се врши понатамошно пречистување и тоа со растворање и таложее или кристализација. Според начинот на добивање на чистите хемиски соединенија на ретките метали се делат на две групи:

- таложее на слабо растворливи соединенија и
- кристализирање на хемиските соединенија.

8.5.1 ТАЛОЖЕЊЕ НА СЛАБО РАСТВОРЛИВИ ХЕМИСКИ СОЕДИНЕНИЈА

На ваков начин се издвојуваат соли, хидроксици или оксиди на ретките метали.

До кој степен ќе се исталожи едно соединение зависи од неговата растворливост во вода, од зависноста на растворливоста од вишокот на супстанцијата со која се врши таложее, од присуството на туѓи јони, концентрацијата на водородните јони и температурата.

За потполно таложее често се додава вишок на средството за таложее со што се намалува растворливоста на слабо растворливото соединение што се добива притоа.

Доколку растворот содржи нечистотици кои со средството за таложее даваат нерастворливи соединенија, користејќи ја разликата во растворливоста на овие соли може да се врши фракционо таложее со додавање на одредени количества од средството за таложее. На ваков начин од растворот прво се отстрануваат нечистотиците, а потоа се таложи соединението што е потребно (или обратно).

Температурата на таложееето има големо влијание на карактерот на талогот, поточно на големината и обликот на неговите честички. По правило, од ладни раствори се таложат ситнозрнести и аморфни талози што тешко се филтрираат. За добивање на покрупнозрнести талози се применува долго загревање на талогот со матичниот раствор.

Посебна категорија на таложни реакции се реакциите на хидролиза, при што се добиваат хидроксици, киселини, базни или кисели соли. Хидролизата се користи за пречистување на растворите од примеси, како и за издвојување на ретките метали од растворот. За да настане

хидролиза, односно таложење на хидроксида, киселини, кисели или базни соли, потребно е да се постигне одредена концентрација на водородните јони. Во табелата 8-1 се дадени pH вредностите на растворите при кои почнува таложењето на нерастворливите продукти при хидролиза на различни метали.

Табела 8-1 pH вредности при кои настанува хидролиза на метални соли

Катјон	pH вредност при која почнува издвојување на нерастворливото соединение	Природа на соединението
Mg ²⁺	11	хидроксид
Si ⁴⁺	8 – 9	киселина
Ce ³⁺	7,4 – 8	хидроксид
Zn ²⁺	5,2	хидроксид
Fe ²⁺	5,5 – 7	хидроксид
Fe ³⁺	2,5 – 3	хидроксид
Al ³⁺	4,1 – 5	хидроксид, базна сол
Ga ³⁺	3,4 – 4,5	хидроксид
Ti ⁴⁺	0,47 – 1	базна сол или киселина
Ti ³⁺	2,5 – 3	хидроксид
Nb ⁵⁺	1,3 – 2	хидратиран Nb ₂ O ₅
Zr ⁴⁺	2	базна сол
W ⁶⁺	под 2	киселина
Mo ⁶⁺	под 3	киселина

8.5.2 КРИСТАЛИЗАЦИЈА НА СОЛИ

Како што е познато, за да настане кристализирање на една сол од нејзиниот раствор, потребно е концентрацијата на солта во растворот да биде поголема од концентрацијата што одговара на растворливоста на солта во употребениот растворувач при дадена температура (види погл. 4.5.1).

За да се остварат овие услови, потребно е од растворот да се испари вишокот растворувач и да се изврши заситување на така зголемената температура. При ладењето од растворот ќе искристализира вишокот растворена супстанција.

Овој начин на издвојување на соли многу се користи во металургијата на ретки метали, со што се добиваат многу чисти соединенија на волфрамот, молибденот, танталот, ниобиумот, циркониумот и талиумот од кои понатаму може да се извлечат чисти метали.

Солите што кристализираат можат да бидат безводни или во своите кристали да имаат вклучено и молекули вода. Бројот на молекулите вода во кристалохидратот може да се менува со менување на температурата при која се одвива кристализирањето. Безводните соли и кристалохидратите се разликуваат по кристалната структура.

Користејќи ја различната растворливост на солите, понекогаш е возможно да се изврши и фракциона кристализација, односно да кристализира само сол на еден метал, а солите на останатите метали да останат во растворот. За пречистување на солта се врши кристализација/растворање на солта во вода и нејзина повторна кристализација.

Кристализирањето може да се изведува на два начина: со ладење на растворот и со отстранување на растворувачот од растворот.

Во металургијата на ретки метали многу се користи кристализирањето со ладење на растворот и тоа најчесто за соли чија растворливост многу се зголемува со зголемување на температурата.

Ако растворливоста на солта незначително расте со зголемувањето на температурата, се применува кристализирање со испарување. Притоа, како испарува растворувачот, така кристализира солта.

8.6 ИЗВЛЕКУВАЊЕ ЧИСТИ МЕТАЛИ ОД ХЕМИСКИТЕ СОЕДИНЕНИЈА

Начините на добивање на ретките метали од нивните соединенија се многу различни. Кој начин ќе се примени, зависи од јачината на хемиската врска во металното соединение, неговата температура на топење и вриење и некои други индивидуални својства. Покрај тоа, при избор на постапката за извлекување на металите, основна улога игра и капацитетот на неговото производство.

Според начинот на извлекување, металите може да се поделат на три групи, како што е прикажано во табелата 8-2.

Табела 8-2 Постапки на извлекување на ретките метали од нивните соединенија

Постапка на извлекување	Метали
Издвојување од водени раствори по пат на цементација или електролиза	галиум, индиум, талиум
Редукција на оксиди или соли со водород или јагленород на висока температура	волфрам, молибден, германиум, рениум
Редукција на оксиди или соли со други метали (металотермија) или електролиза на растопи	тантал, ниобиум, ванадиум, циркониум, берилиум, литиум, ретки земји, ториум, уран

Како што може да се види од табелата, само три метали (Ga, In, Tl) се извлекуваат од водени раствори на нивните соли по пат на електролиза или цементација со други метали (Zn, Al).

При добивање на сите други ретки метали се поаѓа од нивни цврсти соединенија (оксиди или соли), кои се редуцираат по пирометалуршки пат.

Понекогаш, покрај чисти метали, од хемиските соединенија се добиваат легури на ретките метали, на пример, легури на бакарот со циркониумот, титанот со алуминиумот и други.

ПРАШАЊА

1. Кои видови на пржења се применуваат при пирометалуршко третирање на ретките метали?
2. Што претставува оксидациското пржење на концентрати на ретки метали?
3. Кои реагенси се користат и на која температура се одвива процесот на пржење?
4. Што претставува хидрометалуршкото третирање на концентратите на ретките метали?
5. Кои реагенси се користат при хидрометалуршкото добивање на ретките метали?
6. Кои постапки се применуваат за добивање на чисти соединенија на ретките метали?
7. Опиши го процесот на таложење на слабо растворливи соединенија на ретките метали.
8. Опиши го процесот на кристализација на солите на ретките метали.

9. РАЗЛОЖУВАЊЕ НА РУДНИ КОНЦЕНТРАТИ

За разлика од техничките метали, некои ретки метали, како што се берилиумот, ториумот, ванадиумот и циркониумот, обично се јавуваат во вид на многу стабилни минерали, како што се силикатни, фосфатни или уште покомплексни минерали. Ваквите руди не можат да се разложуваат со топење затоа што тешко преминуваат во оксиди, а овие, пак, не се редуцираат лесно со јаглерод. Затоа, во овие случаи процесот на разложување мора да се оддели од натамошните постапки за преминување во метална состојба, на кои често пати им претходи повеќекратно пречистување. Разложувањето на стабилните руди се врши со употреба на силни хемиски реагенси, како што се концентрирани киселини, бази, флуориди или гасен хлор и тоа на висока температура и во специјално изведени постројки. Бидејќи овие реагенси ги раствораат и минералите на примесите во рудата, за да се оствари нивна заштеда потребно е да се преработуваат богати руди или руди што претходно биле збогатени по механички пат.

Друга група ретки метали се среќаваат во сиромашни руди, но во таков хемиски облик (оксиди и сл.) што можат да преминат во раствор при лужење со разредени киселини или алкалии. Типичен претставник на овие метали е ураниумот, но и некои руди на ванадиумот и торимумот може да се лужат со разредени киселини и алкалии. Со усовршување на постапките и апаратурите за лужење овозможено е економично преработување на сè посиромашни руди. Како резултат на ова денес се експлоатираат и руди на ураниумот што содржат само $0,01 \div 0,2$ % ураниум. Висината на оваа граница, како и изборот на природата на реагенсот за лужење (киселина или база), во голема мера зависи од достапноста на реагенсите, од нивната релативна ефикасност при лужењето на дадената руда и од потрошувачката на реагенсите за лужење на некорисни минерали од рудата. Така, доколку рудата содржи

големо количество карбонати (варовник и сл.), лужењето со киселини станува нерентабилно.

9.1 ВИДОВИ ЛУЖЕЊЕ ВО ЗАВИСНОСТ ОД ДОЗИРАЊЕТО

9.1.1 ДИСКОНТИНУИРАНО ЛУЖЕЊЕ

Голем број процеси на лужење со киселини се изведуваат како дисконтинуирани операции, во кои определени количества киселина, вода и руда се внесуваат во соодветен сад за мешање. Во него тие реагираат определено време при дадена температура, концентрација на киселината и однос на тврдата материја наспроти течната. Притоа концентрацијата на киселината обично опаѓа и се нагодува така што на крајот на процесот да биде оптимална за натамошна преработка на растворот. Недостаток на дисконтинуираните операции е потребата за полнење и празнење на сатовите за лужење. Покрај тоа, погонот треба да располага со резервоари за сместување на излужената пулпа пред разделување на течната од тврдата фаза.

9.1.2 КОНТИНУИРАНО ЛУЖЕЊЕ СО ДВИЖЕЊЕ НА ТЕЧНАТА И ТВРДАТА ФАЗА ВО ИСТА НАСОКА (КОНТИНУИРАНО ИСТОНАСОЧНО ЛУЖЕЊЕ)

При ова лужење рудата, киселината и водата се додаваат во садот за лужење континуирано или во рамномерни интервали. На ист начин се одвива и празнењето на садот. Притоа се применува агитирање (мешање) на тврдата фаза. На тој начин се постигнува односот на течната и тврдата фаза на преливот (излезот) од садот да биде ист со оној на влезот.

Хемизмот на континуираното истонасочно лужење се разликува од оној на дисконтинуираното, дури и во случаи кога им е ист составот на шаржата. Имено, при континуираното лужење се остварува рамномерна и ниска киселост на шаржата во време и простор, додека при дисконтинуираното лужење во реакторот може да се појави големо осцилирање на киселоста. Оваа појава може да биде недостаток при едностепеното истонасочно лужење, во случаи кога брзината на лужењето на

корисниот минерал значително опаѓа со намалување на киселоста. Ова условува продолжување на процесот на лужење и потреба за зголемување на волуменот на садот. Меѓутоа, во случаи кога брзината на лужење на корисната компонента не зависи од киселоста на растворот, а растворливоста на примесите (на пр., силикатите) значително опаѓа со намалувањето на киселоста. Ова придонесува за значителна заштеда на киселината потребна за лужење.

Недостаток на процесите на континуирано едностепено и еднонасочно лужење е што секоја порција руда не се лужи исто време, туку во широк интервал на времиња, чија средна вредност $\tau_{sr.}$ е:

$$\tau_{sr.} = \frac{V}{v}$$

каде што V е волуменот на садот за лужење, а v е брзина на протекување на шаржата низ садот. Ова значи дека еден мал дел руда брзо ќе минува низ садот и ќе излезе од него недоволно излужена, додека друг дел руда предолго ќе се задржува во садот. При недоволно интензивно агитирање, покрупните честички може да останат во садот бесконечно долго време или сè додека не го наполнат садот во толкава мерка, што истиот мора да се испразни.

За да се обезбедн излужување на што поголемо количество руда за време блиско на средното време на задржување во садот, потребно е да се примени повеќестепено лужење во каскадно поставени апарати. Рудата, киселината и водата се додаваат во првиот сад, од него се преливаат во вториот сад итн. Притоа киселоста на растворот постепено опаѓа од сад во сад. Колку е поголем бројот на садовите, толку е поголем уделот на рудата чие време на задржување во системот е блиско до средната вредност.

9.1.3 КОНТИНУИРАНО ЛУЖЕЊЕ СО ДВИЖЕЊЕ НА ТЕЧНАТА И ТВРДАТА ФАЗА ВО СПРОТИВНА НАСОКА (КОНТИНУИРАНО ЛУЖЕЊЕ ВО СПРОТИВНА НАСОКА)

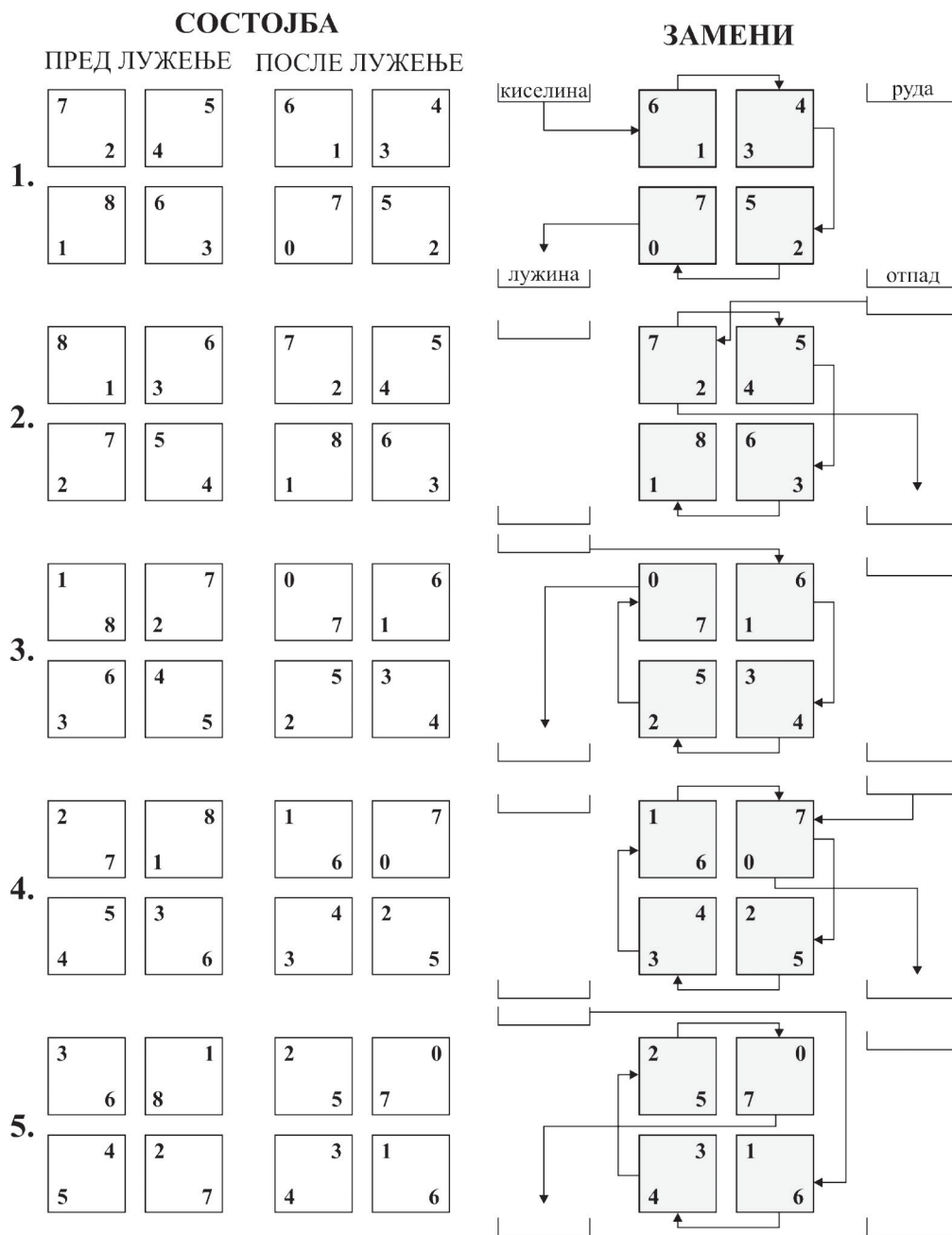
При ова лужење киселината минува низ серија садови за лужење во една насока, додека рудата се движи низ системот за лужење во

спротивна насока. Постојат можности за повеќе начини за изведба на континуираното лужење во спротивна насока и тоа со движење само на киселината или рудата или со истовремено движење на двете фази. На сликата 9-1 шематски е прикажана состојбата на неколку етапи при четиристепено континуирано лужење во спротивна насока, каде што се движи само киселината. Во овој пример со броеви од 0 до 8 се означени концентрацијата на киселината (надворешниот круг броеви) и концентрацијата на корисниот минерал во рудата (внатрешниот круг броеви). Притоа бројот 8 означува најконцентрирана киселина, односно свежа руда, додека бројот 0 означува истрошена киселина богата со лужениот материјал (лужина), односно излужена руда. Останатите броеви означуваат концентрации на киселината, односно рудата помеѓу овие две гранични состојби.

Како што може да се види од сликата 9-1, по секоја етапа на лужење се врши циркулирање на киселината од еден во друг сад и тоа постојано во иста насока. Кога концентрацијата на киселината ќе падне под некоја критична вредност (0), таа се носи во собирен сад за лужина, а во наредниот базен се додава свежа киселина. Рудата за цело време стои во ист базен, а после нејзиното излужување (0) се заменува со свежа руда. Во дадениот случај за тоа се потребни осум етапи на лужење.

Оваа метода е погодна за лужење богати руди, при што е потребно големо количество киселина за лужење на рудата, а брзината на растварање најчесто опаѓа со намалувањето на концентрацијата на киселината или со зголемување на концентрацијата на јоните на лужениот метал.

Предност на ваквото лужење е што најконцентрираната (свежа) киселина ја лужи рудата со најмала содржина на корисниот метал. Од друга страна, свежата руда (која е најбогата со корисниот метал) се лужи со истрошена киселина која веќе содржи големо количество на металниот јон. На ваков начин се постигнува голема ефикасност на извлекување на корисниот метал од рудата со минимална потрошувачка на киселина.



Слика 9-1 Шема на континуирано лужење во спротивна насока

Континуираното лужење во спротивна насока ретко се применува во практиката, затоа што условите кои даваат предност на оваа постапка (богати руди и нагласена зависност на брзината на лужењето од концентрацијата на киселината) многу ретко се среќаваат.

Голем недостаток на примената на оваа метода врз сиромашни руди е потребата за разделување на течната од тврдата фаза пред секоја етапа на пренесување на киселината од базен во базен. Ова бара поголеми капацитети на постројките за филтрирање или декантирање, од оние при дисконтинуираното лужење и тоа за фактор што е приближно еднаков на бројот на етапите.

Предностите на континуираното лужење во спротивна насока може да не дојдат потполно до израз во практиката, поради заостанувањето на дел од течната во тврдата фаза при секоја операција на нивно разделување. Овој ефект се сведува на минимум при работа со висок однос на количеството киселина наспроти количеството руда и со примена на ефикасно разделување на тврдата од течната фаза. Меѓутоа, со ова се нарушува економичноста на целокупниот процес.

9.1.4 ЛУЖЕЊЕ СО ПРОПУШТАЊЕ НА РАСТВОРОТ НИЗ МИРЕН СЛОЈ НА РУДА (ПЕРКОЛАЦИОНО ЛУЖЕЊЕ)

При ова лужење растворот минува низ слој руда што лежи неподвижна на лажно дно на садот за лужење. Големината на парчињата на рудата е таква што може да овозможи протекување на растворот низ неа со определена брзина. Лажното дно на садот е изведено од мрежичка или од соодветна филтрирачка материја.

Овој систем на лужење има таква предност што најконцентрираната киселина доаѓа во контакт со најизлужената руда и спротивно, најслабата киселина ја лужи свежата руда. Сепак, ова е дисконтинуиран процес со ограничени можности. Имено, лужењето на последните траги од корисната компонента бара неразумно трошење на киселина или други специјални мерки.

Распределбата на големините на честичките што е најповолна за добри проточни карактеристики и задоволително време на контакт на

киселината со рудата, не мора да биде идеална и за високоефикасна екстракција на реткиот метал. Покрај тоа, и различното дејствување на киселината врз различните минерали во рудата може да влијае врз брзината на протокот.

Перколационото лужење може да се одвива и во природата, во случај кога карпите што содржат корисен минерал имаат погоден физички облик и локација. Како средство за лужење во овој случај служи дождовната вода, во која се раствораат киселини настанати од органски материи или сулфурни минерали што се распаѓаат. При минување на ваквиот раствор од слој во слој карпа, расте концентрацијата на металните јони во него. Во некои случаи оваа појава може да се искористи и во индустриски цели.

9.2 ОПРЕМА ЗА ЛУЖЕЊЕ

Видот и конструкцијата на опремата за лужење зависи од тоа дали таа е наменета за континуирано или дисконтинуирано лужење.

Основниот облик на садовите за лужење во дисконтинуираниот, истонасочниот и системот во спротивна насока може да биде идентичен на оној што се користи кај другите хемиски процеси во кои се одвиваат реакции меѓу тврда и течна фаза. Садовите за лужење се снабдени со мешалки. При континуирано лужење шаржата е во вид на суспензија која континуирано се прелива низ горниот дел од садот, а неговото дно е рамно. При дисконтинуирано лужење постои конусно дно поврзано со излезна цевка и вентил, со што е овозможено садот да се празни од долу и потполно. Агитирање во садовите се остварува со употреба на бавни рамни мешалки. Исто така, може да се користат и пропелерски мешалки. Во овој случај поголема ефикасност на мешањето се постигнува со вградување на преградни плочи на сидовите од садот. Со тоа истовремено се избегнува и создавањето на витли, но се намалува капацитетот на садот. Пропелерни мешалки може да се применат и во садовите со конусно дно. На дното на конусот често пати се вградува „дувалка“ за воздух за да се спречи блокирање на излезната цевка и вентилот.

Во металургија на ураниум, широка примена имаат т.н. пачука садовите (види погл. 4.3). Тоа се садови со конусно дно во кои мешањето се остварува само со струење на воздух. Некои пачука садови имаат вградено централна цевка за воведување на воздух. Низ неа суспензијата од руда и киселина се подига нагоре под дејство на воздухот што излегува под притисок од внатрешната цевка. Суспензијата излегува од пошироката цевка близу врвот на садот.

Како материјали за изработка на садовите за лужење со сулфурна киселина се користи дрво или бетон обложен со битумен, но се користи и меко железо обложено со гума. Во последно време сè почесто се користат различни кисело-отпорни превлаки од пластични материји. Тоа се полиетилен, поливинилхлорид, најлон и политетрафлуоретилен.

Лужењето на сиромашни руди најчесто се врши на нормална (собна) температура. Доколку хемиската реакција меѓу минералите и киселината е нагласено егзотермна, температурата може да порасне до $40\div 50$ °C.

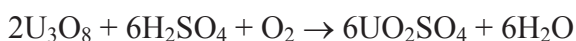
Се применува и лужење под притисок поголем од атмосферскиот. Тоа бара потполно нов облик на апаратите кои се викаат автоклави. Автоклави претставува челичен сад кој се користи за лужење под притисок и високи температури. Овие апарати се снабдени со систем на агитирање и греење со водена пара.

Повеќе за опремата за лужење може да се види во поглавјето 4.3.

9.3 ВИДОВИ ЛУЖЕЊЕ ВО ЗАВИСНОСТ ОД РАСТВОРУВАЧОТ

9.3.1 ЛУЖЕЊЕ ВО РАЗБЛАЖЕНИ КИСЕЛИНИ

Овој вид на лужење се користи при разложување на руди на уран и ториум. Лужењето на уранови руди најчесто се врши со разредена сулфурна киселина во присуство на оксиданс. Притоа се одвива следната реакција:



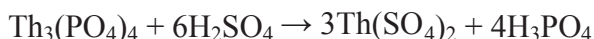
За лужење на ториумот се користи азотна киселина:



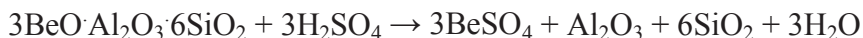
9.3.2 ЛУЖЕЊЕ ВО КОНЦЕНТРИРАНИ КИСЕЛИНИ

Со концентрирана сулфурна киселина се врши лужење на моназит (фосфатен минерал на цериумот) или берил при производство на берилиумот.

Реакција на ториумот при разложување на моназитот е следната:



На лужење се подложува ситно сомелена руда со 93÷95 процентна сулфурна киселина и температура од 220÷230 °C. Лужењето на берилот се врши со прскање на иситнетата руда загреана на 250÷300 °C со 93 процентна сулфурна киселина. Реакцијата може да се прикаже со равенката:

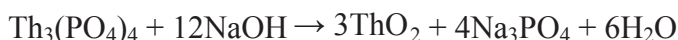


9.3.3 ЛУЖЕЊЕ ВО БАЗИ

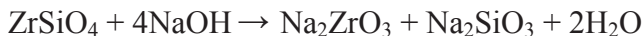
Базите се применуваат за лужење на:

- моназит, при производство на ториум и ретки земји;
- циркониум и циркониум силикат, при производство на циркониум;
- ферониобиум, при производство на ниобиум.
- берил, при производство на берилиум.

Разложувањето на моназитот се врши во вишок на концентриран раствор на натриумхидроксид при температура од 130÷145 °C според реакцијата:



Циркониумот се разложува со растопен натриумхидроксид на температура од 550÷650 °C според реакцијата:



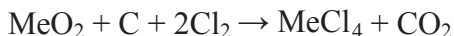
Ферониобиумот кој содржи минимум 60 % ниобиум, 9 % тантал, 24 % железо и примеси во остатокот, се меле и се раствора во концентриран натриумхидроксид при температура од 100 °C според реакцијата:



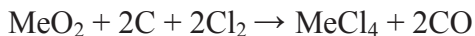
При разложување на берилот со 75 процентен воден раствор на NaOH на околу 185 °C се одвиваат сложени реакции. На тој начин берилиумот се добива како берилиум-оксидна суспензија која потоа се раствора во 10 процентен ладен раствор од натриумбикарбонат.

9.3.4 ЛУЖЕЊЕ СО ХЛОРИРАЊЕ

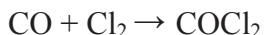
Во металургија на ретки метали, хлорот се применува за разложување на рудите на титанот, циркониумот, хафниумот и ураниумот. Тоа се изведува со пропуштање хлор на висока температура над смесата од оксидниот минерал со јаглен. Притоа се одвиваат следните реакции (прикажани се општи формули за четривалентен метал):



или

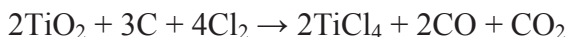


Ако за време на процесот на хлорирање се присутни материи што содржат кислород, во добиените гасови секогаш е застапен и фозген (COCl₂). Овој гас се создава како резултат на реакцијата:

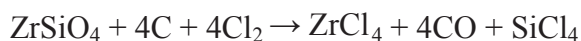


Фозгенот има улога на катализатор на процесот на хлорирање, т.е. значително го забрзува.

Хлорирањето се применува и при производство на титан од титандиоксид во присуство на јаглен на температура од 700 до 1000 °C во вертикални печки. Процесот се одвива според следната реакција:



Исто така, и циркониумот може да се хлорира според идентична реакција:

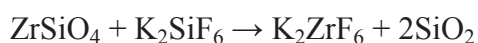


9.3.5 ЛУЖЕЊЕ ПО ПАТ НА ФЛУОРИРАЊЕ

Лужење со флуорирање се применува при разложување на минералот берил, на температура од 750÷850 °C според следната реакција:



Исто така, за разложување на циркониум, се врши синтерување со калиумсиликофлуорид на температура 650÷700 °C според реакцијата:



Добиениот продукт се меле и се лужи со околу 1% хлороводородна киселина на температура од 85 °C.

ПРАШАЊА

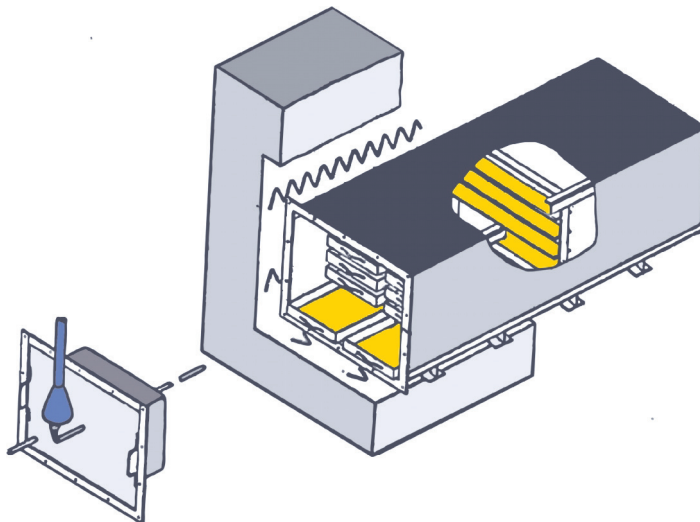
1. Наведи кои видови на лужење се користат при хидрометалуршко третирање на ретките метали.
2. опиши го процесот на перкалационо лужење.
3. Кои уреди се користат за дисконтинуирано лужење?
4. Кои хемиски реакции се одвиваат при лужење со разблажени киселини?
5. Кои хемиски реакции се одвиваат при лужење со базни раствори?
6. Кои хемиски реакции се одвиваат при лужење со хлорни раствори?

10. ПРОЦЕСИ НА КОНВЕРЗИЈА НА СУВО

Процесите на калцирање (разложување) на оксидите, редукција на оксидите со водород до пониска оксидна состојба, хидрофлуорирање и хидрохлорирање на оксидите и сл., може да се изведат со методи што се вообичаени во хемиското инженерство. Со овие постапки и употреба на одредени специјални конструкциони материјали за изработка на реакторите може да се произведуваат ретки метали со висока чистота. Конверзијата на суво се врши во реактори со различно мешање на шаржата.

10.1 РЕАКТОРИ СО МИРЕН СЛОЈ

Првите процеси на сува конверзија на чисти метални оксиди, флуориди и др. се вршени дисконтинуирано во реактори со неподвижен (мирен) слој. Тврдите реактанти се мелат и се сместуваат во тави и потоа се внесуваат во печка (слика 10 - 1).



Слика 10-1 Шема на реактор со мирен (статичен) слој

Печката собира повеќе тави што се редат во хоризонтални или вертикални редови. Тавите, капакот, облогата во печката се изработени од материјали што се отпорни на дејство на тврдите и гасните реактанти/продукти, со што се спречува внесување на нечистотии во произведениот редок метал. При работа со оксиди се користат тави од не’рѓосувачки челик, додека за флуориди се користат никел или некои специјални легури. Може да се користат и графитни тави, графитни тави со облога од калциумфлуорид или алуминиумоксид тави од платина.

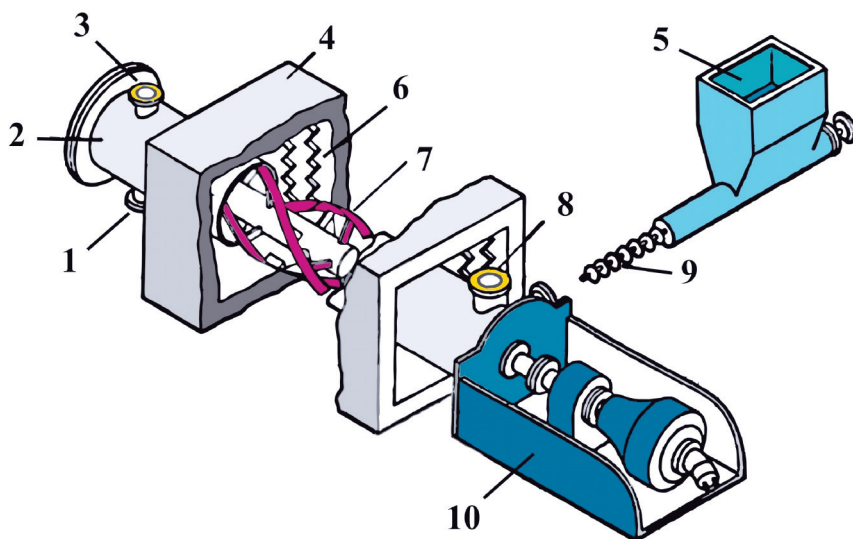
Кинетиката на реакциите меѓу тврдата и гасната фаза во мирен слој е добро проучена. Брзината на реакциите зависи од големината на честичките, односно од големината на површината на прашоците. Исто така, влијание има и брзината на дифузија на гасните реактанти и продукти кон и од реакциската граница и тоа како низ слојот од шаржата, така и внатре во самите рактанти, што условува брзината на реакцијата да се менува со тек на нејзиното одвивање. При силно егзотермни реакции меѓу тврдите честички и гасот се синтерува површината на тврдата фаза, односно се создава непропустлив слој – кора која не дозволува гасот да премине до реактантите и го спречува понатамошното одвивање на реакцијата со честиките под неа.

Со примена на мешање на тврдата шаржа се обезбедува подобро пренесување на топлина и подобар контакт на тврдите и гасни реактанти. Наједноставен и груб начин на мешање е периодично мешање на тавите со гребла, односно кршење на површинскиот непропустлив слој. Континуираното мешање е многу поефикасно и за таа цел се користат неколку видови на реактори:

- реактори со мешан слој,
- ротациони реактори,
- реактори со вибрирачки тави,
- реактори со подвижен слој,
- реактори со флуидизиран слој.

10.2 РЕАКТОРИ СО МЕШАН СЛОЈ

Овој тип реактори се применува за агитирање (мешање) на тврдата материја што реагира со гасна фаза, а во исто време овозможува движење на тврдата шаржа низ реакторот. Реакторот се состои од хоризонтална цевка што се загрева од надворешната страна со соодветна печка (слика 10-2). Во цевката се сместени полжавест агитатор и конвејер (транспортер) кој полака се врти. Конвејерот се состои од четири ленти, завиткани под определен агол цврсто заковани на осовината. Претходно измелената шаржа се внесува на подигнатиот дел од реакторот и со ротирање на конвејерот полака се транспортира кон неговиот долен дел. Внесувањето се врши со инка и полжавест транспортер, а изнесувањето на продуктите се одвива на другиот крај каде пак се внесува гасот.



Слика 10-2 Шема на реактор со мешан слој

- 1 – излез на прашокот, 2 – сид на реакторот,
- 3 – влез на гасот, 4 – печка, 5 – хранилка,
- 6 – грејни елементи, 7 – ленти на мешачот,
- 8 – излез на гасот, 9 – полжав на хранилката,
- 10 – мотор со редуктор

За да биде искористувањето на гасот поголемо, препорачливо е поврзување на повеќе реактори во серија, така што секој од реакторите претставува само една етапа од сумарната конверзија. Степенот на одвивање на реакцијата зависи од ефикасноста на контактот меѓу гасната и тврдата фаза, како и од брзината на дифузија на гасниот реактант и гасниот продукт во тврдата материја.

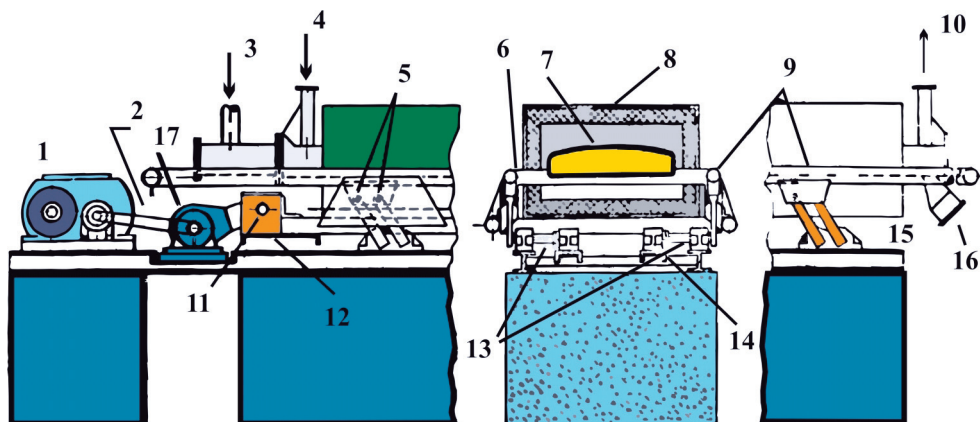
10.3 РОТАЦИОНИ РЕАКТОРИ

Кај ротационите реактори се врти самиот реактор, а движењето на тврдата шаржа е овозможено со тоа што реакторот е благо наклонет во хоризонтална насока. Полнењето и празнењето на реакторот се врши на соодветните краеве на шупливата оска околу која се врти. Гасот се движи во спротивна насока. Во реакторот е вметната мешалка со што се спречува слепувањето на шаржата со облогата на реакторот.

10.4 ВИБРАЦИОНИ РЕАКТОРИ

Овие реактори се користат за специјални намени. Тие се состојат од хоризонтална или благо наклонета тава што вибрира (слика 10-3). Во електричната печка е сместена единечна голема тава во вид на цевка, која е поврзана со вибрационен механизам и е овозможено нејзино хоризонтално движење. Вибрациониот механизам го подвижува снажен електромотор преку ексцентар. Прашокот се внесува низ флескибилна влезна врата на едниот крај, постепено се движи долж тавата при нејзиното вибрирање и излегува на спротивниот крај. Гасот влегува и излегува од реакторот на сличен начин и се движи во иста или спротивна насока од онаа на тврдата материја. Контактот меѓу тврдата и гасната фаза што се остварува во овој тип реактори е полош од оној кај реакторите со мешан слој.

Механизмот за вибрирање обично работи периодично. Фреквенцијата изнесува стотици циклуси во минута и најчесто се поклопува со резонантната фреквенција на системот. Ова е потребно за да се сведе на минимум абењето на подвижниот механизам и носачите.



Слика 10-3 Шема на вибрационен реактор

- 1 – мотор со променлива брзина, 2 – синцир,
 3 – влез на прашокот, 4 – влез на гасот, 5 – лостови,
 6 – носачи, 7 – тава, 8 – печка, 9 – рам од цевки,
 10 – излез на гасот, 11 – клин, 12 – глава на моторот,
 13 – торзиони мотки, 14 – нагдуувачка спојка,
 15 – лизгач, 16 – излез на прашок, 17– ексцентар.

10.5 РЕАКТОРИ СО ПОДВИЖЕН СЛОЈ

Реакторите од овој тип се состојат од вертикална загреана цевка низ која тврдиот реактант се пушта да паѓа бавно наспроти протокот од гасот – реактант. Тврдиот реактант го пополнува вкупниот попречен пресек на реакторот. За да може гасот слободно да поминува низ полнењето на реакторот, потребно е полнењето да се состои од големи честички меѓу кои остануваат соодветни шуплини. Парчињата треба да се со димензија од 6 mm или поголеми, а отстапувањата од средната големина на овие честички треба да бидат минимални. Парчиња со униформна големина се добиваат со пелетизирање на фино измелен прашок. Пелетите не смеат да се распаѓаат при одвивање во хемиската реакција, зашто со тоа би се создал прашок кој може да затвори дел од

шуплините и со тоа да услови нерамномерно струење на гасот низ реакторот.

Тврдиот реактант се додава низ инка во горниот дел на реакторот. Неговиот проток е ограничен со помош на излезна инка на дното на колоната. Во близина на дното, над влезот на гасот, сместена е распределителна плоча со отвори што се нагудуваат. Плочата го насочува протокот на гасот што се качува нагоре и тврдата материја што пропаѓа и истовремено го ограничува протокот на pelletите.

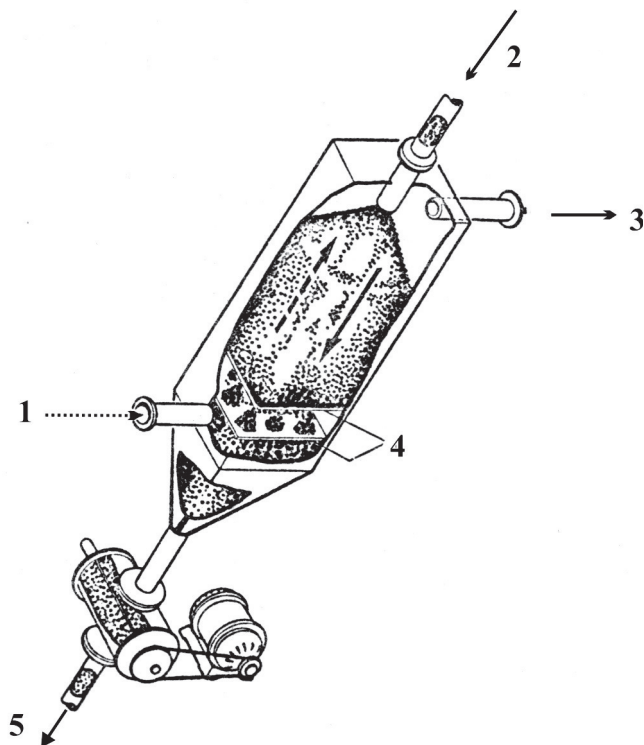
Реакторите со подвижен слој се покомпактни од претходно наведените типови реактори. Имено, при дадена големина тие имаат поголема пропустна способност, со нив се остварува добар контакт на гасот со тврдата материја и се намалува потрошувачката на гасниот реактант. Меѓутоа, нивните мали димензии и каналниот проток на тврдата шаржа често пати предизвикуваат тешкотии при регулирањето на температурата на егзотермните реакции. Во реакторот се остварува температурен градиент (разлика во температури) од врвот кон дното и затоа е потребно да се контролира брзината на реакцијата. Тоа се постигнува со регулирање на гасниот проток, со цел да се спречи прегревањето на врелите зони на реакторот. Доколку е потребно, реакторите може да бидат приспособени и за ладење. Ладењето се врши со надворешен плашт или со поставување на серија ладени вертикални цевки во самиот подвижен слој. Средства за ладење во подрачјето на нормални реакциски температури обично се воздухот или водената пара.

На сликата 10-4 шематски е прикажан изгледот на еден реактор со подвижен слој, во случајов со квадратен попречен пресек.

10.6 РЕАКТОРИ СО ФЛУИДИЗИРАН СЛОЈ

Овие реактори се погодни за процеси на конверзија по сув пат што се изведуваат масовно. Во ваквите реактори слојот од тврди честички е натеран да тече. Тоа се постигнува со пропуштање на гас низ слојот од тврди честички. Брзината на качувањето на гасот е таква што

тврдите честички престануваат да се допираат една со друга, односно се флуидизираат. За флуидизирање обично се користи гасот – реактант.



Слика 10-4 Шема на вибрационен реактор

- 1 – влез на гасот, 2 – влез на пелетите,
3 – излез на гасот, 4 – прераспределителни плочи,
5 – излез на пелетите.

При мала брзина на пропуштање на гасот низ слојот тврди честички, во него настанува релативно мал пад на притисокот на гасот. Со зголемување на брзината на протокот падот на притисокот на единица должина од слојот сè повеќе расте.

Реакциите на флуидизирање најчесто се изведуваат во високи цилиндрични садови. Садовите се снабдени со уреди за довод или одвод на топлина. Со оглед на брзото и комплетно мешање што настанува,

лоцирањето на системот за загревање или ладење има помало значење отколку во реакторите со подвижен слој.

Реакторот може да биде снабден со плашт за загревање или ладење, електричен цевкаст грејач што се потопува, а цевките за ладење може да се постават долж слојот. Дел од топлината може да се внесува и со самите реактанти. На влезот на гасот може да се вгради каков било тип грејач. Меѓутоа, многу е потешко да се загрева тврдата шаржа, зашто на зголемена температура може да се измени механизмот на внесување на шаржата. Вообичаено е полнењето да се врши на горниот, а празнењето од долниот дел на реакторот. Се користат различни типови механизми за полнење, на пример, тврдата супстанција може да дотекува директно во слојот низ инка преку соодветен вентил, свездеста хранилка или полжавест транспортер (конвејер). Не се препорачува додавање на тврдиот материјал директно во главната струја на флуидизирачкиот гас, затоа што некои од честичките може да минат низ напратата за насочување на гасот. Празнењето на тврдата материја може да се врши на неколку начини и тоа:

- низ вертикална цевка потопена во слојот во близина на дното, со помош на транспортер сличен на оној во хранилката;
- со претекување на тврдите честички преку брана поставена на врвот на слојот, од каде минуваат низ цевка поставена во сидот на реакторот;
- во некои случаи возможно е хранењето да се одвива континуирано со текот на влезниот гас, а празнењето да се врши на сличен начин со излезниот гас.

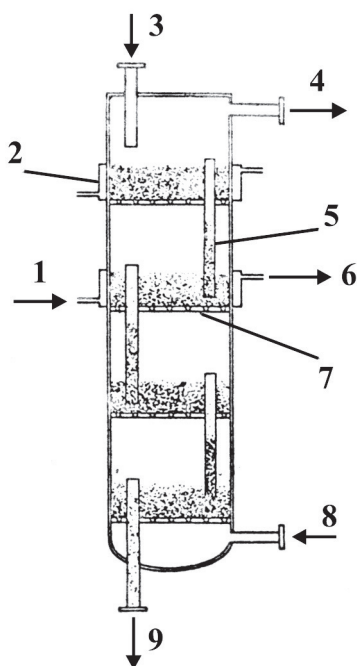
Посебно е важна локацијата на внесување на гасот, зашто тој има двојна улога и на реактант и на флуидизирачки медиум. Нормално, гасот се внесува вертикално нагоре преку плоча за прераспределба на дното на реакторот. Плочата истовремено служи и како носач на тврдите честички. Прераспределувачот може да биде изведен како порозна плоча од синтеруван материјал, или како тврда плоча перфорирана на многу места. Бидејќи е важно да се постигне рамномерна распределба на гасот низ целиот попречен пресек на слојот, се користи перфорирана

плоча со правилен избор на димензиите и распоредот на отворите. Најчесто тоа се релативно дебели плочи со само неколку конусни отвори. Отворите се обично поголеми од големината на честичките на тврдата материја. За да се спречи истекувањето на честичките низ отворите при застој, од долната страна на отворите се ставаат мали плочи и тоа доволно блиску.

Некои реактори со флуидизиран слој работат без распределителна плоча. Дното на реакторот има облик на завртен конус. Големите линеарни брзини на гасот на дното од конусот го спречуваат блокирањето на влезот на гасот со честички од материјалот што се флуидизира.

Гасот што го напушта слојот содржи во себе честички, посебно од најситните. За одделување на овие честички се користат циклони, или порозни керамички или синтеруван метални филтри. За оваа цел се потребни големи филтрирачки површини и нивно многу често продукување од спротивната насока, за да се одделат нафатените честички. Обично се инсталираат повеќе филтри, така што додека еден се чисти другите ја вршат својата нормална функција. Отстранетите филтер-погачи повторно се враќаат во флуидизираниот слој.

Најчесто, потребно е долго време на престој на тврдиот материјал за да се изврши негова претворба до задоволувачки степен. Уделот на релативно неизреагираните честички што „протрчале“ низ реакторот може значително да се намали со врзување на повеќе флуидизирани слоеви во серија. Притоа се применува противтечно движење на тврдата материја и гасот. Словите можат да се постават во вертикални каскади, еден над друг. Гасот минува оддолу нагоре низ плочи за прераспределба, како што е покажано на сликата 10-5. Тврдите честички се движат во спротивна насока, претекувајќи низ цевки што ги поврзуваат два соседни слоја. На горниот дел од ваквата колона се врши единственото хранење со тврди честички, како и излез на гасот преку посебни филтри. На долниот дел е излезот на изреагираните честички и влезот на свежиот гас.



Слика 10-5 Шема на повеќестепен реактор со флуидизиран слој
 1 – влез на водата за ладење, 2 – плашт за ладење,
 3 – влез на тврдата фаза, 4 – излез на гасот, 5 – преливник,
 6 – излез на водата за ладење, 7 – перфорирана плоча,
 8 – влез на гасот, 9 – излез на тврдата фаза.

ПРАШАЊА

1. Кои видови на реактори се користат за конверзија на суво?
2. Опиши го процесот на конверзија во мирен слој.
3. Опиши го процесот во реактор со мешан слој.
4. Кои видови на ротациони реактори се користат за процесите за калцинација и редукција?
5. Опиши го процесот на редукција во реактор со подвижен слој.
6. Опиши го процесот на редукција во реактор со флуидизиран слој.

11. ПРОЦЕСИ НА ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛИ СО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА РЕДУКЦИЈА

Најчесто користен метод за производство на ретките метали во чиста состојба е редукијата на нивните оксиди или халогениди.

Изборот на соодветните средства за редуцирање се врши врз основа на термодинамичка анализа, односно на температурната зависност на промената на слободната енергија (ΔG^0) на реакциите на создавање оксиди на ретките метали и на можните редуценси.

Најчесто како редуценс на оксидите на ретките метали се користи јаглеродот, кој на зголемени температури станува поефикасен, без разлика дали оксидира до моноксид или диоксид. Како редуценс може да се користи и калциумот кој после редукијата создава стабилен калциумоксид.

Редукијата на халогенидите (хлориди и флуориди) на ретките метали се изведува во вакуум или во инертна атмосфера на аргон или хелиум.

Обликот на продуктите по реакцијата на редуцирање (металот и троската) зависи од количеството топлина што била употребена при нејзиното одвивање. Во случај кога е доведено доволно количество топлина за да се стопат металот и троската, може да се оствари потполно разделување. Металот, како потежок од троската, паѓа и се таложи на дното од каде може да се отстрани со ладење во вид на **инготи**. Кога количеството топлина што се доведува за одвивање на реакцијата на редукија не е доволно за да се стопи троската, металот се добива како **прашок** во калап од троската. Во обратен случај, кога имаме доволно количество топлина за топење на троската, но не и за металот, металниот продукт се добива во вид на **сунѓер** или **дендритен прашок**.

За одвивање на реакциите на високотемпературната редуција на ретките метали, најпосакувани се адијабатски услови, при кои се достигнуваат највисоки можни температури. Тоа се постигнува со брзо реагирање и добра термичка изолација на системот. Најчесто реактантите се оставаат да „зреат“ во реакцискиот сад, односно се третираат на температура малку повисока од онаа потребна за иницирање на реакцијата. Дополнителна топлина во системот може да се донесе со додавање на т.н. „возбудители“ покрај реактантите, на пример, јод или сулфур. Тие реагираат со вишокот редуценс, при што се ослободува реакциска топлина и воедно се зголемува температурата.

Реакциските садови имаат различни облици и се изработени од разновидни огноотпорни материјали како, на пример, вар, магнезиумоксид, електрично стопен доломит, калциумфлуорид, никел, не’ргосувачки челик, молибден, тантал, графит и др.

11.1 ПРОЦЕСИ НА ПРОИЗВОДСТВО НА ИНГОТИ

Оваа постапка се користи за добивање на ураниум и берилиум, но, исто така, се произведуваат и мали количества на циркониум, ванадиум, ториум и др. Тежината на еден ингот може да биде од 1 kg до 1 тон. Флуоридите на ретките метали како суровина имаат предност над хлоридите, од причина што се помалку испарливи. Како редуценс најчесто се користат магнезиум и калциум. Редуцијата на халогенидите на ретките метали со калциум или магнезиум се врши со мешање на двата реактанта, сместување на смесата во реактор димензиониран по тип, големина и иницирање на реакцијата. Важно е во составот на халогенидот да нема оксиди или оксихалогениди кои можат да предизвикаат споредни реакции, да се смали количеството на топлина или да го отежнат разделувањето на фазите на крајот од редуцијата. Потребно е да се внимава и на физичкиот облик на халогенидот и металот-редуценс, бидејќи е потребно да се постигне нивна хомогена смеса.

11.1.1 ПОСТРОЈКИ ЗА РЕДУКЦИЈА

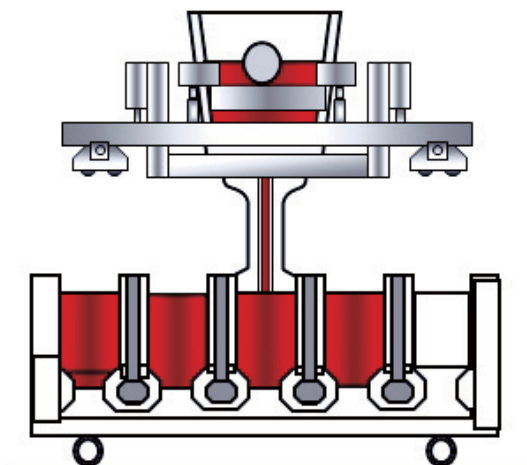
При производство на инготи реакторите може да бидат изработени од кован челик со огноотпорна облога за заштита на реакторот од растопениот метал. Доколку како редуценс се користи магнезиум, облогата може да биде од графит. Облогите може да се изработат од вар, магнезиумоксид или стопен доломит. Исто така, облогата може да биде изработена од калциумфлуорид или магнезиум-флуорид, во зависност од тоа каков редуценс се користи и кој редок метал се произведува.

По сместувањето на шаржата во реакторот, истата се покрива со огноотпорен прашок или капак. Во случај кога реакцијата треба да се одвива во инертна средина низ капакот се поставуваат отвори за довод и одвод на инертен гас, најчесто аргон.

Вообичаен начин на иницирање на реакциите е со загревање на реакторот во печка која се грее со гас, нафта или со користење на електрична енергија. Печката може да почне да се загрева откако ќе се внесе реакторот во неа, но реакторот може да се внесе и во загреана печка во случај кога е потребно брзо иницирање на реакцијата на редукација. Реакциите понекогаш може да се иницираат на ладно со помош на мала спирала од молибден или волфрам низ која се пропушта електрична струја. Кога се користи отворен реактор, иницирањето се врши во ладна состојба со палење на парче магнезиум на врвот на шаржата или со потопување на запалена пелета во шаржата.

Откако ќе заврши редукацијата, реакторот се вади од печката и се остава да се олади. Потоа реакторот се празни, ингготот од производениот редок метал се крши заедно со облогата на реакторот, се вади и чисти со четка или, пак, се внесува во разредена киселина за да се растворат вклучените честички од троската во ингготот.

На сликата 11-1 е прикажан пресек на уред за одливање на инготи на ретки метали, додека на сликата 11-2 е прикажан изглед на инготи.



Слика 11-1 Шематски приказ на уред за одливање на инготи



Слика 11-2 Изглед на инготи

11.1.2 ПЕРЕРАБОТКА НА ОСТАТОКОТ

Троската обично содржи неколку проценти од реткиот метал и тоа како метални топчиња што не се агломерирале со ингготот, неизреагирани халогениди на реткиот метал или како секундарни продукти. Во зависност од тоа каде се наоѓа реткиот метал, се користат различни постапки за разделување и тоа: лужење, потполно растворање на троската или хлорирање за да се добијат испарливи хлориди од реткиот метал. Графитните делови од облогата можат да се употребат во повеќе циклуси со едноставно четкање, стругање или машинска обработка по секој циклус. Доколку графитот содржи одредено количество редок метал, најчесто се применува лужење со киселина како постапка за негово извлекување.

11.2 ПРОЦЕСИ НА ПРОИЗВОДСТВО НА ПРАШКАСТИ РЕТКИ МЕТАЛИ

Некои тешко топливи ретки метали релативно лесно се добиваат во прашкаст облик (сл. 11-3), на пример, при редукција на нивните оксиди со натриум, калциум или магнезиум. Како проблем се јавува нивното раздвојување од троската поради тенденцијата на прашкастиот метал да се оксидира во воздушна атмосфера или во воден раствор.



Слика 11-3 Изглед на метални прашоци

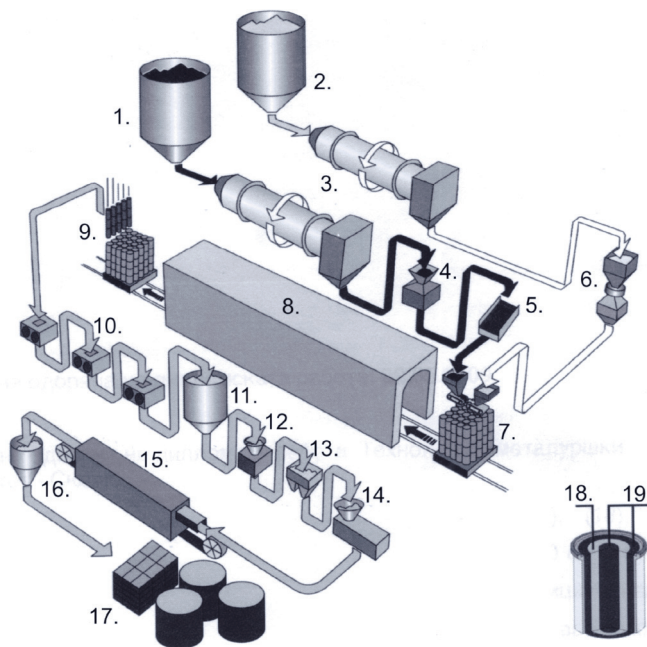
11.2.1 РЕДУКЦИЈА ВО ОТСУСТВО НА МЕТАЛНИ ПАРЕНИ

Оваа постапка може да се изведе на неколку различни начини. Според едниот од нив, реактантите, на пример, оксид на редок метал или калциум, заедно се пресуваат во пелети со пречник и висина од 5 до 10 cm. Доколку се работи за мали шаржи може да се избегне потребата од огноотпорна облога на реакторот. Притоа една или повеќе пелети, поставени една врз друга, се редат во реактор изработен од кован челик врз подлога од огноотпорен материјал. Реакторот се внесува во печка која може да постигне температура од 1000 °C. При температура на иницирање пелетите стануваат пластични, но со доволна цврстина за да не го допрат сидот од реакторот и да не се онечисти добиениот редок метал. Ладењето на реакторот се врши во самата печка. Потоа, откако ќе се олади реакторот, се вади реткиот метал во вид на погача. За производство на редок метал во печки со поголем капацитет, на пример, 100 kg метал, исто така, се користат пелети, но печката мора да има огноотпорна облога. Продуктот од редукцијата се меле за да може металниот прашок да се оддели од оксидната троска.

Друга постапка за редуцирање на оксидите на реткиот метал со калциум е хомогенизираната шаржа да се стави во тави кои се пуштаат низ печка загреана на 1000 °C во инертна атмосфера. Количеството произведен редок метал зависи од брзината со која печката може да ги загрее реактантите до температурата на иницирање. Продуктот од ваквата редукција е прашкаст, со што се избегнува потребата за негово мелење.

Редукцијата со магнезиум може да се изведе на сличен начин како и онаа со калциум, но истата е помалку егзотермна, т.е. се одвива со ослободување помало количество топлина. Производот на редукцијата е фино иситнет прашок од реткиот метал, кој е пирофорен (лесно запалив) и како таков непогоден за преработка во воздух.

На сликата 11-4 е прикажана шема на постројка за производство на метални прашоци.



Слика 11-4 Постројка за производство на метални прашоци
 1. Редукциона смеса, 2. Руда, 3. Сушење, 4. Дробење, 5. Сеење,
 6. Магнетна сепарација, 7. Полнење во керамички реторти,
 8. Редукција во печка, 9. Празнење, 10. Грубо дробење,
 11. Насипување во силос, 12. Дробење, 13. Магнетна сепарација,
 14. Мелење и сеење, 15. Жарење во печка со лента, 16. Сместување во
 бункер, 17. Пакување, 18. Руда, 19. Редукциона смеса

11.2.2 РЕДУКЦИЈА ВО ПРИСУСТВО НА МЕТАЛНИ ПАРЕИ

Метални прашоци можат да се добијат со редукција на флуориди на ретките метали со натриум. Редукцијата се врши во реактори изработени од кован или не'рѓосувачки челик без облога. Натриумот кој лесно се топи и испарува, се додава во вид на парчиња со големина од 1 до 2 cm и се внесува во реакторот во слоеви од флуорид на реткиот метал и натриум. При мали капацитети (до неколку килограми) се користат отворени садови, во кои реактантите се покриваат со слој од натриумхлорид или со капак. При работа во затворени реактори се остава доволно слободен простор поради високиот притисок кој може да се развие при реакцијата со натриум. Во тој слободен простор

најчесто се внесува инертен гас. Реактантите се внесуваат во лончиња за топење. Иницирањето се врши на површина загреана со електрична енергија. По завршување на редукцијата се продолжува со загревање до температура од 1100 °C, за да се изврши испарување на вишокот натриум, кој потоа се кондензира во ладниот дел од реакторот.

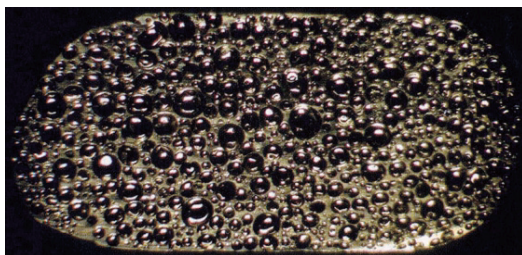
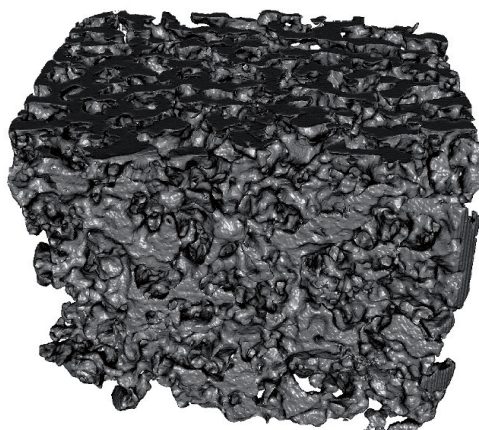
11.2.3 ОДДЕЛУВАЊЕ НА МЕТАЛНИОТ ПРАШОК

Одделувањето на металниот прашок од смесата со троска, најчесто се врши со лужење во вода или во разблажена киселина во зависност од употребениот редуценс. Натриумфлуоридот се лужи во вода, додека оксидите на калциумот и магнезиумот се лесно растворливи во разблажени киселини, на пр., оцетна киселина. Како проблем при процесот на лужење се јавува можноста за оксидирање на металните честички. За да се избегне оксидацијата се ограничува времето и температурата на излужување на реакционата погача составена од метал и троска. Лужењето се врши во шестоаголен или осмоаголен ротирачки сад навален под агол од 45°, со што се обезбедува континуирано мешање на металниот прашок. Температурата во ротациониот сад се намалува со помош на статична спирала во која циркулира ладен флуид. Капацитетот на садот е од само неколку килограми шаржа. Постојат и методи за континуирано лужење, при кое правот и киселината за лужење се внесуваат спротивно во ротационен сад. Добиениот метален прашок се одделува на определен дел од садот. Добиениот продукт е потребно да се промие од заостанатото средство за лужење и веднаш да се исуши, со цел да се избегне оксидирање и одвивање на експлозивни реакции. За да се одржат што пониски температури и време на контакт, се врши вакуумско сушење и плакнење со органски растворувач.

11.3 ПРОЦЕСИ НА ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛНИ СУНЃЕРИ

Ретките метали се произведуваат во вид на сунѓери (сл. 11-5) во случај кога се редуцираат нивни лесно испарливи соединенија на температура која е доволно висока да се стопи добиената троска, но не и

самиот редок метал. Притоа пареите на соединението на реткиот метал реагираат со стопениот редуценс. Пример за производство на метални сунѓери е редуцирањето на хлориди на некои ретки метали со магнезиум или натриум. Магнезиумхлоридот и натриумхлоридот имаат релативно ниски точки на топење (712 °C, односно 804 °C), а нивното отстранување од добиениот метален сунѓер е релативно лесно и се врши со лужење во ладна вода или со дестилирање. Може да се примени и декантирање на стопениот магнезиумхлорид и неизреагираниот метален магнезиум, проследено со вакуумско дестилирање. Со оваа постапка се спречува оксидирањето на реткиот метал, но добиените сунѓери може да бидат нестабилни при изложување на воздух.



Слика 11-5 Изглед на метални сунѓери

11.3.1 *ПРЕЧИСТУВАЊЕ НА РЕАКТАНТИТЕ*

За производство на чисти сунѓери на ретките метали потребно е и самите суровини и реагенси да бидат чисти. Хлоридите на ретките метали треба да се со висок степен на чистота, односно не смее да содржат хлориди на придружните метали, оксиди или оксидохалогениди. Пречистувањето се врши најчесто со дестилирање или сублимирање. По пречистувањето не смее да се дозволи пристап на воздух или вода, бидејќи доаѓа до хидролизирање на чистиот хлорид на ретките метали и создавање оксиди кои минуваат во металниот сунѓер. Исто така, редуцентите (магнезиумот и натриумот) не смее да бидат оксидирани, затоа што нивните оксиди создаваат површинска скрама.

11.3.2 *ПОСТРОЈКИ ЗА РЕДУКЦИЈА*

Процесите на редукција на хлориди на ретките метали секогаш се изведуваат во затворени реактори во атмосфера на инертен гас (аргон или хелиум). Во реакторот се внесуваат магнезиум или натриум во вишок и се топат, а потоа се воведува хлоридот на реткиот метал. Тој може да биде тврд, течен или гасен. Реакцијата на редукција е егзотермна и нејзината брзина се ограничува за да не се постигне температура повисока од 1100 °C. Од друга страна, температурата не смее да биде и многу ниска, на пример, пониска од точката на топење на магнезиумхлоридот 712 °C, бидејќи се создава скрама која го спречува пристапот на пареите на хлоридот на реткиот метал кон растопениот магнезиум. За да се држи под контрола реакцијата на редукција, реакторските садови не треба да надминуваат капацитетот од 100÷150 kg. Тие се изработени од кован, хром-никел или не'рѓосувачки челик. Хлоридите на ретките метали се внесуваат преку систем од цевки со сигурносни вентили кога се во гасна или течна состојба, или преку инка изолирана од атмосферскиот воздух кога хлоридот е во цврста состојба. Реакторите се снабдени со довод и одвод на инертен гас. Делот од реакторот во кој се наоѓа редуцентот се загрева најчесто во вертикална цилиндрична печка. Времетраењето на реакцијата зависи од природата на реткиот метал што се произведува и од големината на реакторот, а

може да изнесува до 36 часа. По завршувањето на реакцијата реакторот се лади со струја на инертен гас.

11.3.3 ВАДЕЊЕ НА МЕТАЛНИОТ СУЊЕР

Смесата од метален сунѓер и троска се дроби и меле, а потоа се лужи, на пример, во навалени ротациони садови со вода, за да се раствори магнезиумхлоридот. При лужење со мало количество разблажена киселина се отстранува вишокот метален магнезиум. Потоа се врши нискотемпературно вакуумско сушење.

Друга постапка, која е поефикасна од лужењето, е дестилирањето на магнезиумхлоридот и вишокот магнезиум, со што се добива продукт со минимална содржина на кислород и магнезиум. Апаратите за дестилирање се изработени од меко железо или од не'рѓосувачки челик.

ПРАШАЊА

1. Опиши го процесот на редукција во реактор при производство на ураниум и берилиум.
2. Како се изведува процесот на редукција во отсуство на метални пареи?
3. Опиши го процесот на редукција во присуство на метални пареи.
4. Опиши го процесот на производство на метални пареи од ретки метали.
5. При кои услови се врши процесот на редукција на металните пареи на хлоридот од реткиот метал?

12 ПРОИЗВОДСТВО НА РЕТКИ МЕТАЛИ СО ЕЛЕКТРОЛИЗА НА РАСТОПИ

Производството на ретки метали со помош на електролиза во принцип економски е поисплатливо во споредба од она со употреба на скапите средства за редуцирање. Исто така, предност претставува и тоа што продуктот не се онечистува со агенсот за редуцирање или со некоја од неговите нечистотии.

Единствените процеси на електролиза на ретки метали што имаат економска важност се оние што се вршат во растопи на соли (види погл. 6). Потенцијалите на разложување на хлоридите и флуоридите на ретките метали обично се пониски од оние на соодветните соли на алкалните и земноалкалните метали, што е и основен услов за одвивање на електролизата. Колку е поголема разликата меѓу потенцијалите на разложување на инертната и активната сол, толку е поголема можноста за потполно извлекување на реткиот метал од растопот. Електролизата на ретките метали се врши со смеса на инертни соли кои имаат пониска точка на топење од онаа на реткиот метал, при што тој се издвојува во цврста состојба и тоа како прашок.

Процесите на електролиза на ретките метали најчесто се изведуваат во инертна атмосфера (во присуство на аргон или хелиум), особено кога содржината на кислород или азот во производениот редок метал треба да биде што е можно пониска. Постојат и процеси, како, на пример, електролизата на ураниум, која се врши во присуство на воздух и како производ се добива метал со мала содржина на кислород.

12.1 ПОСТРОЈКИ ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗА

При изработката на ќелиите за електролиза се користат различни огноотпорни материјали. За мали ќелии се изработуваат монолитни контејнери најчесто од графит или алуминиумоксид, но може да се користат и кварцни или стаклени садови. Големите ќелии се изработуваат со плочи од различни материјали на база на алуминиумоксид кои се споени со врзивно средство непропустливо и отпорно на стопените соли. Внатрешните страни се премачкуваат со висококвалитетен алуминиумски цемент, при што се внимава да не дојде до негово понатамошно одвојување од плочите и онечистување на растворот.

Пред употреба ќелијата се „пече“, со што цементот се стврднува и воедно се отстрануваат влагата и гасовите од плочите и цементот. Бидејќи ќелиите се премногу големи за да се внесат во печка, „печењето“ се врши од внатрешната страна со помош на топол воздух, загреан гас или други извори на топлина, и тоа внимателно со многу бавно зголемување на температурата. Последен чекор е полнењето на ќелијата со стопена смеса на соли, со состав сличен на оној на електролитот кој ќе се користи во процесот на електролиза. На ќелијата има и отвор за изливање на растворот кој е херметички затворен за време на одвивање на процесот на електролиза.

Контејнерите на ќелијата може да бидат изработени и од метал (никел или железо) кои се врзуваат како катоди во колото за електролиза и на тој начин се избегнува корозијата на контејнерот и онечистувањето на реткиот метал. Добиениот редок метал катодно се таложи во вид на прашок долж целиот контејнер, па е потребно потполно да се испразнат ќелиите на крајот од секој циклус за да се иструга исталожениот метал.

Како катоден материјал најчесто се користи молибден или самиот редок метал кој се произведува. Молибденот има висока точка на топење и не се легира со голем број на метали, отпорен е на хлор и ја штити катодата од оксидирање со воздух. Брзо оксидира на температура од $800\div 900$ °C, но неговите оксиди се испарливи, така што не се загадува електролитот или добиениот редок метал.

Загревањето на големите ќелии со надворешен извор на топлина не се применува, затоа што нивните сидови често се дебели и изработени од материјали што се лоши спроводници на топлина. За загревање може да се користат графитни отпорни грејачи потопени во електролитот, а потребната топлина може да се обезбеди и од топлината ослободена при течењето на струјата за електролиза. Топлината најчесто се ослободува на самите електроди.

За да се изврши ефикасна електролиза, потребно е да се обезбедат услови за нејзино неповратно одвивање. При одвивање на процесот, треба да се спречи гасот ослободен на анодата повторно да реагира со реткиот метал добиен на катодата. Тоа се постигнува при работа со големи густини на струја со што се зголемува брзината на производство на реткиот метал, додека брзината на негово растворање во повратната реакција останува еднаква.

12.2 ДОДАВАЊЕ СОЛ НА РЕТКИОТ МЕТАЛ

Безводните хлориди на ретките метали обично се хигроскопни и затоа е тешко да се внесат во растворот без да се создадат штетни оксихлориди, како резултат на хидролиза со влажниот воздух. Во некои случаи овој проблем може да се реши со создавање на хлоридот на реткиот метал директно во растопот и тоа хлорирање на суспензија на оксид од реткиот метал во растоп од инертен хлорид. Хлорирањето се врши при зголемена температура во присуство на редуциско средство, на пример, сулфур, бариумсулфид или јаглен. За да се забрза реакцијата се додава т.н. носач на хлор, односно јони на некој метал кој може да се јави во повеќе валентни состојби, како, на пример, железото. Понекогаш и самите јони на реткиот метал се со променлива валентност, па можат да ја преземат истата улога.

12.3 ПРЕЧИСТУВАЊЕ НА ЕЛЕКТРОЛИТОТ

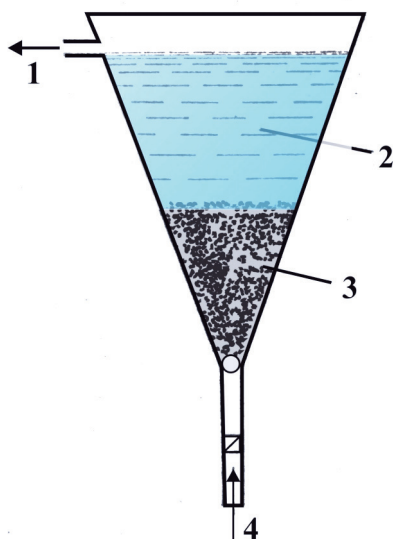
Процесот на електролиза овозможува воведување на посебна етапа на пречистување на електролитот пред да се почне со производство на метал. Овој процес е наречен „пределектролиза“ и се

одвива при понизок потенцијал од оној на кој се таложи основниот метален продукт. На ваков начин се таложат јоните на електропозитивните метали - примеси во електролитот, од кои посебно е важно железото. Електролизата се одвива врз специјална катода со времетраење од неколку часа, а потоа истата се заменува со друга катода, чиста на која се врши таложењето на реткиот метал. Со пределелектролизата се отстранува и влагата, односно се намалува содржината на кислород во основниот продукт на електролизата. Доколку продуктот од електролизата треба да биде многу чист се врши електрорафинирање на анода од недоволно чист редок метал. Бидејќи во овие ќелии на анодата не се развива хлор, можно е да настане гасна корозија. При електрорафинирањето доаѓа до онечистување на електролитот, па истиот мора да се заменува делумно или целосно после секој циклус.

12.4 ОДВОЈУВАЊЕ НА МЕТАЛНИОТ ПРОДУКТ

Отстранувањето на солта, залепена врз добиениот прашкаст метален продукт, може да се изврши на неколку начини. Кога како продукт на електролизата се добива редок метал со покрупни честички или во вид на мали тенки листови (на пример при добивањето на берилиум), отстранувањето се врши со пресување на температура повисока од точката на топење на растопот. Солта може да се отстрани и со лужење со вода. Пред лужењето топлата електрода се вади од растопот заедно со прашокот залепен врз неа и се лади. Доколку електролизата се изведува во инертна средина, ладењето се одвива во горниот дел од ќелијата, над растопот со што се оневозможува да дојде до оксидирање на продуктот. Оладената смеса од метален прашок и сол се отстранува од катодата, се дроби и меле и се добива прав подготвен за лужење. Лужењето се врши во осмоаголни наведнати садови. Во случај кога растопот содржи соли нерастворливи во вода, може да се изврши сепарација на суспендираните честички според нивната маса во едноставен апарат прикажан на сликата 12-1.

Сушењето на добиените метални прашоци се врши под вакуум.



Слика 12-1 Шема на едноставен сад за разделување на металните честички на солите нерастворливи во вода
 1 – прелив, 2 – мил, 3 – метални честички,
 4 – влез на водата.

ПРАШАЊА

1. Како се изведува процесот на електролиза на растоп на ретките метали?
2. Како се формира ќелијата за електролиза во растоп?
3. Кои фази ги опфаќа процесот на електролиза на растоп на ретките метали?
4. Како се изведува процесот на хлорирање на ретките метали при подготовка за електролиза во растоп?
5. Опиши го процесот на пределлектролиза за пречистување на електролитот.
6. Опиши го процесот на одвојување на металниот продукт од ќелијата за електролиза.

13 ТЕХНОЛОШКИ ПОСТАПКИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА РЕТКИ МЕТАЛИ

13.1 МЕТАЛУРГИЈА НА ГЕРМАНИУМ

13.1.1 ФИЗИЧКО-ХЕМИСКИ СВОЈСТВА

Германиумот е откриен 1886 година од Клеменс Винклер. Германиумот е мек метал со висока електрична спроводливост. Основни физички својства на германиумот се:

- точка на топење $938\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- точка на вриење $2883\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- специфична маса $5,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Германиумот е отпорен на дејство на солна и разредена сулфурна киселина. Базните раствори слабо дејствуваат врз германиумот. Германиумот се раствора во разблажен раствор на водороден пероксид, при што се добива германиумова киселина.



Слика 13-1 Метален германиум

13.1.2 СУРОВИНИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ГЕРМАНИУМ

Германиумот е изразито расеан елемент во Земјината кора. Неговите минерали се ретки и претставуваат секундарни (споредни) извори за негово добивање. Примарни (главни) извори се пепелта на камениот јаглен, прашината од гас-генераторите и меѓупродуктите од технолошките постапки за производство на цинк и бакар. Во мали количества е присутен како придружник на рудите на среброто, антимонот, калајот и железо. Главни производители на германиум во светот се: САД, Велика Британија, Белгија и Јапонија.

13.1.3 ПРИМЕНА НА ГЕРМАНИУМОТ

Основна примена на германиумот е во полупроводничката електроника и се користи за изработка на:

- кристални исправувачи и засилувачи кои имаат повеќе предности над класичните електронски цевки;
- термистори кои служат за мерење на температурата и се користат за автоматска контрола и сигнализација;
- фотоелементи и термоелементи;
- слојни радиоотпорници;
- висококвалитетно оптичко стакло.

Исто така, германиумот се користи како легирачки елемент. Легура на злато со повеќе од 8 % германиум се користи за прецизни одливки, бидејќи се шири при стврднувањето. Лесно топливата легура злато-германиум се користи за превлекување на златните предмети со тврда превлека.

13.1.4 МЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА ГЕРМАНИУМ

Суровините од кои се добива германиумот содржат $0,01 \div 0,1$ % германиум. Основна специфичност при добивањето германиум е ниската содржина во суровината, а потребна е висока чистота на готовиот

производ, односно 99,999999999 %, што ја нагласува сложеноста за негово добивање.

Металургијата на германиум, почнувајќи од основната негова суровина па до монокристален метал како краен продукт, може да се подели на три основни фази и тоа:

- концентрирање на германиумот од почетна германосна суровина во збогатен германиум, продукт кој има состав за производство на германиумоксид;
- добивање на чист германиумоксид;
- добивање на поликристален или монокристали на германиум.

Мнозинството од овие постапки се базира на разни хемиски методи на збогатување. Притоа се добиваат концентрати со 2÷10 % германиум, кои служат за натамошно производство на германиум.

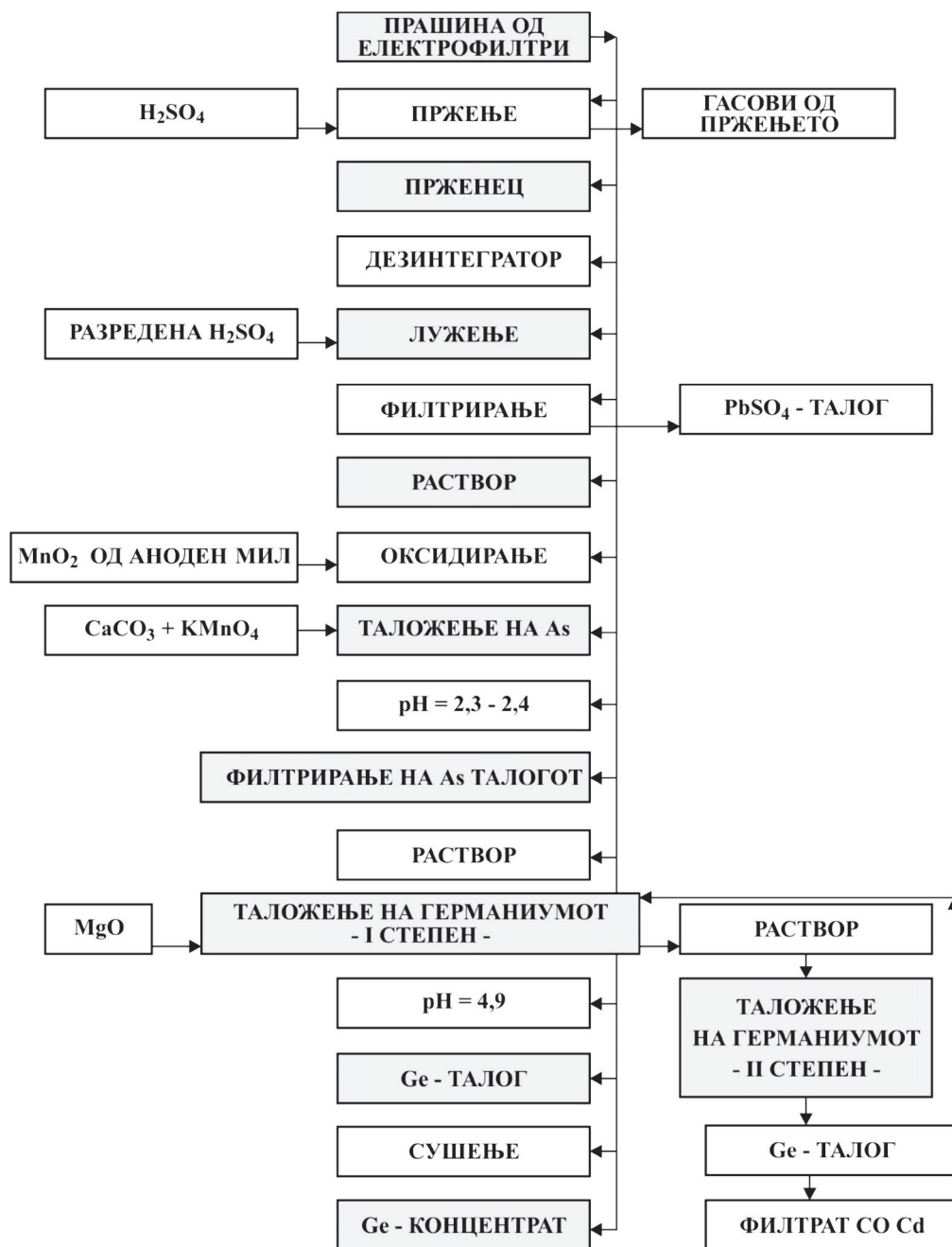
Издвојувањето на германиумот од концентратите е овозможено благодарение на лесната испарливост на германиумтетрахлоридот. Тоа може да се изведе по пат на хидролиза со повеќестепено пречистување, при што германиумтетрахлоридот се претвора во германиумоксид. Со редукција на чистиот германиумоксид со водород и топење на вака добиениот метален прав, се добива чист германиум, кој треба дополнително да се пречистува за да се добие доволно чист за примена во електрониката. Неговото прочистување се врши со зонална рафинација и притоа се добива поликристален германиум.

13.1.5 *КОНЦЕНТРИРАЊЕ НА ГЕРМАНИУМОТ*

Во металуршкото производство постојат три постапки за негово концентрирање и тоа:

- концентрирање на германиумот по пат на сублимирање на сулфиди;
- концентрирање на германиум од меѓупроизводи во металургијата на обоени метали и

- концентрирање на германиум од отпадоци при преработка на јаглен.



Слика 13-2 Технолошка шема на концентрирање на германиум од прашина од електрофилтрите при производство на бакар и цинк

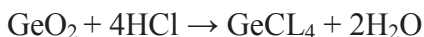
На сликата 13-2 е прикажана технолошка шема за концентрирање на германиумот.

13.1.6 ДОБИВАЊЕ НА ЧИСТ ГЕРМАНИУМОКСИД ОД МЕТАЛУРШКИТЕ КОНЦЕНТРАТИ

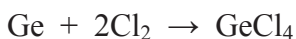
Германиумовиот концентрат добиен по една од претходно опишаните постапки, се подложува на понатамошна преработка со цел да се добие доволно чист германиумоксид. Оваа преработка се состои од следните технолошки фази:

- хлорирање на концентратот со цел да се добие германиумтетрахлорид, GeCl_4 ;
- пречистување на суровиот германиумтетрахлорид со повеќестепенa дестилација и екстракција;
- хидролиза на чистиот германиумтетрахлорид и добивање на чист германиумоксид GeO_2 .

Првата фаза се состои во **хлорирање на германиумоксидот** со хлороводородна киселина, кое се одвива според следната реакција:



За одвивање на оваа реакција е потребна повисока концентрација на солната киселина и загревање на реакционата смеса. Хлорирањето обично се изведува во стаклени апарати од огноотпорно стакло. Хлорирање со гасен хлор се применува во случаи кога германиумот се наоѓа во металуршкиот концентрат во облик на метал, така што врз него не може да дејствува хлороводородната киселина. При хлорирање со гасен хлор, се одвива следната реакција:

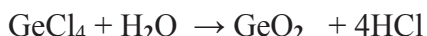


Создадениот германиумтетрахлорид, заедно со другите хлориди, се одведува од реакциониот простор и на погодно место кондензира во вид на суров GeCl_4 .

Втората фаза претставува **прочистување на суровиот германиумтетрахлорид**, кој во себе содржи примеси, пред сè, хлориди на други

метали, како што се: AsCl_3 , FeCl_3 , CuCl_2 , PbCl_2 , ZnCl_2 и др. Со ректификација (повеќестепена дестилација) во посебни апаратури т.н. ректификациони колони, се издвојува чист германиумтетрахлорид.

Третата фаза претставува **хидролиза на германиумтетрахлоридот** со цел да се добие германиумоксид според реакцијата:



Хидролизата обично се врши со вишок на вода, така што се добива хидратиран германиумдиоксид. Откако ќе се издвои од киселиот раствор талогот се суши на $105\div 110$ °C. Добиениот чист германиумоксид се пакува во садови и се носи на редукација за да се добие метален германиум.

13.1.7 *ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛЕН ГЕРМАНИУМ*

За да се добие метален германиум како полупроводнички материјал, добиениот чист германиумоксид треба да се подложи на следните операции:

- редукација со водород;
- пречистување (рафинација) на металниот германиум со фракциона кристализација или зонална рафинација.

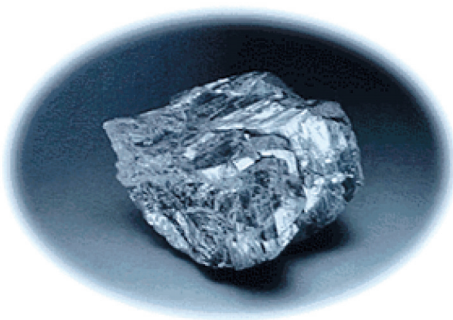
Редукацијата на германиумоксидот со водород се одвива на температура од $630\div 650$ °C при едностепена редукација. При двостепена редукација, првиот степен се одвива при $680\div 700$ °C, а вториот при $750\div 800$ °C.

Процесот на редукација на германиумоксидот со водород зависи од повеќе фактори и тоа од: температурата, времето на редукација, иситнетоста на германиумоксидот и др. Добиениот метален германиум е прашкаст, а за да премине во компактна состојба по завршената редукација шаржата се топи во истата печка на температура од $1000\div 1100$ °C. Стопениот метал се лади во печката и по пат на зонална кристализација се добива монокристал на германиум.

Пречистувањето на германиумот, односно добивање на германиум со висока чистота, во кој нечистотии има во траги ($10^{-6} \div 10^{-9}$ %) се постигнува со фракциона кристализација или зонална рафинација.

13.2 МЕТАЛУРГИЈА НА ВОЛФРАМ

Волфрамот спаѓа во тешко топливите метали, кој по својот изглед е многу сличен на челикот. Волфрамот е откриен во 1783 година, а неговата примена започнала во почетокот на минатиот век. Волфрамот е метал со највисока точка на топење од сите метали. Позначајни физички својства на волфрамот се: точка на топење $3422\text{ }^{\circ}\text{C}$ и специфична маса $19,3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Волфрамот е постојан на воздух при нормална температура. Оксидацијата почнува на $400 \div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, со образување на жолт WO_3 . Исто така, и водената пара го оксидира волфрамот при температури од $600 \div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. На нормална температура волфрамот е отпорен на хлороводородна, сулфурна, азотна киселина и царска вода. Водените раствори на базите не реагираат со волфрамот на пониски температури, додека во растопи на зголемени температури и во присуство на воздух се оксидираат и се добиваат соодветни волфрамати.



Слика 13-3 Метален волфрам

Волфрамот се сретнува во вид на волфрамови оксиди, киселини, хлориди и карбиди. Волфрамот има широка примена како во чиста метална состојба, така и во вид на различни легури. Исто така,

волфрамот најчесто се користи за легирање на челици. Најважни од сите челици се оние за брзо режење со состав $8\div 20$ % волфрам, $2\div 7$ % хром, $1\div 5$ % кобалт и $0,5\div 1$ % јаглерод. Тврдите легури со волфрамови карбиди се користат за изработка на специјални инструменти и алати. Една од нив е легура со $85\div 95$ % WC и $5\div 15$ % Co. Легурите на волфрамот со бакарот и среброто претставуваат одличен материјал за електрични контакти, електроди за заварување и др. Чистиот волфрам во вид на влакна се користи за светилки, електроламби, во рендген-техниката и радиоелектрониката.

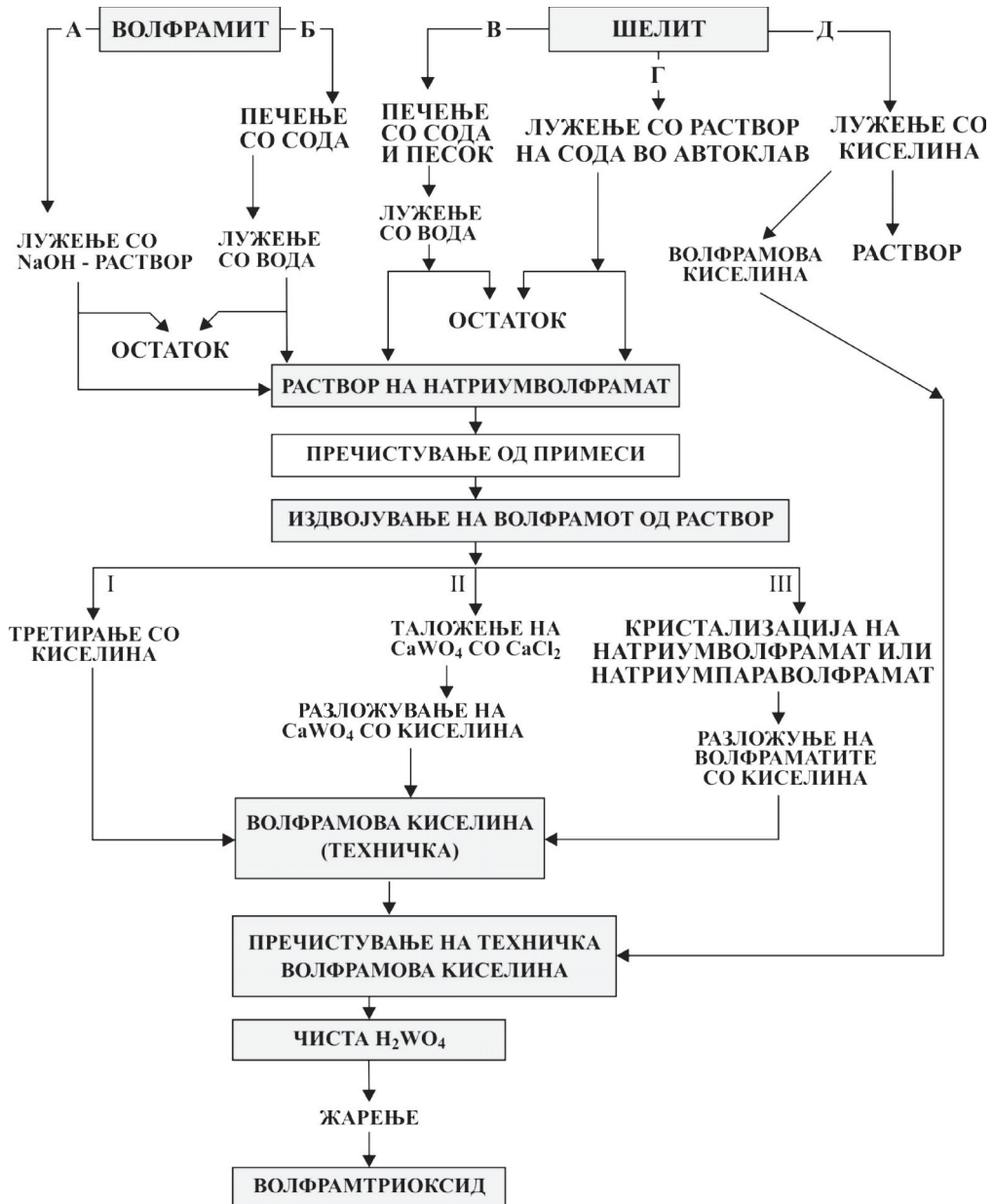
13.2.1. РУДИ НА ВОЛФРАМОТ

Волфрамовите руди по својот состав можат да бидат волфрамитни и шелитни. Во првите, волфрамот се наоѓа во вид на минерал волфрамит $(Fe, Mn)WO_4$, додека шелитот е скоро потполно чист минерал на калциумволфрамотот, $CaWO_4$. Волфрамовите руди најчесто се сиромашни со волфрам. Рудите кои содржат од $0,5\div 2$ % се сметаат за најбогати. За збогатување на волфрамовите руди се применуваат разни постапки, како гравитационо збогатување, флотација, магнетна и електростатска сепарација итн.

13.2.2 МЕТАЛУРШКА ПРЕРАБОТКА НА ВОЛФРАМОВИ КОНЦЕНТРАТИ

Добивањето на чист метал и легури на волфрамот се изведува со металуршка преработка во следните фази:

- разложување на волфрамовите концентрати,
- добивање на волфрамтриоксид,
- добивање метален волфрам во прав и
- добивање на финални производи од кован метален волфрам или волфрамови легури.



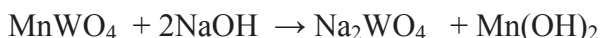
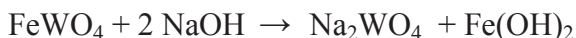
Слика 13-4 Технолошка шема за различни варијанти на преработка на волфрамови концентрати до волфрамтриоксид

13.2.3 РАЗЛОЖУВАЊЕ НА ВОЛФРАМОВИ КОНЦЕНТРАТИ

Согласно технолошката шема за производство на волфрамтриоксид од волфрамитни и шелитни концентрати се застапени неколку постапки на разложување.

Лужење на волфрамитни концентрати во раствор на NaOH

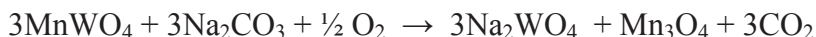
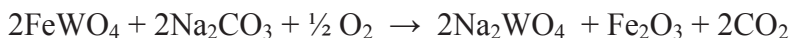
се врши во челични лонци со механичко мешање. Концентратот треба да е ситно сомелен, а лужењето се врши со 35÷40 % NaOH на 100÷110 °C со употреба на 50 % вишок NaOH. Притоа се одвиваат следните реакции:



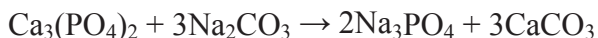
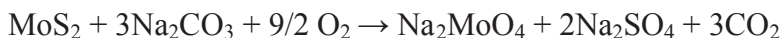
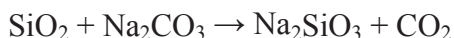
Процесот трае 4÷5 часа, а потоа се остава 8÷14 часа да слегне талогот. По декантирање, талогот се промива со вода сè додека содржината на WO_3 не падне под $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Водата по промивањето се користи за рекулпирање на концентратот. Степенот на извлекување на волфрамот изнесува 98÷99 %.

Топење на волфрамитни концентрати со сода (Na_2CO_3)

е најраспространет процес за разложување на волфрамитните руди. Се врши печки на 800÷900 °C во присуство на воздух според следните реакции:

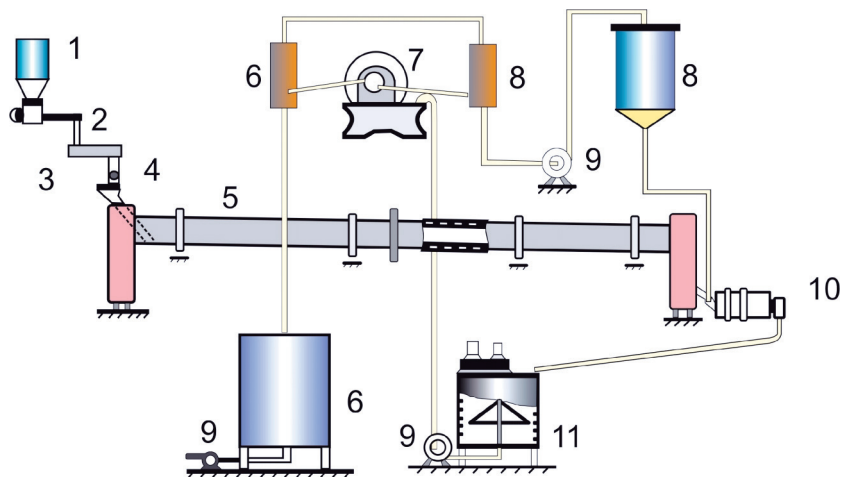


Потполно разложување на волфрамитот се постигнува со 10÷15% вишок на сода. Примесите во волфрамитот реагираат со содата и даваат растворливи натриумови соли според реакциите:





Според тоа, по топењето на волфрамитот со сода се добива сложен продукт кој содржи натриумволфрамот, оксиди на манганот и железото, натриумови соли на силициумовата, фосфорната, молибденовата и арсеновата киселина. Овој продукт се разложува во вода. Степенот на разложување на волфрамитот е $98\div 99,5\%$. На слика 13-3 дадена е шема на апаратурата за континуирано топење на волфрамит.

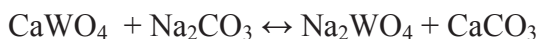


Слика 13-5. Шема на апаратура за континуирано топење на волфрамит со сода
 1 – бункер за шаржата, 2 – автоматска контролна вага,
 3 – полжавест хомогенизатор, 4 – дискаст хранител,
 5 – ротациона печка,
 6 – резервоари за раствор на натриумволфрамот,
 7 – цилиндричен вакуум-филтер,
 8 – резервоари за разредени раствори и промивни води
 9 – центрифугални пумпи, 10 – мелница за влажно мелење
 11 – сад за извлекување на волфрамот

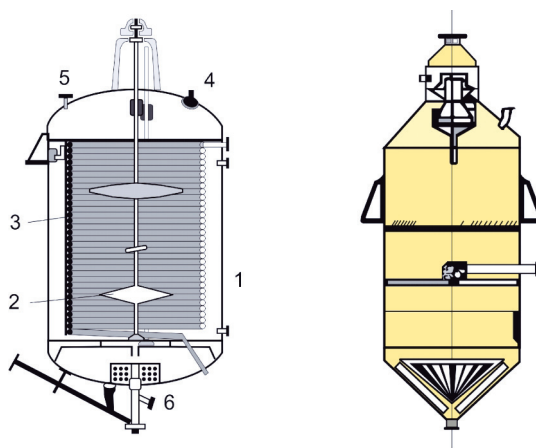
Ова топење се врши во пламени или ротациони печки на $800\div 900\text{ }^\circ\text{C}$ со употреба на $50\div 100\%$ вишок на сода.

Разложување на шелитните концентрати со раствор на сода во автоклав

Процесот на топење на шелиот со сода се базира на неповратната реакција:



На температура од 180÷200 °C и соодветен притисок од 14÷15 atm се постигнува 95÷98 % екстракција на волфрамот. На сликата 13-6 е прикажан пресек на автоклав со механичко мешање и спирален грејач.



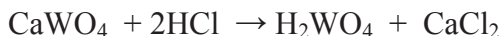
Слика 13-6. Пресек на автоклавот за разложување на шелитни концентрати со сода

- 1 – тело на автоклавот, 2 – мешалка,
- 3 – спирален цевкаст грејач, 4 – отвор за ремонт,
- 5 – цевка за полнење, 6 – цевка за празнење.

Шелитниот концентрат се меле и се меша со сода во потребниот однос и како водена пулпа се внесува во автоклавот со помош на пумпа. По завршување на реакцијата на разложување на калциумволфраматот, пулпата се преместува во самоиспарувач. Потоа пулпата се носи на филтрирање и промивање. Од вака добиениот алкален раствор на натриумволфрамат, по прочистување се таложува калциумволфрамат.

Разложување на шелитните концентрати со киселини

На температура од 80÷90 °C шелитот реагира со сулфурна киселина според реакција:



Притоа калциумхлоридот и некои примеси минуваат во растворот, додека волфрамовата киселина, заедно со кварцот и неразложениот шелит, паѓа како талог. Разложувањето со солна киселина се врши во железни садови обложени со гума. Шелитните концентрати се мелат и во реакторот се додава солна киселина во вишок и мало количество азотна киселина. Степенот на разложување изнесува 50÷99%.

13.2.4 ДОБИВАЊЕ ВОЛФРАМТРИОКСИД

Видовме дека волфрамот при разложување на неговите концентрати се добива во вид на натриумова сол Na_2WO_4 или волфрамова киселина H_2WO_4 . Волфрамовата киселина се суши на 100÷150 °C, а потоа, со жарење на температури над 500 °C, дисоцира до WO_3 според реакцијата:



Na_2WO_4 се третира со солна киселина, при што се добива волфрамтриоксид:



13.2.5 ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛЕН ВОЛФРАМ

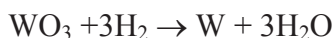
Волфрамот од неговите соединенија се добива во вид на прав, а понатаму преминува во компактен метал со методите на прашкастата металургија. Волфрамовиот прав може да се добие со редукција на неговите соединенија со различни редукциони средства на релативно ниски температури (900÷1200 °C). Индустриско значење имаат само редукциите со водород и јаглерод. Добиениот метален прав, покрај високата чистота треба да има и одредена физичка структура, од која зависи неговото преминување во компактна состојба.

Редукција на волфрамоксидот со водород

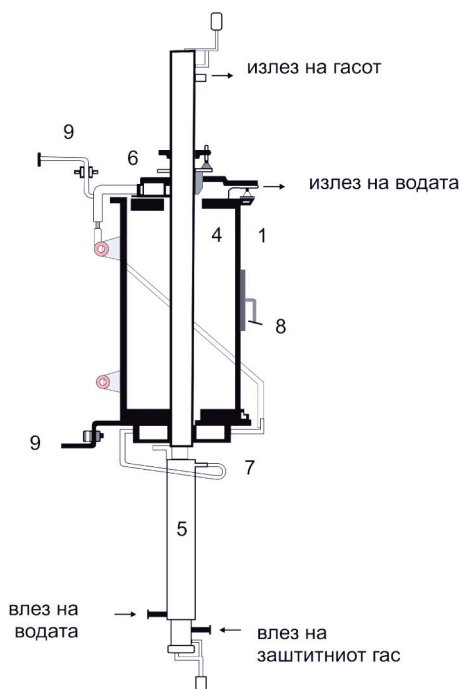
Оваа редукција се одвива во четири степени, при што се добиваат оксиди со помалку кислород:



при што збирната реакција е:



Редукцијата на волфрамтриоксид со водород се врши во стационарни печки со непрекинато и периодично движење на волфрамтриоксидот или во ротациони печки.

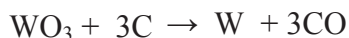


Слика 13-7 Пресек на графитна цевковна печка за редукција на волфрамтриоксид со јаглерод

1 – железна обвивка, 2 – графитна цевка за загревање, 3 – изолациона цевка, 4 – саѓи, 5 – ладилник, 6 – контактни графитни конуси, 7 – глава на печката, 8 – отвор за полнење на саѓите, 9 – довод на струја.

Редукција на волфрамоксидот со јаглерод

Редукцијата на волфрамтриоксид со јаглерод се врши според реакцијата:



Волфрамтриоксидот се редуцира со јагленмоноксид според реакциите:



па следи дека реакцијата на негова редукција е:



На сл. 13-7 е прикажан пресек на графитна цевкаста електропечка за редукција на волфрамтриоксид со јаглерод. Како грејач на печката служи графитна цевка. Печката достигнува температура до 1500 °C. Печката е обвиткана со железна обвивка наполнета со саѓи.

13.2.6 ТЕХНОЛОГИЈА НА ДОБИВАЊЕ НА КОМПАКТЕН КОВАН ВОЛФРАМ

Топењето и леењето на волфрамот се изведува на високи температури (3127 °C). Развивањето на технологијата на производство на кован волфрам започнува со примена на металокерамичка метода, т.е. пресување на ситнозрнест прав со определен гранулометриски состав и дополнително жарење на испресуваните брикети. Денес, металокерамичката метода се користи како за индустриско производство на кован волфрам, така и за производство на останатите тешко топливи метали и нивните легури (молибден, тантал и други). Технологијата на металокерамичкиот процес се состои од следните фази:

- пресување на правот во брикети,
- варење и заварување на брикетите,
- обработка на варените делови до готови производи.

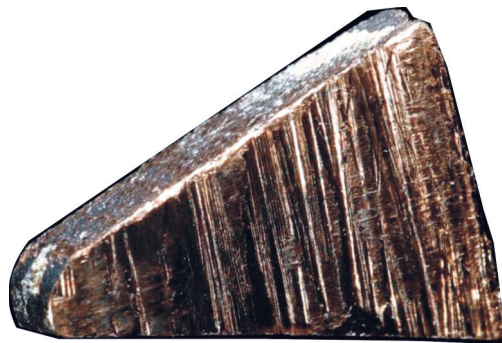
Пресувањето претставува операција при која слободниот прав се претвора во тело (предмет, проба или брикета) со определен облик. Предметот добиен со пресување се состои од честички кои механички се држат една со друга, така што не може да се преместуваат без употреба на силно надворешно влијание. Пресувањето на металните прашоци зависи од големината на нивните честички, односно од нивната насипна маса. Насипната маса и способноста на прашоците за пресување зависи од обликот на нивните честички и од хомогеноста на зрната по големина. При пресување на волфрамов прав со притисок од $2\div 2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ се добиваат пелети со густина $12\div 13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, што одговара на порозност од $30\div 40 \%$.

Брикетите испресувани од волфрамовиот прав се подложуваат на термичка обработка, наречена варење, во две етапи. Во првата етапа е таканаречено претходно варење, со загревање на $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ се постигнува незначително оцврстување на брикетот. Во втората етапа, наречена заварување, низ брикетите се пушта електрична струја и тие се загреваат до $3027 \text{ }^\circ\text{C}$. Притоа се добива компактен метал со минимална порозност и определена структура, која обезбедува негова добра пластична обработка. Парчињата метален волфрам добиени по металокерамички пат имаат хомогена ситнозрнеста структура.

13.3. МЕТАЛУРГИЈА НА УРАН

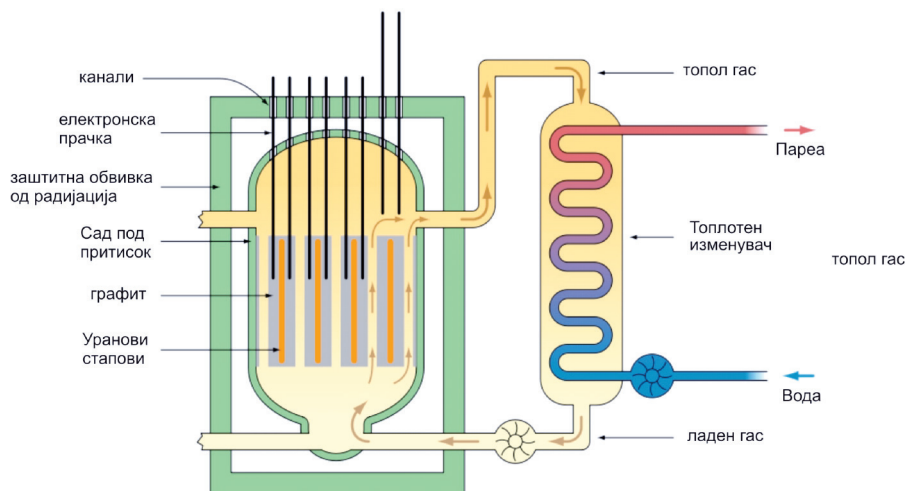
13.3.1 ФИЗИЧКО-ХЕМИСКИ СВОЈСТВА

Уранот е откриен во 1789 година, а во почетокот на XX век со испитување на минералите на уранот од страна а Марија Кири и Бекерел е откриена неговата радиоактивност. Во 1939 година е откриена и појавата на радиоактивното распаѓање на урановото јадро, при што се ослободува огромно количество енергија.



Слика 13-8 Метален уран

Уранот е сребрено бел метал со висока реактивна способност. Уранот се појавува во соединенијата од двовалентен до шестовалентен. Уранот има склоност за формирање комплексни соединенија. Во металургијата на уранот главно се преработуваат неговите 4 и 6 валентни соединенија. Уранот се сретнува во оксидна форма како UO , UO_3 , U_3O_8 , во халогенидна форма како флуорид, понатаму, уранати, алкални соли, нитриди, карбиди итн. Температурата на топење на топење на уранот е $1132\text{ }^{\circ}C$, а специфичната маса $19,05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Денес радиоактивните својства на уранот се користат за производство на атомска енергија, во медицината, биологијата и технологијата. При добивање на атомска енергија од уранот се користи т.н. јадрен реактор во кој се сместени уранови блокови и графит како успорувач на реакцијата. Верижната реакција која се одвива во реакторот се иницира со удирање на неутрон во атомот на уранот-235, при што настанува цепење на неговото јадро. Притоа се добиваат две или повеќе нови јадра, неколку неутрони кои понатаму ја продолжуваат верижната реакција и се ослободува количество енергија пропорционално на разликата на масите на реактантот (ураново јадро) и продуктите. При верижната реакција се ослободува огромно количество енергија и затоа јадрениот реактор може да се користи како моќен извор на енергија. На сликата 13-9 е прикажан јадрениот реактор.



Слика 13-9. Јадрен реактор

13.3.2 МИНЕРАЛИ И РУДИ НА УРАНОТ

Уранот се добива од минералите уранинит, настуран, карнотит, отенит тобернит, како и други различни асфалтити и фосфорити.

Најважни се ураниумовите соли со ванадиумовата, фосфорната и силициумовата киселина. Тие се лесно растворливи во разредени киселини и раствори на алкални карбонати. Исто така, треба да се споменат и урановите минерали на органските соединенија, ториумовите силикати и титанатите.



Слика.13-10 Уранов минерал

13.3.3 ПЕРЕРАБОТКА НА УРАНОВИТЕ РУДИ

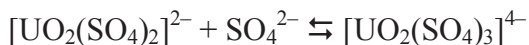
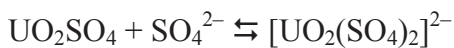
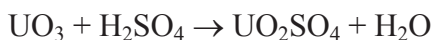
Од рудите, уранот се извлекува со различни методи. Понекогаш рудите претходно се концентрираат. Во зависност од минералошкиот состав рудите се обогатуваат по пат на радиометриско сортирање, гравитација и флотација.

Рудите и концентратот на уранот се разлагаат по пат на обработка со киселини раствори на сода. Изборот на методата зависи од природата на урановите и придружните минерали. Уранот се извлекува полесно од шестовалентните минерали. Металуршката подготовка се изведува со оксидационо и хлоридно пржење. Со оксидационото пржење се отстрануваат јаглеродот, сулфурот, јагленот и се разложуваат карбонатите. Со хлоридно пржење се преработуваат руди што содржат злато, сребро и ванадиум.

13.3.4 РАЗЛОЖУВАЊЕ НА УРАНОВИТЕ СУРОВИНИ СО КИСЕЛИНИ

За разложување на урановите сировини најмногу се користи сулфурната киселина (98÷99%). Со хлоридно пржење се преработуваат руди што содржат злато, сребро и ванадиум.

Покрај неа, може да се користи азотна киселина или смеса од азотна и сулфурна киселина. Рудите што содржат карбонати не се погодни за ова разлагање, затоа што се троши многу киселина. При разложувањето на урановите руди и концентрати со сулфурна киселина се одвиваат следните реакции:



Според тоа, уранот минува во раствор во вид на комплексни уранилсулфатни јони. Одвојувањето на растворот од нерастворениот остаток се врши со згуснување и филтрирање. Згуснувањето се врши со

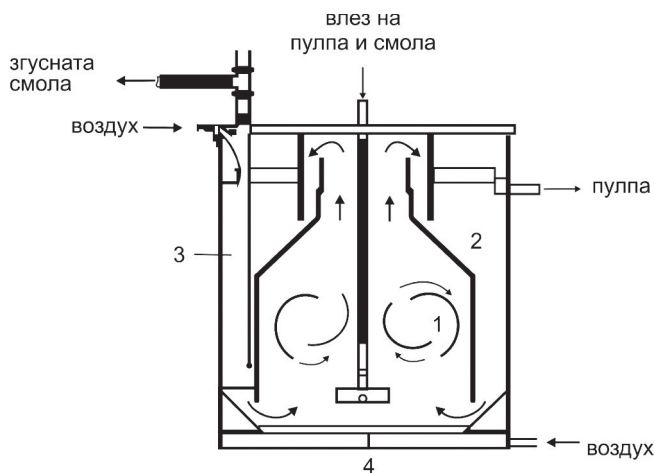
повеќестепено противструјно декантирање. Филтрирањето се врши со помош на цилиндрични или дискасти вакуум-филтри.

13.3.5 ИЗВЛЕКУВАЊЕ НА УРАНОТ ОД КИСЕЛИ РАСТВОРИ

Растворите добиени при кисела постапка содржат $0,5 \div 2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ уран, примеси од сулфатите на железото, алуминиумот, бакарот, никелот, манганот, како и слободна сулфурна киселина.

Извлекувањето на уранот од кисели раствори се врши по пат на таложење на тешко растворливи уранови соединенија, сорпција со јоноизменувачки смоли или екстракција со органски растворувачи.

Со хемиски таложни методи уранот се таложи во вид на натриевдиуранат, а од сиромашни раствори во вид на уранфосфат. Богатите раствори претходно се пречистуваат од примесите. Тоа се постигнува со додавање сода во киселиот уранов раствор, при што се добиваат раствори со растворливи комплексни карбонати на уранот.



Слика13-11 Шема на пневматски контактен апарат
 1 - контактна комора, 2 - разделна комора
 3 - аеролифт за транспорт на згуснатата пулпа,
 4 - порозна преграда за уфрлување воздух.

13.3.6. ЕКСТРАКЦИЈА НА УРАНОТ СО ОРГАНСКИ РАСТВОРУВАЧИ

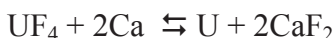
Уранот може да се екстрахира од нитратни, сулфатни, хлоридни, фосфатни и други раствори со помош на органски соединенија. Екстракцијата е овозможена со создавањето на органски соединенија на уранот кои се растворливи во вишок растворувач. На сликата 13-11 е прикажан пресек на пневматски уред за екстракција на уранот.

13.3.7. ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛЕН УРАН

Во индустриски размери метален уран се добива во компактна состојба или во вид на прав. За добивање компактен уран најчесто употребувани редуценси за редукција на UF_4 се калциумот или магнезиумот. При редукција на уранови оксиди со калциум или магнезиум се добива прашкаст уран. Прашкаст уран се добива при редукција на уранови оксиди со калциум или магнезиум или со електролиза.

Редукција на урантетрафлуорид со калциум

Оваа редукција се одвива според реакцијата:



Топлината на реакцијата е доволна за спонтано одвивање на реакцијата и одржувањето на висока температура од 1500 °C, при која уранот и калциумфлуоридот се наоѓаат во растопена состојба. Редукцијата се врши во тигли внатрешно обложени со чист калциумфлуорид. Тигелот се евакуира или во него се пушта аргон. Палењето на реакционата смеша се врши со електрична искра или со смеша за палење. Реакцијата завршува за неколку секунди.

Добиениот уран се измива со вода и се чисти од калциумфлуорид со дополнителна хемиска обработка.

Редукција на урантетрафлуорид со магнезиум

При оваа редукција се одвива реакцијата:



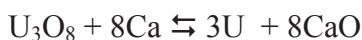
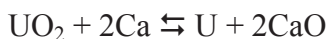
Магнезиумот како редукично средство има повеќе предности над калциумот. Се добива во почиста состојба и во значително поголеми количества, полесен е и многу поевтин од калциумот.

Одвивањето на редукијата е исто како и со калциумот, само што овде се бара загревање на смесата до нејзино запалување. Топлината на реакцијата е доволна за нејзиното одвивање како и за топењето и разделување на продуктите на реакцијата.

Редукија на уранови оксиди со калциум

Покрај урантетрафлуоридот и урановите оксиди UO_2 и U_3O_8 се користат за добивање на метален уран.

Реакциите на редукија на урановите оксиди со калциум се следните:

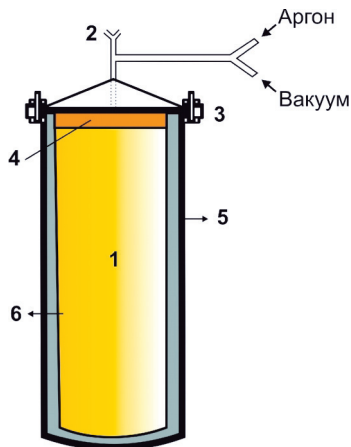


На сликата 13-12 е прикажана шема на реактор за редукија на урановите оксиди со калциум.

Топлината што се ослободува при реакциите е недоволна за спонтано одвивање на процесот, па затоа е потребно загревање на реакциската средина однадвор. При оваа реакција се добива тешко топлива троска што е причина уранот да се добие како ситен прав. Реакцијата започнува при загревање до $900\text{ }^\circ\text{C}$. Потоа температурата на реакциската маса се подига до $1500\div 1600\text{ }^\circ\text{C}$, а на крајот, пак, се намалува до $900\text{ }^\circ\text{C}$. Тигелот се држи на $900\text{ }^\circ\text{C}$, а потоа се лади.

По промивањето со вода, разредена солна и азотна киселина, продуктот се суши под вакуум. Искористувањето на металот е околу 70 %. При редукија на урантетрафлуоридот со калциум или магнезиум, уранот се добива во компактна состојба. Понатаму тој се топи под вакуум, се лее во погодни калапи и се подложува на пластична деформација. Уранот се топи во индукциона вакуум-печка со употреба на гра-

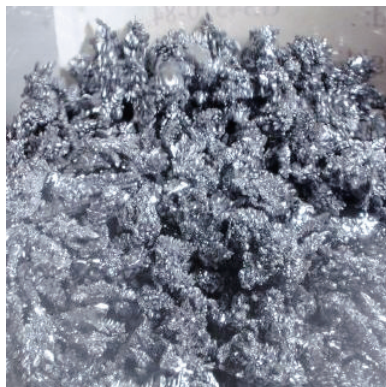
фитни тигли. При топењето истовремено се врши и негово рафинирање од калциумот, магнезиумот, флуорот, водоводот, азотот и кислородот.



Слика 13-12 Шема на реактор за редукција на уранови оксиди со калциум
1 – шаржа, 2 – вентил за намалување на притисокот, 3 – заптивка, 4 – графит, 5 – железна обвивка, 6 – изолација од вар.

13.4 МЕТАЛУРГИЈА НА ВАНАДИУМ

Ванадиумот е откриен во 1830 година, а во текот на XIX век е откриено неговото присуство и во железни руди, бакарни песоци, боксити, глина и јаглени. Интересот за ванадиумот расте во XX век по запознавање на неговото влијание врз својствата на челикот.



Слика 13-13 Метален ванадиум

13.4.1 *ФИЗИЧКО-ХЕМИСКИ СВОЈСТВА НА ВАНАДИУМОТ И НЕГОВИТЕ СОЕДИНЕНИЈА*

Ванадиумот е метал со сребрено сива боја. Температурата на топење му е 1910 °C, а специфичната маса 6 g·cm⁻³. Ванадиумот е стабилен на воздух. При загревање над 500 °C, интензивно оксидира до ванадиумпентооксид V₂O₅. Не се раствора во разредени киселини. При загревање се раствора во азотна, флуороводородна, концентрирана сулфурна киселина и царска вода. Ванадиумот образува четири вида оксиди, но најзначен е ванадиумпентооксидот. Ванадиумот гради соли на ванадиумова, ортованадиумова, метованадиумова и пированадиумова киселина. Со алакалните метали гради соли како натриумванадат кој се добива со растворање на ванадиум во раствор на натриумхидроксид. Постои амониумванадат кој се добива по реакцијата:



Ванадиумот образува соли и тоа различни видови на хлориди и сулфида. Ванадиумот има широка примена во црната металургија. Над 95 % од светското производство на ванадиум се користи за производство на легирани челици. Ванадиумот има значителна улога како легирен елемент, бидејќи ги подобрува механичките својства на челиците. Со внесување од 0,15÷0,25 % ванадиум, се зголемува јакоста, пластичноста и отпорноста на замор кај челикот. Ванадиумот има важна примена и во хемиската индустрија како ванадиумпентоксид, кој се користи како катализатор при производство на сулфурна киселина. Се користи и во текстилната индустрија за бојење на памучни материјали, како и во стакларската индустрија за бојење на стаклото во зелена и сина боја.

13.4.2 *МИНЕРАЛИ И РУДИ НА ВАНАДИУМОТ*

Во природата се познати околу 50 минерали на ванадиумот. Најважни од нив се патронит, раскоелит, ванадит, кариотит и др. Содржината на ванадиумпентооксид во нив изнесува 20÷30 %. Во расеана состојба ванадиумот се наоѓа во магнетити и титаномангнетити,

железно-фосфатни руди јаглени и боксити. Најважни производители на ванадиум во светот се: САД, Русија, Југозападна Африка и Перу.

13.4.3 ПРОИЗВОДСТВО НА ВАНАДИУМ ОД ЖЕЛЕЗНИ РУДИ

При редукционото топење на железни руди, 80÷90 % од ванадиумот во рудата преминува во железото. При понатамошна преработка на железото во челик со соодветно регулирање на процесот, ванадиумот минува во троската. Од вака збогатени троски ванадиумот се извлекува со комбинирана пирометалуршка и хидрометалуршка постапка во вид на соединенија кои претставуваат понатамошна суровина за производство на метален ванадиум или ферованадиум. Извлекувањето на ванадиумот од железото се состои од следните етапи:

а) преработка на ванадиумова троска со цел да се добијат чисти ванадиумови соединенија (ванадиумпентооксид, калциумванадат);

б) добивање на троска богата со ванадиум во процесот на добивање на челик;

в) производство на ферованадиум или ванадиум метал.

13.4.4 ЕКСТРАКЦИЈА НА ВАНАДИУМ ОД ВАНАДИУМОВИ ТРОСКИ

Ванадиумот од троски може да се добие по следните постапки:

- Оксидациско пржење и дополнително лужење на прженецот со сулфурна киселина;
- Оксидациско пржење со додаток на натрумхлорид, сода или натриумбисулфат;
- Хлорирање на троската.

Најширока примена има пржењето со додаток на натриумхлорид. Во троските ванадиумот е во вид на железоспинелид $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. При пржењето ова соединение се оксидира според реакцијата:



Ванадиупентооксидот реагира со натриумхлоридот според реакцијата:



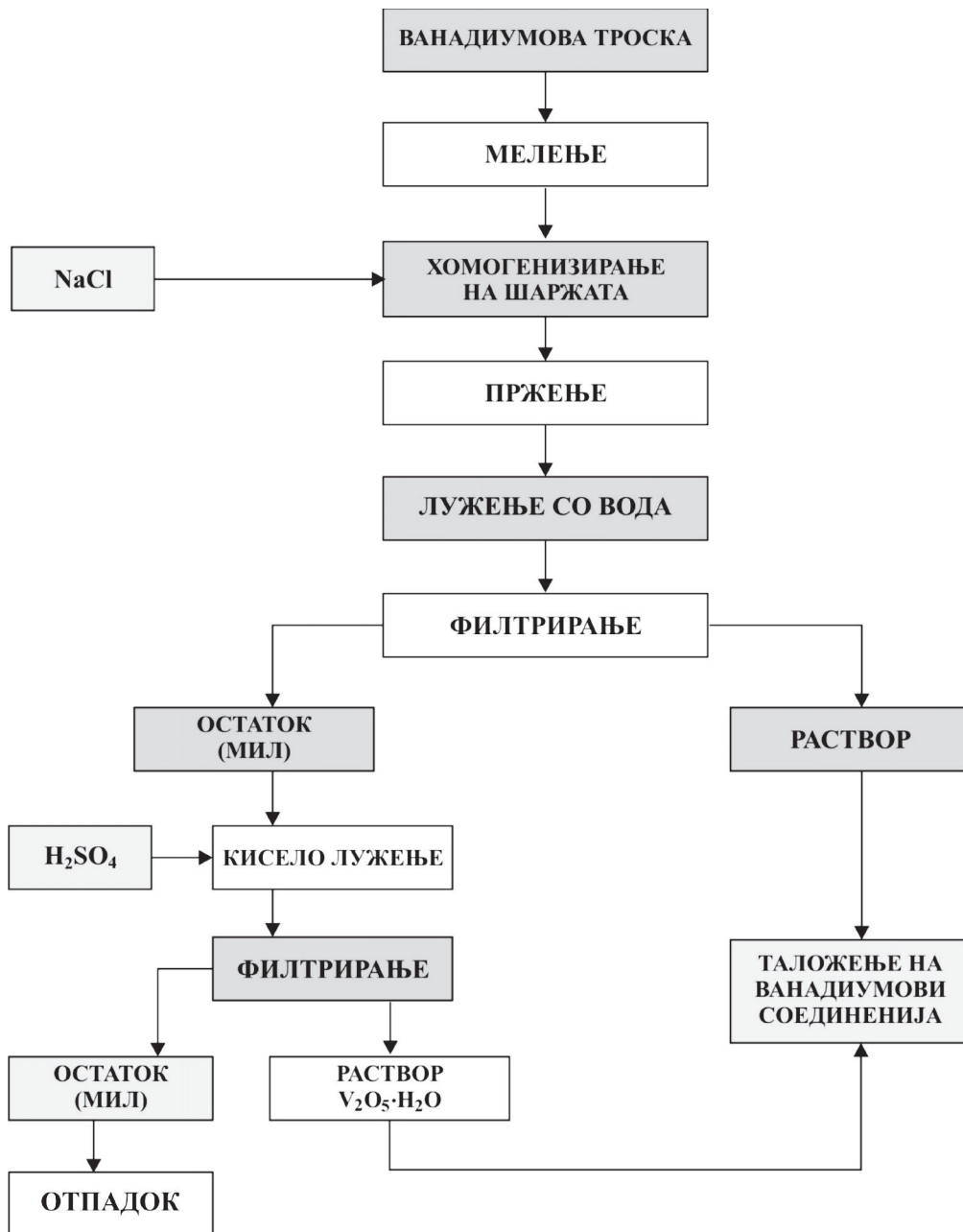
Натриумхлоридот се додава во количество потребно за врзување само на ванадиумот. Со тоа се смалува преминувањето на примесите, како силициум, фосфор и хром при дополнително лужење.

13.4.5 ЛУЖЕЊЕ

Пржената руда се лужи само во вода и потоа во разредена сулфурна киселина. Во вода се излужува само петовалентниот ванадиум кој дава растворлив натриумванадат. Во прженецот просечно 80 % од ванадиумот е во петовалентна состојба. Притоа се добива ванадиумсулфат. Вкупното искористување на ванадиумот изнесува 90÷92 %. Лужењето во вода се врши на 10÷20 °C, а лужењето во сулфурна киселина (6÷8%) на собна температура. Технолошката шема за преработка на ванадиумовите троски е дадена на сликата 13-14.

13.4.6 ТАЛОЖЕЊЕ НА ВАНАДИУМОТ

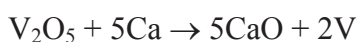
При лужење на ванадиумовиот прженец во вода се добива базен раствор, а во киселина кисел. Овие раствори се мешаат и обично се добива раствор со 5÷30 g·dm⁻³ V₂O₅. Ванадиумот се извлекува со таложее на хидратиран ванадиумпентоксид или железен ванадат. Таложеењето на хидратиран ванадиумпентоксид се врши со неутрализација на растворот до pH = 7 и дополнително загревање до вриење. При загревање, од растворот се таложат црвен талог - хидратиран пентоксид. На ваков начин може да се исталожи до 98 % од ванадиумот. Талогот се филтрира, се промива со 1-процентен амониумхлорид. Потоа се суши и претопува на 700÷800 °C. Добиениот ванадиумпентоксид содржи 95 % V₂O₅, а искористувањето на ванадиумот изнесува околу 80 %.



Слика 13-14 Технолошка шема за преработка на ванадиумови троски

13.4.7 ДОБИВАЊЕ НА МЕТАЛЕН ВАНАДИУМ

Постојат повеќе постапки за добивање на метален ванадиум, а најдобри резултати се постигнуваат при редукција со метален калциум. Оваа постапка се изведува според реакцијата:



За редукција со чист калциум се користи хемиски чист ванадиум-пентоксид. Редукцијата се одвива во херметички затворен реактор во атмосфера од аргон при 700 °C. Добиениот метален ванадиум содржи 99,5 % V и како таков е доволно пластичен, па може да се преработува и со ладна пластична деформација. Металниот ванадиум добиен со редукција се претопува во вакуум и се добива метал со 99,9 % V.

13.5 МЕТАЛУРГИЈА НА ТИТАН

Титанот е откриен 1791 година, а во чиста состојба е добиен дури дури 120 години подоцна. Металургијата на титанот почнала да се развива по 1910 година, а по Втората светска војна пораснал интересот за титанот како конструкциски материјал, но и за неговите соединенија и легури.

13.5.1 ФИЗИЧКО-ХЕМИСКИ СВОЈСТВА НА ТИТАНОТ

Титанот е сиво бел метал по изглед сличен на челикот. Температурата на топење му е 1668 °C, а специфичната маса $4,506 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Основна карактеристика на титанот е неговиот голем афинитет кон кислородот и способноста да ги апсорбира гасовите – кислород, водород и азот. Овие гасови до извесен степен се раствораат во титанот и ги менуваат неговите механички својства. Титанот е мошне отпорен на корозија и во ладна и топла состојба. По својата корозивна отпорност е сличен на хром-никелните челици. Така, тој е корозивно отпорен во азотна киселина при која било температура и концентрација, што е последица на создавањето заштитен оксиден слој.



Слика 13-15 Метален титан

13.5.2 ПРИМЕНА НА ТИТАНОТ

Титанот има широка примена во техниката поради големата корозивна отпорност, малата специфична маса и добрите механички својства. Со легирање на титанот со манган (4÷7 %) и хром (2÷5 %), уште повеќе се зголемува неговата механичка и корозивна отпорност. Легурата на титан со алуминиум е подобра од не'рѓосувачките челици и затоа се користи во авијацијата за изработка на делови за мотори и сл. Легирањето на обоените метали (бакар, алуминиум) со титан ја подобрува нивната корозивна отпорност. Алуминиумските бронзи се легираат со 0,5÷1 % Ti. Од хемиските соединенија на титанот најширока примена има титандиоксидот, кој се користи како пигмент во различни бои, премази, смоли и др. Во поново време титандиоксидот добиен во нанодимензии наоѓа широка примена во фотокатализата за разлагање на органски загадувачи во атмосферата и водите, во електрокатализата за изработка на електродни материјали, во медицината за изработка на вештачки коски итн.

13.5.3 МИНЕРАЛИ И РУДИ НА ТИТАНОТ

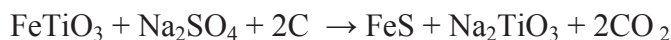
Титанот претставува најраспространет метал во Земјината кора, бидејќи е застапен во многу минерали. Во природата титанот е застапен во околу 70 минерали од кои најголемо индустриско значење имаат рутилот, илменитот, перовскитот и сфенот.

13.5.4. *МЕТАЛУРШКА ПРЕРАБОТКА НА ТИТАНОВИТЕ КОНЦЕНТРАТИ*

Продукти на металуршка преработка на титановите концентрати се титандиоксидот (до 99,5 % TiO₂), титантетрахлоридот феротитанот. Титантетрахлоридот се користи како почетна суровина за производство на метален титан. Тој лесно се пречистува со дестилација, со што се овозможува производство на многу чист титан. Феротитанот се добива директно од рудните концентрати и содржи околу 18 % титан.

Основна почетна титанова суровина е илменитниот концентрат. Тие се разложуваат на еден од следните четири начини:

- 1) Разложување во концентрирана сулфурна киселина;
- 2) Редукција на железните оксиди за дополнително одвојување на железото од титановиот диоксид;
- 3) Разложување по пат на хлорирање;
- 4) Разложување со топење во натриумсулфат и јаглен според реакцијата:

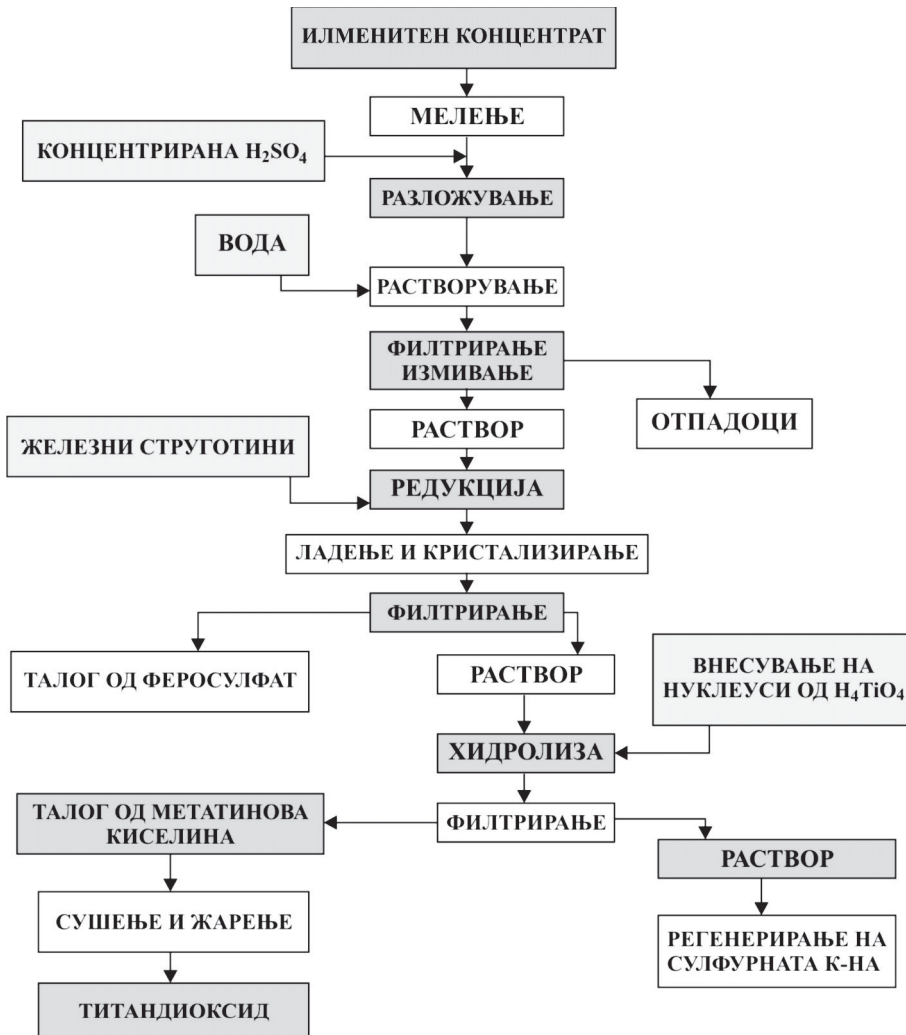


Од наведените постапки најголема примена има разложувањето на титандиоксидот во концентрирана сулфурна киселина.

13.5.5 *МЕТАЛУРШКО ПРОИЗВОДСТВО НА ТИТАНДИОКСИД*

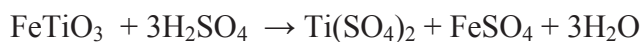
Технолошкиот процес на производство на титандиоксид од илменитен концентрат се состои од следните фази:

1. Разложување на концентратот со сулфурна киселина
2. Прочистување на растворот
3. Таложеење на титанот од растворот по пат на хидролиза
4. Жарење на талогот од метатитановата киселина и добивање на титандиоксид.

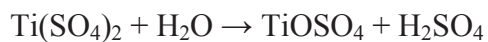


Слика 13-16 Технолошка шема за производство на титандиоксид со разлагање на илменитен концентрат во сулфурна киселина.

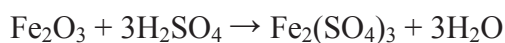
Растворањето на илменитот со сулфурна киселина се изведува според реакцијата:



$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ е нестабилен во водени раствори и хидролизира:



Дел од киселината се троши и за растворање на слободните железни оксиди од илменитот:



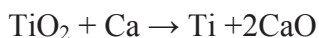
Со користење на 75÷80 процентна киселина, процесот трае 6÷8 часа и се постигнува 85÷90 процентно разлагање .

13.5.6 *ПРОИЗВОДСТВО НА МЕТАЛЕН ТИТАН*

Метален титан се добива главно по следните четири постапки:

- а) Редукција на титандиоксид со калциум;
- б) Редукција на титан тетрахлорид со натриум или магнезиум;
- в) Електролиза со раствор на титантрихлорид;
- г) Термичка дисоцијација на титанјодид.

Најчесто користена постапка за добивање на титан е редукцијата на титандиоксид со калциум. Редукцијата на титандиоксидот според оваа постапка се изведува според следната реакција:



Редукцијата се изведува со дестилиран калциум за да се спречи внесување на нечистотии со редуцентот. Калциумот се додава во вид на струготини со 25-30 % вишок. Во шаржата се додава и смеса од калциумхлорид и бариумхлорид со што се добива крупнозрнест прашок. Шаржата се брикетира и загрева до 1000-1100 °С во челични апарати во атмосфера на инертен гас. По 1÷3 часа, брикетите се ладат и мелат. Калциумдиоксидот и хлоридите се отстрануваат од продуктите со промивање во вода и мравја киселина. На крај, титановиот сунѓер се промива во вода и се суши под вакуум на температура од 40÷50 °С. Добиениот метален прав содржи 95÷99 % титан.

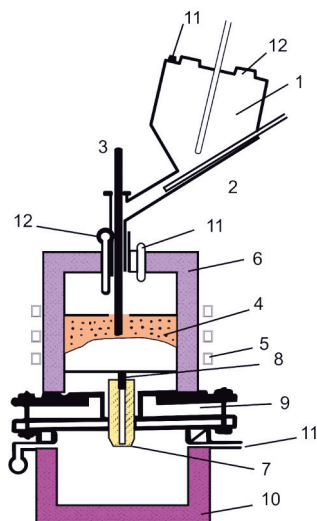
13.5.7 *ПРОИЗВОДСТВО НА КОМПАКТЕН ТИТАН*

Од титаниовиот прав, компактен титан може да се добие со методите на прашкастата металургија или со топење. Постојат повеќе

методи на прашкастата металургија. Според една од нив, титанот се меле во прав и под притисок од $7\div 8$ тони·см⁻² се пресува во калапи. Добиените брикети се синтеруваат на температура од $1000\div 1200$ °С за време од $10\div 16$ часа. Притоа испаруваат магнезиумот и водородот и другите лесно испарливи примеси, со што густината на компактниот титан се зголемува на $4,3$ g·см⁻³. Од компактниот титан, со пластична обработка се произведуваат бараните производи – лим, жица и сл.

13.5.8 ТОПЕЊЕ НА ТИТАНОТ

За добивање на блокови од кован титан постојат различни видови на печки за топење на титанот. Топењето се врши во атмосфера на инертен гас (хелиум или аргон) или под вакуум, при што се користат тигли од чист графит, кои се ладат со вода.



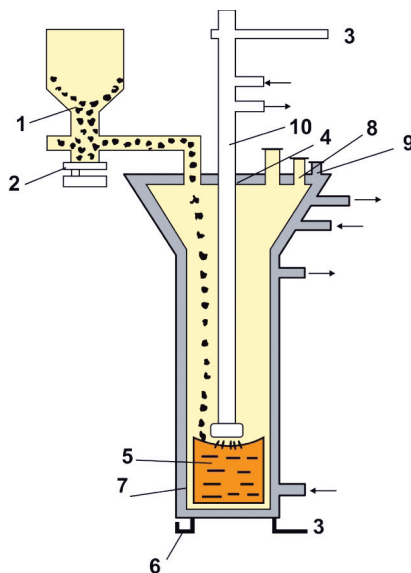
- 1 – бункер за хранење на печката,
- 2 – цевка за полнење
- 3 – вретено, 4 – графитен тигел,
- 5 – индуктор, 6 – кварцна цевка,
- 7 – излезен отвор, 8 – излезен вентил
- 9 – помошен индуктор, 10 – графитен калап,
- 11 – цевки за довод на аргон

Слика 13-17 Шема на индукциона печка за топење на титан во графитни тигли

На слика 13-17 е дадена шема за топење на титан во графитни тигли.

Топењето може да се изврши и во бакарни тигли ладени со вода со помош на лак со истонасочна струја. Анода е титан поставен во бакарниот тигел, а катода волфрамов столб чиј држач се лади. Печката е

херметички затворена и наполнета со аргон или хелиум. Шема на печка за топење на титан во бакарен тигел е дадена на слика 13-16.



Слика 13-18 Шема на лачна печка за топење на титан во бакарен тигел

- 1 – титанов прав, 2 – електричен вибратор,
- 3 – електрични контакти, 4 – прозорец, 5 – растопен титан,
- 6 – подвижно дно на тигелот што се лади со вода,
- 7 – бакарен тигел, 8 – цевка за довод на аргон,
- 9 – цевка за спојување со вакуум пумпа,
- 10 – држач на електродата што се лади со вода.

Најнапред во бакарниот тигел се топи малку титан заостанат од претходното топење, потоа од бункерот со вибратор непрекинато се додава титанов прав кој се топи. Горната електрода се подига со пораст на нивото на стопениот титан. Титанот на дното од тигелот се стврдува и се извлекува во вид на големи блокови од титан. Добиениот титан е со висока чистота и минимални, незначителни примеси од бакар, ванадиум и јаглерод.

ПРАШАЊА

1. Кои фази ги опфаќа процесот на концентрирање на германиумот?
2. Кои постапки се користат за металуршко производство на германиум?
3. Опиши ја технолошката постапка за добивање на германиум од електрофилтерска прашина од производството на бакар и цинк.
4. Кои технолошки фази ги опфаќа процесот на добивање на чист германиумоксид од металуршки концентрати?
5. Кои металуршки операции ги опфаќа процесот на добивање на германиум од чист германиумоксид?
6. Кои фази ги опфаќа процесот на металуршка преработака на волфрамови концентрати?
7. Кои последователни постапки се застапени за добивање на волфрамтриоксид од волфрамов концентрат?
8. Кои хемиски реакции се одвиваат при лужење на волфрамов концентрат со натриумхидроксид?
9. Кои хемиски реакции се одвиваат при пирометалуршкиот процес на топење на волфрамов концентрат?
10. Како се врши топењето на волфрамовиот концентрат со натриум карбонат?
11. Како се врши растворање на волфрамовиот концентрат со солна киселина?
12. Опиши го хемизмот на процесот на редукција на волфрамдвооксид со водород и јаглерод?
13. Опиши како се добива компактен кован волфрам.
14. Опиши како се добива атомска енергија од уран во јадрен реактор.
15. Кои постапки се применуваат за металуршка подготовка на ураниот концентрат?

16. Опиши го процесот на разложување на уранова суровина со сулфурна киселина.
17. Кои органски растворувачи се користат за екстракција на уранот?
18. Опиши ги постапките за редукција на уран тетрафторид со калциум и магнезиум.
19. Опиши ја постапката за редукција на урановиот оксид со калциум.
20. Кои постапки се применуваат за добивање на ванадиум од железни руди?
21. Кои постапки се применуваат за добивање на ванадиум од ванадиумови троски?
22. Опиши ја технолошката постапка за лужење на пржена ванадиумова руда со сулфурна киселина.
23. Опиши како се добива метален ванадиум при редукција со калциум.
24. Кои фази ги опфаќа постапката за разложување на титановиот концентрат?
25. Кои фази ги опфаќа процесот на добивање на титандвооксид од титанов концентрат?
26. Опиши ја технолошката постапка за добивање на титандвооксид со разложување на титанов концентрат.
27. Кои постапки се применуваат за добивање на метален титан?
28. Опиши ги постапките за топење на титан во бакарни и графитни тигли.

КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА

1. С. Хаџи Јорданов и П. Пауновиќ, Електролиза – теорија и технологија, Технолошко-металуршки факултет, Скопје, 2008.
2. K. I. Popov, S. S. Djokić and B. N. Grgur, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
3. W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A. K. Biswas, *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2002.
4. K. I. Popov i B. N. Grgur, *Osnovi Elektrometalurgije*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2002.
5. S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
6. F. Hine, *Electrode processes and electrochemical engineering*, Plenum Press, 1985.
7. X. Василев Ѓорданов, *Хидрометалургија на цветните метали*, Техника, Софија 1980.
8. В. Каролева, *Металургија на цветните метали*, Техника, Софија, 1978.
9. N. V. Rasović, *Hidrometalurgija, Štampa, radio i film*, Bor, 1980.
10. H. Начевски, *Металургија на обоени метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1993.
11. D. Pletcher, *Industrial electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
12. С. Хаџи Јорданов, *Електрометалургија и металургија на ретките метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
13. B. Djurković i D. Djurković, *Metalurgija retkih metala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1991.

14. K. Gupta, N. Krishnamurthy and Nagaiyar Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
15. X. Василев Ѓорданов, *Металургија на редките метали*, Техника, Софија, 1974.
16. S. W. H. Yih and C. T. Wang, *Tungsten: sources, metallurgy, properties, and applications*, Plenum Press, 1979.
17. Academy for Metals and Materials, *Extractive and process metallurgy of uranium and uranium alloys, and Nuclear fuel manufacturing*, American Society for Metals, 1982.