



SZÉCHENYI TERV

Dr. Kékesi Tamás

KÉMIAI METALLURGIA

ALAPJAI

Miskolci Egyetem
2014

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszecenyterv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Dr. Kékesi Tamás, DSc.

egyetemi tanár

KÉMIAI METALLURGIA

ALAPJAI

A digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0071 számú, *Kompetencia alapú, korszerű, digitális komplex tananyagmodulok létrehozása és on-line hozzáférésük megvalósítása fémtechnológiákhoz kapcsolódó felsőfokú műszaki képzési területeken* című projekt keretében készült

Lektorálta:

Dr. Bartha László

a kémiai tudományok doktora

TARTALOMJEGYZÉK

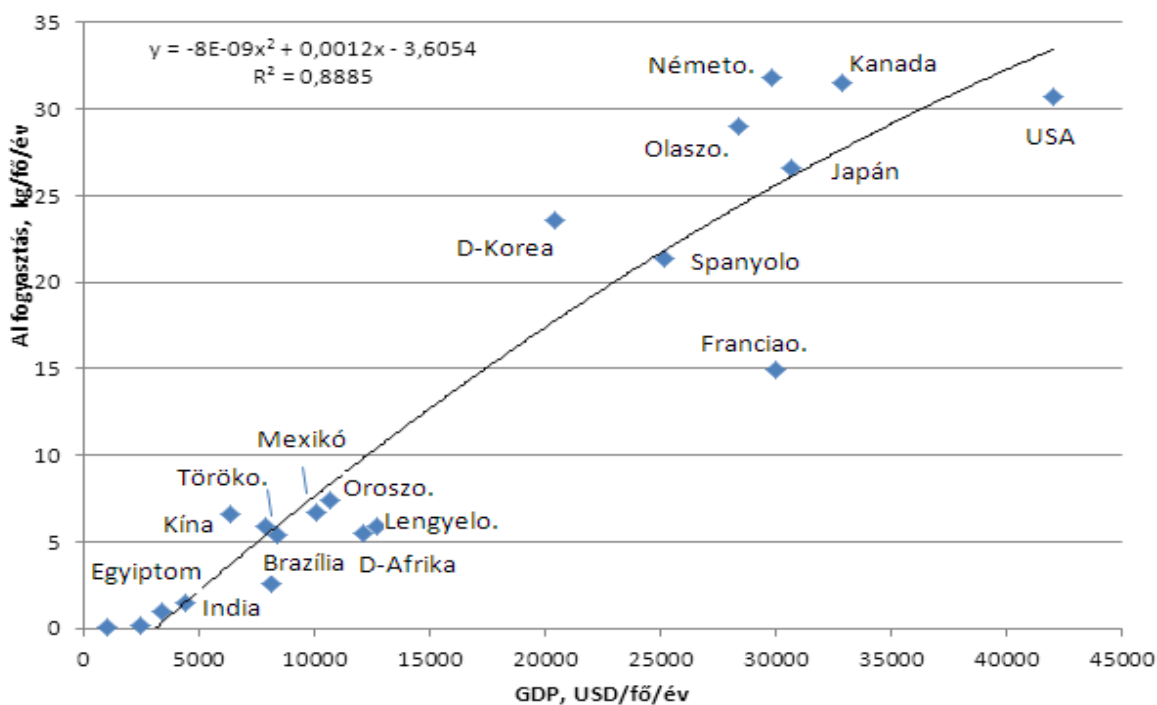
TARTALOMJEGYZÉK	3
1. Bevezetés.....	4
2. Nyersanyagok.....	8
2.1. A természetes nyersanyagok keletkezése és típusai	8
2.2. A nyersanyagok és termelt fémek mennyiségi viszonyai.....	19
3. Előkészítő technikák	27
3.1. Mechanikai feltárás.....	28
3.2. Törés	31
3.3. Órlés.....	33
3.4. Az őrlött szemcsék osztályozása, különválasztása	36
3.4.1. Különválasztás fizikai jellemzők alapján.....	36
3.4.2. Különválasztás felületi jellemzők alapján.....	44
3.5. Elválasztás az alapközegtől	47
3.6. Agglomerálás.....	49
3.6.1. Pelletezés.....	49
3.6.2. Zsugorító pörkölés - szinterelés	51
4. Metallurgiai termodinamika.....	53
4.1. A szabadentalpia és az aktivitás	54
4.2. Fizikai-kémiai egyensúlyok a kémiai metallurgiában	58
4.3. A reakció jellemzőinek változása a hőmérséklettel.....	61
4.4. A Reakciók termokémiai vizsgálata	64
4.4.1. A reakcióhő meghatározása	65
4.4.2. A reakcióhő hőmérsékletfüggése	69
4.4.3. A reakció entrópia változása.....	74
4.4.4. A reakció szabadentalpia változása és az egyensúlyi állandó.....	77
4.4.5. A reakció lehetőségének számszerű vizsgálata.....	79
4.5. A fém-oxidok képződése és redukciója.....	90
4.6. Oldódás és precipitáció a vizes közegekben.....	100
4.7. Elektródpotenciálok és redox egyensúlyok	105
5. Metallurgiai reakciók kinetikája.....	121
5.1. A sebességi állandó és meghatározása	122
5.2. A reakciósebesség függése a hőmérséklettől.....	130
5.3. A reakciósebesség és az aktiválási energia kísérleti vizsgálata.....	135
Irodalomjegyzék.....	142
Tesztkérdések	Hiba! A könyvjelző nem létezik.

1. Bevezetés

A fémek kinyerése, tisztítása, ötvözése **ősi mesterség**, noha eleinte csak az elemi állapotban is előforduló termésmémet, az aranyat és rezet vette használatba az ember. Az időszámítás előtt már több ezer évvel azonban rájöttek, hogy bizonyos fémeket ki lehet nyerni a megfelelő ércnek nagy hőmérsékletű redukáló körülmények melletti kezelésével. Valószínűleg a mázolt agyagedények kiégetése során keletkeztek az ehhez vezető alapvető tapasztalatok. Itt állt rendelkezésre a **nagy hőmérséklet** és a **redukáló atmoszféra**, ami a mázanyagok fémoxid alkotóiból fémek keletkezéséhez vezethetett. Ezt továbbfejlesztve alakulhatott ki már az ókorban a nagyobb tömegű réz és bronz előállítás. A fémek különleges tulajdonságait felismerve, az igény a nagyobb tömegű előállításuk iránt is kialakult. Sőt, a **történelem alakulása** és a civilizáció fejlődése szoros összefüggésben volt az egy-egy területen kialakult fémelőállítási lehetőségekkel. A gazdasági és politikai potenciál globális eloszlását ma is alapvetően befolyásolja az értékes anyagok lokális előállítási képessége. A fémelőállítás tudománya alapvetően a hagyományok szerint élt, és a fejlődést sokáig a véletlen tapasztalatok irányították. A középkorban fokozódó fémtermelés, majd az ipari forradalom már a valódi termelés szintjére emelte a fémelőállítást. Ma már óriási vállalatok működnek világszerte és alkalmaznak igen sokféle technológiát a gyakorlatban igényelt számos fém előállítására változatos nyersanyagokból. A **sokféle technológiai megoldás** és eljárás azonban csak **néhány fizikai-kémiai alapelvre** és törvényszerűségekre épül. A kémiai metallurgia ennek a történelmet is alakító mesterségnek a modern eljárásait megalapozó folyamatokat tárgyalja. Ehhez alapvetően kémiai, illetve fizikai-kémiai, törvényszerűségeket, összefüggéseket kell alkalmazni.

A fémek különleges – és ötvözéssel, vagy tisztítással jelentősen befolyásolható mechanikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Emellett az elektromos és hő vezetőképességük miatt is pótolhatatlanul fontos ipari anyagok. A kémiai metallurgiai módszerek lehetővé teszik az ultra nagy fokú tisztításukat is, ami által a közönséges állapotnak megfelelő tulajdonságok erősen megváltoztathatóak. Az így nyert szuper-tiszta fémek az elektronikai ipar fontos alapanyagai. A fémek felhasználása a szerkezeti anyagoktól kezdve a felületi bevonatokon keresztül a különleges kompozit, vagy fémvegyület típusú anyagi rendszerek kiinduló anyagaiként igen széles területet ölel fel. A gyakorlati felhasználások mellett nem elhanyagolható a díszítési és ékszer célú, vagy értéket megtestesítő funkciójuk sem.

A fémfelhasználás hagyományosan jól jellemzi a társadalom, illetve egy nemzet fejlettségi szintjét. A XX.sz. második felében egyértelműen az acélfelhasználás volt az ipari és gazdasági fejlettség mércéje. A XXI. században egyre inkább az alumínium veszi át ezt a szerepet. A különböző gazdasági térségekhez tartozó népes országok adatai alapján szerkesztett 1. ábra jól mutatja, hogy viszonylag szoros korreláció fedezhető fel az egyes országok egy főre jutó bruttó nemzeti terméke (GDP) és alumínium felhasználása között [OECD Global Forum on Environment, Materials Case Study 2 – Aluminium, Mechelen, Belgium 25-27 Oct. 2010].



1. ábra Az egy főre jutó éves bruttó nemzeti termék és az egy főre jutó éves alumínium felhasználás korrelációja 2006-os statisztika^[1] alapján.

Fémeket különféle nyersanyagokból lehet előállítani. Az előállítási módszerek természetesen a nyersanyag jellemzőihez és a kinyerni kívánt fém, valamint a kísérő komponensek tulajdonságaihoz igazodnak. **Primer források** a különböző ércek, melyekben a fém oxidos, szulfidos, vagy más vegyület alakjában fordul elő. A **szekunder nyersanyagokat** valamilyen ipari tevékenységből származó melléktermékek, illetve a felhasználásokból kikerülő hulladékok képezik. A primer nyersanyagok (ércek), valamint számos ipari melléktermék tartalmazza a kinyerni érdemes fémeket vegyület alakban és a fémkinyerés a vegyületek kémiai

bontását igényli. Előfordul azonban, hogy az érc elemi (termés) állapotban tartalmazza az értékes alkotót, hiszen a nemes fémek vegyülési hajlama igen kicsi. Ebben az esetben a kis fémtartalom olyan finom eloszlásban van jelen, hogy a kinyerés esetleg csak kémiai módszerekkel, a fém vegyületté alakítása és ilyen formában történő elkülönítése módján lehetséges. A fémhulladékok esetében nyilvánvalóan, összetettebb hulladékok esetében pedig gyakran a fémes hányad teszi ki a nyersanyag zömét. Az ócskafémek közvetlenül olvashatók és tisztítás után feldolgozható termékké alakíthatóak. Ugyanakkor az olvasztás során fellépő oxidáció és salakképződés miatt még ilyen nyersanyag esetében is fontosak a **kémiai folyamatok**. A közönséges fémhulladékoktól eltérő, összetett másodnyersanyagok esetében azonban, a heterogenitás, a többféle fém különböző állapotú együttes előfordulása szükségessé teszi a vegyületté alakítást és az ilyen módon történő **szelektív fémkinyerést**. A feldolgozás előtt azonban mind a primer, mind pedig a szekunder nyersanyagok fizikai állapotát és az értékes fém koncentrációját **előkészítő műveletekkel** célszerű megváltoztatni. Ennek során a kinyerés szempontjából kedvezőbb fizikai és kémiai állapot beállítása a cél.

A kémiai metallurgia jelentőségét tovább növeli az egyre **tisztább fémek** iránti igény. A homogén állapotban előforduló szennyezők (oldott fémek) hatékony eltávolítása általában **szelektív reakciókkal**, vagy elektrolízissel történhet. Ugyanakkor a **fázisegyensúlyokon** alapuló fizikai-kémiai fémtisztító módszerek is jelentősek. Mindezen fémkinyerési és tisztítási folyamatok tervezéséhez, fejlesztéséhez, illetve értelmezéséhez szükséges ismerni a megfelelő jellemzőket és feltételeket. Ezeket a megfelelő anyagi tulajdonságok és állapotjelzők alapján kell meghatározni. Ennek érdekében alapvetően fontos a **termodinamikai** és **reakciókinetikai** fogalmak és jellemzők tisztázása. Az átalakulások lehetőségét és mértékét a reagáló anyagok és termékek energiaviszonya határozza meg, ami az anyagok minőségétől, eloszlásától és a hőmérséklettől függ. A lejátszódó folyamatok sebességét pedig alapvetően a reakció mechanizmusa és a hőmérséklet szabja meg. A kémiai metallurgia a **tipikus fémkinyerési és – tisztítási technológiákra** vonatkozóan tárgyalja ezeket a jellemzőket és összefüggéseket, szem előtt tartva a közvetlen metallurgiai felhasználások lehetőségeit. A folyamatok feltételeinek és jellemzőinek tisztázása után a megvalósítás módszereit kell áttekinteni. A reakciók fizikai-kémiai feltételeit általában vagy a nagy hőmérséklet, vagy pedig a hidratációval kialakuló ionos állapot teremti meg. Ennek megfelelően alakultak ki a **pirometallurgiai**, illetve a **hidrometallurgiai** eljárások. Az értékes fémet vegyületeiből, illetve ionos oldataiból redukcióval lehet kinyerni. A

különböző – de leginkább karbon alapú – redukáló szereket alkalmazó termikus eljárások másodlagos terméke általában a kinyert fémtől – illetve a fémet feldúsított állapotban tartalmazó félterméktől - elkülönített maradványanyagokat összegyűjtő salak. Ugyanakkor kifejlődtek a nyersanyagok savas, vagy lúgos részleges oldásával kapott vizes oldatokból, illetve só-olvadékokból a fém ionjait elektromos árammal katódosan redukáló **elektrometallurgiai kinyerő** eljárások. Ezek oldhatatlan anóddal működnek gáz nemű másodlagos terméket is előállítva. Ebben az esetben további másodlagos termék a részleges oldások szilárd maradványa.

A fémek tulajdonságait és értékét alapvetően meghatározza a tisztaság. A kinyerés során minden esetben törekedni kell a szelektivitás biztosítására és a lehető legtisztább termék előállítására. Azonban jó kihozatal és elfogadható gazdaságosság mellett általában nem biztosítható minden végső felhasználás által megkívánt tisztaság. Sok olyan szennyező lehet a nyersanyagokban, amelyek kisebb-nagyobb mértékben kísérik a kinyerés során a fő alkotót a legmodernebb és leggondosabban tervezett kinyerő eljárások során is. Ezek között azonban előfordulhatnak értékes elemek is, amelyek elkülönítése **melléktermékek** formájában további érték teremtését teszi lehetővé. A nyers állapotban kinyert fémet ezért általában további kémiai metallurgiai kezeléssel tisztítani – raffinálni – szükséges. Erre a nyers fém alkotóinak különböző reakcióképességét, vagy fizikai állapotát kihasználó **olvadéktisztító** műveletek alkalmasak. Szelektív reakciókkal külön fázisba kell vinni a szennyező elemeket. Az általában több lépéses pirometallurgiai olvadékkezelések mellett kifejlődtek a szennyezők nagy többségét egyetlen lépésben eltávolítani képes **elektrolitos raffináló** eljárások. A nyersfémből készített anódok elektrolitikus oldása, valamint az ionok katódos redukciója során a különböző elemek eltérően viselkednek és a katódfehér tisztasága – százalékban kifejezve – általában nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint a nyersfémé volt.

A fentiekben vázolt módszerek mindegyike viszonylag egyszerűen leírható kémiai reakciókon alapul. A folyamatok megvalósítása, optimalítása azonban a körülmények gondos megválasztását igényli. Mindez a kémiai metallurgiai ismereteken és szemléletmódon alapulhat. Ez előnyösen alkalmazható primer nyersanyagok, illetve összegyűjtött hulladékanyagok értékteremtő hasznosítása érdekében.

2. Nyersanyagok

A fémkinyerés általában a földkéreg bizonyos helyeiből származó, a célzott fémeket az átlagosnál jóval nagyobb koncentrációban és a feldolgozásra alkalmas ásványi formában tartalmazó kőzeteken alapult. A fémkinyerésre előnyösen alkalmas ilyen bányászott **primer nyersanyagokat** nevezzük **érceknek**. A legtöbb esetben a fém oxid vagy szulfid vegyület formájában található, de előfordulhat a fém egyéb só (klorid, szulfát, illetve szilikát, stb.) alakban is. Szintén jelentős az értékes fém ásványait kísérő meddő alkotók fajtája és relatív mennyisége. Az ércek feldolgozása mindezen tulajdonságokat figyelembe véve tervezhető.

Egyes fémek esetében azonban már ugyanilyen jelentőségű forrást képviselnek a **másodnyersanyagok**, a fémes és fémtartalmú **hulladék anyagok**. A fémkinyerés energiaigénye és költsége a bányászás, az ércelőkészítés, dúsítás, a kohósítás, a raffinálás műveleteinek az összességéből adódik. A hulladékok feldolgozása esetében a begyűjtés, válogatás és előkészítés után már csak az olvasztás és olvadékkezelés energiaigénye és költsége jelentkezik. A felhasználások igényét azonban szinte egyik fém esetében sem lehet egyelőre a másodlagos nyersanyagforrások alapján fedezni. Az érceknek továbbra is óriási a jelentősége és a források is rendelkezésre állnak, noha a felhasználás hatékonyságát és fenntarthatóságát mindenképpen szem előtt kell tartani a kémiai metallurgián alapuló eljárások fejlesztésénél.

2.1. A természetes nyersanyagok keletkezése és típusai

A különböző fémek változatos ásványi formában és igen eltérő gyakorisággal fordulnak elő a természetben. Az értékes fémeket elsősorban a földkéreg tartalmazza, de a tengervízben is találhatóak kinyerhető elemek. Az 1. táblázat az **elemek átlagos koncentrációit** adja meg a jelenlegi ismeretek alapján a földkéregre vonatkozóan [²David R. Lide (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (2005). Section 14, Geophysics, Astronomy, and Acoustics; Abundance of Elements in the Earth's Crust and in the Sea.]. A gyakorlatban használt legfontosabb fémeket a táblázatban (pirossal) kiemelve, az egyéb ipari gyakorlatban használt fémek (zölddel) szintén megkülönböztetve szerepelnek. A nemfémes elemek szürke karakterekkel szerepelnek.

1. táblázat Az elemek tömegszázalékos gyakorisága a földkéregben^[2]

Elem	Konc.,%	Elem	Konc.,%	Elem	Konc.,%	Elem	Konc.,%
O	46,1	Ni	0,0084	Yb	0,00032	Hg	8.5×10^{-6}
Si	28,2	Zn	0,007	Cs	0,0003	Ag	7.5×10^{-6}
Al	8,23	Ce	0,00665	Hf	0,0003	Se	5.0×10^{-6}
Fe	5,63	Cu	0,006	Be	0,00028	Pd	1.5×10^{-6}
Ca	4,15	Nd	0,00415	U	0,00027	Bi	8.5×10^{-7}
Na	2,36	La	0,0039	Br	0,00024	He	8×10^{-7}
Mg	2,33	Y	0,0033	Sn	0,00023	Pt	5×10^{-7}
K	2,09	Co	0,0025	Eu	0,0002	Ne	5×10^{-7}
Ti	0,565	Sc	0,0022	Ta	0,0002	Au	4×10^{-7}
H	0,14	Nb	0,002	As	0,00018	Os	1.5×10^{-7}
P	0,105	Li	0,002	Ge	0,00015	Ru	1×10^{-7}
Mn	0,095	N	0,0019	Ho	0,00013	Rh	1×10^{-7}
F	0,0585	Ga	0,0019	W	0,000125	Te	1×10^{-7}
Ba	0,0425	Pb	0,0014	Mo	0,00012	Ir	1×10^{-7}
Sr	0,037	Ba	0,001	Tb	0,00012	Re	7×10^{-8}
S	0,035	Th	0,00096	Tl	8.5×10^{-5}	Kr	1×10^{-8}
Ca	0,02	Pr	0,00092	Lu	8×10^{-5}	Xe	3×10^{-9}
Zr	0,0165	Sm	0,000705	Tm	5.2×10^{-5}	Pa	1.4×10^{-10}
Cl	0,0145	Gd	0,00062	I	4.5×10^{-5}	Ra	9×10^{-11}
V	0,012	Dy	0,00052	In	2.5×10^{-5}	Ac	5.5×10^{-14}
Cr	0,0102	Ar	0,00035	Sb	2×10^{-5}	Po	2×10^{-14}
Rb	0,009	Er	0,00035	Cd	1.5×10^{-5}	Rn	4×10^{-17}

Meglepő, hogy például az ón, de az ólom is kisebb gyakorisággal fordul elő, mint a ritkaföldfémek nagy része, mégis az áruk és a felhasználásuk alapján közönséges fémként ismertek. Ennek oka a szintén fémenként nagyon eltérő **geokémiai dúsulási hajlam**. Az ércek a különleges geológiai körülményeknek megfelelően, egyenetlen eloszlásban találhatóak a Földön. Az átlagosan kis koncentrációban előforduló fémek néha viszonylag nagy koncentrációjú érceket magukban foglaló telepeket alkothatnak. Az érctelepek a litoszférában belső, magmás folyamatokkal, illetve a felszínen külső másodlagos folyamatokkal, valamint e folyamatok valamilyen együttes szerepe folytán képződhetnek. A szulfidos olvadákfázis hajlamos elkülönülni az oxidostól, ami az ércképződésben, de a pirometallurgiai fémkinyerésben is fontos tulajdonság. Továbbá, a magmából a különböző ásványok eltérő körülmények között, elkülönülve kristályosodhattak. (Bushweld-Dél-Afrika, Zimbabwe, Sudbury-Kanada). Ugyanakkor az elsődlegesen kialakult érctelepek geológiai folyamatok nyomán metamorfizálva átalakult

formában is megjelenhetnek (Iron Spring – USA, Bánság – Románia). A színesfémek érceinek nagy része a mélyben lezajlott hidrotermális folyamatokkal, nagy nyomású forró vizes oldatokból kiválva még a mélyben teléreket alkotva is keletkezhetett, illetve a felszínre szivároghva az üledékes kőzetekben hozhat létre kicsapódott fémásványokat (Rammelsberg – Németország). A felszíni folyamatok között a reziduális ércdúsulásnak nagy a szerepe, amikor az oldható alkotók eltávoztása után az oldhatatlanok feldúsulnak. Ez a bauxitok keletkezését, illetve a laterites Ni telepek kialakulását okozta (Új-Kaledónia, Jamaika, Franciaország). További felszíni folyamat a torlatképződés, amely a vízáramlásokból kiváló nagy sűrűségű és ellenálló ásványok feldúsulását segíti elő (Ónkő torlatok – Malajzia, nemesfémtelepek - Witwatersrand –Dél-Afrika). Emellett az érctelepek felső zónáiból kioldódó fémek az alsóbb régiókba juthatnak és kicsapódva másodlagos dúsulásokat hozhatnak létre. A 2. táblázat illusztrálja a műrevalósági határokat és a tipikusan használható dúsulási fokokat különböző – eltérő jellegű – fém ércei esetében.

2. táblázat Jellemző műrevalósági kritériumok különböző fémek esetében

Fém	Gyakoriság	Műrevalóság	Dúsulási faktor
	%		
Al	8,23	30	4
Fe	5,63	50	9
Ni	0,0084	1	130
Zn	0,007	5	700
Cu	0,006	1	170
Pb	0,0014	2	1500
U	0,00027	0,1	370
Sn	0,00023	0,5	2200
W	0,00015	0,2	1300
Ag	$7,5 \times 10^{-6}$	0,01	1400
Pt	5×10^{-7}	0,0005	1000
Au	4×10^{-7}	0,0005	1250

Az elemek fizikai-kémiai tulajdonságaik szerint különböző módon oszlanak el a Föld szerkezetében. Régen használt csoportosítás a **Goldschmidt féle rendszer** [³V. M. Goldschmidt: The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc., 1937, 655-673.]. A fémek alapvetően a litofil, sziderofil, illetve kalkofil típusok szerint jellemezhetőek. A csoportok elhelyezkedését szemlélteti a 2. ábra a periódusos rendszerben.

1	Litofil																2
H																	He
3	4	Sziderofil										5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12	kalkofil										13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
* Lantanidák		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
** Aktinidák		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

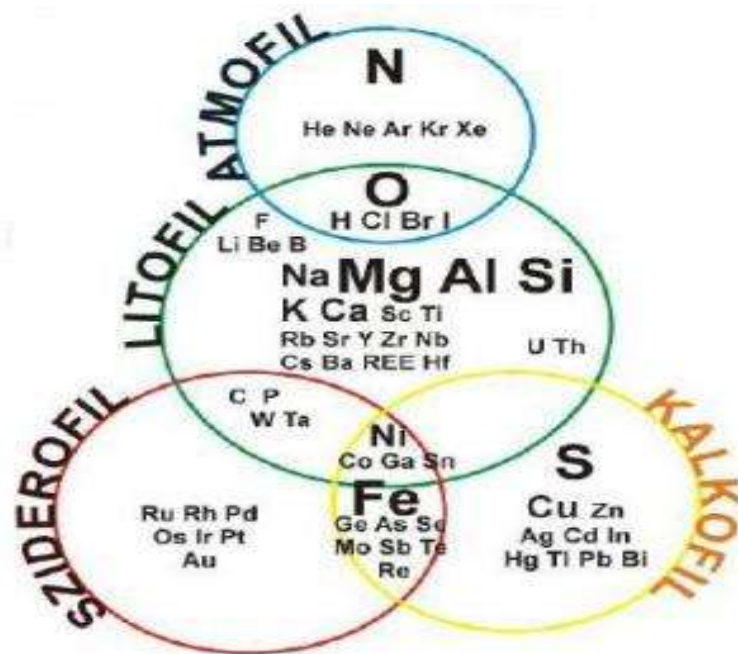
2. ábra Az elemek Goldschmidt-féle rendszerezése^[3]

A legnépesebb csoportot a – kőzetképző - **litofil elemek** (Al, At, B, Ba, Be, Br, Ca, Cl, Cr, Cs, F, I, Hf, K, Li, Mg, Na, Nb, O, P, Rb, Sc, Si, Sr, Ta, Tc, Th, Ti, U, V, Y, Zr, W és a Lantanidák) alkotják. Ezek között több elem kis sűrűségű, illetve igen reakcióképes és erős kötésű oxidokat képez, miközben a vassal nem elegyednek. Így nem hajlamosak a mag felé süllyedni, és a kéregben a felszínhez közel megtalálhatóak. Ezek az elemek – az s, f és d héjukról könnyen leadott elektronok révén – szívesen képeznek az oxigénnel vegyületet alkotó ionokat, illetve a szintén ide tartozó Si, P és B π -kötéssel erősített kovalens kötést képez az oxigénnel, a halogének pedig ionos sókat képeznek az alkáli- és alkáliföld elemekkel. Az ide tartozó oxidok könnyen képeznek szilikátokat, amelyek kis sűrűsége miatt a felszínhez közeli rétegekben stabilizálódnak. Közülük a vízben oldhatóbbak (alkáli és alkáliföld elemek) másodlagos koncentrációval átalakultak, illetve a tengervizekbe kerültek. A litofil elemek kinyerése igen energiaigényes és az oxigéntől általában csak a katódos redukció módszerével szakíthatóak el. Így előállításuk csak az elektromos áram ipari felhasználásának kialakulását követő modern korban fejlődhetett ki.

A **sziderofil elemek** (Au, Co, Fe, Ir, Mn, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh és Ru) az átmeneti fémek középső csoportjában találhatóak és jellemzően nagy sűrűségűek, valamint a vassal tökéletesen oldhatóak. Többségük affinitása kicsi az oxigénhez, sőt vannak közöttük olyan elemek (pl. Au), amelyek oxidjai termodinamikailag nem stabilak. A vassal kötődve a Föld

magja felé helyezkednek el. Ezek között előfordulnak azonban olyan elemek is (Mn, Fe és Mo) amelyek erős kötést is képezhetnek az oxigénnel, azonban a Föld kialakulásakor oxigén hiányában jelentős mértékben koncentráálódtak a mélyebb rétegekben. Ezek az elemek természetesen oxidos állapotban találhatóak a felszín közelében.

A **kalkofil elemek** szintén a felszín közelében fordulnak elő, mivel a Föld kialakulásakor elsősorban a kénnel, illetve az oxigénnel kívül más nemfémes elemmel képeztek stabil és nem oldódó vegyületeket, melyek nem voltak hajlamosak a mag felé süllyedni. Mivel ezek a szulfidok nagyobb sűrűségűek, mint a litofil elemek oxidjai és szilikátjai, a kéregben mélyebben fordulnak elő. Közöttük szerepel néhány olyan kevésbé fémes elem is (Se, Te), amelyek a Föld korai időszakában, amikor a hidrogén oxidáció-redukció volt a meghatározó folyamat, illékony hidrideket képezve erősen lecsökkenve maradhattak csak jelen a földi környezetben. Léteznek olyan fémes elemek is ebben a csoportban, amelyek (Zn, Ga) az oxigénhez viszonylag nagy affinitásuk miatt részben a litofil elemekhez hasonlóan oxidos állapotban is megtalálhatóak a felszín közelében. Az egyes Goldschmidt-féle csoportok között vannak bizonyos átfedések, amelyeket az elhelyezkedésük szintjére is vázlatosan utaló 3. ábra szemléltet [⁴Márton I.: Ércleptan-II, http://www.foldtan.ro/files/BBTE_Ercleptan_eloadas2.pdf, 2011.].



3. ábra Az elemek földi eloszlásának Goldschmidt-féle csoportjai^[4]

Noha a metallurgia szempontjából nem jelentenek nyersanyagforrást, meg kell említeni az **atmofil elemeket** is, amelyek a Föld felszínén uralkodó körülmények között gáz, illetve illékony folyadék alakban fordulnak elő. Ezek között szerepelnek a nemesgázok is, amelyek nagy részben elvesztek a földi környezetből az atmoszféra kialakulása során.

Noha a kalkofil elemek viszonylag kis koncentrációban fordulnak elő a kéregben, mégis a legfontosabb színesfémérceket képezik. Ennek egyik oka a viszonylag kis affinitás az oxigénhez és a szulfidos előfordulás hasznosítható energiatartalma, így a kinyerésükhöz viszonylag kis energia befektetés szükséges. A másik ok a gyakran több nagyságrendű dúsulási hajlam. A Föld több tektonikus lemeztorlódással kialakult hegyvidékén kerültek ilyen kalkofil elemeket tartalmazó kőzetek a felszín közelébe.

A szilárd nyersanyagok mellett a **természetes vizek** is hordozhatnak kinyerhető fémeket. tengervíz átlagosan 3,5 % sótartalma is jelenthet metallurgiai nyersanyagforrást, noha az előforduló fémek között kevésnek van számottevő koncentrációja. A sótartalom egy része közvetlenül a tengerfenékről kioldódva, illetve közvetlenül, a folyók által összegyűjtve kerül az óceánokba. A **tengervíz** fő alkotóit a 3. táblázat adja meg átlagos értékekkel [⁵Hirose, K.: Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review, Anal. Sci., 22 (2006) 1055-1063.]. A helyi értékek különösen az északi sark környékén alacsonyabbak, a mediterrán és a trópusi környezetben, pedig magasabbak az átlagosaknál.

3. táblázat A tengervíz átlagos összetétel^[5]

Koncentráció, %							
O	H	Cl	Na	Mg	S	Ca	K
85,84	10,82	1,94	1,08	0,1292	0,091	0,04	0,04

Az egyéb értékes fémek koncentrációja literenként a mikrogramm törtrésze, így a tengervízből, csak a magnézium kinyerése fejlődött technológiai szintre. Ez is csak az erre leginkább alkalmas körzetekben. A viszonylag híg tengervízzel szemben azonban előnyösebb a természetben különleges tavakban, illetve forrásokban előforduló nagy sótartalmú vizek feldolgozása ezzel a céllal. Mindazonáltal, a fémkinyerés természetes nyersanyagforrásaként elsődlegesen a bányászott ércek szolgálnak. A **nyersanyag értékét** elsősorban a kinyerni szándékozott fém koncentrációja adja meg. Az ipari felhasználás szempontjából jelentősebb fémek legfontosabb

ércei a 4. táblázatban megadott fő ásványokat tartalmazzák. Ezek alapvetően a fém oxid, illetve oxisó, vagy szulfid vegyületei lehetnek. Előfordul, noha a színesfémek esetében szinte kivételesnek számít, a kloridos ásványi nyersanyag is.

4. táblázat A legfontosabb ipari fémek érceinek fő jellemzői

Érc		Fő ásvány		
Fajta	Fémtartalom,%	Neve	Képlete	Fémtartalma, %
Al	25 ~ 30	Bömit, diaszpor	AlO(OH), ill. Al ₂ O ₃ .H ₂ O	45
		Gibbsit	Al(OH) ₃ , ill. Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	35
Fe	50 ~ 70	Hematit	Fe ₂ O ₃	69
		Magnetit	Fe ₃ O ₄	72
Pb	20	Galenit	PbS	87
Sb	20	Antimonit	Sb ₂ S ₃	71
Mn	50 ~ 55	Piroluzit	MnO ₂	63
		Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62
Cr	40 ~ 45	Kromit	FeO.Cr ₂ O ₃	46
Ti	30 ~ 35	Rutil	TiO ₂	60
		Ilmenit	FeO.TiO ₂	31
Mg	25	Magnezit	MgCO ₃	29
	12	Dolomit	(Mg,Ca)CO ₃	13
	5 ~ 10	Bischofit	MgCl ₂ .6H ₂ O	12
		Karnallit	KMgCl ₃ .6H ₂ O	9
Bi	15	Bizmutit	Bi ₂ S ₃	81
Zn	10	Szfalerit	ZnS	67
		Willemit	2ZnO.SiO ₂ .H ₂ O	54
Ni	5	Pentlandit	(Fe,Ni) ₉ S ₈	33
		Garnierit	(Mg,Ni) ₃ .Si ₂ O ₇ .2H ₂ O	25
Cu	1 ~ 4	Kalkopirit	CuFeS ₂	34
		Malachit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	57
Li	1	Spodumen	LiAlSi ₂ O ₆	4
Sn	3	Kassziterit	SnO ₂	78
W	2	Scheelit	CaWO ₄	64
Mo	1	Molibdenit	MoS ₂	60
Hg	1	Cinnabarit	HgS	86
Ag	0,01 ~ 0,1	Argentit	Ag ₂ S	87
Au	0,0005 ~ 0,01	Arany	Au	100

A fémek vegyület alakban ásványokként fordulnak elő az ércekből. Az érctelepek az előfordulás jellege, az értékes ásványok elhelyezkedési formája, kiterjedése, tömege szempontjából különbözőek. Az adott érc **gazdaságos kitermelhetőségét** az elhelyezkedés

mélysége, elszórtsága, valamint a kiterjedése is szabja meg, sőt az általános geológiai terepviszonyok, a felszín alatti vizek eloszlása is erősen befolyásolja. Amennyiben az érc nemcsak egy fém kinyerésére alkalmas ásványi alkotókat tartalmaz, akkor komplexnek nevezhető és ennek megfelelően akár több terméket is biztosító különleges fémkinyerési eljárásokkal dolgozható fel. Az egyes fémek igen különböző ásványokban fordulnak elő, melyek értékét a sztöchiometriai fémtartalom és a vegyület bonthatósága határozza meg. Az értékes ásványok mellett az ércek természetesen tartalmaznak meddő kísérő ásványokat is. Ezek aránya és minősége szintén befolyásolja az adott érc metallurgiai feldolgozhatóságát, illetve értékét.

Az 1 és 4 táblázatok adatait összevetve látható, hogy a bányászott ércek a földkéreg adott fémre jelentősen dúsabb helyeiről származhatnak. Azonban a megadott értékes ásványok sztöchiometriai arányai szerinti fémtartalmat az ércek sohasem érik el, hiszen a hasznos ásványok mellett jelentős, gyakran jóval nagyobb mennyiségű meddő kőzetet is tartalmaznak. A **meddő alkotók** között a földkéreg közel 90 %-át alkotó alapvetően szilikátos kőzetek fordulnak elő. Ezek azonban – szerencsére - nemcsak kémiai, hanem fizikai tulajdonságaikban is jelentősen eltérhetnek az adott érc értékes ásványi alkotóitól. Így még a bányamű területén, megfelelő fizikai módszerekkel valamilyen mértékben elválaszthatóak és a kémiai metallurgiai kezelés előtt részben eltávolíthatóak. A fém kinyerése sokszor csak úgy lehet gazdaságos, ha az értékes ásványok mellől a kísérő értéktelen kőzetalkotók nagy részét fizikai módszerekkel előzetesen eltávolítják. Az ilyen ércelőkészítési művelettel kapott dúsítmány kerülhet kémiai metallurgiai feldolgozásra, a meddő maradvány pedig letárolásra és később rekultivációra. Erre az ércelőkészítő műveletre különösen a pirometallurgiai fémkinyerés előtt lehet szükség, hiszen a sok meddő kőzet salakként eltávolítható lenne a kinyert fémolvadék mellől, de ez rengeteg energia befektetésével és a kemencekapacitás rossz kihasználásával járna. Hidrometallurgiai feldolgozás előtt a dúsításnak akkor van jelentősége, ha az érc állapotát termikus kezeléssel meg kell változtatni a fém kinyerhetősége érdekében, illetve, ha a nagy mennyiségű meddő jelentősen zavarja a folyamatokat. A fémkinyerés kémiai metallurgiai művelete a fémvegyület bontását és a reakcióban keletkező termékek fázisok szerinti elkülönítését jelenti.

A Föld technikailag elértő **primer nyersanyagkészletei** végesek. Amennyiben az eddigi legmeredekebb tendenciát követve, exponenciális ütemben nő továbbra is az ércek kitermelése, évtizedeken belül elkövetkezhethet a primer nyersanyagok hiánya. A leginkább bőséges vasérckészletek esetében is ez a tendencia akár 60 – 70 éven belül a készletek jelentős

kimerülésére vezethet [⁶Lester R. Brown, Plan B 2.0 Rescuing a Planet Under Stress, W.W. Norton & Co., New York, 2006.]. Ugyanakkor a termelés és a felhasználás bővülése a fémes és fémtartalmú hulladékok egyre nagyobb mértékű keletkezését is magával vonja. A fémkinyerés nyersanyagai között a **másodlagos források** egyre nagyobb szerepet játszanak. Míg a primer nyersanyagok nagy része a gazdaságilag és technológiailag kevésbé fejlett területeken helyezkedik el, így jelentős szállítási költségekkel juthat el a technológiai központokba, a hulladékok leginkább ezek körzeteiben keletkeznek. A fejlett iparral, gazdasággal és civilizációval rendelkező társadalmakban keletkező nagy mennyiségű hulladék közvetlen hasznosítása fontos gazdasági és természetvédelmi érdek. Ezek feldolgozása a primer nyersanyagokéval azonos, illetve azonos elveken alapuló metallurgiai technológiákat igényel. Így gyakran fordul elő, hogy a korábban nagy mennyiségű ércet fogadó kohóművek fokozatosan, átállnak a zömében másodlagos eredetű nyersanyagok feldolgozására és válnak hulladékhasznosító és ezzel a fenntartható fejlődést, valamint a környezet védelmét is szolgáló üzemekké. A primer feldolgozó kapacitások fokozatosan koncentrálódnak a nyersanyaglelőhelyek közelében, ahol nemcsak a szállítás ésszerűsége, hanem sokszor a működés feltételei és költségei is kedvezőbb gazdasági körülményeket jelentenek.

Nem meglepő, hogy különösen az ipari termelésben és a fogyasztásban élen járó fejlett országok esetében kötődik össze a fémkinyerés egyre inkább a hulladékfeldolgozással. A **hulladékokból történő fémkinyerésnek** nemcsak a szükségessége, hanem a gazdasági **előnyei** is diktálják a fejlődési tendenciákat. A hulladékokból történő fémkinyerés kedvező jellemzői az alábbiak:

- jelentősen kisebb energiaigény,
- egyszerűbb technológia és kisebb munkaráfordítás,
- a primer alapon előállított fémekkel azonos minőség lehetősége,
- kevés maradvány anyag,
- környezetvédelmi előírások könnyebb teljesítése.

A fenti előnyök különösen a kis fémtartalmú és mélyműveléssel kitermelhető ércek, valamint az erősen kötött vegyületekben előforduló fémek esetében igaz. Erre példa az alumínium, amely fém előállítása a másodnyersanyagok felhasználásakor kevesebb, mint tizedannyi energiafelhasználással jár. Ez elég ösztönző erő, ami igazolja az Amerikai Egyesült Államokban és globálisan is több mint 30%-ot is meghaladó arányát a hulladékoknak az alumínium előállításában [⁷ <http://www.epa.gov/osw/conserva/materials/alum.htm#facts>]. Ugyanakkor az alumínium

előállításához szükséges különösen nagy mennyiségű elektromos energia ma már zömében erre célra lekötött nagy kapacitású hidro- illetve nukleáris energiaforrásokból származik. Még ennél is jóval nagyobb az ólom előállításában a hulladékok felhasználási aránya. A termelt ólom túlnyomó többségét hulladékokból állítják elő, amiben nagy szerepe van a fő felhasználását jelentő savas akkumulátorok kb. 99%-os begyűjtési és feldolgozási arányának [⁸Arnout, S., Nagels, E., Blanpain, B.: Thermodynamics of Lead Recycling, Proc. EMC2011, European Metallurgical Conference, Düsseldorf, 26-29 June, 2011, 363-372.]. Szintén jelentős a réz és az acél estében a hulladék felhasználása, de vannak olyan fémek (pl. a nikkel, ón, cink), amelyek bevonatként, vagy ötvözőként való fő felhasználásai miatt igen kis mértékben járulnak hozzá a hulladékok a termelés nyersanyagforrásához.

A felhasználásokból visszajaratott hulladékok eseteiben azonban léteznek gazdasági, illetve technológiai **nehézségek** is, mint például:

- a hulladék ára erősen piacfüggő,
- a hulladék átlagos összetétele nehezen határozható meg,
- a készletek rendelkezése állása kevésbé ütemezhető,
- a begyűjtés hatékonysága változó,
- a hulladékok válogatása és előkészítése kényes feladat,
- nehezen, illetve alig eltávolítható szennyezők is kerülhetnek a kinyert fémbe,
- a beolvasztás után kapott összetétel nehezen tervezhető.

Ennél sokkal kedvezőbb a feldolgozási folyamatokból kikerülő technológiai fémhulladékok felhasználása, amelyek tisztasága, illetve összetétele garantálható. Az ezek által a rendszerbe hozott alkotó elemek mennyiségét az olvasztási betétek összeállításakor pontosan figyelembe lehet venni és a betétanyagokat a célzott összetételnek, valamint az olvasztási körülményektől függő specifikus veszteségeknek megfelelően lehet összeállítani. Az olvasztár munkáját ma már kémiai metallurgiai feltételek alapján fejlesztett szoftvereket futtató **adaggyártási számítógépes rendszerek** segítik, amelyek figyelembe veszik a nyersanyagok és a gyártandó ötvözet mennyiségét, összetételét, valamint a programozott technológiai paramétereket. A beérkező hulladékok egy része azonban Mivel léteznek olyan szennyező elemek, amelyek eltávolítása az alapfémből a szokásos kémiai metallurgiai raffináló módszerekkel nem hatékony, illetve nem lehetséges, primer nyersanyagokból kinyert fémre – globális szinten - mindig szükség lesz a túlzott mértékű dúsulások elkerülése érdekében.

A hulladékfémek átvételét és a metallurgiai feldolgozás előtti előkészítését számos kisebb nagyobb társaság végzi. A **hulladékkezelő technikák** közé a fajtánként történő szétválogatás, az idegen anyagok lehetőség szerinti eltávolítása, így az értékes fémtartalom dúsítása, valamint a feldolgozási technológiába kedvezően adagolható, valamint a szállítást is megkönnyítő fizikai állapot kialakítása tartozik a legtöbb esetben. A fémhulladékok így jelentős kereskedelmi értéket is képviselnek és a szállításukat nem korlátozzák a veszélyes anyagokra vonatkozó különleges előírások sem. A felhasználásukat ezért általában csak az összegyűjtött és leszállított készletek mennyisége korlátozza. A gyűjtésük nem mindig szabályos módját szigorú átvételi eljárás és adatregisztráció módján igyekeznek a hatóságok visszaszorítani. A fémhulladék nyersanyagok értékét a Londoni Fémtőzsde (LME) nyers tömbfémre vonatkozó értékesítési árszinthez viszonyított átvételi árakkal lehet érzékeltetni. Az angliai, kanadai és a magyar hulladékkereskedők jó minőségű anyagokra az interneten megadott átvételi átlagárai és a (LME) aktuális jegyzése közötti arányokat, valamint az adott fémnek az acél árára vonatkozó relatív értékeit az 5. táblázat szemlélteti.

5. táblázat Az alapvető fémek árai az acélhoz és a saját hulladékaik árához viszonyítva

	Acél	Al	Cu	Zn	Pb	Sn	Ni
Relatív ár (Me/Acél)	1	13,04444	51,14815	13,57037	15,25926	143,0741	102,4444
Hulladék árárány	0,639828234	0,623433	0,796238	0,583824	0,509935		

Az ón és a nikkelt esetében nem szerepelnek hulladék átvételi árak. Az előbbi esetében csak az elektronikai iparban termelődő forrasztási ónhulladék jelentkezik szinte tiszta fémes állapotban, amelyet azonban a gyárakkal szerződő begyűjtő cégek teljes mennyiségben lekötnek. A felhasználás jellegéből adódóan a nikkelt esetében sem gyűjthető ilyen fémhulladék.

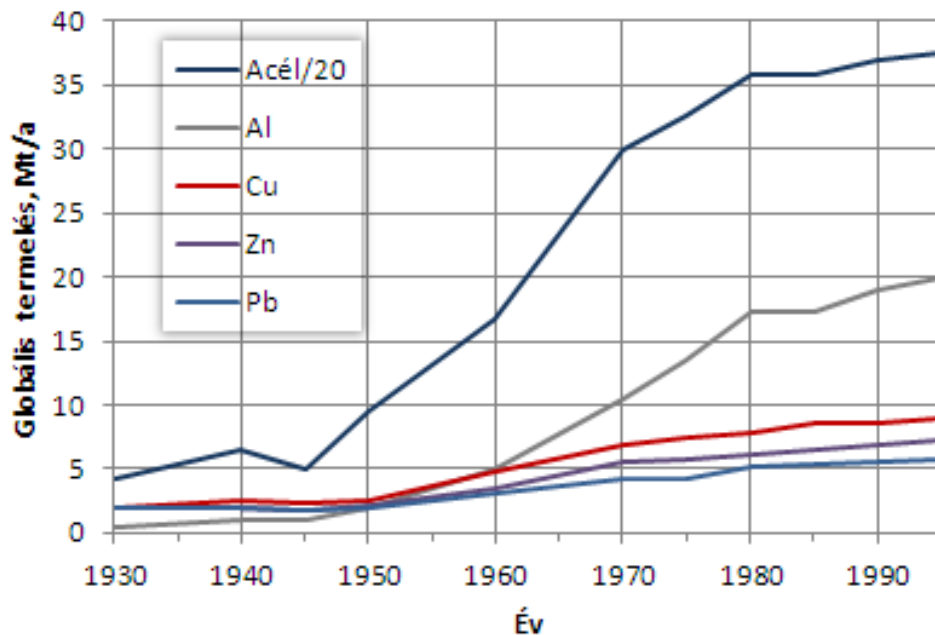
Fémkinyerésre természetesen fel kell, és előnyösen fel is lehet használni a hulladékfémeket. Azonban sok olyan **szilárd, illetve folyékony fémtartalmú hulladék** is létezik különböző iparágak tevékenységéből származó melléktermékek formájában, amelyek a fémeket vegyület állapotban tartalmazzák. Ezek között nagy mennyiségekben jelentkező különböző szállóporok, olvasztási felzések, megszilárdult, illetve örölt salakok, iszapok és ipari szennyvizek. Rengeteg ilyen kategória szerepel a hulladékok európai rendszerében EVC-kóddal [°Hulladékgazdálkodási Információs Rendszer, <http://www.kvvm.hu/hir>] jelölt veszélyes hulladékanyagok listáján. Ezek feldolgozása nemcsak alternatív nyersanyagforrást, hanem **aktív**

környezetvédelmet is jelent. A kinyert fém értéke mellett fontos gazdasági eredmény lehet az egyébként veszélyesnek minősülő anyag végleges tárolásának igen magas költségeinek megtakarítása is. Az ilyen fémvegyületekből az értékes fémek kinyerése a primer nyersanyagok feldolgozásánál is alkalmazott eljárások megfelelő módosított változatait igénylik.

A kémiai metallurgia tehát a fémkinyerés és raffinálás mellett, illetve ezzel összefüggésben a hulladékgazdálkodás és a környezetvédelem számára is biztosít hatékony és a modern társadalmakban nélkülözhetetlen módszereket.

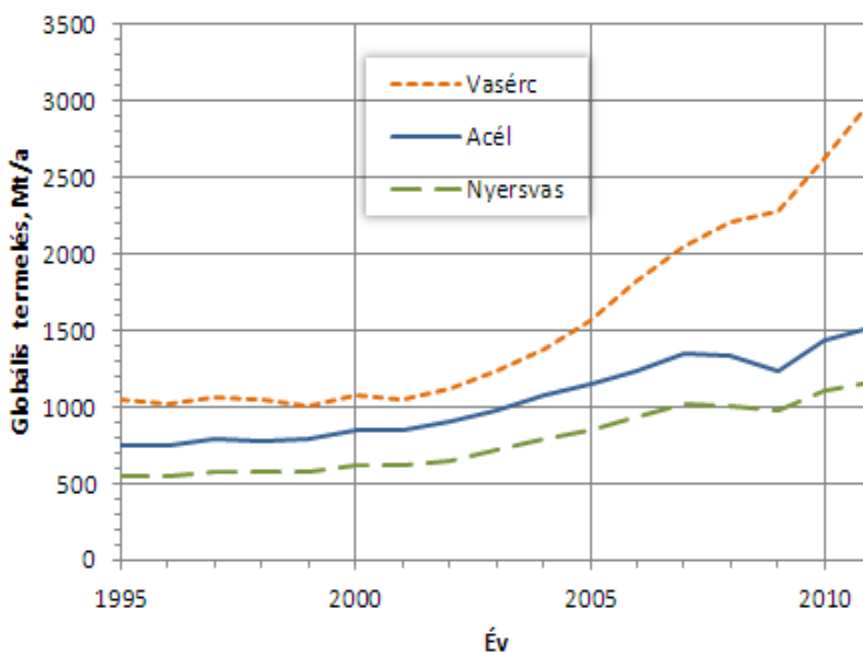
2.2. A nyersanyagok és termelt fémek mennyiségi viszonyai

Miközben a másodnyersanyagok felhasználása az utóbbi években erősödő tendencia szerint növekszik, a fémek iránti fokozódó igény az ércek felhasználása terén sem enged csökkenést. Az ipari termelés növekedése különösen a XX. sz. második felétől kezdve szolgált alapul egy progresszíven növekvő **fémkinyerési trendhez**. Ezt szemlélteti a legfontosabb szerkezeti fémek összes termelési adataiból [10Krone, K.: Aluminiumrecycling, Ver. Deutscher Schmelzhütten, Düsseldorf, 2000.] szerkesztett 4. ábra



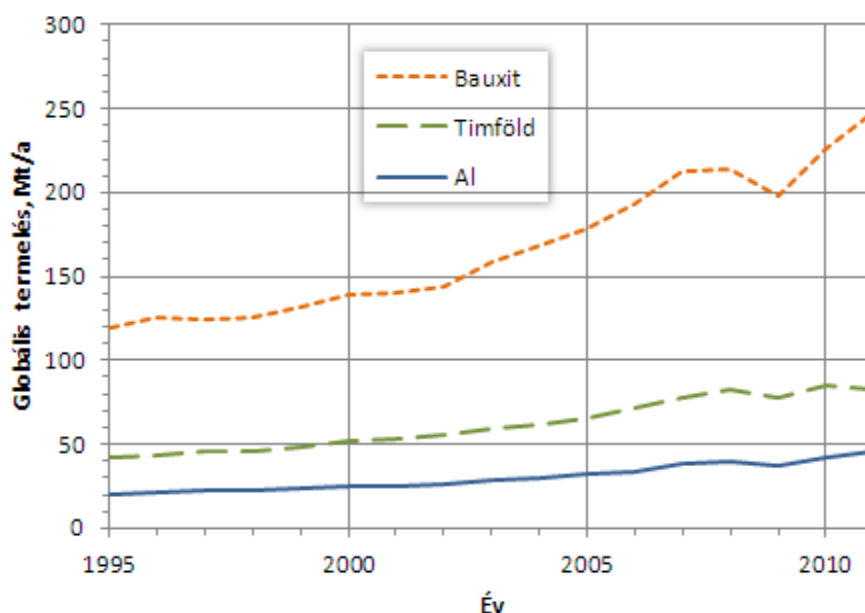
4. ábra Az alapvető ipari fémek éves termelése a legújabb kori történelem során.

A több évtizedes tendencia jelzi a II. világháború, majd az ezt követő intenzív infrastrukturális fejlesztések hatását. A XX.sz. vége felé a fémek termelése a világgazdaság bővülésének megfelelően, közel egyenletes ütemben fejlődő tendenciára váltott. Eközben a közlekedés forradalmi ütemben fejlődött, és az **alumínium** különleges tulajdonságai alapján az **acél** után a második legnagyobb mennyiségben termelt fémmé lépett elő, noha összes értékben a **réz** megőrizte a második helyét. Ez a két fém tekinthető tulajdonságaik alapján különlegesnek és gyakorlatilag helyettesíthetetlennek. A nyersanyagok típusainak jelentőségére is utalást adhatnak az ércek, illetve az ércekben megjelenő fémek, valamint a kinyert fémtermék tömegeinek az összevetése. A legfontosabb ipari fémek esetére a 5 – 9 ábrák mutatják be az összes ország termelési adatait feldolgozó British Geological Survey kiadványaiból kigyűjtött adatokból szerkesztett tendenciákat fémenként az 1995 és 2011 közötti időszakra visszatekintve [¹¹⁻¹⁵Stockwell,L.E., Hillier,J.A., Mills, A.J., et al.: British Geological Survey 2001, World Mineral Statistics, 1995-99: production: exports: imports., Stockwell,L.E., Hillier,J.A., Mills, A.J., et al.: British Geological Survey 2002, World Mineral Statistics, 1996-2000: production: exports: imports. Minerals Programme Report No.10., Taylor,L.E., Brown,T.J., Benham,A.J. et al.: British Geological Survey 2006, World Mineral Production, 2000-04., Brown,T.J., Hetherington,L.E., Hannis,S.D., et al.: British Geological Survey 2009, World Mineral Production, 2003-07., Brown, T.J, Shaw, R.A., Bide, T. et al.: British Geological Survey 2013, World Mineral Production, 2007-11.].



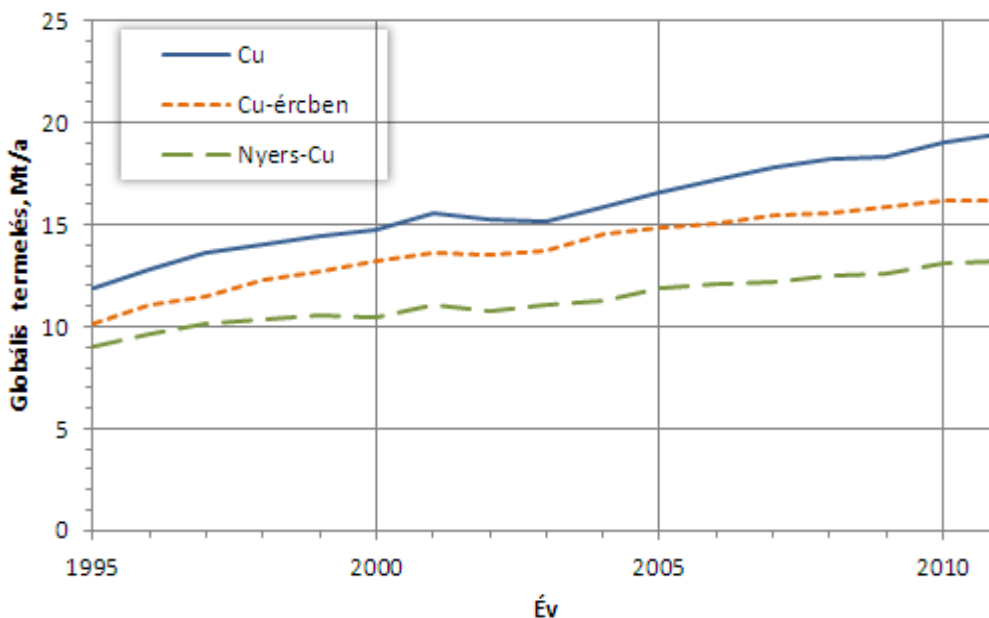
5 ábra A vasérc, nyersvas és nyersacél termelés 1995 és 2011 közötti adatai^[11-15].

A **vasérc és a nyersvas** 5. ábrán megadott mennyiségi arányai a 2005 előtti időszakban egyenletes érckészleteket jeleznek és az érc és a nyersfém termelési mennyiségeinek az aránya tükrözi az átlagos fémtartalmat. A 2008-as világgazdasági válság miatt általánosan lecsökkent kereslet a **vas és acél**, valamint a többi fém termelésében is látványos visszaesést okozott. A termelt acél és nyersvas aránya folyamatosan jelzi az acélhulladék nyersanyagként történő felhasználásának mennyiségi arányát. A **bauxit** minősége és készletei vonatkozásában hasonló összevetést lehet tenni az 6. ábra alapján, amelyben az érc és a kinyert **timföld** egyenletes és arányos tendencia szerint változott kb. 2005-ig. A válság a bauxit termelés és feldolgozás egyensúlyát is megingatta. A timföld és az ebből kinyert **primer alumínium** vonatkozásában természetesen csak a készletváltozások okozhatnak aránytalanságokat, hiszen a timföld gyakorlatilag tiszta Al_2O_3 , amelyből az uralkodóan elterjedt és közel azonos hatékonysággal működtetett redukciós technológiával állítják elő a fémet. A szintén jelentős hulladékfém olvasztással kinyert alumínium nem szerepel az összehasonlító ábrában. A hulladék alapú másodlagos alumíniumtermelés világviszonylatban már meghaladja a primer alumíniumtermelés harmadát [OECD Global Forum on Environment, Materials Case Study 2 – Aluminium, Mechelen, Belgium 25-27 Oct. 2010]. sőt Európában már több alumíniumot állítanak elő hulladékból, mint bauxitból.



6. ábra A bauxit, a timföld és a primer alumínium termelési adatai a 1995 és 2011 időszakban^[11-15].

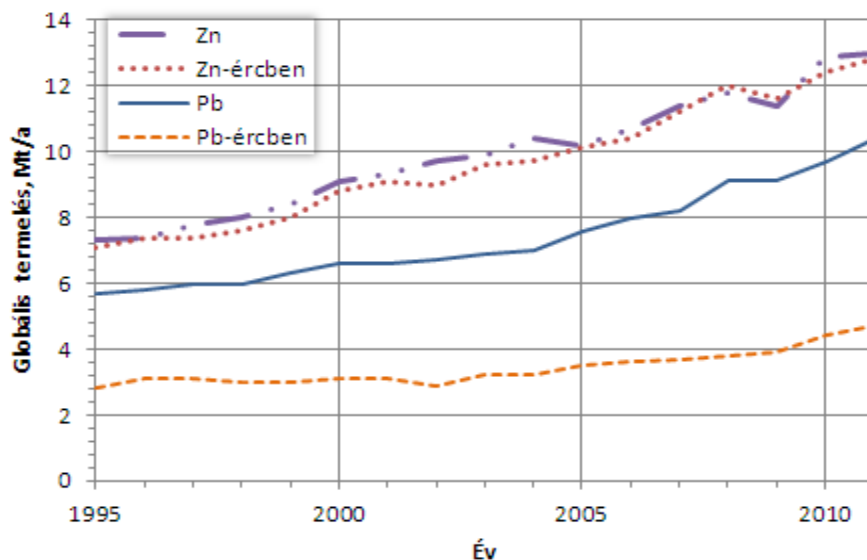
A réz esetében a 7. ábra a kitermelt érc fémtartalmának, az ebből előállított nyersfémnek, valamint a másodlagos forrásokat is tartalmazó finomított és felhasználásra alkalmas terméknek a mennyiségeit mutatja a rendelkezésre álló legfrissebb ellenőrzött statisztikai adatok alapján.



7. ábra A rézérc fémtartalma, a nyersréz és finomított réz termelés 1995 és 2011 között^[11-15].

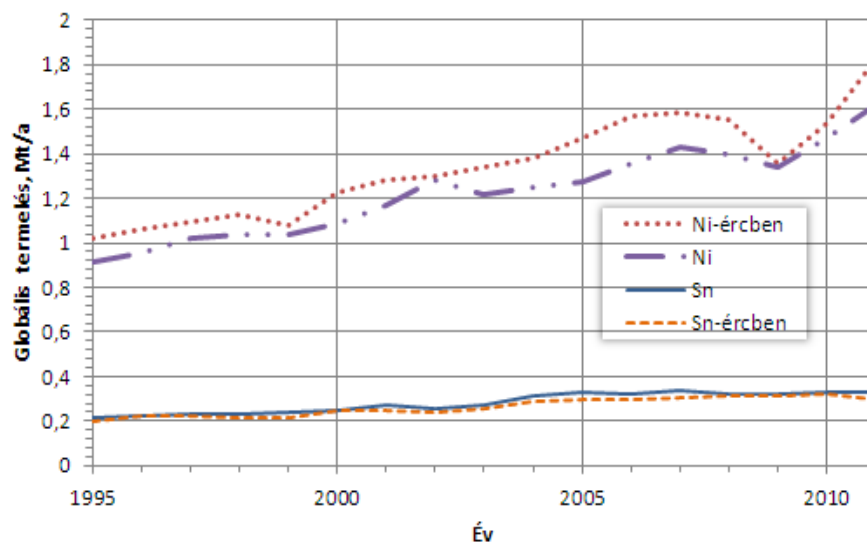
A 7. ábra egyértelműen mutatja a primer és a szekunder nyersanyagok felhasználási arányát. A legfelső és a legalsó görbék közötti különbség növekedése jelzi a rézhulladék felhasználásának növekedését a XXI.sz. első évtizede folyamán. Ez a tendencia a felhasználás növekedésével és az egyre hatékonyabb hulladékgyűjtés és feldolgozás mellett bizonyára tovább fog erősödni.

Két egészen eltérő nyersanyagstruktúrát szemléltet a 8. ábra a cink és az ólom érceinek és a kinyert fémek termelési adatai alapján. A cink esetében a szinte pontosan megegyezik az ércel kitermelt fém mennyisége a kinyert fémével. A kinyerés során fellépő fémvesztéssel közel megegyező mennyiségű lehet a viszonylag kis jelentőségű másodlagos forrásokból (fémhulladék, oxidos szállóporok) kinyert cink mennyisége. Ettől teljesen eltér az ólom esete. A 7 ábrán az ennek megfelelő görbék szemléltetik, hogy a felhasználásra alkalmas finomított ólom mennyisége több mint duplája a kitermelt ércek által hordozott ólom mennyiségének. Ez igen nagyfokú hulladék visszajáratással van összefüggésben.



8. ábra A cink és ólom ércek fémtartalma, az előállított cink és finomított ólom mennyisége 1995 és 2011 között^[11-15].

Hasonló nyersanyagstruktúrára utal a nikkel és ón esetét bemutató 9. ábra is. Ezek felhasználási formái is viszonylag kevés tiszta nikkel, vagy ón hulladék keletkezésével járnak, így az előállítás erősen függ az ércek rendelkezésre állásától és a primer metallurgiai technológiáktól.



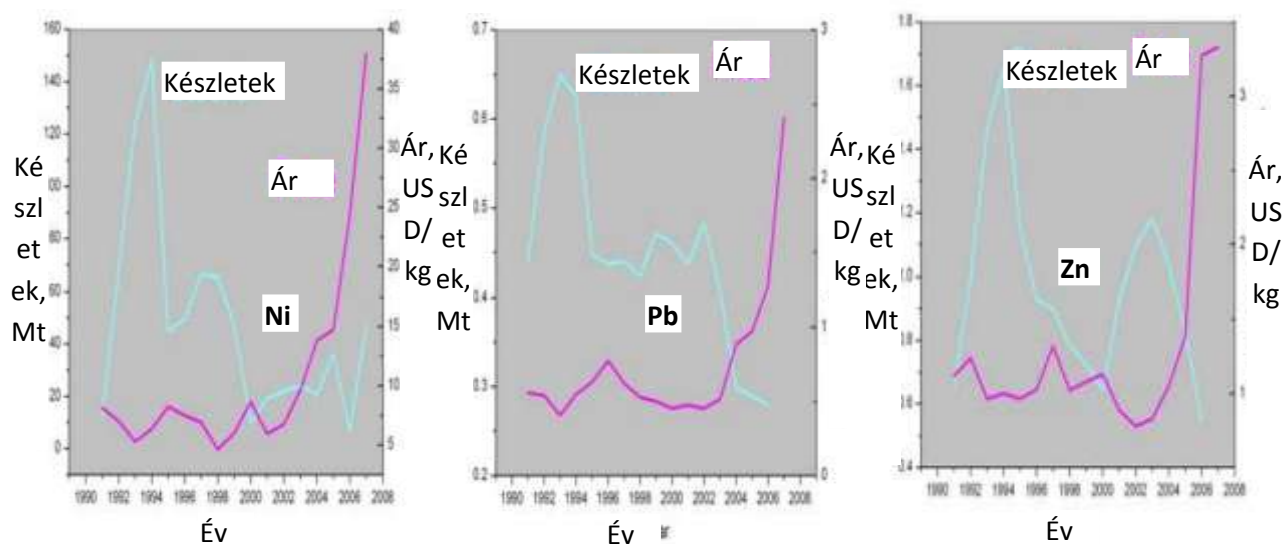
9. ábra A nikkel és ón ércek fémtartalma, valamint az előállított fém mennyisége^[11-15].

A termelési mennyiségek összehasonlító vizsgálata alapján látható, hogy az iparban használt legfontosabb fémek többsége esetében fontosak a hulladék típusú nyersanyagok, de még mindig meghatározó az ércek felhasználása. A jelenleg feltárt érckészletek, noha nem végtelenek, de még mindegyik jelentős fém esetében több évtizednyi termeléshez szükséges mennyiségben állnak kitermelés alatt. Az érckutatókat is folyamatosan végzik, sőt egyre modernebb eszközöket és módszereket alkalmaznak. Az ércképződés folyamatainak és a felszínen található árulkodó jeleinek ismerete mellett geológiai vizsgálatok egyre többszínű és pontosabb lehetőségei állnak rendelkezésre. A mágneses, illetve gravitációs térben az ércetek által okozott zavarok nagy érzékenységgel kimutathatók. Emellett szeizmikus jelek és a klasszikus, valamint a radiológiai analitikai módszerek is segítik a hatékony érckutatókat. Azonban a megtalált érctelepet több ponton végzett mélyfúrással és a magminták rétegenkénti elemzésével kell körülhatárolni. Mindezek után kezdődhet meg a kitermelés és a gazdaságos feldolgozási technológia megválasztása. A feldolgozás módszerét alapvetően meghatározza a fém előfordulási formája, amely lehetséges különböző vegyületek alakjában:

- **Termés fém** (Ez a forma csak a nemesfémekre jellemző, de a réz is megjelenhet így.);
- **Oxid** fémásványok (a reakcióképes fémek jellemző megjelenési formája a primer magmatikus kőzetekben is, egyéb fémek esetében a mélységi szulfidos előfordulások felszínhez közeli részének oxidációjával alakul ki.);
- **Halogenides** ásványok (A legnegatívabb elektródpotenciálú, legreakcióképesebb fémek – alkáli- és alkáliföldfémek – jellemző előfordulási alakja, amelyek oldhatósága miatt nagy részben a tengervizekbe kerültek.);
- **Oxisó** típusú ásványok (a másodlagos eredetű szulfátok és karbonátok mellett ide sorolhatóak a magmatikus eredetű gránitos kőzetekben diszpergált komplex oxidok, szilikátok, titanátok foszfátok. Az utóbbiak gyakorlatilag csak a másodlagos dúsulásokkal, üledékes előfordulásokban kerülhetnek érces állapotba);
- **Szulfidos** ásványok (mélységi, gyakran hidrotermális ércképződési folyamatok eredményei. Jellemzően komplex előfordulásokat alkotnak – Pb-Zn-Ag, Zn-Cd, Cu-Fe, Ni-Fe, Ni-Co – míg a vas általában jellemző kísérőfém.);
- **Arzenides** előfordulások a szulfidok mellett kisebb mennyiségben fordulhatnak elő, Cu, Ni és Co fémek esetében. A tisztán szulfidos előfordulások jelentősebbek és értékesebbek.

A másodnyersanyagok alapvetően fémek állapotúak, de az ipari melléktermékek gyakran tartalmazzák a fémeket oxidos, hidroxidos, illetve oxisós, vagy halogenides alakban. A kémiai metallurgiai módszerek minden típusú nyersanyag esetében általánosan alkalmazhatóak.

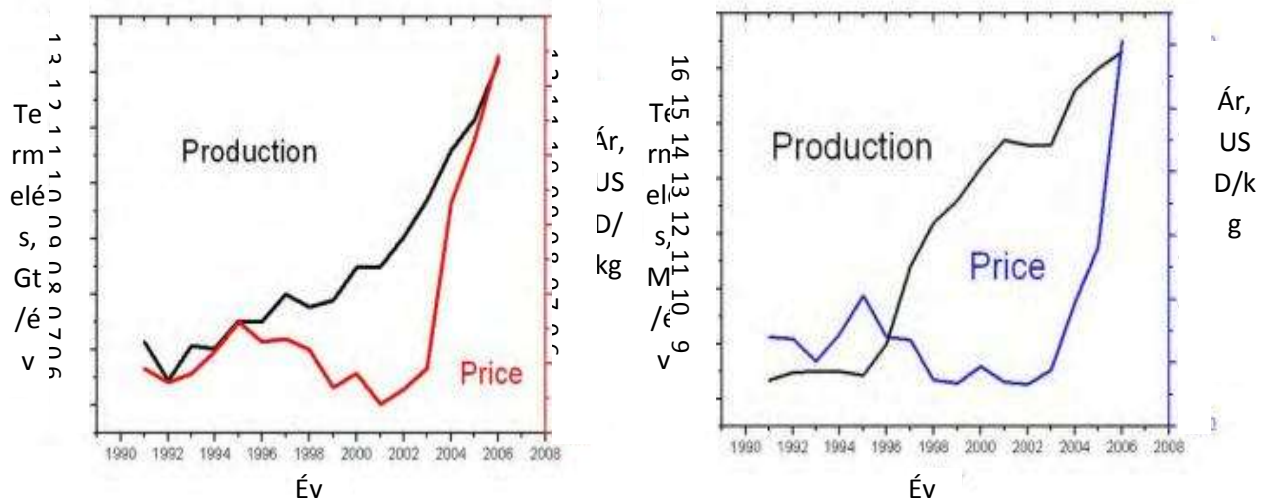
A komplex ércekből több értékes fém is kinyerhető. Egy érctelep jelentőségét a kinyerhető alap- és kísérő fémek, valamint a melléktermékek adják. Ezt kell összevetni az érckutatásba fektetett előzetes költségeivel, továbbá a bányászat, az ércelőkészítés, a szállítás, a környezetvédelem, a meddő elhelyezés, rekultiváció, valamint a fémkinyerés és raffinálás folyamatos önköltségével. Mindehhez a piaci és működési általános költségek is hozzáadódnak. Ilyen okokból jelentős készletek ismeretesek, amelyek az adott gazdasági helyzetben nem minősülnek ércnek, azonban a körülmények változásával érdekessé válhatnak a kitermelésre. Az érc értékes ásványai mellett a meddő alkotók is értékesíthetők bizonyos esetekben. A szulfidos teléreket kísérheti például értékesíthető folyópát, vagy súlypát ásványok, illetve a mindig nagy mennyiségben található vas-szulfid, a pirit. Az utóbbiak a fémkinyerés során energiahordozó, illetve reagens segédanyagként hasznosíthatóak. A kén és kénsav termelés alapvető nyersanyagai a szulfidos fémásványok. Ugyanakkor a kén-dioxid emisszió elkerülése miatt ezeknek a melléktermékek az előállítása kényszerű is. Értékük függ a helyi felvevőpiac létezésétől. A költségelemzés azonban még nem elegendő. A stratégiai jelentőségű fémek ára hagyományosan igen nagy ingadozásokat mutat. Alapvető meghatározó tényező a felhalmozott készletek nagysága. Ezt szemléltetik a 10. ábrán bemutatott időgörbék a nikkel és az ólom esetében.



10. ábra A Ni az Pb és a Zn ára és a készletek mennyisége az 1991-2007 időszak során.^[11-15]

A Londoni Fém-tőzsde (LME) irányadó árai azonban nemcsak a készletek, hanem a politikai légkör alakulására is érzékenyen és erős kilengésekkel reagálnak. Mivel a fémkitermelés beruházási költségei magasak, így csak jelentős nyersanyagkészlet és a technológiai fejlődés által garantált bővülő kereslet esetén telepítenek új létesítményeket. Ekkor viszont igen jelentős helyi szociális és infrastrukturális fejlődés is kötődik a tevékenységhez.

A fémnek ára és a termelési teljesítmény között is létezik összefüggés, amelyet a 11. ábra szemléltet az acél és a réz példáján.



11. ábra Az acél és a réz termelése és ára közötti kapcsolat az 1991-2007 időszak során.^[11-15]

A készletek és a politikai helyzet által kialakított piaci ár természetesen irányítja a termelő kapacitások kihasználását. Alacsony árak esetén a fémelőállító kapacitások jelentős részét időlegesen leállítják, és a fenntartási költségeket a minimális szintre csökkentik. A hullámzó piaci viszonyokra számítva érdemes ezt a gyakorlatot követni, hiszen egy újabb áremelkedési ciklus alatt, a termelés csökkentése, illetve szüneteltetése alatt megemelkedett fajlagos költségek visszatérülhetnek. Ezt a gyakorlatot azonban csak a megfelelően tőkeerős és munkaerővel, valamint saját készletekkel is rugalmasan ellátott termelőkapacitások képesek követni hosszabb távon. Ezeknek a feltételeknek a hiányában a fémelőállító üzem csődbe juthat.

Az érc értékét a fő alkotók mennyisége és fajtája mellett a meddő ásványok típusa is befolyásolja. A fémek nagyszerű tulajdonsága az olvadt állapotban való elkülönülés a vegyület

alakú anyagoktól. Ezen alapul a pirometallurgiai feldolgozás, melynek során a redukált fém végül nagysűrűségű olvadék formájában fizikailag is elkülönül a felette összegyűlő olvadt oxidokból kialakuló salaktól. Az elválasztás tökéletessége függ a salak összetételétől, így a nyersanyag meddő alkotóitól. Ezt általában megfelelő oxidokból álló salakképző adalékokkal, illetve a meddő alkotókat különböző arányban tartalmazó ércek önjáró keverékével lehet biztosítani.

3. Előkészítő technikák

A fémek primer nyersanyagokból történő kinyerése az értékes ásványt alkotó vegyület kémiai bontását, a fém redukcióját igényli. Kivételt képeznek a nemesfémek, amelyek már a nyersanyagban is redukált állapotban fordulnak elő. Ebben az esetben viszont a különlegesen kis fémkoncentráció és a hordozó kőzetben elszórtan található mikroszkopikus méretű fémszemcsék jelentenek nehézséget, amit szintén kémiai módszerekkel lehet gazdaságosan áthidalni. A fémkinyerés műveletére sor kerülhet közvetlenül a nyersanyagforrás mellett, vagy az ércet gazdaságos fizikai előkészítés, dúsítás után távolra elszállítva. Az arany ércei nagyon kis fémtartalmúak, ezért mindig a bánya mellett, helyben létesített feldolgozó üzemben történik a fémkinyerés. Az utóbbi művelet energia és vegyszer igénye viszonylag kicsi, a kinyert fém kis mennyiségű és jól szállítható, noha különös biztonsági intézkedéseket is igényel a koncentrált értéke miatt. A nagy fémtartalmú bauxitot és vasércet azonban mindig elszállítják, hiszen ebben az esetekben nagyságrendekkel kevesebb a meddő relatív tömege, valamint a fémkinyerés jóval nagyobb energiaigényt jelent. Az utóbbi szempont miatt az olcsó – általában vízi erőművek által szolgáltatott – elektromos energia, illetve a jó minőségű kohókoks, valamint a nagy tömegű fémterméket feldolgozó technológiák irányítják a fémkinyerési központok elhelyezkedését.

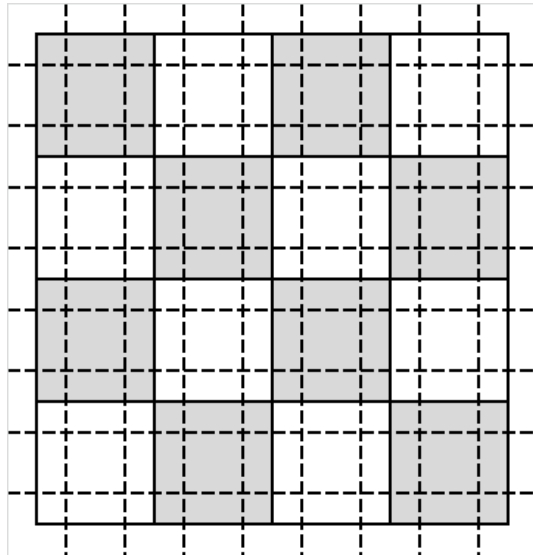
A fém kinyerése annál gazdaságosabb, minél nagyobb koncentrációban tartalmazza azt a nyersanyag. A pirometallurgiai eljárásoknál a sok meddő jelentős olvasztókapacitást köt le és erősen megnövelheti az energiaigényt. A hidrometallurgiai feldolgozás abban az esetben igényelhet szintén dúsítást, amikor a nyersanyagot termikus előkezeléssel kell a megfelelő oldhatóságot biztosítani. A fizikai ércdúsítást még a bányauzem területén érdemes végezni, mivel így elkerülhető az elválasztott meddő anyag szállítása, valamint ennek a megfelelő elhelyezése is könnyebben megoldható az ipari és lakó területektől távoli bányahelyszínek közelében.

A primer nyersanyagok általában nagy és heterogén darabokként kerülnek a felszínre. Az értékes fémet tartalmazó vegyületek kristályai, valamint az előforduló kísérő fémek ásványai az értéktelen meddő kőzetmátrixba ágyazódva többé-kevésbé elszórtan fordulnak elő. Akármilyen geológiai folyamatok révén is keletkezett az érc, a meddő ásványok jelenléte általános. Az ércdarabot alkotó különböző ásványi szemcsék különválasztásának alapvető feltétele az ennek megfelelő szemcseméretet eredményező aprítás. Ezt nevezzük mechanikai feltárásnak, ami a különböző összetételű és fizikai tulajdonságú fázisokat egymástól többé-kevésbé elkülönülő szemcsékbe juttatja, illetve hozzáférhetővé teszi.

3.1. Mechanikai feltárás

A kitermelt nyersanyag a darabok nagy mérete és heterogén összetétele miatt közvetlenül nem alkalmas a fémkinyerésre. Első lépés a durva törés, majd malmokkal több lépésben őrölve érik el a megkívánt – általában liszt finomságú - szemcseméretet. A finomabb szemcseméret elérése hosszabb és több lépéses folyamat, miközben a malmok üzemeltetése sok energiát igényel. Az őrlés költsége tehát erősen függ az ásványi alkotók eloszlásától és minőségétől. Azonban nemcsak a vonatkozó költségek, hanem az ezt követő dúsítás hatékonysága is alapvetően függ a mechanikai feltárás fokától, hiszen az értékes és meddő ásványi szemcsék fizikai elválasztása ennek megfelelően valósítható meg. A fémkinyerés további költségeit pedig a dúsítás mértéke befolyásolja, akármilyen kémiai metallurgiai módszert is kíván meg a nyersanyag vegyi összetétele.

Abban az ideális esetben, ha az értékes és meddő szemcsék határán hasadna az érc, a szemcsék méretére történő őrléssel a kapott szemcsék vagy értékes, vagy meddő ásványt tartalmazhatnának. Azonban az ércek anyagai koherensek, és a hasadás kevéssé követi a szemcsehatárokat. Amennyiben a hasadási vonalak a szemcsehatároktól függetlenül a szemcsék belsején áthaladnak, az őrlés finomságától függő mértékben kaphatunk homogén szemcséket. A 12. ábra vázlatosan mutatja egy ércdarab idealizált keresztmetszet részletét, amelyben az értékes és a meddő szemcsék egyenlő méretűek és a törésvonalak a szemcse lineáris méretének felével egyező osztásúak [¹⁶Gaudin, A.M.. The Principles of Mineral Dressing, McGraw Book Co. 1939.].

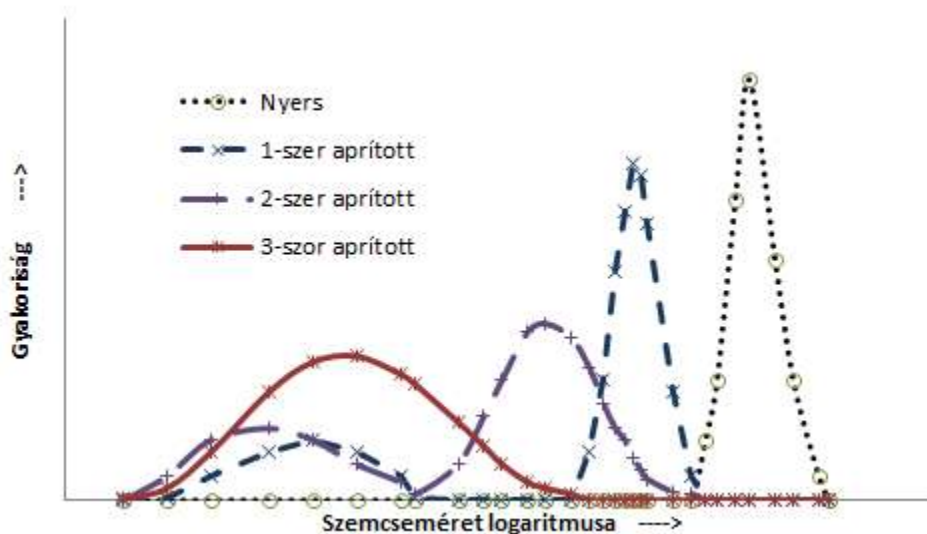


12. ábra Azonos keresztmetszetű és szabályos alakú, koherensen kötődő értékes és meddő szemcsékből álló érc hasítása a szemcseméret felének megfelelő osztású síkokkal^[16].

Egy ilyen osztás mellett a modell darab aprításából származó szemcsék egy negyede lesz homogén és három negyede azonos arányban kevert heterogén. Egy nyolcada a kapott szemcséknek csak értékes, másik egy nyolcada pedig csak meddő ásványt tartalmazna. Tehát az őrlés még a szemcsehatároktól teljesen független hasadási rendszer esetén is képes az alkotókat valamilyen mértékben különválasztani. A homogén szemcsék aránya növelhető az szemcseméret csökkentést fokozva. Az őrlés költségessége miatt általában az értékes ásványi szemcsék kinyerni még érdemesnek tartott méretfrakcióját jellemző értéknek csak a negyedrészéig csökkentik az ércszemcsék átlagos méretét [¹⁷Gilchrist, J.D.: Extraction Metallurgy, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.]. Leggyakrabban ez a 100 μm -es végső szemcseméret nagyságrendnek felel meg. A több fokozatú őrlés után az anyag sajátosságától függően különböző szélességű szemcseméret eloszlási spektrum alakul ki. Abban az esetben, ha a kb. 50 μm alatti frakció részaránya jelentős, a tovább feldolgozást megnehezítő, illetve anyagvesztéget növelő iszap keletkezésével is számolni kell.

Az aprítási műveletek alapvetően az elsődleges (kb. 5-10 mm átlagos szemcseméretet adó) törésből, durva őrlésből és az ezt követő finomra őrlésből állnak. Gyakorlati szempontból a törési folyamatokban annyi különbség van, hogy eleinte a nagyobb darabok az eredendő makro-repedések miatt könnyebben aprózódnak. Kevésbé érezhető, de nyilvánvaló különbség a törés és az őrlés között az anyag darabjait érő hatásokban van. A törés folyamán a fő hasadási irányok mentén szétesnek a nagy ércdarabok. A hasadással a nagy darabokból csökkent méretű darabok

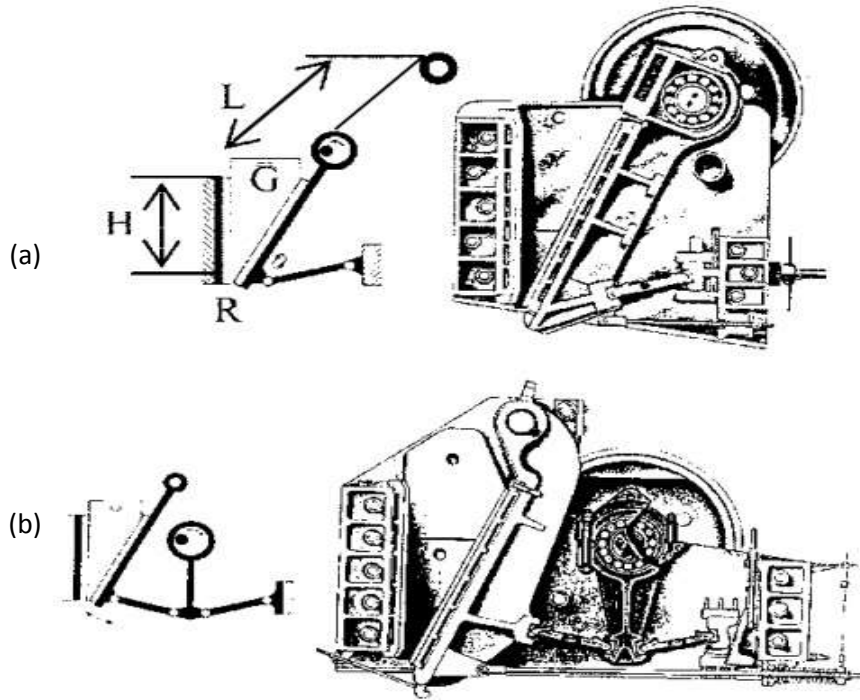
keletkeznek. Ugyanakkor, a szabálytalan - sok csúccsal és éllel jellemezhető - alakjuk, valamint a belső szerkezeti hibák miatt kis szemcsék is keletkeznek. Az eredetileg közel egységes méretű darabokból álló nyersanyag jellemzően két eltérő átlagos méretű- durva és por - frakcióra bomlik, amelyek aránya további aprítással változik. Ennek során főleg a viszonylag nagy darabokat éri a mechanikai behatás, így ezek mérete közelít a mindig keletkező poros frakció legnagyobb szemcséihez. Az őrlés során viszont gyakorlatilag minden szemcsét közel egyformán éri a mechanikai behatás, míg végül egy modulusú, noha nem szimmetrikus granulometriai eloszlás alakul ki. A 13. ábra a viszonylag homogén szemcseméretű nyersanyagból az aprítás ismételt lépései után kapott őrlemény szemcseszerkezetének a változásait szemlélteti. A finom szemcsék gyarapodását segíti elő az attríciós – dörzsölő - hatás is. Ennek során a törékeny anyag felületi érdességének a letöredezésével keletkeznek az apró szemcsék. Egy harmadik mechanizmus az ütőmunkával törés, amikor a szabad szemcséket őrlőtestek, vagy más szemcsék nagy energiával ütnek és a kinetikai energia belső feszültséget hoz létre, ami a repedések és a szemcse szerkezeti heterogenitásából adódó belső felületek mentén aprózódást okoz. Ez ilyen mechanizmust alkalmazó aprítógépek különösen kedvezően alkalmazhatóak a heterogén érc darabokban bezáródott értékes fém-ásványok mechanikai feltárására.



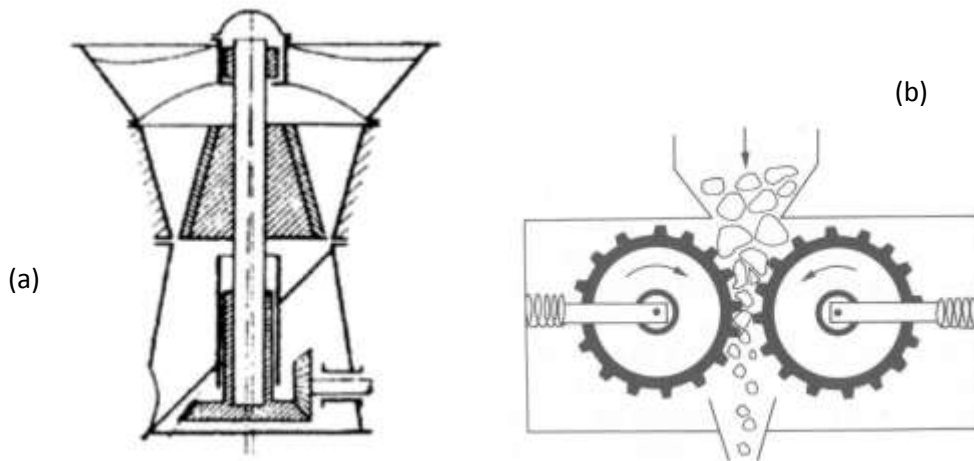
13. ábra Azonos keresztmetszetű és szabályos alakú, koherensen kötődő értékes és meddő szemcsékből álló érc hasítása a szemcseméret felének megfelelő osztású síkokkal.

3.2. Törés

A nagyméretű darabokból álló bányászott ércek durva aprítását pofás, kör-, vagy hengeres törőgépekkel végzik. Az előbbi két esetben egy rögzített sík, illetve kúpos oldalfelülethez nyomja a mozgó pofa, illetve kúp a darabokat, miközben az anyag összeroppan. A keletkező kisebb szemcsék a szűkebb tér felé haladva tovább is aprózódnak. A törőfelületek minden esetben nagy mangántartalmú Hadfield-acélból készülnek. Noha a pofák mozgását is lehet úgy módosítani, hogy ne csak nyomóerők, hanem felületi dörzshatás is szülessen, erre a legalkalmasabb a kör- illetve kúpos törő kivitele. Az összetett mozgást okozó erők mellett nagyobb mennyiségben keletkeznek finom lemorzsolódó szemcsék. Ez egyrészt növeli a teljesítményt, másrészt fokozza az átlagos szemcseméret csökkenést. Ugyanakkor puhább, képlékenyebb anyagok esetén az egyszerű nyomóerőkön alapuló aprítás a megfelelő módszer. A 14. ábrán bemutatott egy- illetve kétingás pofás törők [18Csöke B.: Fő méret- és üzemjellemzők meghatározása az aprítóművek gépeinél, Építőanyag, 58, 4, 2006,107-112.] előnye a nagy kiinduló darabméret lehetősége és a rugalmasság. A bányákban működő berendezések képesek lehetnek széles határok között, akár több méteres átmérőjű darabokat is tartalmazó anyagokat is fogadni. A kapacitásuk több száz tonna is lehet óránként, miközben 5-10-szeres méretcsökkenés érhető el. A törőlap kb. 1- 6 Hz tartományba eső frekvenciával mozog. A 15.a ábrán vázolt körtörők esetében viszont finomabb szemcseméret érhető el, noha kisebb kiinduló darabnagyság mellett és az érc szemcsék elsősorban egymáshoz nyomódva aprózódnak, ami csökkenti a drága anyagból kimunkált törőfelületek kopását. A teljesítményük a pofás törőkéth jelentősen felülmúlja kemény nyersanyagok esetében. A hengeres törők – ahogyan a 15.b ábra is szemlélteti - viszonylag egyszerű kivitelűek, de csak szűk mérettartományban tudnak nyersanyag darabokat fogadni és a méretcsökkenés is csak 3-szoros. Mivel ez esetben alig van kölcsönhatás az ércdarabok között és csak kismértékű a felületi dörzsolás, aránylag ebben az esetben képződik a legkevesebb finom szemcse és a méretcsökkenés is általában csak háromszoros, valamint kemény anyag törésekor a hengerek elhasználódása is nagymértékű. Több hengeres törőt – csökkenő résmérettel egymás után és viszonylag kis méretcsökkentési fokkal üzemeltetve, valamint a méreten aluli szemcséket kiszítálva, nagyon szűk mérettartományokra bontható szemcseszerkezet érhető el a termékben. További előnye ennek a törési technikának a nedves tapadó anyagok jó kezelhetősége, amelyek a pofás és kúpos törőket hajlamosak eltömni.

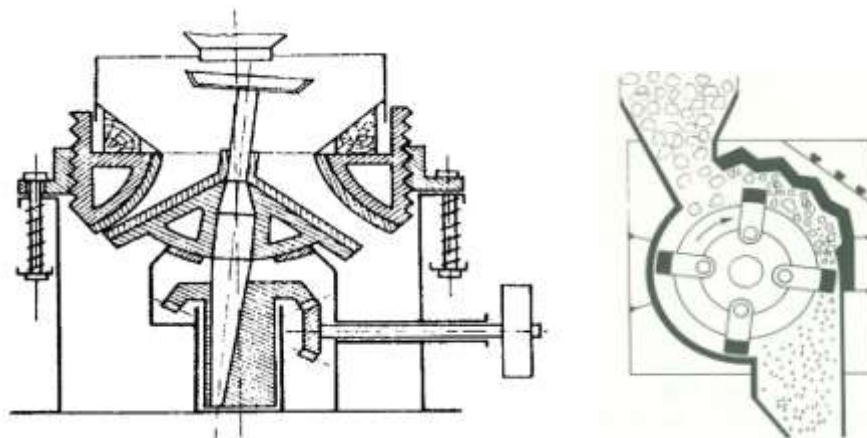


14. ábra Az egy (a) - és kétingás (b) pofás törők vázlatai (H – álló törőlap magassága, L-
lökethossz, G – garat, R – rés)^[18]



15. ábra A tipikus körtörő (a) és hengeres törő (b) szerkezeti vázlata^[17,18]

Az ércelőkészítés során általában a bányából érkező legnagyobb méretű darabokat pofás törővel előtörik, majd a kb. 50 mm szemcseméretig leggyakrabban a 16. ábrán vázolt Symons-féle kúpos törőkkel redukálják és ezt követi a másodlagos törés kúpos, hengeres, illetve kalapácsos (16. ábra) törőkben a kb. 5 mm körüli, vagy akár ez alatti szemcseméret eléréséig.



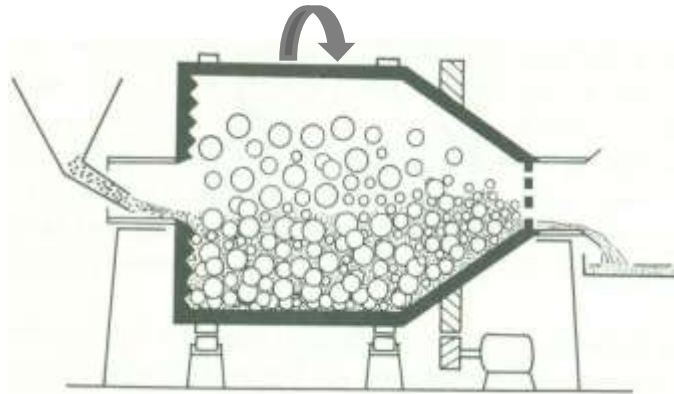
16. ábra A Symons-féle kúpos törő és a kalapácsos törő szerkezeti vázlatai^[17-18]

A kúpos törő előnye a kis méret melletti nagy teljesítmény mellett a rés automatikus tisztulása az excentrikus forgás közbeni ciklikus tágulások következtében. A kalapácsos törőket általában a gyenge, törékeny anyagok aprítására alkalmazzák, noha a tapadós képlékeny ércek esetében is előnyösek lehetnek, hiszen ebben a törőben nem tömörödik össze a feladott anyag. Kemény anyagok esetében túl erős kopás lép általában fel. A kalapácsos törőben az aprító hatást a kalapácsfejektől, vagy az ércdaraboktól, illetve az ütköző faltól kapott ütések fejtik ki. Viszonylag nagy (akár 1 m-es) darabokat is fogadhatnak a legnagyobb ilyen berendezések és a kapacitás elérheti 2000 t/h értéket, a redukció foka pedig akár a 40-et is. A kapott szemcsék mentesek a mechanikai feszültségektől. Ez a tulajdonság a pirometallurgiai eljárásokból kapott salakok szerkezeti anyagként való hasznosítását megelőző törés esetén lehet szempont.

3.3. Örlés

A töréssel kapott több milliméteres átmérőjű szemcséket a jobb mechanikai feltárás érdekében finomra kell őrlni. Erre a célra általánosan a hosszanti tengelye mentén vízszintesen forgatott hordó alakú golyós (illetve azonos elven működő rudas) malmokat használják. Egy ilyen berendezés vázlata látható a 17. ábrán. A forgó dob belsejét cserélhető kemény bélés burkolja és a tört érc szemcséit a forgatás hatására a falról visszazuhanó őrlőtestek (öntöttvas, illetve acél golyók, rudak) végzik. A hatékonyabb őrlést a golyók emelésével speciális kiképzésű fal, illetve emelőbordák segíthetik. A kopó alkatrészek hagyományosan nagy (~ 13%) Mn-tratalmú Hadfield

acélból készültek, azonban kisebb malmok esetében megfelelő működés és kisebb zajhatás érhető el gumibéléssel is.



17. ábra A golyós malom szerkezeti vázlata^[17]

A betétanyaghoz vizet keverve, kb. 25 – 50 % nedvességtartalommal adják fel, amely a forgás közben végighalad a hossz tengely irányában és a malom mások homloklapján kialakított és megfelelő lyukbőségű rácson távozik. A rácsnak az elsődleges szerepe az őrlőgolyók visszatartása, de megakadályozza a túlméretes szemcsék távozását is. A golyók mérete nem egyforma, ami a finomabb őrlést is elősegíti, de természetes következménye is a fokozatos elhasználódásnak és rendszeres pótlásnak.

Az őrlés hatékonyságát az igen nagyszámú ütés biztosítja. A malom forgási sebességét úgy kell beállítani, hogy a golyók legalább a beltér magasságának a két harmadáig emelkedjenek és a keresztmetszet ellenkező oldalán felgyűlő durvább szemcsék irányába repülve essenek vissza. Minél nagyobb a fordulatszám, az őrlőtestek annál tovább maradnak az oldalfalhoz tapadva a forgatás folyamán. Egy D [cm] belső átmérőjű malomban az őrlés megszűnésével járó kritikus percenkénti fordulatszám:

$$n_c = \sqrt{\frac{g}{2D} \frac{60}{\pi}} \cong \frac{423}{\sqrt{D}} \quad (1)$$

az átmérő négyzetgyökével fordítottan arányos. Közel 50%-os töltöttség és bordázott oldalfal esetén az optimális körülmények a kritikus fordulatszám kb. 75%-ának felelnek meg. Azonban sima oldalfal és kis töltöttség esetén a betét és a bélés között jelentős sebességkülönbség „slip”

léphet fel, amikor a „centrifugálódást” okozó kritikus fordulatszám sokkal nagyobb is lehet, mint az (1) képlet szerinti elméleti érték. Az elméleti kritikus fordulatszám felett működtetve a malmot, az őrlés hatásfoka nő, mivel nagyobb fokú a dörzsölő hatás, ugyanakkor a bélés és az őrlőtestek kopása is erősebb. Ez az anyag szennyeződésével is jár. Ha a betétet védeni kell a vasas szennyeződéstől, akkor porcelán, vagy gumi bélést és porcelán, vagy kemény kvarc, flintkő őrlőtesteket használnak. Ilyen malmok átmérője kisebb, ami az őrlőgolyók kímélését szolgálja, de a csökkent hatékonyságot a hosszabb mérettel kompenzálják. Egy további variációként lehetséges a golyó alakú őrlőtestek helyett a malom hosszanti tengelyével párhuzamosan elhelyezett vastag acélrudakat alkalmazni. A rudas malmok előnye a durvább szemcsékre ható preferenciálisan őrlés, ami egyenletesebb szemcseméretet eredményez. A nagyobb szemcsék ékelődnek a rudak közé, míg a finomabb szemcséket a vizes közeg áramlása a rudak között a kilépő nyílás felé sodorja. Így elkerülhető az iszapképződés és csökkenthető az oxidáló hatás, ha szükséges. Ugyanakkor, nagyobb figyelemmel kell kísérni az őrlő rudak kopását és az ennek következtében esetleg fellépő törésüket.

A malom hosszához viszonyítva többszörös átmérőjű kialakításban és levegőárammal működik az autogén őrlés. Ebben az esetben a légárammal kihordott szemcséket egy ciklonos osztályozóban terelik két irányba. A mérethatáron felüli szemcséket a nyersanyaghoz visszajáratják, és újra őrlik, így jól kialakíthat a megfelelő szemcseméret. A nagy átmérő mellett a kisebb sűrűségű ércdarabok is elég kinetikus energiával zuhannak le, de biztosítani kell ezen felül a széles mérettartományt is, ugyanis a nagy darabok helyettesítik itt az őrlőtesteket. Az autogén őrlésre a törékenyebb és heterogén szemcseszerkezetű anyagok bizonyulnak általában a legalkalmasabbnak, azonban ilyen esetben ez a technika jelenti a legolcsóbb megoldást. Az őrlést követő szemcseméret szerinti osztályozás, szitálás, valamint a határértéken felüli méretű szemcsék visszajáratása nemcsak az autogén malmoknál, hanem a leggyakrabban használt golyósmalmoknál is szokásos. Az ilyen zárt rendszerű folyamatban gyorsabb anyagáram mellett kisebb mértékű az iszapképződés, valamint jobban irányítható a termék granulometriai eloszlása. A rudas malmokban – hasonlóan a pofás törőkhöz - viszont maga az őrlés is szabályosabb szemcseméretet eredményez, így a visszajáratást nem tartalmazó, nyílt rendszerű üzem a jellemző. A nyersanyag megfelelő szemcseméretének a kialakítása költséges folyamat, de a fémkinyerést célzó további feldolgozás hatékonyságát alapvetően befolyásolja.

3.4. Az őrölt szemcsék osztályozása, különválasztása

A további feldolgozás szempontjából fontos lehet az őrölt anyag minél homogénebb frakciókra bontása. A nagy mennyiség és a kis méretek miatt ez nem valósítható meg manuális úton. A jellemző fizikai tulajdonságok különbözősége alapján kell az őrölt anyagot mozgatva az egymástól különböző frakciókat eltérő irányokba terelni. Az alapvető feladat a szemcsék méret szerinti osztályozása, amivel az adott feldolgozó technikához alkalmas mérettartomány kialakítható.

3.4.1. Különválasztás fizikai jellemzők alapján

A szitálás során a szemcsék nagy mennyisége válogatható egyszerre szét a lyukbőség alatti és feletti átmérővel rendelkező frakciókra. Sőt egymást követő csökkenő lyukbőségű szitákkal különböző szemcsefrakciókra bontható az őrölt nyersanyag. A sziták felületei általában egymásra merőleges rudakból, vagy huzalokból kialakított négyzetes lyukakból állnak, noha lemezből furatokkal kialakított változat is létezik. A lyukbőséget a finomabb tartományban gyakran a „mesh” mérettel fejezik ki, ami az egy hüvelykre jutó – a lyukakkal közel azonos átmérőjű - huzalok számát jelenti. A legfinomabb szita a 400 mesh méretű, ami kb. 40 μm átmérőjű nyílásokat tartalmaz. Az adott lyukbőséghez közeli méretű szemcsék határozott elválasztása csak megfelelő mozgatással lehetséges, melynek során az egyes szemcsék több irányból is próbálhatnak a nyíláson átjutni. Ennek érdekében megfelelően lejtő forgó hengeres dobszitákat, vagy rázott síkszitákat lehet használni. Mindegyik esetben lényeges a szita optimális töltöttségi szintjét tartani, ami néhányszorosa az átlagos szemcseméretnek. Továbbá, tisztítani kell az eltömődött nyílásokat különféle mechanikus megoldásokkal.

A méret szerinti frakciókra bontáson túl, további osztályozási lehetőségek is adódnak az eredetileg nagyon heterogén ércdarabok finomra őrlése után. Alapvető folyamat a különböző típusú szemcséknek a gravitáció, a felhajtó és közegellenállási erők hatására fellépő eltérő mozgása egy folyékony, vagy légnemű közegben. A szilárd szemcsék szedimentációjának nemcsak az osztályozásban, hanem később, a hidro- illetve pirometallurgiai fémkinyerésben és a fémolvadékok tisztításában is nagy jelentősége van. Ezért érdemes az alapvető törvényszerűségeket részletesebben tárgyalni. A gravitációs elválasztást létrehozó erők közül a ρ

sűrűségű és ideálisan gömb alakúnak tekinthető d átmérőjű szemcsére ható súlyerő és a ρ_o sűrűségű közegből származó felhajtóerő triviálisan kifejezhető. A közegellenállási erő mindenképpen függ a mozgó részecske relatív sebességétől, azonban az összefüggés lehet lineáris, illetve négyzetes a kölcsönhatás jellegétől függően. Viszonylag lassan mozgó ideális gömb alakú szemcse körül a közeg „szétnyílik” és lamináris mozgásba jön. Az ebből származó és ellenerő (F_e):

$$F_e = F_{lam} = 3\pi\eta d v \quad (2)$$

a Stokes-törvény szerint, arányos a szemcseátmérővel (d), a közeg a nyíróellenállását kifejező dinamikus viszkozitással (η , Pas) és a relatív sebességgel (v). Azonban nagyobb sebesség esetén turbulens áramlás alakul ki a szemcse körül, ami már nemcsak az összefüggő közeg nyírását, hanem mozgását is jelenti. Így a Newton-törvény szerint az ellenállási erő:

$$F_e = F_{turb} = \frac{\pi}{8} \rho_o d^2 v^2 \quad (3)$$

négyzetesen arányos az ideálisan gömb alakú szemcse átmérőjével és sebességével, ahol ρ_o a közeg sűrűsége. Az eredő erő határozza meg a részecske gyorsulását (a) a dinamika harmadik alaptörvénye szerint:

$$\frac{1}{6} d^3 \pi (\rho - \rho_o) g - F_e = \frac{1}{6} d^3 \pi \rho a \quad (4)$$

lamináris, illetve turbulens áramlások eseteire ez a dinamikai egyenlet a szemcse gyorsulására a

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{lam} = \frac{\rho - \rho_o}{\rho} g - \frac{18d^{-2}\eta v}{\rho} \quad (5)$$

illetve a:

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{turb} = \frac{\rho - \rho_o}{\rho} g - \frac{3}{4} \frac{\rho_o}{\rho} d^{-1} v^2 \quad (6)$$

kifejezéseket adja. Mivel a közegellenállási erő a sebességgel nő, a gyorsulás hamar megszűnik és a $dv/dt = 0$ peremfeltétel esetén a kialakuló végsebesség (v_{max}) kapható mindkét közegáramlási képre:

$$(v_{max})_{lam} = d^2 \frac{\rho - \rho_o}{18\eta} g \quad (7)$$

$$(v_{max})_{turb} = \sqrt{\frac{4}{3} d \frac{\rho - \rho_o}{\rho_o} g} \quad (8)$$

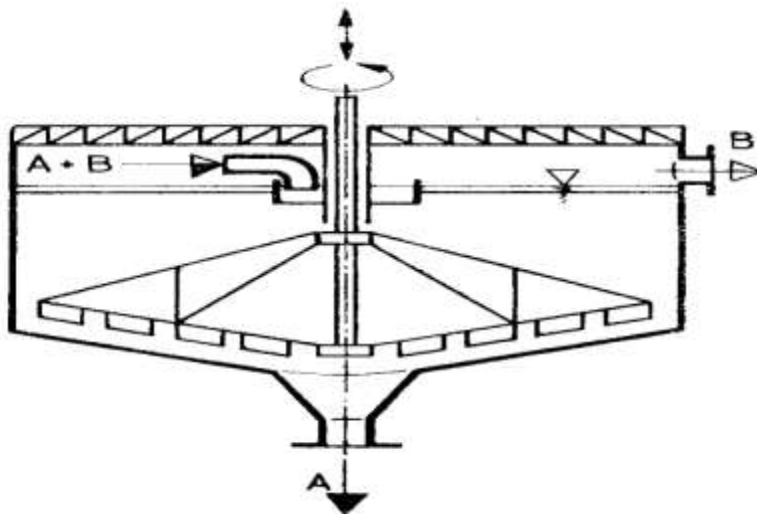
A fenti két képlet közötti választáshoz ismerni kell a közegben mozgó szemcse körüli áramlási viszonyokat. Ennek jellemzésére a dimenzió nélküli Reynolds-szám

$$Re = \frac{vd\rho_o}{\eta} \quad (9)$$

alkalmas, ahol d a szemcse átmérője, illetve a jellemző lineáris mérete. A vizes közeg dinamikai viszkozitása jó közelítéssel 0,001 Pas, sűrűsége pedig 1000 kg/m³ értékűnek vehető. Teljesen lamináris az áramlás a mozgó szemcse körül, ha Re értéke kb. 0,2 alatti és teljesen turbulens, ha az 800 feletti. A (9) képlet szerint, egy 0,001 m átmérőjű szemcse esetében a lamináris tartomány kb. $2 \cdot 10^{-4}$ m/s alatti, a turbulens tartomány pedig 0,8 m/s feletti relatív sebességek esetén kizárólagos. A kritikus sebességek közötti tartományban az áramlási kép vegyes. A szemcse átmérőjével fordított arányban módosulnak a fenti kritikus sebesség értékek. Így a lamináris áramlásnak megfelelő (7) képlet általában csak az igen finomra ($< 100 \mu\text{m}$) őrölt és a közegénél viszonylag kis mértékben eltérő sűrűségű nyersanyag esetében felel meg pontosan a valóságnak. A turbulens áramlási viszonyokra érvényes (8) képlet pedig csak a nagyméretű ($> 1 \text{ mm}$) és a közegtől jelentősen eltérő sűrűségű szemcsék esetében helyes. A gyakorlatban leginkább előforduló köztes esetekben nehéz elméletileg helyes megoldást adni a szemcse relatív mozgási sebességére. A gyakorlatban a turbulens viszonyoknak megfelelő (8) képlet argumentumában a Rittinger-féle korrekciós tényezőt alkalmazzák [¹⁷Gilchrist, J.D.: Extraction Metallurgy, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980], amely értéke az ércelőkészítésnek megfelelő szokásos körülmények között 2,5. Az áramlási kép ilyenkor gömbszerű szemcsék esetében is összetett, de emellett figyelembe kell még venni a szemcséknek az ideálistól eltérő alakját is. A gömb alakú szemcsék jelentősen

gyorsabban mozognak a közegben, mint a laposak. Amennyiben ez a gömbtől jelentősen eltér, a szemcsét jellemző lineáris méretet egy azonos térfogatú, vagy a mozgási irányra merőlegesen azonos keresztmetszetű gömb átmérőjével kell megadni és a közegellenállási erő (2) és (3) képleteiben még egy alaktényezőt is figyelembe kell venni.

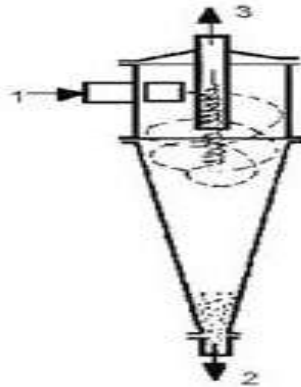
A különböző méretű és sűrűségű szemcsék eltérő mozgása a vizes közegben az alapja a legegyszerűbb és legrégebben használt osztályozási műveletnek, az üleptetésnek. Ezt használták már az aranyosók is a folyók hordalékában található arany szemcsék elkülönítésére. Ennek során az öles méretű kúpos táljaikban több tonnányi homokot kellett kis részletekben néhány gramm arany szemcse kinyerése érdekében átmosni. A kevergető mozgás közben a nehéz szemcsék alul gyűltek meg, a könnyebb homokszemcséket pedig dekantálva távolították el. Ezt a módszert üzemi szintre fejlesztve alakultak ki a nagyobb méretű és félfolyamatos, illetve folyamatos osztályozó berendezések, amelyekben a vízzel felzagyolt finomszemcsés nyersanyagot folyamatosan áramoltatják a nehéz szemcséket megtartó kazettás felület felett és túlfolyóval vezetik el a könnyű frakciót. Az ilyen elven működő legjellemzőbb modern berendezés a Dorr-sűrítő, ami egy több tíz méter átmérőjű sekély kónuszos medence, amivel szélsőséges alkalmazásban a finom szemcsék is kiüleptíthetők (18. ábra). Az enyhe lejtésű fenéken kiülepedett iszapot lassan mozgatott kotrómechanizmus tereli a kónuszos kivezető nyílás felé, ahonnan zagyszivattyú távolítja el. A túlfolyón a beállított üzemi paramétereknek megfelelően tisztított és a zagyláshoz visszajártható víz kapható.



18. ábra A Dorr-sűrítő szerkezeti vázlata (A – sűrű iszap, B – hordozó közeg).

A szemcsék ülepedési és túlfolyási jellemzőit a vizes közeg szembeáramoltatásával is befolyásolják. Egy enyhén kúpos ülepítő tartályban az emelkedő irányú közegáramot lehet úgy szabályozni, hogy a felül központosan feladott zagy ülepítendő szemcséinek a közegáramnál nagyobb legyen az ülepedési végsebessége. A túlfolyón távozó könnyű zagyot egy következő egységben kisebb ellenáramú közzeggel lehet tovább osztályozni. A vizes közeg helyett levegő is alkalmazható. Ez a módszer a szitálással már nem vizsgálható finom szemcsék méretelemzésére is alkalmas. Egy speciális megvalósítás a pulzáló ülepítés, amely során a sűrű zagyot egy rostély fenékre adagolják, amelyen keresztül egy dugattyús pulzátor elég nagy sebességgel löki a vizet fel ahhoz, hogy a réteget szuszpendálja. A víz visszaáramlásakor a szemcsék a saját jellemzőik szerint ülepednek. A nagy sűrűségű ércszemcsék a rács felületéről, a kisebb sűrűségű meddő szemcsék pedig a zagy felszínéről egy túlfolyó gáton keresztül vezethetőek el. A rácson átáramló apró szemcsék képezik a harmadik frakciót.

Kis méretben nagy teljesítményű osztályozás valósítható meg a ciklonokkal. A közeg lehet gáznemű, vagy folyékony. Az utóbbi esetben, a „hidrociklonba” a zagyot a 19. ábrán vázolt kúpos berendezés tetejénél nagy sebességgel és tangenciálisan vezetik be.

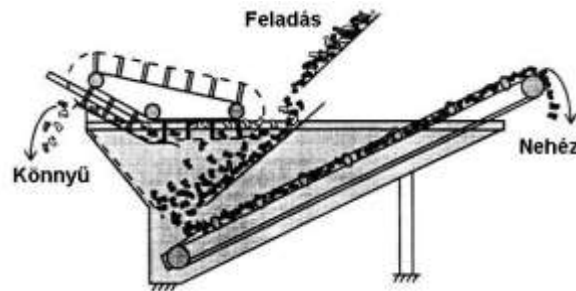


19. ábra A ciklonkészülék vázlata (1 – belépő zagy, 2 – sűrű iszap, 3 – túlfolyó híg zagy).

A nagy sebességű áramlást a berendezés alakja lefelé szűkülő spirális pályára kényszeríti, ami a középvonalban egy emelkedő ciklonáramlást is generál. egy vezérlőszelepen keresztül áramlik alul ki a sűrű iszap, míg a híg közeg felül távozik a központi túlfolyó csövön. Az örvénylő közegben szállított szemcsék a tömegüknek megfelelően kerülnek különböző görbületi sugarú pályákra, miközben ülepednek is. A könnyebb szemcsék a központi feláramlásba kerülve elkülönülnek a perifériálisan ülepedő nehezebb szemcséktől. Az elválasztási jellemzőket az

áramlási sebességen keresztül lehet módosítani. A kis helyigény és beruházási költségek mellett azonban a zagyszivattyúk kopása jelent terhet, és általában legfeljebb 2 mm szemnagyságú zagyok kezelhetők és a szokásos 25 - 50 tf-% szilárdanyag –tartalom tartományának az alsó határához közeli sűrűségek a kedvezőek. Továbbá, az elválasztást a szemcsék sűrűsége és mérete egyaránt befolyásolja, így az alul kapott iszap kis sűrűségű, de nagyméretű meddő szemcséket is tartalmaz. Ezek azonban egy következő lépésben elválaszthatóak.

A heterogén őrlemény viszonylag durva szemcséi tisztán a sűrűségük szerint is elválaszthatóak a nehéz-szuszpenziós üleptéssel egy viszonylag egyszerű kúpos berendezésben, amit a 20. ábra szemléltet.



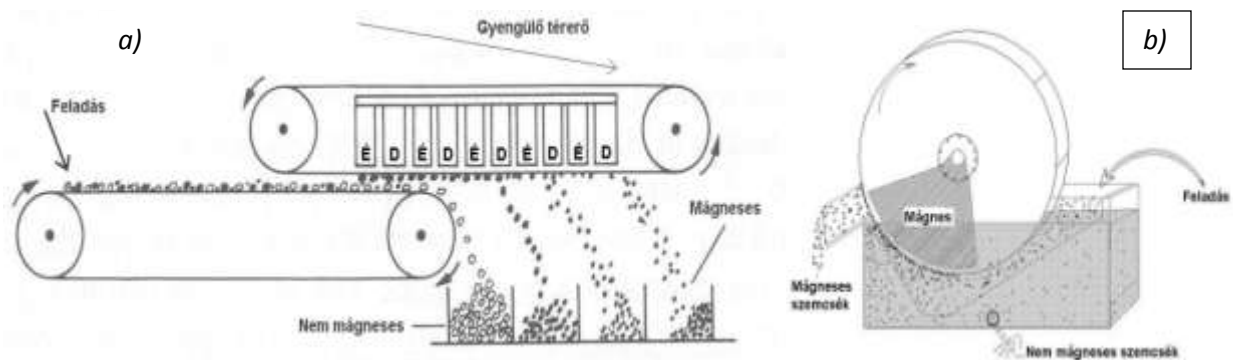
20. ábra Nehézsuszpenziós szeparátor a sűrű anyag láncos kihordásával.

Az ércszemcsék jellemzően 4 g/cm^3 sűrűségűek, míg a leggyakoribb szilikátos meddő sűrűsége alig nagyobb a $2,5 \text{ g/cm}^3$ értéknél. A két érték közötti sűrűsége beállított finomszemcsés zagyban a jellemzően meddőalkotóból álló szemcsék felúsznak, míg a jellemzően értékes fém-oxid, illetve fém-szulfid ásványokból álló értékes szemcsék ülepednek. Ilyen nagy ($3 \sim 3,5 \text{ g/cm}^3$) látszólagos sűrűségű közeget nehéz ásványok (általában barit, magnetit, vagy ferroszilícium) $100 - 200 \mu\text{m}$ körüli finomságúra őrlött szemcséinek vízben történő szuszpendálásával lehet viszonylag stabilan előállítani. A vizes szuszpenziónál nagyobb sűrűségű anyag leülepedik a tartály aljára, ahonnan a kihordó szerkezet eltávolítja. A kis sűrűségű szemcsék a túlömlésen elfolyó szuszpenzióval távoznak. Nehézséget jelenthet a közeg állandósítása, hiszen a dúsítmányba és a meddőbe is kerülnek a szuszpenzióból kiváló adalékszemcsék. Ennek ellenére ez az egyik legolcsóbb elválasztási, dúsítási technika.

Egy másik viszonylag egyszerű és kis költséggel megvalósítható elválasztási technika a szérelés. Az őrlött nyersanyagot vízzel zagyolva feladják egy nagy és bordázott felületű, előre és

oldal irányban is kissé lejtősen elhelyezett szérlapra. A közeg hosszanti irányban áramlik, míg a lapot néhány Hz frekvenciával rázzák a bordák irányában. A visszarántások gyorsabbak, mint a lökések, így a szemcsék a bordák mentén haladnak keresztben, miközben a közegáram is hajtja őket lefelé. A rázás hatására a kis és sűrű szemcsék a nagy és könnyebb anyagú szemcsék alá kerülnek, így az utóbbiakat a közegáram gyorsabban sodorja lefelé. A lap aljának különböző szekcióiban különböző szemcsefrakciók gyűjthetők. Szinte csak lefelé mozognak a kis sűrűségű és nagy szemcsék, míg a nagy sűrűségű és kis szemcsék teljesen keresztbevándorolva jutnak a lap aljához. A lap alsó élének a középső szakaszain a nagyméretű, de nagy sűrűségű, illetve a kisméretű és kis sűrűségű szemcsék távoznak. A szérelés előtt érdemes az anyagot szemcseméret szerint osztályozni és így itt már csak a sűrűségkülönbségek szerinti elválasztásra kerül sor.

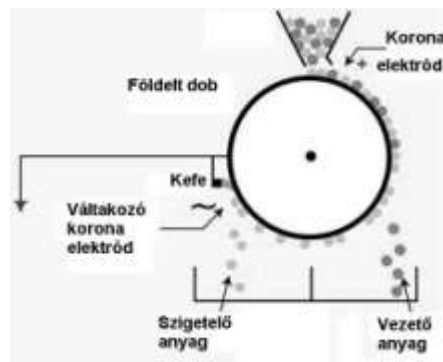
A nyersanyag különböző alkotókból álló szemcséinek elválasztására előnyösen felhasználható néhány értékes ásvány mágneses tulajdonsága. Ilyenek például a magnetit (Fe_2O_3), a pirrotin (FeS), mely ásványok ferromágneses tulajdonságúak. Megfelelő körülmények között végzett előzetes hevítéssel, vagy egyéb kémiai módszerrel azonban más oxidos vasásványok is átalakíthatóak magnetitté. Ezek mellett létezik néhány eléggé paramágneses ásvány is, mint például a sziderit (FeCO_3), kromit (FeCr_2O_4), ilmenit (FeTiO_3), vagy franklinit (ZnFe_2O_4), amelyek elválasztása szintén lehetséges, azonban ilyen esetben a ferromágneses ásványok esetében alkalmazottnál kb. egy nagyságrenddel nagyobb mágneses térerőt kell alkalmazni. Az elválasztás során a mágneses szemcsék a 21.a ábrán vázolt berendezés állandó, vagy elektromágnesek által kialakított mágneses terében maradván különülnek el a gravitációs pályán mozgó nem mágneses szemcséktől.



21. ábra Száraz (a) és nedves (b) mágneses szeparátorok.

A viszonylag nagyobb szemcsés őrölt nyersanyag szárazan jobb hatásfokkal kezelhető, de a nedves őrlésből kapott finomszemcsés nyersanyag közvetlenül is feldolgozható, amivel a szárítás költsége elkerülhető. A nedves mágneses szeparátor (21.b ábra) tartályába kerülő zagy mágneses szemcséi a forgó dobhoz tapadnak, amíg a felület az álló mágnesek felett tartózkodik. Ezt követően a szemcsék leperegnek a tartályon kívüli kivezető csatornába. A módszer mindkét változata hatékonyan és gazdaságosan alkalmazható.

A finomra őrölt heterogén anyag jellemzően különböző alkotókat tartalmazó szemcséinek elválasztásra kihasználható az ásványok széles tartományban változó elektromos vezetőképessége is. A 22. ábra szemlélteti a vezetőképesség különbözőségét kihasználó elektrosztatikus szeparátor működési elvét. A feladott anyag szemcséi a korona elektródról töltést nyernek, majd a földelt forgó dobbal érintkezve a jó vezetők elvesztik a töltésüket és a forgó dobról a gravitáció által kialakított pályán hullnak alá. A szigetelő típusú szemcsék azonban a kapott töltésüket tovább megtartva az elektrosztatikus vonzás miatt tovább tapadnak a dob felületéhez, ahonnan végül ellentétes töltés, illetve mechanikus erő hatására válnak le és távolabb hullnak a gyűjtő edénybe.

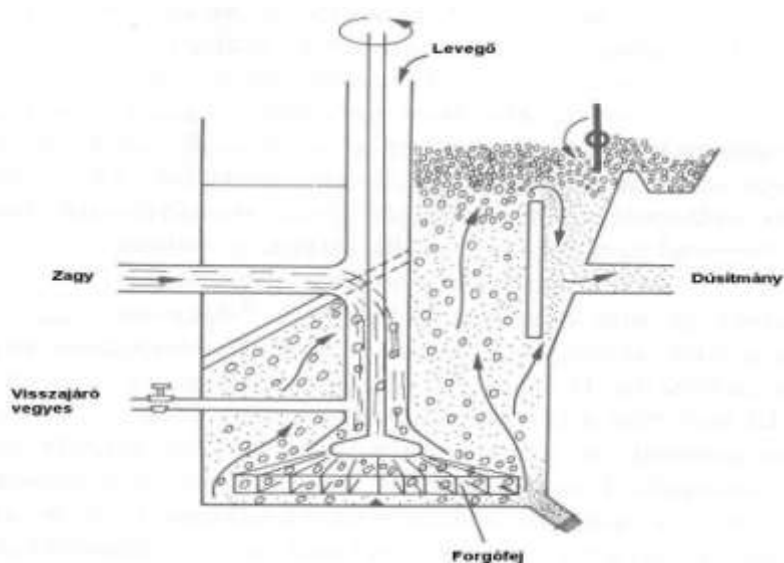


22. ábra az elektrosztatikus szeparátor működési vázlatja.

Többszörösen heterogén anyag esetében a különböző vezetőképességű szemcsék egymás mellett elhelyezett több gyűjtőedényben foghatóak fel. Az elválasztás feltétele az anyag vékony rétegben történő feladása, valamint a vezetést a szemcsék anyagára korlátozó száraz körülmények biztosítása.

3.4.2. Különválasztás felületi jellemzők alapján

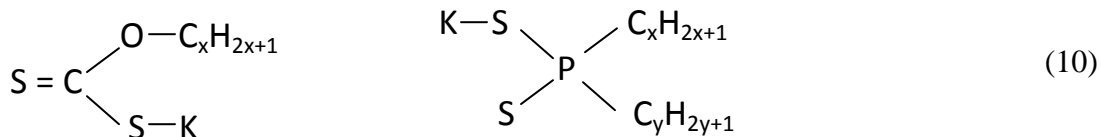
A legelterjedtebb és leghatékonyabb ércdúsítási technológia a flotálás. A mechanikusan feltárt érc szemcséinek az elválasztása itt az egyes ásványi anyagok eltérő felületi tulajdonságain alapul. Az értékes ásványi anyagok általában hidrofób tulajdonságúak, illetve megfelelő reagensekkel ilyené tehetőek, így a bejuttatott és jól elosztott levegőbuborékokkal igyekeznek érintkezni, amelyek a felszínen képezett habba szállítják az ilyen szemcséket. Így a komplex ércek feldolgozása során a zömében meddő szemcsék eltávolításán túl, az egyes értékes ásványi szemcsék is különválaszthatóak. A 23. ábrán vázolt flotáló cellába feladott és diszpergált zagy szemcséi közül az értékes ásványokat nagy arányban tartalmazóak a túlfolyó habbal távoznak. A zömében meddő alkotókból álló szemcsék a cella fenekére ülepednek és onnan iszapként eltávolíthatóak. Tipikusan több fokozatban végzett művelettel érik el a szükséges dúsítási fokot, miközben a fémkhozatal is még megfelelő.



23. ábra A Denver-féle flotáló cella vázlatá^[17].

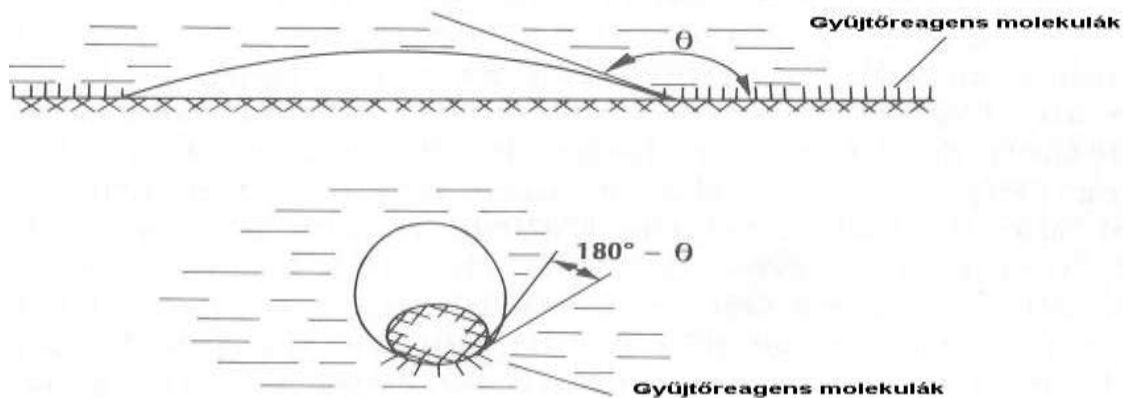
Az értékes és meddő ásványok felületi tulajdonságai általában nem eléggé különbözőek. A hatékony elválasztás érdekében szelektíven kemisorbeálódó szerves „gyűjtő” reagensekre van szükség, amelyek felületaktívak, vagyis a molekuláik egy viszonylag hosszú apoláros alkil csoportot és egy poláros gyököt (karboxil, hidroxil, szulfhidril, amino) tartalmaznak. A hidrofób

tulajdonságokat a leghatékonyabban a di-tiokarbonát (xantát) típusú szerves molekulák tudják kialakítani, különösen a szulfidos ásványi szemcsék felületén. Ezek között a leginkább az alábbi szerkezeti képletekkel jellemezhető



kálium-alkil-xantát, illetve di-tio-foszfát sók használatosak az ércdúsítás céljára. A legolcsóbb az etil csoportot tartalmazó vegyület, de erőteljesebb hatásra van szükség, akkor a nagyobb szénatomszámú homológokat tartalmazó sókat alkalmazzák. Ezek a vegyületek elektrolitisan disszociálva ionizálódnak a vizes közegben és kötődhetnek az értékes ásványi szemcse felületén képződő ellentétes töltésű ionokhoz. A kötést a káliumnak az ásvány kristályrácsából származó fém ionnal történő helyettesítése hozza létre. A di-tio-foszfátok hatása gyengébb, ezért inkább több lépéses szelektív műveleteknél hasznosak, amikor a könnyen flotálható alkotókat ezzel a reagenssel választják el, majd a maradványból a még flotálható részt xantátokkal nyerik ki.

A kialakult nehézfém só gyakorlatilag oldhatatlanná válik és a szerves fémvegyület a kristály felületéhez rögzül. A kötött szerves molekula alkil csoportja a felületre merőlegesen kifelé irányul. A szemcse felülete így megfelelő fedettség esetén már a szénhidrogének jellemzőit mutatja és a levegővel kicsi, a vízzel pedig nagy határszöveget alakít ki a 24. ábrán vázolt rendszerben. Így hidrofóbbá válik és a légbuborékokkal igyekszik magát körülvenni.



24. ábra Az ércszemcse flotálását lehetővé tevő hidrofób felületi jellemzők kialakulása.

Az agyag típusú ásványok, a legtöbb oxid, vagy hidrát esetében a víz θ határszöge 90° -nál sokkal kisebb (akár a 0° -ot is elérheti), ezért ezek az ásványok hidrofil tulajdonságúak és jól nedvesednek. Ezzel ellentétben, amikor a szilárd anyaggal szemben nagy a folyadék határfelületi feszültsége és a folyadék határszöge 90° -nál nagyobb, a szemcse nem nedvesedik és a felületét inkább a gázfázissal igyekszik beburkolni. A legkevésbé nedvesedő felületek, mint például a viasz esetében is a mért határszögek azonban csak megközelítik a 120° -ot, amely értéket az ásványi szemcsék felülete akkor mutat, ha a kálium-etil-xantát molekulák közel teljesen beburkolják. Azonban a felületaktív adalék sohasem képes teljes fedést biztosítani. A határszög értéke növelhető a gyakorlatban a gyűjtő reagens koncentrációjának a növelésével, vagy hatékonyabb reagens adalékolásával. Az előbbi módszer csak egy határértékig hatékony, mert a reagens túladagolás rontja a szelektivitást, valamint a finom szemcsék flokkulálása miatt nem kívánt ülepedést okozhat. Az utóbbi módszer természetesen költségfüggően lehet előnyös. Viszonylag mérsékelt flotálódási hajlam is elegendő lehet azonban, ha a meddő ásványok jól nedvesíthetőek és ülepihetőek. A gyűjtőreagens hatékonyságát erősen befolyásolhatja még a felület oxidáltsága. Egy bizonyos fokú oxidáció a szulfidok esetében még kedvező is lehet a megfelelő felületi töltés kialakítása révén, azonban erősebb oxidációval megszűnhet a flotálhatóság. A nyersanyag állapotának lényeges fizikai feltétele a megfelelő szemcseméret. Az szokásos tartomány $\sim 50 - 300 \mu\text{m}$, és ezen belül a sűrűségtől függ az ideális átmérő. Az őrlés során a minél szűkebb mérettartomány kialakítására kell törekedni, kerülve a túl nagy szemcséket, de a túl finomszemcsés iszapot is. Ez a tartomány a flotálást a legalaposabban feltárt, legfinomabbra őrlött ércek kezelésére való alkalmasságát jelenti. A zagy sűrűségét és a szükséges adalékok koncentrációját intenzív keveréssel ellátott előkészítő tartályokban állítják be. Az első lépésben a szokásos szilárdanyag tartalom kb. 50%, a további fokozatokban azonban ennél jelentősen alacsonyabb lehet.

A gyűjtő reagens mellett további adalékokra is szükség lehet. A legfontosabb módosító reagens a bázikus, vagy savas pH beállító adalék. Az értékes ásvány flotálása érdekében a pH értékét egy specifikus maximum alatt kell tartani, hogy a hidroxil ionok ne szorítsák ki a felületről a gyűjtő reagens ionjait. Ugyanakkor a pH szabályozása felhasználható az ásványi alkotók flotálhatósága között hasznos különbségek létrehozására. A lúgosítás mellett léteznek egyéb „nyomó” reagensok is, amelyekkel bizonyos ásványok flotálódását meg lehet akadályozni

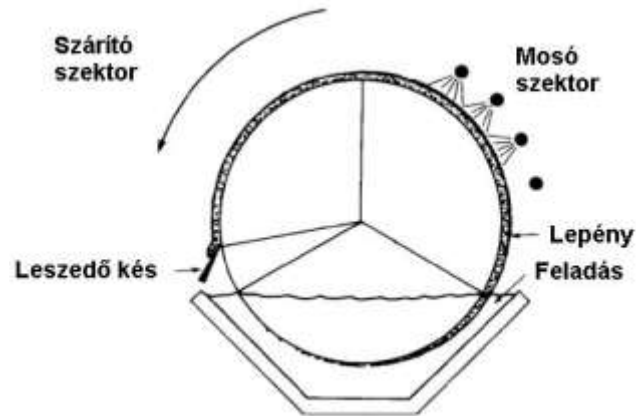
hasonló felületi reakciókkal. Sőt ellenkező hatás is elérhető, amikor nehezen flotálható ásványok felületét aktiválják szintén preferenciális felületi reakciók által.

Általánosan szükséges reagens a hosszú apoláros szakaszt és a vizes fázis felé orientálódó poláros végződést tartalmazó heteropoláros molekulákból álló habképző adalék. Ez biztosítja az eléggé stabil habot, amivel a flotált szemcsék kiszállíthatóak a cella túlfolyóján keresztül. A habot képező buborékok folyadékfilmjeiből merőleges irányban kinyúló apoláros molekularészek taszítják egymást és így a buborékok nem esnek össze. A habképzőnek célszerűen alig van felületmódosító hatása, így nem befolyásolja a művelet célzott szelektivitását. További elvárás a habbal szemben, hogy a cellából kivezetés után vízpermet hatására megfelelően essen szét és tegye szabaddá a kihordott dúsítmány szemcséket. A legtöbb szappan és detergens mosószer túl erős habképző. A leggyakrabban az otthoni gyakorlatban is ismert fenyőtű olajat, illetve egyéb szintetikus adalékanyagot használnak erre a célra. A kialakuló hab nem homogén szerkezetű. A zagyból kilépő kis buborékok a hab rétegben felfelé haladva egyesülnek, illetve szétesnek. A habban több milliméteresre növekvő buborékok folyadékfilmjének a térfogata csökken és a folyadék fázis feleslege visszafelé áramlik a zagy felé. Eközben a kevésbé stabilan kötött – zömében apró meddő – szemcséket lemossa visszafelé. Az ilyen fajta utó-tisztulás okán a hab leszedésének és bontásának az ütemezése is fontos lehet.

3.5. Elválasztás az alapközegtől

A folyékony közegből a szemcséket sűrítés utáni szűréssel lehet elválasztani. A szűrők kapacitásának kihasználására a híg zagy víztartalmát érdemes kb. 50%-ig csökkenteni a 18. ábrán vázolt Dorr-féle sűrítővel, illetve a 19. ábrán bemutatott hidrociklon berendezéssel. A sűrű zagyból (iszapból) további víztartalom eltávolítható egy szűrőszöveten keresztül áthajtva. Ezt elő lehet segíteni nyomás alkalmazásával nagymértékben, de szakaszosan, illetve vákuummal viszonylag kisebb mértékben és lassabban, de folyamatosan. A tipikus berendezés a 25. ábrán bemutatott vákuumos dobszűrő, mellyel kb. 5-10 %-os végső víztartalom érhető el. A vákuumozható blokkokból kialakított forgó dob perforált felületére feszül a megfelelő anyagú és tömörségű szűrővászon. A vályúba feladott zagyból a vizet a dob belsejében kialakított fő szívókamrába szívják, majd innen tengely irányban vezetik el. Ezzel szemben helyezkedik el a

mellék szívókamra, ahonnan a dob felső felére irányított mosóvizet távolítják el. Végül a szövet felületén tapadt szűrőlepenyt egy leszedő késsel választják le és gyűjtik egy tároló edénybe.



25. ábra A vákuumos dobszűrő szerkezeti vázlata

Hasonló művelet a gázáramból történő szállópor leválasztása. Az első durva porleválasztó lépés a szilárd szemcsék üleptése a gázáramnak egy nagyobb térbe történő kivezetése során. Itt a gravitációnak, illetve az áramlás irányváltásának van szerepe. A tökéletesebb porleválasztás érdekében az előzetes leválasztás után a gázt a 19. ábrán vázolt, de gáz közeg esetében szűk bevezető nyílású és kis keresztmetszetű ciklonkészülékben lehet hatékonyan tovább tisztítani. A gázáramban szállított maradék por még tökéletesebb eltávolítására alkalmas az elektrosztatikus leválasztás. Ennek során a kis felületű és a földhöz képest nagy negatív potenciálra töltött elektródok ionizálják a környezetükben elhaladó gázt, és a képződött ionok a porszemcsékhez tapadnak. A töltött részecskéket a nagy függőleges felületű földelt elektródok magukhoz vonzzák, majd innen mechanikus rásegítéssel összegyűjthetőek a berendezés alján kialakított kivezető vályúkon keresztül. A szűrés módszere ebben az esetben is alkalmazható. A gázból a szilárd szemcsék eltávolíthatóak finom szövésű szövetből kialakított szűrőzsákokkal. A legapróbb szemcsék a zsákok felületén kialakuló sűrű porrétegen nem tudnak áthatolni, így hatékonyan leválaszthatóak. A több méter magas és alig 15 cm átmérőjű zsákokból a kamrában sokat párhuzamosan elhelyezve növelik meg a teljes szűrőfelületet. A leválasztott réteg túlzott megvastagodását időszakosan megfordított gázárammal, vagy a zsákok rázásával távolítják el a kamra alján kialakított gyűjtő bunkerekbe. Nedves, illetve nagy hőmérsékletű gázt az

elektrosztatikus porleválasztókkal lehet jó hatásfokkal tisztítani. A gravitációs porleválasztókkal a 100, a ciklonokkal kb. 10, a zsákos szűrőkkel 1 μm , az elektrosztatikusokkal pedig akár még ennél is kisebb átmérőjű porszemcsék eltávolítása is lehetséges

3.6. Agglomerálás

A dúsítás feltételezi a nyersanyag mechanikai feltárását, így a dúsítmány általában igen finom szemcsézetű porból áll. Ezt nevezik színpornak. Ez az anyag azonban nem adagolható olyan metallurgiai fémkinyerő berendezésbe, ahol a szemcséknek egy gáznemű reagenssel kell érintkezniük. A finom szemcsék agglomerálása, a porból darabos anyag előállítása történhet kis hőmérsékleten (brikettálással, vagy pelletezéssel) illetve nagy hőmérsékleten (szinterelés). Előfordul a pelletezés és a szinterelés kombinációja is. Az előbbi csak finom por alakú nyersanyaggal működik megfelelően, míg az utóbbi durvább szemcséket feltételez a feladásnál. A szinterelés során a tapadó és kötött víztartalom eltávozik, a vegyületek bomlása és az adagolt reagenssel történő vegyülése felléphet, ami jelentősen elősegítheti a szinterelt pörkölek olvasztásánál fellépő reakciók hatékonyságát.

3.6.1. Pelletezés

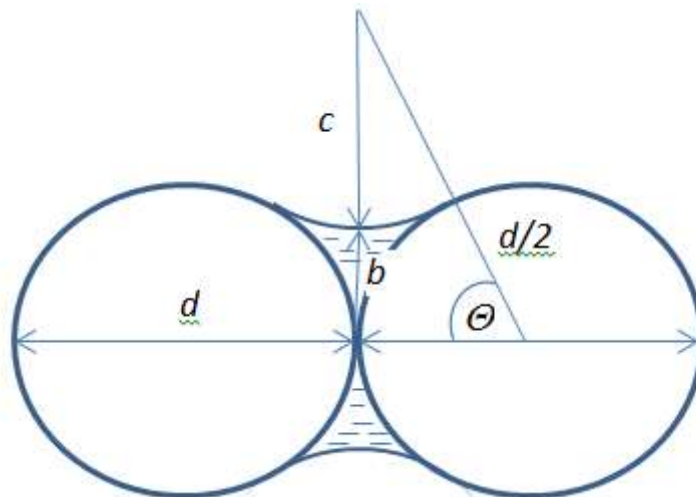
A finom (általában 50 μm alatti méretű) porból álló dúsított nyersanyag gyakorlati szemcseméretét legegyszerűbben és legolcsóbban a nedvességtartalomból eredő kapilláris és felületi erők által történő kötés valósíthatja meg. Ezt azonban egy enyhe összenyomó erővel is elő kell segíteni, amit a kellően nedvesített szemcsék saját súlyából egy ferde ($5-10^\circ$) tengely körül forgó dobban, vagy ferde tányéron történő érintkezés, illetve nyomás alakíthat ki. Ezért a nyersanyag por adagolási üteme és a forgási sebesség (általában 10 – 20 1/perc) helyes beállítása is fontos paraméterek a nedvességtartalom finom szabályozása mellett. A távozó nyers pelleteket általában kb. 10 mm-es szitával osztályozzák és a kisebb golyócskákat visszajaratják. Az így kapott pelleteket tovább lehet erősíteni nagyobb (vasérces esetében kb. 1100 $^\circ\text{C}$) hőmérsékleten történő újrakristályosító, illetve megfelelő adalékkal történő vitrifikáló kezeléssel.

A nyersanyag nedvességtartalma általában 5-10 % közötti, miközben idegen kötőanyag (pl. 1% bentonit) is adható. A 26. ábrán szemléltetett két azonos átmérőjű (d) gömb szemcse között az érintkezési ponton keresztül a középpontok irányában ható összetartó erő működik. Ennek a nagyságát a felületi feszültséggel, illetve a hidrosztatikai nyomás csökkenésével

kapcsolatos két tagból álló összefüggéssel lehet kifejezni: [17Gilchrist, J.D.: Extraction Metallurgy, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980]:

$$F = 2\pi b\sigma + \pi b^2\sigma \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{b} \right) = \frac{\pi d\sigma}{1 + \text{tg} \frac{\theta}{2}} \quad (11)$$

ahol σ a folyadék felületi feszültsége, b a két szemcse érintkezési pontján keresztül, a középpontokat összekötő egyenesre merőlegesen a folyadékhidat körülvevő kör sugara, c a folyadékhid keresztmetszetének két oldalán kialakuló körív meniszkusz sugara és θ a görbületi szög.



26. ábra A két gömbszerű szemcsét összetartó nedvesség-híd

Az összetartó erő arányos a szemcse átmérőjével és a felületi feszültséggel, valamint a folyadék mennyiségének, vagyis a görbületi szög csökkenésével nő a $\pi d\sigma$ értékig. Azonban kevés folyadék esetén a kötést biztosító híd csak kis deformációt visel el a szakadásig, így a pellet nagyon törékenyé válik. Több folyadék esetén a kötés kisebb erejű, de a szemcsék távolodásával a görbületi szög csökken és az erő nő, ami a kötésnek rugalmasságot kölcsönöz. A kisebb és jól nedvesíthető szemcsék jelenléte erősítheti a pelletet, azonban a szemcséből kioldódó elektrolit anyagok csökkenthetik a felületi feszültséget, ami szükséges a kötés kialakulásához.

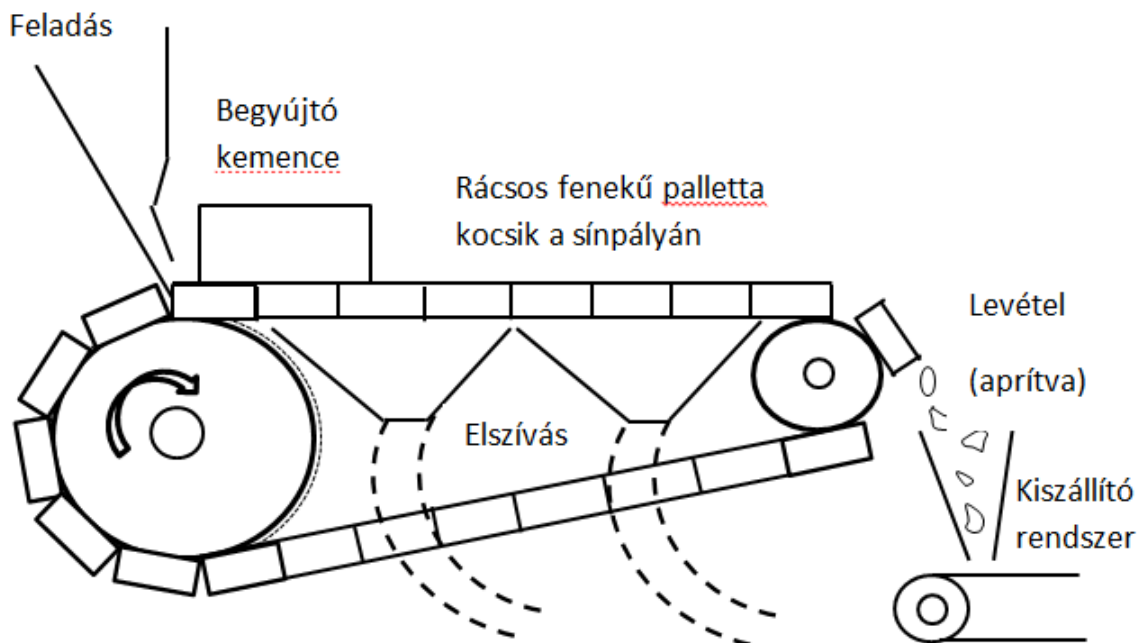
3.6.2. Zsugorító pörkölés - szinterelés

A nyersanyag apró szemcséinek erős, de nem tömör kötését nagyobb darabokban csak a szemcsék érintkezési pontjai mentén nagy hőmérsékleten kialakuló diffúzió alapuló zsugorító hőkezelés biztosíthatja. A folyamat az olvadáspont alatt megy végbe. Erre különösen az aknáskemencés redukáló eljárások esetén van nagy szükség, amikor a poros nyersanyag eltorlaszolná az aknában feltétlenül biztosítandó gázáramlást. A szinterelődés a szemcsék érintkezési pontjai körül kialakuló szilárd híd képződését jelenti. Ezt a nagy energiával rendelkező erősen görbült felületeknek a hídképződéssel járó viszonylagos kisimulása, a szemcsék részleges egyesülése indukálja. Ezáltal az anyag zsugorodik. A fizikai változás mellett a nagy hőmérsékleten kémiai reakciók is jelentős mértékben játszódhatnak le. Az érintkező felületeken végbemenő kémiai reakciók következtében kialakuló új vegyületek kristályosodása is fontos tényezőjét képezi a szemcsék összekapcsolódását eredményező folyamatnak. A színesfémek előállítására gyakran történik nagy hőmérsékletű kohászati (pirometallurgiai) módszerekkel szulfidos ércekből. Ebben az esetben a dúsítmányt gyakran kell először valamilyen mértékben oxidálni. Ha ezt aknáskemencés olvasztási művelet követi, akkor az oxidáló pörkölést zsugorító módszerrel kell végezni. Erre a leggyakrabban a 27. ábrán vázolt használt folyamatos üzemi megoldást a Dwight-Lloyd zsugorító pörkölő berendezés szolgáltatja. A hőfejlesztést a rácsos mozgó felületre feladott anyagrétegben oxidálható alkotó és az átszívott levegő közötti oxidációs reakció biztosítja. Ezért fontos biztosítani a gázáteresztő képességet az elegyen keresztül a folyamat során. Ezt az anyag túlhevülésekor fellépő nagymértékű olvadás gátolhatja. Az anyag állaga mellett, erre való tekintettel is fontos a nedvességtartalom előzetesen történő pontos beállítása. Szulfidos nyersanyagok oxidáló pörkölésekor a hőmérséklet túlzott emelkedése a kész pörkölék aprításánál keletkező finom frakció nagyfokú visszajáratásával akadályozható meg. Ugyanakkor a zsugorítást segíti a szemcsék részleges olvadása és a hőmérséklet csak átmenetileg tud erősen megemelkedni. A reakciózóna áthaladása után az átszívott levegő gyorsan visszahűti a felhevült réteget. A részleges olvadás mellett a reakciózóna közeledése folyamán a szemcsék felületét redukáló jellegű gáz éri és fémes fázis is keletkezhet, ami a reakciózóna áthaladása után visszaoxidálódva kristályok keletkezésével jár, amelyek a szemcsék összekötődését erősíti. Hasonló hatása van az oxidos kísérő alkotóknak a re-oxidációs szakaszban

képződő nagy hőmérséklet mellett történő lágyulása, olvadása nyomán képződő komplex oxidos fázisoknak. A porzás veszélye esetén a pelletezésre is szükség lehet a zsugorító pörkölés előtt.

A hőmérséklet a berendezés hossza (kb. 20 – 100 m) mentén és az elegyréteg vastagsága (kb. 300 – 500 mm) mentén is változik a reakciózóna fokozatos süllyedése és a felület mozgatása miatt. Kisebb teljesítmények esetén a folyamatos, de költséges berendezés helyett a hasonló elven, de szakaszosan működtetett Greenawalt-serpenyő is megfelelő technikai megoldás lehet.

A színesfémek esetében gyakori szulfidos dúsítmányok esetében az agglomerálás mellett fontos feladata a pörkölésnek az anyag összetételének a módosítása. A szulfidok jelentős részét, vagy egészét szükséges lehet oxiddá alakítani. Ez intenzív szilárd gáz heterogén reakciókkal történő oxidációt igényel. Az ehhez szükséges nagy fajlagos felületet a szemcsék porozitása biztosítja. Karbonátos ércek esetén pedig a nagy hőmérséklet hatására fellépő termikus disszociációval alakul oxidossá az anyagot. Az elszívott gáz a hőfejlesztő reakció természetétől függően szén-oxidokat, illetve kén-dioxidot tartalmazhat a nitrogén és a maradék oxigén mellett. Az átszívott gáz portartalmát a szokásos porleválasztó rendszerekkel kell a megengedett szintre csökkenteni a kéménybe vezetés előtt.



27. ábra a Dwight-Lloyd-féle zsugorító pörkölő berendezés.

A zsugorítmánytól elvárt tulajdonságok (elegendő szilárdság, jó apríthatóság, kémiai reakcióképesség, gázáteresztőképesség, nagy fajlagos felület) összeegyeztetése a folyamatok optimalizálását teszik szükségessé.

Az agglomerálásnak egyszerűbb módja a brikettálás. Ennek során a finom port megfelelő mennyiségű vízzel és esetleg kötőanyagokkal is összekeverik, majd nagy nyomást alkalmazva, mechanikus eljárással darabos formába hozzák. Ezt követi a szárító és keményítő hevítés. A brikettek optimális méretét a költségekre és a szilárdságra gyakorolt egyaránt csökkentő hatásának a figyelembevételével alakítják ki.

4. Metallurgiai termodinamika

A kémiai metallurgia elsődleges feladata a fémek kinyerése a különböző típusú nyersanyagokból. Az ehhez szükséges folyamatok lehetőségének a megítéléséhez, az eljárások anyag- és hőmérséklet feltételeinek a meghatározásához az alapul szolgáló kémiai reakciók egyensúlyi körülményeit kell meghatározni. Specifikus kísérletek nélkül is ad erre lehetőséget – a hosszú évtizedek kalorimetriai és hőtani mérései alapján összeállított adatbázisokat felhasználó – termodinamikai szimuláció módszere. A reagáló és a feltételezetten keletkező anyagok alapvető termodinamikai jellemzőit és a fő állapotjellemzőket, a hőmérsékletet, a nyomást, valamint a koncentrációk viszonyait ismerve a megfelelő függvények felhasználásával ki lehet számítani az egyensúlynak megfelelő anyageloszlást az adott rendszerben. A reakciók abban az irányban fognak zajlani, ami ennek az állapotnak a megközelítését jelenti. A kémiai metallurgia tárgyalása feltételezi a fizikai kémia alapfogalmainak, illetve ebben a vonatkozásban a termodinamikai függvényeknek az ismeretét. A reakciók vizsgálata ezek, valamint a nyomtatásban, illetve elektronikusan elérhető adatbázisok alkalmazásán alapul [¹⁹Kubaschewski, O., Alcock, C.B.: Metallurgical Thermochemistry, Vol. 24. International Series on Materials Science and Technology, , Ed. Raynor, G.V., Pergamon Press, 1979.; ²⁰JANAF Thermochemical Tables Third Edition. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1,1985.].

4.1. A szabadentalpia és az aktivitás

Noha a kémiai metallurgia tárgyalása feltételezi a fizikai kémia alapvető ismeretét, beleértve a termodinamikai állapotfüggvényeket, célszerű a reakciók sajátosságait megvilágító összefüggéseket áttekinteni. Ennek megfelelően lehet vizsgálni az átalakulások lehetőségét, az egyensúlyok jellemzőit. A termodinamikai szemlélet az első főtételen alapul, miszerint az anyaggal közölt, illetve abból elvont hő a belső energiája (U) és a külső környezettel kapcsolatos térfogati munka ($-pdV$) összegével egyenlő. Az entalpia (H) egy praktikus elvonatkoztatott fogalom, ami a belső energiával (U) függ össze, de azt az anyag nyomása (p) és térfogata (V) szorzatával kiegészítve tartalmazza:

$$H = U + pV \quad (12)$$

Az anyaggal reverzibilis módon és a gyakorlatban általában előforduló állandó nyomáson közölt hő – a termodinamika első főtétele szerint - a belső energia megváltozását (dU) és a térfogati munkát (pdV) eredményezi. A hőközlés eredményeként az anyag entrópiája (a részecskéi mozgását jellemző rendezetlenség) is nő. Ennek a mértéke reverzibilis folyamatban:

$$dS = \frac{Q}{T} \quad (13)$$

Egy mol anyag hőeffektusát a moláris hőkapacitással ($dQ = C dT$), az entrópiaváltozást pedig a ennek és a hőmérsékletnek a hányadosával kifejezhető érték alapján ($dS = \frac{C}{T} dT$) lehet kifejezni. A gyakorlatban általános állandó nyomás melletti hőátadás során végzett térfogati munka miatt, az állandó nyomáson érvényes moláris hőkapacitás (C_p) nagyobb mint az állandó térfogat mellett érvényes (C_v) érték. Szélesebb hőmérséklet intervallumra vonatkozó véges változásra vonatkozóan a hőkapacitás hőmérsékleti függvényét kell figyelembe venni, és a hőeffektus, valamint az entrópiaváltozás számítása a megfelelő hőmérsékleti integrálok képzését igényli. Fázisátalakulások esetén azonban látens átalakulási hő felvétele, illetve leadása is történik, ami az anyag entalpiáját és entrópiáját a hőmérséklet állandósága mellett is megváltoztatja. Az

átalakulási hő képezi az entalpia megváltozását, ennek és a hőmérsékletnek a hányadosa pedig az anyag entrópiájának változását.

A termodinamika második főtétele a spontán folyamatok irányát határozza meg. Ezek során az elszigetelt rendszer – vagyis az anyag és az ezzel energiacsere kapcsolatban álló környezete – összes entrópiája növekszik. Ennek a kritériumnak a gyakorlati felhasználása nem mindig egyszerű, hiszen a környezetet is figyelembe kell venni. A folyamatok irányának célszerűbb kritériumaként használható a vizsgált rendszert alkotó anyagok összességére vonatkozó szabad entalpia (más néven Gibbs szabad energia) (G):

$$G = H - TS \quad (14)$$

Minden spontán végbemenő folyamatban ennek a csökkenése zajlik. Egy adott hőmérsékleten történő változás esetén a szabadentalpia véges differenciája:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

Ez jelenti a folyamatból nyerhető hasznos munka mennyiségét. Az állandó nyomáson és hőmérsékleten a folyamatból rendelkezésre álló teljes belső energia változásából az entrópia változással kapcsolatos rész nem hasznosítható. Spontán esetben a rendszer szabadentalpia változása negatív, vagyis hasznos munkát végezni képes. Ezt eredményezheti az állandó nyomáson történő exoterm hatás ($\Delta H < 0$), valamint az entrópia növelésére törekvés ($T\Delta S > 0$). A két hatás eredője befolyásolja a folyamatok irányát.

A gyakorlat számára érdemes a standard képződési entalpia, illetve szabad-entalpia változások konvencióját alkalmazni. Ezek mennyisége egy vegyület esetében annak a standard állapotú elemeiből való képződése során fellépő entalpia, illetve szabadentalpia változásoknak felel meg. Az elemek képződési entalpia, illetve szabad entalpia változásai a konvenció szerint zérusként kezelendők. Ezen az alapon minden kémiai reakció termodinamikai jellemzői számíthatóak, hiszen a kémiai folyamatok során az átalakulások az elemek és a vegyületek között zajlanak, és az elemek átalakulása nem léphet fel.

A (12) és (14) összefüggések egyesítése után kifejezhető a szabadentalpia infinitezimális megváltozása:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (16)$$

Amennyiben csak térfogati munkát végez az anyag, a belső energia változása: $dU = Q - pdV$, ahol Q a hő effektus, ami reverzibilis hőátadásra: $Q = TdS$. Így a (15) kifejezés leegyszerűsödik:

$$dG = Vdp - SdT \quad (17)$$

Állandó hőmérsékletű állapotváltozásra végül a

$$dG = Vdp \quad (18)$$

kifejezés lesz érvényes. A nyomás két szélső értékének (p_k kezdeti, illetve p_v végső) megfelelően, az anyag szabadentalpiája az alábbi módon változik:

$$\Delta G = \int_{p_k}^{p_v} Vdp \quad (19)$$

Ideális gáz állapotú egy mol mennyiségű anyag esetében a moláris gázállandóval (R) kifejezett $pV = RT$ gáztörvényt alkalmazva, a szabadentalpia változása:

$$\Delta G = RT \int_{p_k}^{p_v} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_v}{p_k} \quad (20)$$

Ha a kiinduló állapot a standard körülményeknek felel meg, ahol a nyomás a légköri (p^\ominus) érték, akkor az áthúzott nulla felső index jelölésű standard értékről a kialakuló aktuális állapotnak megfelelő szabadentalpia: $G = G^\ominus + \Delta G$, azaz:

$$G = G^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (21)$$

Reális gázok esetében már nem lenne ilyen egyszerű a függvény alakja és nem is lehet tökéletes összefüggést találni a nyomás és a térfogat között. Ezért a fenti egyszerű alakú képletet megtartva, a nyomás helyett egy elvonatkoztatott fugacitás (f) értéket helyettesítünk be, amelynek a nyomás függvénye adott esetekre irodalmi forrásokból kereshető meg. A (21) összefüggés ennek megfelelően reális gázokra átírható:

$$G = G^\emptyset + \mathbf{RT} \ln \frac{f}{f^\emptyset} = G^\circ + \mathbf{RT} \ln \frac{\gamma p}{101325 \text{ Pa}} \quad (22)$$

A fugacitást a parciális nyomásból a kísérleti alapon meghatározott fugacitási tényezővel (γ) lehet nyerni. A gázok fugacitása kis nyomások esetén közelíti a parciális nyomást. A fugacitási hányados, illetve ideális gázok esetében a parciális nyomásnak a standard nyomásra vonatkozó hányadosát tekintjük aktivitásnak.

Ideális oldatok esetében az oldott anyag koncentrációja a Henry-törvény szerint összefügg az oldat feletti parciális nyomásával, így a (22) kifejezésben a nyomás helyett az oldott anyag koncentrációja (c) is használható:

$$G = G^\emptyset + \mathbf{RT} \ln \frac{c}{c^\emptyset} \quad (23)$$

A koncentrációnak a standard értékre vonatkozó hányadosát nevezzük ez esetben aktivitásnak. A koncentráció standard állapota egységnyi, így erre vonatkozóan a szabadentalpia kifejezése ideális rendszerbe:

$$G = G^\emptyset + \mathbf{RT} \ln c \quad (24)$$

Illetve reális rendszerekre a – fugacitáshoz hasonlóan – a koncentráció helyett az ehhez az aktivitási tényezővel (γ) viszonyuló aktivitást ($a = \gamma c$) lehet alkalmazni:

$$G = G^\emptyset + \mathbf{RT} \ln a \quad (25)$$

Mivel a standard állapotban a szabadentalpia G^\ominus , ekkor $RT \ln a = 0$, azaz a standard állapotnak az egységnyi aktivitás ($a = 1$) felel meg. Az aktivitás értéke híg oldatokban a koncentrációt közelíti meg. A különböző rendszerekben az oldott anyag aktivitása a saját koncentrációjától eltérő mértékben függ. A kísérleti és szimulációs eredmények alapján kidolgozott aktivitási függvényeket a vonatkozó szakcikkekben, illetve bizonyos esetekben a szakirányú monográfiákban [Zemaitis, J.F., et. al.: Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, New York, American Inst. Chem. eng. Inc., 1983.] lehet megtalálni.

4.2. Fizikai-kémiai egyensúlyok a kémiai metallurgiában

Minden kémiai metallurgiai folyamat vizsgálatára alkalmazott termodinamikai vizsgálat a fő célja a fém, vagy fémvegyületet eredményező reakció egyensúlyi viszonyainak a meghatározása. A rendszer állapota minden esetben az egyensúly felé közeledik. A folyamatos műveletek az egyensúlytól jelentősen eltérő állapot biztosítását feltételezik, ami elérhető a fizikai-kémiai paraméterek és a rendszer összetételi viszonyainak a megfelelő beállításán keresztül. A folyamatok anyagi rendszerekben mennek végbe, ahol az egyes anyagoknak a relatív mennyiségei, koncentrációi a reakció eredményeként megváltoznak. A négy komponensre (A,B,C,D) felírt reakció

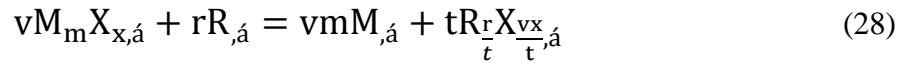


által kialakul az egyensúlyi rendszer anyagi megoszlása, amelyet az egyensúlyi állandó fejez ki. Eredetileg kinetikai elvek alapján Guldberg és Vaage által még a XIX században kialakított tömeghatás elmélet szerint a

$$K_x = \frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} \quad (27)$$

egyensúlyi állandó (K_x) a reakcióban részt vevő komponenseknek az adott fázisban kialakuló molfrakciói (x) szerepelnek a megfelelő sztöchiometriai faktorok (v) hatványai szerint. A számlálót a (26) általános reakció jobb oldalán álló termékek (fémek, illetve célzott fémvegyületek), a

nevezőt pedig a nyersanyagok és reagensek jellemzői képezik. A vizsgált reakció a fémek kinyerésével foglalkozó extraktív metallurgiában általában egy fémvegyületből ($M_m X_x$) egy reagenssel történő reakció során a fém (M) előállítását jelenti,



miközben a fémvegyület gyökével a reagens vegyül és egy mellékterméket ($R_{r/t} X_{x/t}$) alkot. A fizikai állapotokat (\acute{a}) az anyagok képletei utáni alsó indexben vessző után szereplő betű jelöli (ami általában lehet sz – szilárd, g – gáz, f – folyadék). Homogén reakciók esetében a komponensek egyetlen fázisban oszlanak el, heterogén reakciók esetén legalább az egyik komponens kondenzált állapotban van jelen.

A tömeghatás törvényét később van't Hoff termodinamikai alapon is megerősítette. Ennek alapvető jelentősége van a kémiai metallurgiai folyamatok vizsgálatában. Az általános (26) reakcióval járó szabadentalpia-változás (ΔG) a komponensek szabadentalpiáinak az előjelhelyes összegzésével fejezhető ki:

$$\Delta G = v_C G_C + v_D G_D - v_A G_A - v_B G_B = \sum_{\pm,i} v_i G_i \quad (29)$$

A termékek jellemzőinek az összegéből a reagensek jellemzőinek az összegét kivonhatjuk, ha a termékek értékeit pozitív, a reagensekét negatív előjellel összegezzük. Általánosságban, ezt a reakcióra vonatkozó speciális összegzést a „ Σ_{\pm} ” operátorral jelölhetjük.

Egy anyag szabadentalpiája (G), vagyis kémiai potenciálja a

$$G_i = G_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (30)$$

egyenlet szerint függ a standard körülmények között érvényes (G°) értéktől és az anyag aktivitásától (a). A standard állapot tiszta anyag stabil módosulatát jelenti, azaz ha az aktivitása egységnyi, mivel azt más anyaggal történő „keveredés” nem befolyásolja. A gázok esetében a standard állapothoz a légköri nyomást rendeljük. A szabadentalpiának az így felbontott kifejezéseit helyettesítve a (29) kifejezésbe, a

$$\Delta G = v_C(G_C^\emptyset + RT \ln a_C) + v_D(G_D^\emptyset + RT \ln a_D) - v_A(G_A^\emptyset + RT \ln a_A) - v_B(G_B^\emptyset + RT \ln a_B) \quad (31)$$

azaz:

$$\Delta G = \Delta G^\emptyset + RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} = \Delta G^\emptyset + RT \ln \frac{\Pi a_{it}^{v_{it}}}{\Pi a_{ir}^{v_{ir}}} = \Delta G^\emptyset + RT \ln I \quad (32)$$

ahol a standard szabadentalpia változás:

$$\Delta G^\emptyset = v_C G_C^\emptyset + v_D G_D^\emptyset - v_A G_A^\emptyset - v_B G_B^\emptyset = \sum_{\pm, i} v_i G_i^\emptyset \quad (33)$$

valamint az aktivitási index rövid jelölése I . Általánosan fogalmazva, az aktivitási index számlálójában a termékek aktivitásainak a szorzata szerepel a sztöchiometriai együtthatójuk szerinti hatványra emelve ($\Pi a_{it}^{v_{it}}$), a nevezőben ugyanilyen hatványszorzat szerepel a reagensekre vonatkozóan ($\Pi a_{ir}^{v_{ir}}$). A reakció spontán zajlik, ha a szabadentalpia-változásnak van értéke. Ha ez negatív, akkor a folyamat során csökken a rendszer szabadentalpia tartalma és a reakció a felírt módon történhet. Ha azonban ez az érték pozitív, akkor a felírttal ellentétes irányú reakciónak van meg a termodinamikai feltétele. Egyensúlyban a reakció látszólag megáll, nem változik az anyagi rendszer eloszlása. A két oldalon szereplő komponensek szabadentalpia összegei egyenlők, vagyis a reakció szabadentalpia-változása zérus: $\Delta G = 0$. Így a (32) képletben szereplő aktivitási index értéke állandó és a standard szabadentalpia-változással kifejezhető:

$$\Delta G^\emptyset = -RT \ln \left[\frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \right]_{es} = -RT \ln K \quad (34)$$

A hatvány-szorzat-hányadosban szereplő aktivitások egyensúlyban állandósult értékeire az alsó index „es” jelölés utal. Adott hőmérsékleten ez az érték állandó, így kapta az aktivitásokkal kifejezett termodinamikai „egyensúlyi állandó” elnevezést. Ezt visszahelyettesítve a (32) egyenletbe, a reakció szabadentalpiaváltozását az aktivitási viszonyokkal is kifejezhetjük:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} - RT \ln \left[\frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \right]_{es} = RT \ln I - RT \ln K \quad (35)$$

Amennyiben az $I < K$ viszony áll fenn, a reakció a felírt irányban termodinamikailag lehetséges. Ellenkező esetben a fordított átalakulásnak van lehetősége. A folyamatok az egyensúlyi viszonyok eléréséig tarthatnak és arra törekszenek. A kémiai metallurgiai eljárások tervezésekor alapvető feladat az egyensúlyi állandók meghatározása a hőmérséklet függvényében. Ennek ismeretében beállíthatók a rendszerben azok a koncentrációs viszonyok, amelyek mellett a kívánt folyamatok fognak zajlani.

Minél nagyobb az egyensúlyi állandó értéke, annál valószínűbb, hogy a reakció felírt módon balról jobbra fog történni, addig, amíg a termékek felhalmozódása és a reagensek fogyása által az aktuális aktivitási index (I) értéke eléri az egyensúlyi állandóét. Mivel az aktivitási viszonyok széles határok között változhatnak, a (34) logaritmusos összefüggés értelmében a (26) reakció standard szabadentalpia változása negatív és pozitív értékeket is felvehet.

A fenti kifejezések az aktivitásokat tartalmazzák, noha a gyakorlati rendszerekben sokszor csak a koncentrációkkal, illetve gázok esetében a parciális nyomásokkal tudunk számolni. Az aktivitások a reális rendszerekben jelentősen eltérhetnek a hozzájuk rendelt koncentrációktól. A kettő közötti összefüggést az aktivitási tényezők – adott hőmérsékleten – az adott anyag koncentrációjának a függvényeként kísérleti úton lehet meghatározni. A vonatkozó szakirodalomban találhatóak az eredmények alapján szerkesztett és sokszor szimulációval is közelített függvények.

4.3. A reakció jellemzőinek változása a hőmérséklettel

A kémiai reakciók lehetőségére, az átalakulási egyensúlyokra az anyagok minősége és koncentrációeloszlása mellett a hőmérsékletnek van nagy hatása. Ez a hatás természetesen kísérleti úton is meghatározható, de a termodinamikai megközelítés általánosan érvényes összefüggések megállapítására ad lehetőséget. A fémek előállításával kapcsolatban kiemelkedő a jelentősége a redukciós/oxidációs folyamatoknak. Leggyakrabban a fémoxidok bontása, illetve képződése a meghatározó reakció. Az előbbi általában endoterm, az utóbbi pedig exoterm. A hő

effektus – a fentiekben tárgyalt módon - összefügg a reakció lehetőségével. Ugyanakkor, ennek általánosan megfogalmazható hatása van a termodinamikai lehetőség hőmérséklet szerinti változására is. Utóbbi hatás elméleti kifejtéséhez egy anyag szabadentalpiájának a reverzibilis módon történő differenciális változását leíró (17) összefüggésből kell kiindulni. Amennyiben - az általában előforduló gyakorlati körülményeknek megfelelően - a hőmérséklet változása közben állandó a nyomás ($p = \text{áll}$), akkor a szabadentalpia a reakcióban szereplő kiinduló, mind pedig az átalakulással kapott anyagokra (i) a:

$$dG_i = -S_i dT \quad (36)$$

összefüggés szerint változik. A reakcióra vonatkozóan, a vég és a kiinduló állapot anyagainak szabadentalpiáit előjelhelyesen összegezve, valamint a szabadentalpia differenciálok összegzését átalakítva a szabadentalpiák előjelhelyes összegének a differenciáljára:

$$\Delta dG = d\Delta G = -\Delta S dT \quad (37)$$

a folyamat entrópiaváltozásával kapunk összefüggést. Ebből képezhető a hőmérséklet szerinti differenciálhányados:

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_{p=\text{áll}} = -\Delta S \quad (38)$$

Tehát a reakció szabadentalpia változása az entrópia változás ellentettjének megfelelő meredekséggel változik a hőmérséklettel. A reakció szabadentalpia változása és az entalpia, valamint az entrópia változásai közötti (15) egyenletben leírt kapcsolatot is felhasználva kapható a Gibbs-Helmholtz egyenlet:

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_{p=\text{áll}} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (39)$$

Érdeemes kifejezni a reakció szabadentalpia változás és a hőmérséklet hányadosának $\left(\frac{\Delta G}{T}\right)$ az állandó nyomásra vonatkozó hőmérséklet szerinti parciális deriváltját $\left(\left[\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}\right]_{p=\text{áll}}\right)$:

$$\left[\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}\right]_{p=\text{áll}} = \frac{T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p=\text{áll}} - \Delta G}{T^2} \quad (40)$$

amelybe a (39) összefüggés visszahelyettesíthető:

$$\left[\frac{\partial \frac{\Delta G^\ominus}{T}}{\partial T}\right]_{p=\text{áll}} = -\frac{\Delta H^\ominus}{T^2} \quad (41)$$

Behelyettesítve a (34) egyenletet, az egyensúlyi állandó hőmérséklet-függése fejezhető ki differenciális alakban:

$$\left[\frac{\partial \frac{-RT \ln K}{T}}{\partial T}\right]_{p=\text{áll}} = -\frac{\Delta H^\ominus}{T^2} \quad (42)$$

amiből az állandó nyomásra érvényes egyensúlyi állandót K_p -vel jelölve és átrendezve a:

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (43)$$

egyenletre juthatunk, amely a van't Hoff izobárként is ismert. Ez a reakció egyensúlyi állandójának a hőmérséklettől való függését adja meg állandó nyomáson (K_p). Az entalpiaváltozás előjele szerint, exoterm reakció esetén az egyensúlyi állandó csökken, endoterm reakció esetén viszont nő a hőmérséklet emelkedésével. Tehát a reakció a saját hő effektusa által úgy változtatja az egyensúlyi állandóját mintha az eredeti hőmérsékletének a stabilizálására törekedne. Ez összefügg a Le Chatelier-féle elvvel, vagyis egy dinamikus egyensúlyban lévő

rendszer a külső hatás csökkentésének az irányában változtatja meg az egyensúlyát. Vagyis igyekszik megtartani a külső hatás által befolyásolt intenzív sajátságának a mértékét.

Amennyiben a reakció egy tiszta kondenzált anyag reverzibilis elgőzölését jelenti, és az állandó összes nyomású gázfázis ideálisnak tekinthető, akkor az egyensúlyi állandó a gőz parciális nyomására (p_g) egyszerűsödik. Így a (43) összefüggés a

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{d \ln p_g}{d T} = \frac{\Delta H_{\text{pár}}^{\emptyset}}{R T^2} \quad (44)$$

differenciális Clausius-Clapeyron egyenletté alakul. Ha a standard párolgási entalpiaváltozást, a standard párolgáshőt ($\Delta H_{\text{pár}}^{\emptyset}$) állandónak tekintjük, a

$$d \ln K_p = d \ln p_g = \frac{\Delta H_{\text{pár}}^{\emptyset}}{R T^2} d T \quad (45)$$

formára átrendezett egyenlet analitikusan integrálható két gőznyomás és a hozzájuk tartozó két hőmérséklet határai között:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{pár}}^{\emptyset}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (46)$$

Az integrális Clausius-Clapeyron egyenlet alapján meghatározható, hogy mennyire változik meg a gőznyomás a hőmérséklet emelésével, illetve ezt kimérve meghatározható az adott hőmérsékleti intervallumra jellemző párolgási entalpiaváltozás, azaz a párolgáshő.

4.4. A Reakciók termokémiai vizsgálata

A kémiai metallurgiában szerepet játszó reakciók vizsgálatának legfontosabb pontja a vonatkozó egyensúlyi állandó meghatározása. A kísérleti módszer nehézkes lenne és a lehetséges sok reakció esetében ez szinte lehetetlen. A termokémiai megközelítés azonban a rengeteg lehetséges reakcióban részt vevő lényegesen kisebb számú anyag termodinamikai jellemzőiből kiindulva

képes ezt számításokkal megoldani. A gyakorlatban előforduló elemek és vegyületek zömének a termodinamikai jellemzői a 4. fejezet elején jelezett gyűjteményekben állnak a metallurgus rendelkezésére. Ezek között szerepelnek a képződési entalpiák, az entrópiák, valamint a hőkapacitások moláris mennyiségeinek hőmérsékleti függvényei az anyag standard állapotára vonatkozóan. Ezek mellett megtalálhatók a különböző módosulatok közötti átalakulások egyensúlyi hőmérsékletei és hő effektusai. A számítások elsődleges célja a reakciók standard szabadentalpia változási függvényeinek a meghatározása, amelyek alapján az egyensúlyi állandók előállíthatóak a (34) összefüggés szerint.

Sok esetben a reakciók több alapvető reakció előjelhelyes összegzéseként is előállíthatóak. A Hess-törvény szerint a hő effektus nem függ attól, hogy a folyamat hány lépésből tevődik össze. Mivel az entrópia állapotfüggvény, ez sem függ attól, hogy az anyag milyen úton jutott a végállapotába. Így a vizsgált átalakulást kísérő szabadentalpia változás is a részreakciók ismert szabadentalpia változásainak az előjelhelyes összegzéseként is meghatározható. Ezért a termokémiai adatgyűjteményekben megtalálhatóak a standard állapotú anyagok főbb reakcióira kiszámított szabadentalpia változások is. Így, ha lehetséges, érdemes a vizsgált reakciót alapvető részreakciókra bontani, és ezek standard szabadentalpia változásait külön meghatározni a hőmérséklet függvényében.

Noha a reakciók fenti termodinamikai függvényei összevonhatóak, az egyensúlyi állandók esetében ez már nem áll fenn. Az eredő folyamat állandóját a valamilyen módszerrel meghatározott standard szabadentalpia változása alapján lehet csak megállapítani. A termodinamikai módszer lehetővé teszi a standard szabadentalpia változást a hőmérséklet függvényeként előállítani. Az egyensúlyi állandót pedig a kérdéses hőmérsékletek behelyettesítése után a standard szabadentalpia változás értékeiből lehet képezni. Ennek megfelelően, meghatározható az adott feltételek mellett szükséges reagens koncentráció, illetve a reagensek koncentrációviszonya, ami szükséges a reakcióhoz.

4.4.1. A reakcióhő meghatározása

A termodinamikai adatbázisok alapján a szabadentalpiát a (14) összefüggés szerint alkotó entalpiára és entrópiára szétbontva kell meghatározni. A termodinamika főtételei szerint minden anyagnak határozott entalpiája és entrópiája van egy adott hőmérsékleten és adott állapotában. Az

entalpia gyakorlatilag a hőtartalmat jelenti, amit az atomi, illetve molekuláris részecskéinek a kinetikus és potenciális energia összege tesz ki. A (26) általános alakban felírt reakció entalpiaváltozását a (29) egyenletnek megfelelő formában lehet kifejezni:

$$\Delta H = \nu_C H_C + \nu_D H_D - \nu_A H_A - \nu_B H_B = \sum_{\pm} \nu_i H_i \quad (47)$$

A reakció ΔH hő effektusa megmutatja, hogy a baloldalon szereplő reagensekből a jobb oldalon szereplő termékekbe történő teljes átalakulás során a rendszer mennyi hőt ad le a környezetének, illetve vesz onnan fel. Az előbbi esetben az entalpiaváltozás értéke negatív és a reakció exoterm. erre jól ismert példa a fémek oxidációja. Ellenkező esetben a reakció hő fogyasztó, amit az entalpiaváltozás pozitív értéke jelez, ami sok esetben az erősebben kötött fém-oxidok redukcióját jellemzi. Ez a reakcióhő kaloriméterrel mérhető. Ilyen mérések képezik a termodinamikai adatbázisaink legfontosabb alapjait. Meg kell különböztetni a teljes hő, illetve entalpia értékektől a vegyületek elemekből történő képződésével járó entalpiaváltozás, illetve hő effektus értékeit. Egy általános fémvegyület képződését és képződéshőjét jelzi a következő egyenlet:



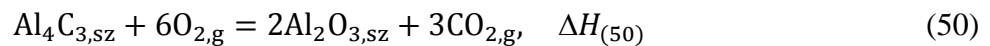
A fenti fémvegyület képződési entalpiaváltozása, vagyis képződéshője elvileg a (47) általános kifejezésből az alábbi módon adódik:

$$\Delta H_{M_{\nu_m} X_{\nu_x}} = H_{M_{\nu_m} X_{\nu_x}} - \nu_m H_M - \nu_x H_X \quad (49)$$

A (49) egyenlet jobb oldalán az elemek abszolút entalpiája szerepel, amelyeket a képződött vegyület teljes entalpiájából kell levonni a képződési entalpiaváltozás meghatározására. Azonban az anyagok abszolút entalpiája, hőtartalma nem ismert. A teljes hőtartalom az atomok képződési entalpiáit is magában foglalja. Azonban a kémiai reakciók során a nukleáris energia nem változik meg, hiszen csak a vegyületek elemekből képződése, elemekre bomlása, illetve átalakulása zajlik. Az elemek átalakulása nem tartozik a kémiai metallurgia folyamatai közé. A termodinamika a kémiai reakciók, illetve a hőmérsékletváltozások során fellépő hőtartalom változásokkal

foglalkozik. A termodinamikai adatbázisok ezért a képződési entalpiaváltozásokat tartalmazzák. A referencia hőmérséklet általában 25 °C, azaz 298 K. Ezen a hőmérsékleten az elemek entalpiáját nulla relatív értékkel vehetjük figyelembe, ha a vegyületek entalpiája helyett csak a képződési entalpiaváltozásait használjuk ugyanerre a referencia hőmérsékletre vonatkoztatva. Ezt a definíciót általánosan figyelembe véve végezhetőek el a termodinamikai számítások.

A reakciók hő effektusának a közvetlen kalorimetrikus mérési eredményeinek a termodinamikai adatbázis felépítésénél játszott szerepét illusztráló konkrét példa [19] az alumínium-karbid elégetésének a reakciója:



A kalorimetria $-4332,1 \pm 31,4$ C eredményt adott 298 K-re számítva. Ismerve az alumínium-oxid és a szén-dioxid képződéshőjét ($-1673,6 \pm 6,3$; illetve $393,5 \pm 0,4$ kJ/mol), az alumínium-karbidé a Hess-törvény alapján már számítható az (50) reakció mért hő-effektusából.

$$\Delta H_{(50)}^\ominus = 3\Delta H_{\text{CO}_2}^\ominus + 2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus - 6\Delta H_{\text{O}_2}^\ominus - \Delta H_{\text{Al}_4\text{C}_3}^\ominus \quad (51a)$$

$$-4332,1 = -3 * 393,5 - 2 * 1673,6 - 0 - \Delta H_{\text{Al}_4\text{C}_3}^\ominus \quad (51b)$$

Ebből a keresett képződési entalpiaváltozás: $2\Delta H_{\text{Al}_4\text{C}_3}^\ominus = -195,7 \pm (31,4 + 2*6,3 + 3*0,4)$ kJ/mol. Az egyetlen hátránya a Hess-törvény alkalmazásának a közvetlen méréssel szemben a komponensek értékét terhelő hibahatárok additivitása. Így az alumínium-karbid fenti módon meghatározott képződéshőjét 23%-os hibahatár terheli, noha ennek közel 70%-a az alumínium-karbid égésének kalorimetrikus mérésnek a közölt abszolút hibahatárából származik, noha az utóbbi relatív értéke, és a felhasznált két másik termodinamikai adat eredeti relatív hibahatára 1% alatti volt. Az összevonásokkal kapott – kisebb abszolút értékű - eredményre vonatkozóan a hibahatárok összege már jelentősen nagyobb relatív értéket jelent. Az adatbázisokban elfogadott értékek – ebben az esetben 207,3 kJ/mol – több kísérleti és számítási eredmény kritikai értékelését tükrözik. A képződéshők kísérleti meghatározására nem lehet mindig a közvetlen képződési reakciót használni. Azonban több indirekt módszer is lehetséges. A kalorimetriával meghatározható az elemek és a vegyület, vagy ötvözet oldáshője, majd a Hess-törvényt

alkalmazva a megfelelő összevonással kapható a keresett érték. Egy másik lehetőség a (43) van't Hoff izobár, illetve a (46) egyenletnek megfelelő integrális kifejezés alkalmazása a gáz komponenseket is magában foglaló reakciókra. Az egyensúlyi állandó két hőmérsékleten meghatározott értékeiből a

$$\Delta H^\ominus = \frac{R \ln \frac{K_{p,1}}{K_{p,2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = R \frac{\ln K_{p,1} - \ln K_{p,2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (52)$$

kifejezésből megállapítható folyamat entalpiaváltozása. Amennyiben csak egy gáznemű komponens vesz részt a reakcióban, akkor az egyensúlyi állandó gyakorlatilag a résztvevő gáz parciális nyomására redukálódik és az 52 összefüggés a:

$$\Delta H^\ominus = \pm R \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (53)$$

alak egyik formáját öltheti, pozitív előjellel, ha a gáz komponens termék és negatívval, ha reagens. Az adott kísérleti rendszerben a mért nyomásváltozásokat az állandó össznyomásra vonatkozóan kell a gáznemű komponens mennyiségét kifejező parciális nyomást kifejezve átszámítani. Sőt elektrokémiai rendszerek is alkalmazhatóak például az



típusú (cserebomlási) reakciók entalpiaváltozásának a meghatározására. Itt a cellafeszültségnek (E) a szabadentalpia változással való alábbi összefüggését lehet alapul venni:

$$\Delta G = -zFE \quad (55)$$

ahol F a Faraday-állandó (~ 96500 As/mol egyszeresen töltött ionok esetében) és z a reakcióban szereplő töltéscsere száma atomi egységekre vonatkozóan. Alkalmazva a (39) Gibbs-Helmholtz egyenletet, a

$$\Delta H = zF \left(T \frac{dE}{dT} - E \right) \quad (56)$$

összefüggést adja az elektrolitoldatban végbemenő reakció entalpiaváltozására.

4.4.2. A reakcióhő hőmérsékletfüggése

A termodinamikai adatbázisok a képződési entalpiaváltozásokat csak a referencia hőmérsékletre, 298 K-re adják meg. A kémiai metallurgiában gyakran fordul elő, hogy csak jelentősen nagyobb hőmérsékleteken lehet a folyamatokat végrehajtani, illetve a megfelelő reakciósebesség csak így biztosítható. A reakció nagyobb hőmérsékletre érvényes entalpiaváltozását a 298 K-re érvényes érték, valamint a komponenseknek a két hőmérséklet közötti hőtartalom változásának az összevonásával lehet kiszámítani. Ehhez szükség van az adott tartományban érvényes moláris hőkapacitásokra, amelyek maguk is a hőmérséklet függvényei. A táblázatok általában az állandó nyomásra vonatkozó moláris hőkapacitásokat, vagyis az anyag egy mólja által egy K hőmérsékletváltozáshoz szükséges hőátadás (dH/dT) mértékét a termodinamikai hőmérséklet hatványfüggvényeként adják meg:

$$\frac{dH}{dT} = C_p = \sum a_j T^{x_j} \quad (57)$$

ahol a_j konstans tényezőket és a hőmérséklet megfelelő hatványait tartalmazó tagok a megkívánt pontossághoz szükséges minimális számban szerepelnek. Az x_j kitevők első értéke 0, a továbbiak általában 2, -2 és esetleg -0,5 értékekkel szerepelnek. A reakció egyik komponensének még azonos állapotában, de a referenciától eltérő hőmérsékleten érvényes hőtartalma ($H_i(T)$), kiszámítható a referencia hőmérsékleten (298 K) ismert képződési entalpiából (H_{298}) kiindulva:

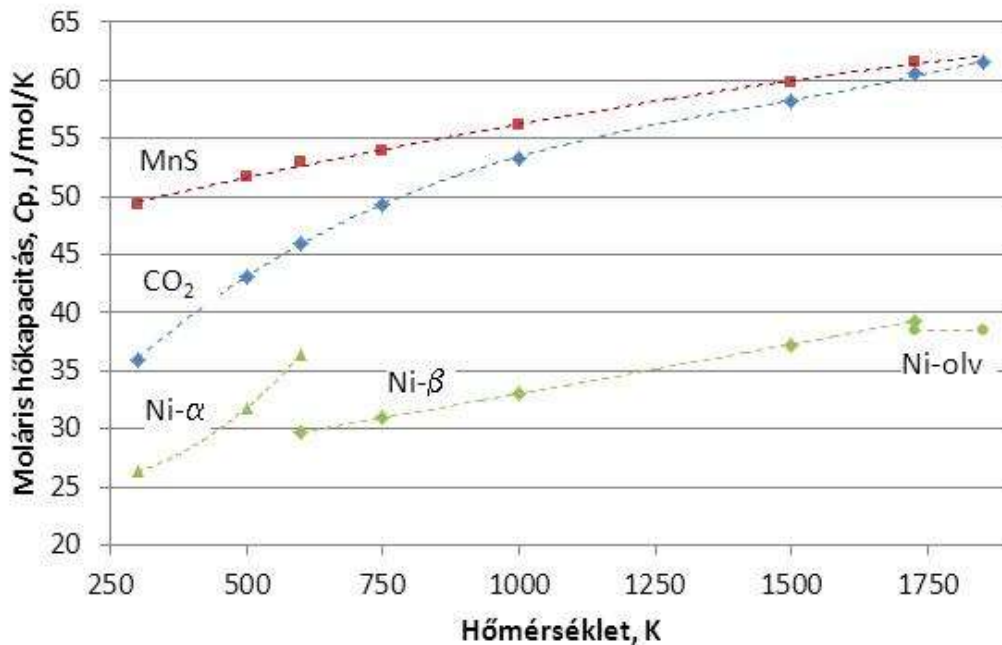
$$H_i(T) = H_{298,i} + \int_{298}^T C_{p,i} dT \quad (58)$$

Az integrálás a hőkapacitási függvény jellegéből adódóan viszonylag egyszerűen elvégezhető analitikusan. Amennyiben a hőmérsékleti tartományban az anyag módosulatot, vagy

halmazállapotot is vált, az integrálást meg kell szakítani ezen az átalakulási hőmérsékleten ($T_{\text{át}}$) és az átalakulási hőt ($H_{\text{át}}$) hozzá kell adni az (58) kifejezéshez, valamint az integrálást az átalakult anyag moláris hőkapacitásával kell tovább folytatni:

$$H_i(T) = H_{298,i} + \int_{298}^{T_{\text{át},i}} C_{p,i} dT + H_{\text{át},i} + \int_{T_{\text{át},i}}^T C_{p,i} dT \quad (59)$$

A hőkapacitási függvények együtthatóit a termodinamikai adatbázisok ezért az adott anyag átalakulási hőmérsékleti hőmérsékletei közötti tartományokra és az adott módosulatra vonatkozóan adják meg. Az állandó nyomás mellett érvényes hőkapacitások változását [²²Biswas, A.K., Reginald Bashforth, G.: The Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Chapman & Hall, London, 1962.] a hőmérséklettel a 28. ábra szemlélteti különböző állapotú vegyületekre és egy módosulatát is változtató fémre.



28. ábra Az állandó nyomáson érvényes moláris hőkapacitás a hőmérséklet függvényében

A nagy olvadáspontú szilárd és stabil MnS a teljes vizsgált hőmérsékleti tartományban egyenletesen, sőt közel lineárisan - növekvő hőkapacitást mutat. A CO₂ állandó nyomás melletti moláris hőkapacitása - mint általában a gázoké - kisebb hőmérsékleten erősen, később degresszíven növekszik a hőmérséklettel. A nikkelt hőkapacitása a két módosulatában igen eltérő

jelleget nő a hőmérséklet szerint, majd az olvadt állapotban ez már gyakorlatilag állandósul. Látható, hogy a megváltozott kristályszerkezet, illetve a halmazállapot változások következtében fellépő módosulások a hőkapacitásban semmiképpen nem hanyagolhatóak el. Ezekhez az állapotváltozásokhoz jelentős - állandó hőmérsékleten átadott - látens hő is tartozik. A módosulátváltozások hő effektusánál jelentősen, illetve általában többszörösen, illetve egy nagyságrenddel is nagyobb az olvadási hő, aminél még egy nagyságrenddel nagyobb a forráshő az adott átalakulási hőmérsékleten. A legjelentősebb olvadási és forrási adatokat a 6. táblázat mutat néhány eltérő tulajdonságú és a gyakorlatban is használt fémre.

6. táblázat Néhány gyakorlati fém olvadáshője, olvadáspontja, forráshője és forráspontja

	Olvadáshő - ΔH_{olv} , kJ/mol; L_{olv} , J/g; Olvadáspont - T_{op} , K, °C; Forráspont - T_{fp} , K, °C; Forráshő - ΔH_{forr} , kJ/mol; L_{forr} , J/g;											
Elem	Ag	Al	Au	Bi	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
ΔH_{olv} , kJ/mol	11,09	10,46	12,76	10,88	12,97	13,77	8,79	14,64	17,15	4,81	7,07	7,28
T_{op} , K	1235	933	1337	544	1356	1808	922	1517	1726	600	505	693
L_{olv} , J/g	102,9	387,7	64,8	52,0	204,1	246,5	361,6	266,3	292,2	23,2	59,6	111,3
T_{op} , °C	962	660	1064	271	1083	1535	649	1244	1453	327	232	420
ΔH_{forr} , kJ/mol	257,73	290,79	343,09	179,08	306,69	340,16	127,61	220,50	374,89	177,82	296,23	114,22
T_{fp} , K	2420	2723	3223	1953	2843	3343	1378	2333	3193	2013	2896	1180
L_{forr} , J/g	2,39	10,78	1,74	0,86	4,83	6,09	5,25	4,01	6,39	0,86	2,50	1,75
T_{fp} , °C	2147	2450	2950	1680	2570	3070	1105	2060	2920	1740	2623	907

A gyakorlatban használt fémek kloridjainak általában jelentősen kisebb az olvadáspontja és a forráspontja, valamint az olvadás- és forráshője, mint az adott fémeké. Ettől a könnyű alkáli és alkáliföldfémek képeznek kivételt. A kloridok illékonyágát több metallurgiai fémkinyerő, illetve -tisztító eljárásban hasznosítják. A fémek oxidos vegyületei azonban jellemzően nagyobb olvadási és forrási hőmérsékletekkel, valamint olvadási hőkkal jellemezhetők, azonban az alacsonyabb fokozatú fémoxidok között találhatóak erősebben illékonyak is (pl. PbO, SnO, stb).

A komponensek hőtartalmainak eltérő hőmérsékletfüggése miatt, a reakciók entalpiaváltozása is jelentősen függ a hőmérséklettől. Az (59) egyenlet alapján azonban, az anyagok hőtartalma a kérdéses hőmérsékletekre meghatározható. A (26) általános egyenlettel vázolt reakció referenciahőmérsékletre ismert entalpiaváltozását ennek megfelelően át lehet számítani a kérdéses hőmérsékletre. Amennyiben addig nem változik egyik komponens állapota sem, csak az alábbi összegzést kell elvégezni:

$$\Delta H(T) = \nu_C \left(H_{298,C} + \int_{298}^T C_{p,C} dT \right) + \nu_D \left(H_{298,D} + \int_{298}^T C_{p,D} dT \right) - \nu_A \left(H_{298,A} + \int_{298}^T C_{p,A} dT \right) - \nu_B \left(H_{298,B} + \int_{298}^T C_{p,B} dT \right) \quad (60)$$

azaz általánosan:

$$\Delta H(T) = \sum_{\pm} \nu_i H_{298,i} + \sum_{\pm} \nu_i \int_{298}^T C_{p,i} dT \quad (61)$$

Noha nem okoz nehézséget minden reakciókomponens hőkapacitás függvényét a megadott hőmérsékleti tartományban integrálni, egyszerűsíthető a számítási módszer az integrálok előjelhelyes összegzését az argumentumok előjelhelyes összegének az integráljára alakítani. Így csak egyetlen integrálást kell végrehajtani a reakció hőmérsékletének a megváltoztatása következtében:

$$\Delta H(T) = \sum_{\pm} \nu_i H_{298,i} + \int_{298}^T \sum_{\pm} \nu_i C_{p,i} dT \quad (62)$$

illetve röviden:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298,i} + \int_{298}^T \Delta C_{p,i} dT \quad (63)$$

Amennyiben valamelyik reakciókomponens átalakulást szenved a vizsgált tartományba eső $T_{\text{át},k}$ hőmérsékleten, az integrálást ott meg kell szakítani és a $H_{\text{át},k}$ átalakulási hőjét előjelhelyesen össze kell vonni a reakció entalpiaváltozásával – termék esetén hozzáadva, reagens esetén levonva - valamint a további hőmérsékletekre az átalakult komponens új hőkapacitási függvényét kell figyelembe venni a reakció hőkapacitás változási függvényének új értékében az integrálás folytatásánál.

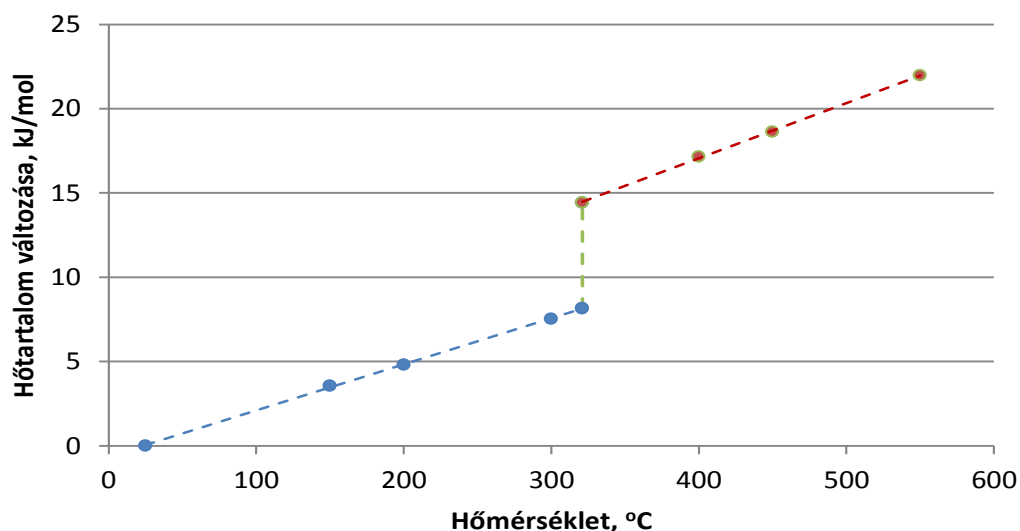
$$\Delta H(T) = \Delta H_{298,i} + \int_{298}^{T_{\text{át},k}} \Delta C_{p,i} dT \pm (H_{\text{át},k}) + \int_{T_{\text{át},k}}^T \Delta C_{p,i} dT \quad (64)$$

Egy másik – a gyakorlatban egyszerűbb - megoldás a Hess-törvény alkalmazása az átalakulási hőmérséklet feletti intervallumrésze. A vizsgált folyamatot egy bruttó reakcióként feltételezve, ennek az entalpiaváltozását (ΔH_{br}) lehet előállítani az eredeti állapotban végbemenő

alapreakcióból és az átalakulás reakciójából. Így az eredeti hőkapacitás függvényekkel és módosulatokkal a teljes vizsgált hőmérsékleti tartományra ki lehet számítani az alapreakció entalpiaváltozási függvényét (ΔH_{alap}) és az ehhez kiegészítésként adott átalakulási reakció virtuálisan hőmérsékletfüggőként kezelhető entalpiaváltozását ($\Delta H_{\text{át}}$) a maradék intervallumban hozzá kell adni, amennyiben a termék oldalon szerepel az átalakulás, illetve le kell vonni, ha a kiinduló oldalon szerepel:

$$\Delta H_{\text{br}}(T) = \Delta H_{\text{alap}}(T) + \Delta H_{\text{át}}(T) = \Delta H_{298,i} + \int_{298}^T \Delta C_{p,i} dT + \pm \left(H_{\text{át},k} + \int_{T_{\text{át},k}}^T \Delta C_{p,k} dT \right) \quad (65)$$

ahol $H_{\text{át},k}$ a módosulatot váltó „k” komponens, átalakulási hője a $T_{\text{át},k}$ átalakulási hőmérsékleten és $\Delta C_{p,k}$ az átalakuló „k” komponensnek az átalakulási hőmérséklet feletti és az alatti hőkapacitás függvényeinek a különbsége. Így az átalakulási reakciót egy virtuális kémiai reakcióként kezelve az alapreakcióval össze lehet vonni. Az anyagok hő felvételének az ütemét a hőmérséklet növekedése közben jól szemlélteti a kadmiumon végzett mérések [19]. eredményeit tükröző 29. ábra



29. ábra A kadmium hőtartalmának a változása szobahőmérséklet felett.

A szobahőmérséklettől indulva, a hőtartalom a hőkapacitásnak megfelelő egyenletességgel növekszik, majd a kadmium esetében hamar elért olvadásponton szakadása van függvénynek. A lépcső magassága megfelel a moláris olvadáshő nagyságának. Ezt követően, az olvadék viszonylag állandó hőkapacitása szerint egyenletesen növekszik a melegedő anyag hőtartalma. A nikkelle a 28. ábrán bemutatottaktól eltérően, ebben az esetben a hőkapacitások függvényei nem változhattak jelentősen az olvadás hatására, hiszen a hőtartalom növekedés üteme mindkét fázisban közel azonos.

4.4.3. A reakció entrópia változása

Az anyag entrópiája hőközléssel, illetve szerkezeti átalakulással változik. A spontán folyamatokban ez a munkává nem alakítható kötött energia, illetve az anyagi rendszer részecskéit jellemző rendezetlenség nő. Az energia leadás mellett ez a másik hajtóereje a kémia reakcióknak. A hőközléssel együtt járó entrópiaváltozást a (13) egyenlet fejezte ki. Állandó nyomáson az entalpia változásával hozható kapcsolatba az entrópia változása:

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad (66)$$

A reakcióban részt vevő anyagok entrópiáját még azonos állapotban, de a referencia hőmérséklettől eltérő értéken a (66) egyenlet integrált formája alapján lehet kiszámítani. Ennek megfelelően, a reakcióban szereplő minden komponens entrópiáját a kérdéses hőmérsékletre - az entalpia esetére az (58) egyenlettel már bevezetett módon a 298 K-re vonatkozó referencia értékhez (S_{298}) a növekményt hozzáadva lehet számítani:

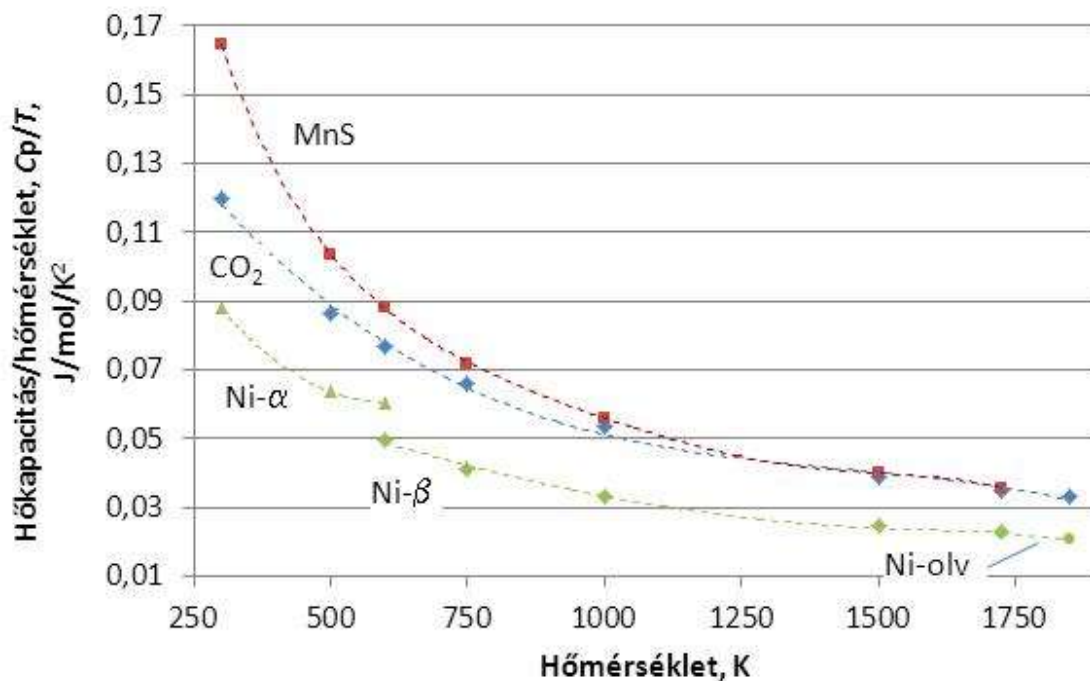
$$S_i(T) = S_{298,i} + \int_{298}^T \frac{C_{p,i}}{T} dT \quad (67)$$

Az analitikus integrálás tagonként végrehajtható és ebben az esetben sem jelent nehézséget, hiszen az integrandusz függvény jellege továbbra is megfelel az (57) többtagú, de egyszerű hatványfüggvénynek. Azonban a konstans tag helyett egy T^{-1} rendű tag is megjelenik, aminek a primitív függvénye logaritmikus lesz. Amennyiben a hőmérsékleti tartományban az anyag

módosulatot, vagy halmazállapotot is vált, az integrálást meg kell szakítani ezen az átalakulási hőmérsékleten ($T_{\text{át}}$) és az átalakulási entrópia változást ($S_{\text{át}} = H_{\text{át}}/T_{\text{át}}$) hozzá kell adni a (67) kifejezéshez, valamint az integrálást az átalakult anyag moláris hőkapacitását figyelembe véve kell tovább folytatni:

$$S_i(T) = S_{298,i} + \int_{298}^{T_{\text{át}}} \frac{C_{p,i}}{T} dT + \frac{H_{\text{át},i}}{T_{\text{át},i}} + \int_{T_{\text{át},i}}^T \frac{C_{p,i}}{T} dT \quad (68)$$

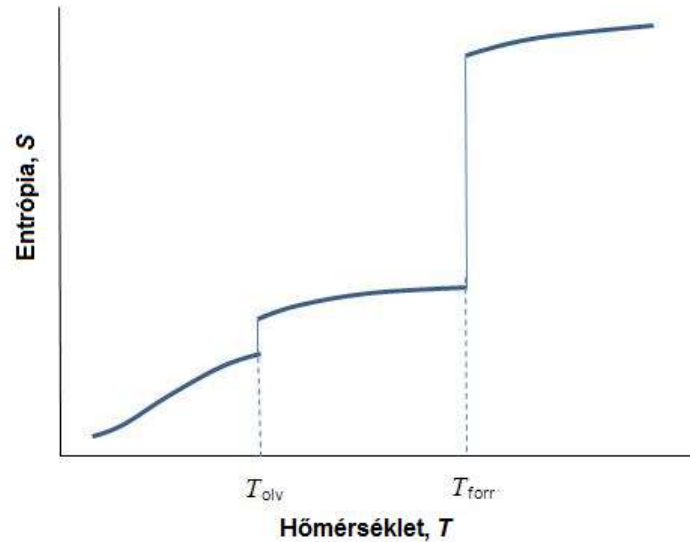
A hőkapacitás és a hőmérséklet hányadosa, $\frac{C_p}{T}$ az egységnyi hőmérsékletnöveléskor fellépő entrópia növekedést, azaz az entrópia változás ütemét jelenti, amennyiben a hőközlés reverzibilis módon megy végbe. A 28. ábrán szereplő anyagok hőközléssel fellépő entrópia növekedési ütemét a hőmérséklet függvényében a 30. ábra szemlélteti.



30. ábra Az egységnyi hőmérsékletváltozásra fellépő entrópiaváltozás üteme a hőmérséklet függvényében.

Mivel a hőkapacitások növekedése a hőmérséklettel degresszív, a nagyobb hőmérsékleteken történő hőmérsékletváltozások hatására kisebb mértékű az entrópia változása. Egy anyag

entrópiája a hevítés folyamán a hőmérséklettel degresszíven nő és a halmazállapot változások az entalpiához hasonló ugrásokat okoznak. Ezt szemlélteti vázlatosan a 31. ábra.



31. ábra Egy anyag entrópiájának változása a hőmérsékletével.

A reakcióra vonatkozóan, az entalpiaváltozás képleteinek levezetéséhez hasonló módszerrel az entrópia változásra is analóg összefüggések kaphatóak, csupán a hőkapacitások helyett a C_p/T függvények integrálja, valamint az átalakulási hők helyett az azokból a hőmérséklettel való osztással kapott átalakulási entrópia változások szerepelnek:

$$\Delta S(T) = \sum_{\pm} \nu_i S_{298,i} + \int_{298}^T \frac{\sum_{\pm} \nu_i C_{p,i}}{T} dT = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (69)$$

Egy módosult változást is tartalmazó hőmérsékleti tartományra ez az entalpiaváltozásra vonatkozó (64) kifejezés formai analógiája szerint írható fel:

$$\Delta S(T) = \Delta S_{298} + \int_{298}^{T_{\text{át,k}}} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{H_{\text{át,k}}}{T_{\text{át,k}}} + \int_{T_{\text{át,k}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (70)$$

Itt is, célszerűbb lehet azonban a Hess-tétel alapján az alapreakciót a teljes hőmérsékleti tartományra vonatkoztatni és ezzel összevonni az átalakulásból képezett virtuális kémiai reakciót. Az átalakulási reakció entrópiaváltozását pozitív előjellel kell összevonni, egy reakció termékre vonatkozik és negatívval, ha egy kiinduló anyagra. Az alap reakció hőkapacitás-változási függvényét extrapoláljuk az átalakulás feletti hőmérsékletekre. A teljes reakció entrópia változását (ΔS_{br}) az alapreakció és a virtuális fázisátalakulási reakció entrópia változási függvényeinek (ΔS_{alap} , és $\Delta S_{át}$) az összegzésével az alábbi általános formában lehet kifejezni:

$$\Delta S_{br}(T) = \Delta S_{alap}(T) + \Delta S_{át}(T) = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \pm \left(\frac{H_{át,k}}{T_{át,k}} + \int_{T_{át,k}}^T \frac{\Delta C_{p,k}}{T} dT \right) \quad (71)$$

ahol $H_{át,k}$ a módosulatot váltó „k” komponens, átalakulási hője a $T_{át,k}$ átalakulási hőmérsékleten és $\Delta C_{p,k}$ az átalakuló „k” komponensnek az átalakulási hőmérséklet feletti és az alatti hőkapacitás függvényeinek a különbsége.

4.4.4. A reakció szabadentalpia változása és az egyensúlyi állandó

Mind az entalpiaváltozási, mind pedig az entrópia változási értékek számítása a reakcióban részt vevő anyagok 298 K szobahőmérsékletre érvényes képződési entalpia és az entrópia értékek, valamint az esetleges átalakulási hő ismeretét feltételezi, illetve ezek mellett a megfelelő hőkapacitási függvényeket is ismerni kell. Mindezeket a már többször említett termodinamikai adatbázisok tartalmazzák, de csak minden anyag standard állapotára vonatkozóan. Így a fenti képleteket csak a standard állapotú reakciókomponenseket feltételezve tudjuk használni. Ezzel a reakciók standard entalpia változása (ΔH^\ominus), illetve standard entrópia változása (ΔS^\ominus) határozható meg az általános termodinamikai adatbázisok alapján. A (65) és (71) általános kifejezéseket a standard állapotú anyagokra vonatkoztatva és a (15) egyenletbe helyettesítve és átrendezve kapható a reakció standard szabadentalpia változásának a hőmérsékleti függvénye:

$$\begin{aligned}
\Delta G^\circ(T) &= \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T) = \\
&= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - T \left(\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \right) + \dots \\
&\pm \left\{ H_{\text{át,k}}^\circ + \int_{T_{\text{át,k}}}^T \Delta C_{p,k}^\circ dT - T \left(\frac{H_{\text{át,k}}^\circ}{T_{\text{át,k}}} + \int_{T_{\text{át,k}}}^T \frac{\Delta C_{p,k}^\circ}{T} dT \right) \right\} \quad (72)
\end{aligned}$$

Ez a kifejezés általánosan használható egy folyamat standard szabadentalpia változásának a kiszámítására. Természetesen a második sorba rendezett részét csak átalakulást is tartalmazó folyamat esetén kell figyelembe venni, és a kapcsos zárójel előtti pozitív előjel akkor érvényes, ha egy termék szenved átalakulást, a negatív előjel pedig egy kiinduló anyag átalakulása esetén alkalmazandó. Ennek ismeretében a (34) összefüggés felhasználásával meghatározható az egyensúlyi állandó a kérdéses hőmérsékletre:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (73)$$

A reakciók általában nem standard állapotban mennek végbe, ezért a lehetőség megítélésére nem a standard szabadentalpia változásának az értéke mérvadó, hanem a (35) egyenlettel kifejezett szabadentalpia változás. Ezen keresztül a gyakorlat számára is jól felhasználható kritérium adódik az egyensúlyi állandóból, vagyis a reakció a feltételezett irányban spontán lehetséges, ha az aktivitási index (I) kisebb, mint az egyensúlyi állandó:

$$\frac{a_C^{\text{vC}} a_D^{\text{vD}}}{a_A^{\text{vA}} a_B^{\text{vB}}} = I < K(T) \quad (74)$$

A gyakorlatban az aktivitási index értékét – a (27) kifejezésnek megfelelően – a móltörttekkel kifejezett koncentrációk felhasználásával lehet becsülni első közelítésben. Pontosabb számításokhoz a megfelelő aktivitási tényezőkre van szükség, amelyekkel az aktivitások az

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (75)$$

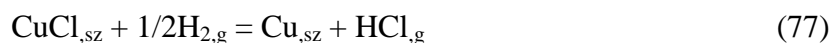
definíció szerint származtathatóak a koncentrációkból. A kémiai metallurgiában gyakran előforduló szilárd-gáz heterogén reakciók esetében könnyebb a helyzet, hiszen a szilárd fázisok közel standard állapotúnak (gyakorlatilag tisztának és egyensúlyinak) tekinthetők, míg a gázok a szokásosan nagy hőmérsékleteken közel ideálisan viselkednek. Így a szilárd komponensek aktivitása közel egységnyi, a gázoké pedig a parciális nyomásuk alapján fejezhető ki a légköri nyomásra vonatkoztatott relatív értékben (amit korábban atm egységekben adtunk meg). Így viszonylag pontosan határozhatóak meg a reakció feltételezett irányú zajlásának a koncentrációk viszonyával és a hőmérséklettel behatárolt feltételei. Számszerű példaként érdemes áttekinteni a réz-klorid hidrogénes redukciójára vonatkozó termodinamikai vizsgálatot.

4.4.5. A reakció lehetőségének számszerű vizsgálata

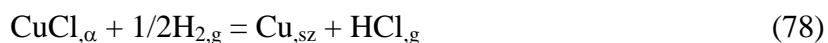
A fém-kloridok redukciójának fontos szerepe van több fém kinyerésénél (pl. Ti, Mg), de a különleges tisztaságú fémek előállítása esetében is. Az utóbbira példa egy különleges tisztaságú réz előállító metallurgiai eljárás [²³Kékesi, T., Mimura, K., Ishikawa, Y., Isshiki, M.: Preparation of Ultra-High Purity Copper by Anion Exchange. *Met. Mater. Trans. B.* 28B, 12 (1997), 987-993.], amellyel először nagy tisztaságú réz-klorid kapható CuCl₂ alakban, aminek a redukciójával lehet az ultra nagy tisztaságú fémet előállítani. A hidrogén reagens alkalmazása a tisztaság megőrzése szempontjából célszerű [²⁴Kékesi, T., Mimura, K., Isshiki, M.: Copper Extraction from Chloride Solutions by Evaporation and Reduction with Hydrogen. *MATER. TRANS., JIM*, 36, 5 (1995), 649-658.]. A kétértékű réz-klorid redukciója két lépésben megy végbe. Általában a több fokozatban előforduló vegyületek bontása során a végső lépés, vagyis a legalacsonyabb fokozat jelentheti a legnagyobb nehézséget. Így van ez ebben az esetben is. A redukciós mechanizmus első lépésének:



a standard szabadentalpia változása már a szobahőmérsékleten is igen negatív (- 41.6 kJ/mol CuCl₂), amely érték kb. -8,5 kJ/mol változással lesz egyre negatívabb a hőmérsékletet 100 K-es lépcsőkben emelve. Ennek megfelelően az egyensúlyi állandó értéke 10⁷ nagyságrendű, illetve ennél is nagyobb. Így már igen kis hidrogén parciális nyomás mellett lehetséges ez a lépés. Érdekesebb feladat a redukciós folyamat második lépésének a vizsgálata:



A réz-monoklorid viszonylag stabil vegyület. Noha a fém-kloridok illanásra hajlamosak, a forráspontja 1600 °C feletti, így az elgőzölgése csak nagy hőmérsékleten válhat jelentőssé. Ezt el kell kerülni, ha a redukált fémet nem a reaktor falán kialakuló tükör rétegben kívánjuk megkapni. Azonban ennél még szűkebb hőmérsékleti határt szab a 423 °C-os olvadáspontja. Ezt legfeljebb megközelíteni érdemes, de meghaladni semmiképpen, hiszen a finomszemcsés kristályos anyag nagy fajlagos felülete az olvadással azonnal elveszne és a gázzal történő heterogén reakció kinetikai feltételei teljesen elromlanának. Így a vizsgálat számára a 25 – 423 °C tartomány jelölhető meg célul. Ebben a viszonylag szűk tartományban sem írható le a folyamat egyetlen egyenlettel, hiszen 407 °C-on a vegyület $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakuláson megy át, aminek a hő effektusa az olvadáshővel közel azonos. Így az átalakulási hőmérséklet alatt a



egyenletben szereplő anyagokra érvényes termodinamikai jellemzőket kell figyelembe venni.

A (78) reakció komponenseinek - standard állapotra és 298 K hőmérsékletre vonatkozó - termodinamikai adatait a 7. táblázat rendszerezi. Az adatbázisok moláris adatait a reakció egyenletben szereplő sztöchiometriai faktorokkal szorozva, a rendszerezés már a reakcióban szereplő egységek moláris mennyiségeire vonatkozó értékeket tartalmazza.

7. táblázat A vizsgált (78) reakció termodinamikai adatai

Komponens (Termékek Reagensek)	Standard képződési entalpia	Standard entrópia	Standard hőkapacitás,	
	H_{298}° , J/mol	S_{298}° , J/(mol·K)	C_p° , J/(mol·K)	Tartomány, T,K
$\text{Cu}_{,sz}$	0	33,137	$22,635+6,276 \cdot 10^{-3} T$	298-1356
$\text{HCl}_{,g}$	-92312	186,786	$26,527+4,602 \cdot 10^{-3} T + 1,088 \cdot 10^5 T^2$	298-2000
$\text{CuCl}_{,\alpha}$	-137235	86,190	$70,628+41,84 \cdot 10^{-3} T$	298-680
$1/2\text{H}_{2,g}$	0	65,270	$13,640+1,632 \cdot 10^{-3} T + 0,251 \cdot 10^5 T^2$	298-3000

Alapvető a reakció standard entalpiaváltozási és entrópia változási értéke szobahőmérsékleten:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{298,\text{Cu},s}^{\circ} + H_{298,\text{HCl},g}^{\circ} - \left(H_{298,\text{CuCl},\alpha}^{\circ} + H_{298,1/2\text{H}_2,g}^{\circ} \right) = 0 - 92312 - (-137235 + 0) =$$

$$= \underline{44924} \text{ J/mol} \quad (79)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298,\text{Cu},s}^{\circ} + S_{298,\text{HCl},g}^{\circ} - \left(S_{298,\text{CuCl},\alpha}^{\circ} + S_{298,1/2\text{H}_2,g}^{\circ} \right) = 33,137 + 186,786 - (86,19 + 65,27) =$$

$$= \underline{68,492} \text{ J/(mol K)} \quad (80)$$

Ezzel már szobahőmérsékletre meg tudjuk határozni a reakció standard szabadentalpia változását:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} = 44924 - 298 \cdot 68,492 = \underline{24513} \text{ J/mol} \quad (81)$$

Ez az érték erősen pozitív, tehát a standard állapotú anyagokkal ez a reakció nem várható, hogy jelentős mértékben végbe menne szobahőmérsékleten. Természetesen a hőmérséklet emelése a pozitív standard entrópia változás miatt kedvezőbb helyzetet teremt. Ezért érdemes tovább számolni és a hőkapacitásokkal korrigálva nagyobb hőmérsékletekre is meg kell határozni a standard szabadentalpia változás értékét. Ezért a reakció standard hőkapacitás változási függvényét kell kifejezni az alábbi módon:

$$\Delta C_p^{\circ} = C_{p,\text{Cu},s}^{\circ} + C_{p,\text{HCl},g}^{\circ} - \left(C_{p,\text{CuCl},\alpha}^{\circ} + C_{p,1/2\text{H}_2,g}^{\circ} \right) = 22,635 + 6,276 \cdot 10^{-3} T + 26,527 +$$

$$+ 4,602 \cdot 10^{-3} T + 1,088 \cdot 10^5 T^2 - (70,628 + 41,84 \cdot 10^{-3} T + 13,640 + 1,632 \cdot 10^{-3} T + 0,251 \cdot 10^5 T^2) =$$

$$= \underline{-0,586 - 32,593 \cdot 10^{-3} T + 0,837 \cdot 10^5 T^2}, \text{ J/(mol K)} \quad (82)$$

Illetve ennek ismeretében azonnal kifejezhető a standard hőkapacitás változás és a hőmérséklet viszonya:

$$\frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} = - \frac{0,586}{T} - 32,593 \cdot 10^{-3} + 0,837 \cdot 10^5 T^{-3}, \text{ J/mol} \quad (83)$$

Az utóbbi két kifejezés határozott integrálja képezhető a 7. táblázat legszűkebb hőmérsékleti intervallumában:

$$\int_{298}^T \Delta C_p^{\ominus} dT = -0,586T - 16,297 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,837 \cdot 10^5 T^{-1} - (-0,586 \cdot 298 - 16,297 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 0,837 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1}) = \underline{1904 - 0,586T - 16,297 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,837 \cdot 10^5 T^{-1}}, \text{ J/mol} \quad (84)$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\ominus}}{T} dT = -0,586 \ln T - 32,593 \cdot 10^{-3} T - 0,418 \cdot 10^5 T^2 - (-0,586 \ln 298 - 32,593 \cdot 10^{-3} \cdot 298 - 0,418 \cdot 10^5 \cdot 298^{-2}) = \underline{13,514 - 0,586 \ln T - 32,593 \cdot 10^{-3} T - 0,418 \cdot 10^5 T^2}, \text{ J/(mol K)} \quad (85)$$

A fenti eredmények és a (72) összefüggés alapján ki lehet fejezni a (78) reakció standard szabadentalpia változását a hőmérséklet függvényeként:

$$\Delta G^{\ominus}(T) = \Delta H_{298}^{\ominus} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\ominus} dT - T \left(\Delta S_{298}^{\ominus} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\ominus}}{T} dT \right) =$$

$$44924 + 1904 - 0,586T - 16,297 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,837 \cdot 10^5 T^{-1} - T(68,492 + 13,514 - 0,586 \ln T - 32,593 \cdot 10^{-3} T - 0,418 \cdot 10^5 T^{-2}) = \underline{46827 - 82,592T + 16,318 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,418 \cdot 10^5 T^{-1} + 0,586T \ln T}, \text{ J/mol} \quad (86)$$

Ez a függvény adja a vizsgált reakció normál szabadentalpia változási értékeit a Kelvinben behelyettesített hőmérsékletekre. Jó ellenőrzést ad a (81) és a (86) egyenletekkel a szobahőmérsékletre kapott, gyakorlatilag egyező érték. A szobahőmérsékletre Amennyiben a kérdéses hőmérsékletre pozitív érték adódik, ez még nem zárja ki a reakció használhatóságát, ugyanis nem szükséges standard állapotnak megfelelő körülményeket alkalmazni. A reakció lehetőségének gyakorlati feltételét az egyensúlyi állandónál kisebb értékű aktivitási viszonyok jelentik. Ezért fontos az egyensúlyi feltételeket, vagyis az egyensúlyi állandót meghatározni az adott hőmérsékletre. Ehhez a (73) összefüggést kell alkalmazni:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ominus}}{RT}\right) = 10^{\frac{\left(-\frac{\Delta G^{\ominus}}{RT}\right)}{\ln 10}} \cong 10^{\frac{\left(-\frac{\Delta G^{\ominus}}{RT}\right)}{2,303}} \quad (87)$$

Mivel a vizsgált (78) reakcióban két komponens tiszta szilárd fázisként szerepel, amelyek aktivitása egységnyinek vehető, az egyensúlyi állandót a reagens és a termék oldalon szereplő

gázok fugacitása, illetve a viszonylag nagy hőmérsékleten elfogadható közelítéssel a parciális nyomása alapján ki lehet fejezni. Így szobahőmérsékleten az egyensúlyi állandó értéke:

$$\frac{p_{\text{HCl}}}{\frac{p_o}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}} = 10^{\left(\frac{-24518}{8,314 \cdot 298}\right) / 2,303} = 10^{-4,297} = 5,05 \cdot 10^{-5} \quad (88)$$

Ez a reakció megvalósítható egy csökemencében, amit gyakorlatilag tiszta hidrogén gázzal táplálva, a gázelegy két alkotóból fog állni. Mivel a rendszer légköri nyomáson működik általában és most is ilyen körülmények mellett tervezzük a reakciót, az egyensúlyi állandó mellett felírható még:

$$p_{\text{HCl}} + p_{\text{H}_2} = p_o, \quad (89)$$

Vagyis a két gáz komponens összesített nyomása a légköri értékkel (p_o) egyezik meg minden körülmények között. Ebből a hidrogén-klorid gáz nyomása kifejezhető a hidrogénével: $p_{\text{HCl}} = p_o - p_{\text{H}_2}$. A gáznyomásokkal felírt két utóbbi egyenletből álló rendszer megoldásával a hidrogén egyensúlyi parciális nyomása kiszámítható:

$$p_o - p_{\text{H}_2} = 5,05 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_o}} \quad (90)$$

Ezt rendezve és a kapott másodfokú egyenletből a fizikailag értelmes megoldást kifejezve, a

$$p_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \left(2p_o^2 + 25 \cdot 10^{-10} + \sqrt{(2 + 25 \cdot 10^{-10})^2 - 4p_o^4} \right) \quad (91)$$

a légköri nyomást egységnyinek ($p_o = 1$) tekintve, az egyensúlyi hidrogénnyomást erre normalizálva:

$$p_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \left(2 + 25 \cdot 10^{-10} + \sqrt{(2 + 25 \cdot 10^{-10})^2 - 4} \right) = 0,99995 \quad (92)$$

Így a légkörinek megfelelő egységnyi külső nyomásnak szinte teljes egészét (99,995%-ánál nagyobb részét) kellene a hidrogénnek kitenni ahhoz, hogy a vizsgált (78) reakció szobahőmérsékleten is lehetséges legyen, amennyiben csak a reagens és a termék gázok képezik a reakció gázelegyét.

A hőmérsékletet növelve, és az értékeket a (86) egyenletbe, illetve az abból kapott normál szabadentalpiákat a (90) összefüggésbe ugyanilyen módon behelyettesítve a 8. táblázatban bemutatott eredményekre lehet jutni.

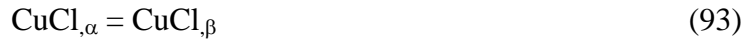
8. táblázat Az α -CuCl hidrogénes redukciójának termodinamikai jellemzői

Hőmérséklet,		ΔG°	Egyensúlyi állandó	Egyensúlyi H ₂ konc.
°C	K	J/mol	$(p_{\text{HCl}}/p_0)/\left(\sqrt{p_{\text{H}_2}/p_0}\right)$	%
25	298	24518	$5 \cdot 10^{-5}$	99,995
100	373	19472	$1,86 \cdot 10^{-3}$	99,8
200	473	13028	0,036	96,5
300	573	6916	0,23	79,5
400	673	1138	0,816	45
407	680	744	0,877	42,7

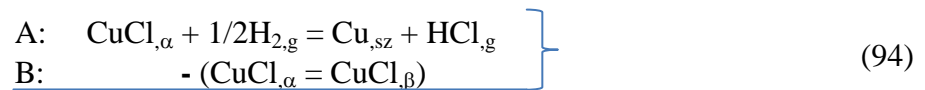
A számítási eredmények azt sugallják, hogy a tervezett reakció (78) az α -CuCl redukciójára 407 °C hőmérsékleten – a pozitív normál szabadentalpia változás ellenére – alkalmas lehet, amennyiben a reakciótérben a gázelegy több mint 43 % hidrogént tartalmaz. Természetesen, ha a gázelegyben a hidrogén mellett nemcsak a termék HCl gáz, hanem a reakció szempontjából közömbös komponens is van, akkor még kevesebb hidrogén is elég lehet. Azonban az egyensúlyinál kis mértékben nagyobb reagens koncentráció a reakció során gyorsan a kritikus érték alá csökkenhet, amennyiben az utánpótlás üteme lassabb, mint a reakció sebessége, így a határértéket célszerű jelentősen meghaladni. Ez a reagens gáz adagolásának a helyes beállítását igényli egy folyamatos áramlást biztosító csökemence rendszerben.

Az eddigi számítás hőmérsékleti tartományát a réz-klorid α - β átalakulásának 407 °C-os hőmérséklete határolja be. Noha a reakció termodinamikailag lehetséges ezen a határon belül is,

kinetikai szempontból célszerű lehet a hőmérséklet további növelése. Ennek vizsgálata érdekében a fenti termodinamikai számítást ki kell egészíteni a



módosulat-változási reakcióval. A (78) reakcióban kiinduló anyagként szereplő α -CuCl lecserélhető a nagyobb hőmérsékleten stabil β -CuCl-re, ha a (78) reakcióból a (72) általános kifejezésnek megfelelően formálisan levonjuk a (93) reakciót a 407 °C feletti tartományban:



ami a réz-klorid átalakulás utáni állapotának megfelelő:



reakciót adja. Ennek megfelelően, a (94A) és (94B) reakciók termodinamikai adatai is összevonandók. Az előbbihez hasonló módon kell az utóbbi jellemzőit is meghatározni. Ez jóval egyszerűbb művelet, hiszen csak két komponenssel kell számolni. A (94B) átalakulási reakció standard entalpiaváltozása (átalakulási hője) a 407 °C-nak megfelelő 680 K hőmérsékleten

$\Delta H_{680,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} = 6067 \text{ J/mol}$, valamint az ebből adódó átalakulási entrópiaváltozás

$\Delta S_{680,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} = \frac{6067}{680} = 8,922 \text{ J/(mol K)}$. A réz-klorid β módosulata 407 °C-tól a 423 °C-os (696 K)

olvadáspontjáig stabil. Az átalakult β -CuCl standard hőkapacitása a rövid tartomány miatt konstansként szerepel az adatbázisban: $C_{p,\text{CuCl},\beta}^{\circ} = 64,685 \text{ J/(mol K)}$. Ezt kell a (94) átalakulási

reakció szerint előjelhelyesen összevonni az α -CuCl 7. táblázatban szereplő hőkapacitás függvényével, hogy megkapjuk az átalakulási reakció hőkapacitás-változási függvényét:

$\Delta C_{p,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} = 28,577 - 41,84 \cdot 10^{-3} T$, valamint ennek a hőmérsékleti hányados függvényét:

$\frac{\Delta C_{p,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ}}{T} = \frac{28,577}{T} - 41,84 \cdot 10^{-3}$. A hőmérsékleti függvények integráljai a tartományban:

$$\int_{680}^T \Delta C_{p,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} dT = -9757 + 28,577T - 20,92 \cdot 10^{-3} T^2, \text{ J/mol}, \quad (96)$$

és

$$\int_{680}^T \frac{\Delta C_{p,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ}}{T} dT = -157,946 + 28,577 \ln T - 41,84 \cdot 10^{-3} T, \text{ J/(mol K)} \quad (97)$$

Így az átalakulási reakció standard szabadentalpia-változása:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} &= \Delta H_{680,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} + \int_{680}^T \Delta C_{p,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} dT - T \left(\Delta S_{680,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ} + \int_{680}^T \frac{\Delta C_{p,(\alpha \rightarrow \beta)}^{\circ}}{T} dT \right) = \\ &= -3690,288 + 177,61T + 20,92 \cdot 10^{-3} T^2 - 28,577T \ln T, \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (98)$$

Az alap (86) és az átalakulási (95) reakciókra vonatkozó kifejezések összegzéssel, az eredő reakció standard szabadentalpia-változási függvénye a 680 – 696 K tartományra:

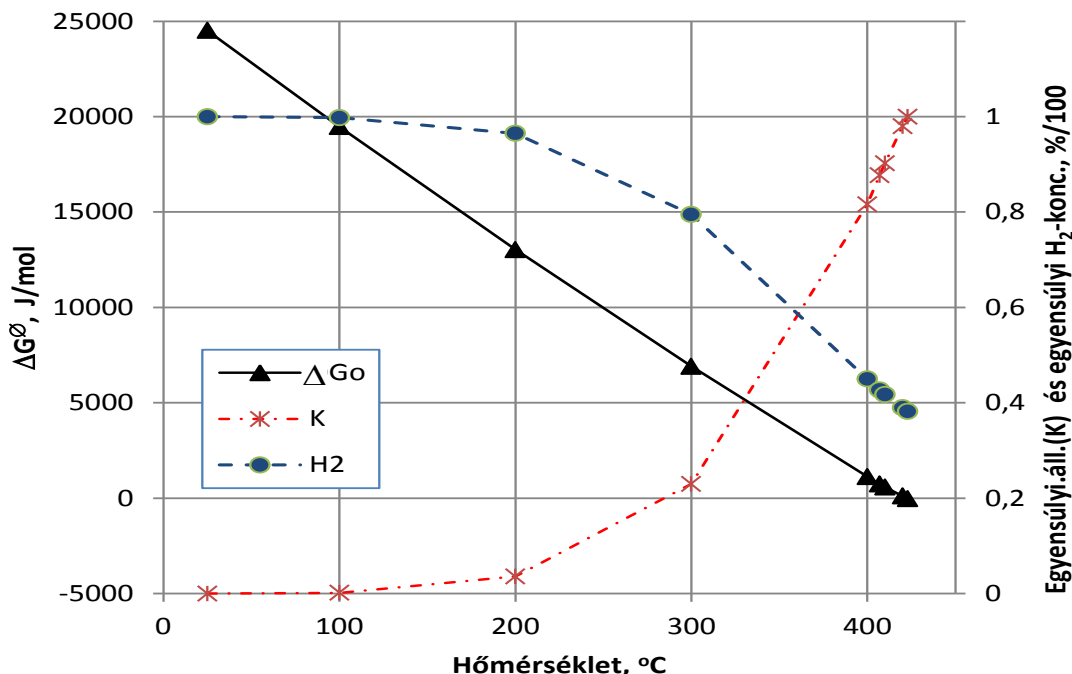
$$\Delta G_{T,(680-696)}^{\circ} = 50517,616 - 260,203T - 4,602 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,418 \cdot 10^5 T^{-1} + 29,162T \ln T, \text{ J/mol} \quad (99)$$

Így a 8. táblázat kiegészíthető további néhány hőmérsékletre vonatkozó eredménnyel, melyeket a 9. táblázat foglal össze.

9. táblázat A β -CuCl hidrogénes redukciójának termodinamikai jellemzői

Hőmérséklet,		ΔG°	Egyensúlyi állandó	Egyensúlyi H ₂ konc.
°C	K	J/mol	$(p_{\text{HCl}}/p_o) / \left(\sqrt{p_{\text{H}_2}/p_o} \right)$	%
410	683	586	0,902	41,7
420	693	117	0,98	39
423	696	-20,92	~1	38,2

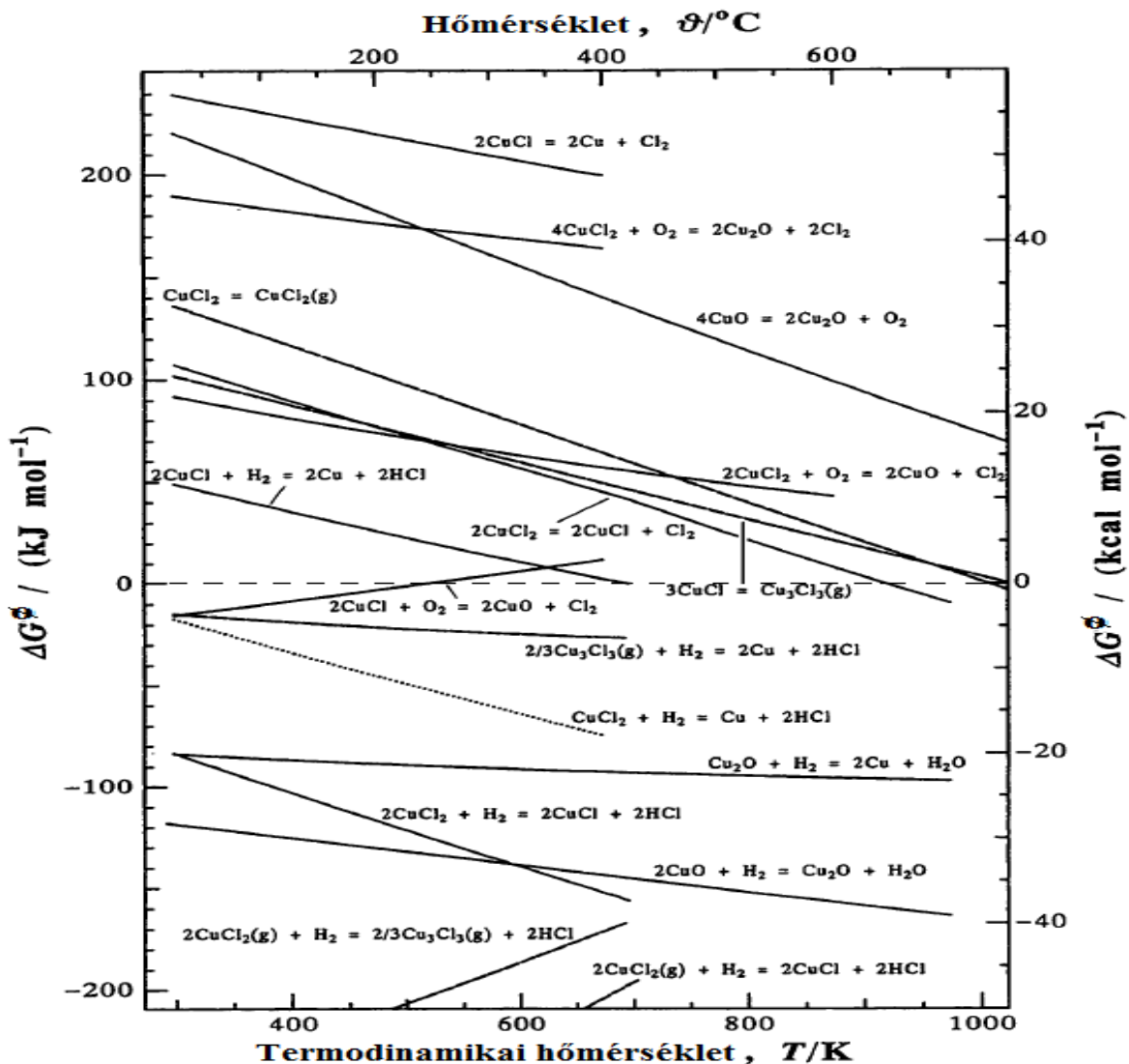
A (86) és (99) függvényekből összeállítható a réz-klorid hidrogénes reakciójának a standard szabadentalpia-változását, valamint az egyensúlyi állandóját a hőmérséklet függvényeként bemutató görbék. Ezeket a 32. ábra diagramja szemlélteti. A bal oldali függőleges tengely a számított standard szabadentalpia-változáshoz tartozik, míg a jobb oldali tengelyen az egyensúlyi állandó és az egyensúlyi hidrogén-koncentráció szerepel. Az utóbbi értékei a közös tengelyen ábrázolás érdekében %/100 egységekben vannak kifejezve.



32. ábra A CuCl hidrogénes redukciójának számított termodinamikai jellemzői.

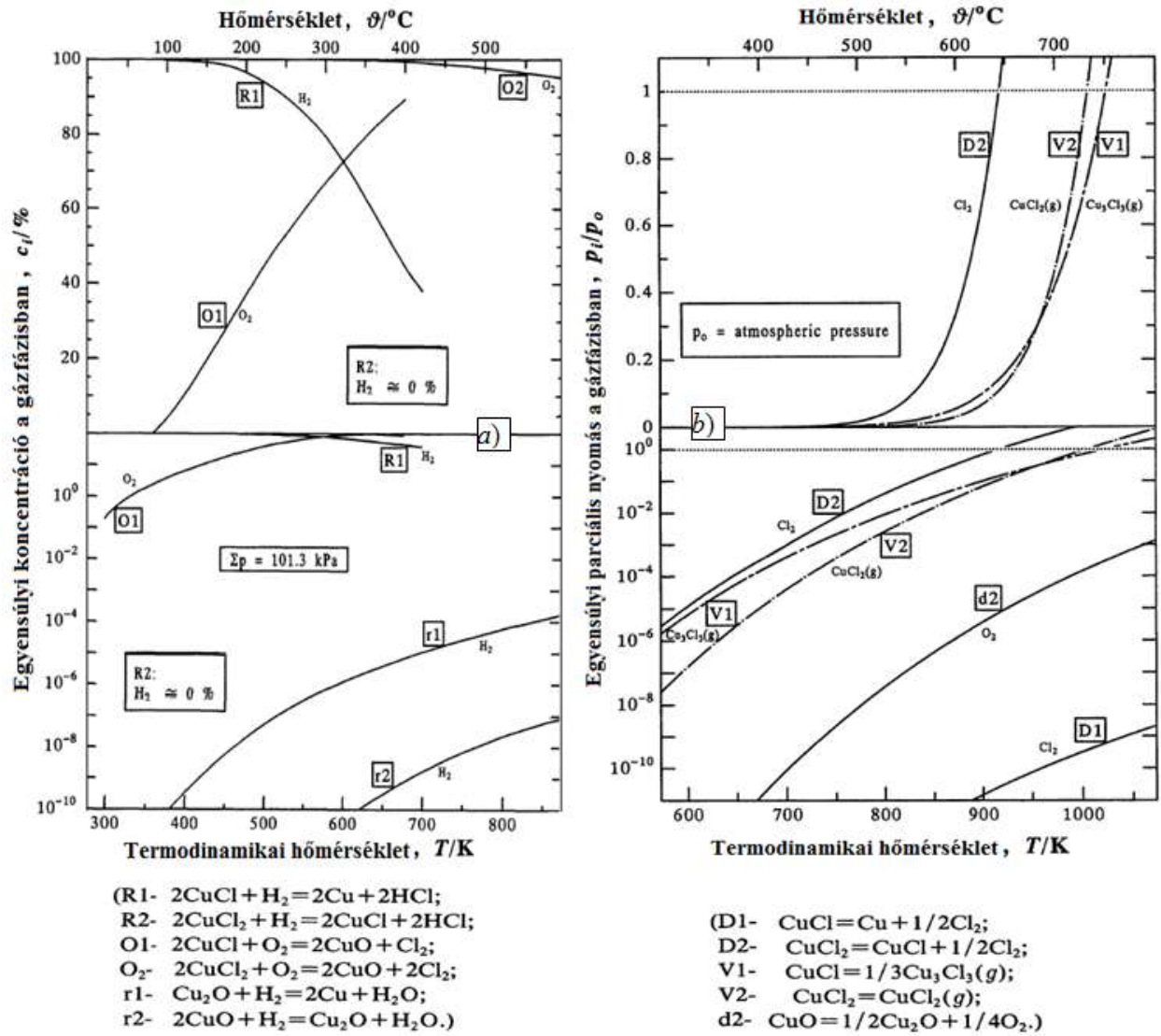
A görbék szemléltetik, hogy a (87) exponenciális összefüggésnek megfelelően, az egyensúlyi állandó a hőmérséklettel egyre erősebben növekedik. Ebben az esetben kb. 200 °C felett kezd a reakció lehetősége intenzíven erősödni. A szükséges hidrogén parciális nyomás is ennek megfelelően erősen csökken a hőmérséklettel. A reakció lehetősége szempontjából közömbös, hogy a standard állapotra érvényes szabadentalpia-változás értéke pozitív, ha az egyensúlyinál nagyobb hidrogénkoncentráció (parciális nyomás) biztosítható a reaktortérben. Így az átalakulási hőmérséklet felett a β -CuCl olvadáspontjáig még a reakció számára rendelkezésre álló tartományban nincs különösebb termodinamikai előnye a hőmérséklet növelésének. A határ koncentrációja a hidrogén gáz reagensnek alig csökken 40% alá. Ugyanakkor az olvadáspont megközelítése veszélyes lehet a reagáló nyersanyag részleges megolvadása miatt. Noha a rendszer termodinamikai szempontból nem változik jelentősen, viszont a reakciókinetikai jellemzőket érzékenyen befolyásolhatja a hőmérsékletnek a növelése ebben a tartományban is.

Ugyanílyen számítási módszerrel kapott $\Delta G^\ominus(T)$ függvényeket mutat a 33. ábra a CuCl mellett számos más rézvegyület képződésére és reakcióira. A standard szabadentalpia-változások összevetése alapján meg lehet ítélni egy fém vegyületeinek vegyületek a viszonylagos stabilitását és átalakíthatóságát.



33. ábra Standard szabadentalpia-változások a Cu-Cl-H-O rendszerben.

Ennél pontosabban lehet azonban megítélni az egyes átalakulások lehetőségét, a fenti termodinamikai függvények alapján meghatározható egyensúlyi állandókból a gyakorlati körülmények feltételeinek megfelelően kifejezhető egyensúlyi gáznyomásokat [24] mutató 34.a ábra alapján. A diagram felső ténfelében a nagyobb, az alsó részén a kisebb értékeknek megfelelő skála szerepel az egyensúlyi gázalkotók koncentrációinak ábrázolására. A reakciók a diagramok alatt szerepelnek összefoglalva. Látható, hogy a CuCl_2 hidrogénes redukciójának az első lépése „R2” gyakorlatilag minden körülmények között végbemehet, hiszen az ehhez tartozó egyensúlyi hidrogén nyomás közel zérus.



34. ábra A réz vegyületek redukciója és oxidációja (a), illetve bomlása és illanása (b) során kialakuló egyensúlyi gázelegy jellemző alkotóinak koncentrációja.

A fenti számpéldában az „R1” reakció vizsgálata szerepelt. Az ennek megfelelő egyensúlyi hidrogénnyomás már jelentős, de a hőmérséklettel csökken. Megfelelő gázösszetétel mellett ez a lépés is végrehajtható. Ennél jóval alacsonyabbak az oxidok redukciójára vonatkozó egyensúlyi hidrogénnyomások, így ezek a reakciók könnyen megvalósíthatóak. Azonban a hőmérséklet emelése ezek számára termodinamikailag kedvezőtlen, hiszen a légköri összes nyomás mellett az egyensúlyi hidrogénnyomás emelkedik, noha igen kis értékek tartományában marad. Ezt a 33. ábra erre vonatkozó közel vízszintes ΔG^{\ominus} függvénygörbe okozza. A 34.b ábra a réz-vegyületek disszociációjából és illanásából a vizsgált hőmérsékleti tartományban jelentős felszabaduló gázok

egyensúlyi parciális nyomását mutatja, a két térfélben eltérő skálát alkalmazva. Látható, hogy a CuCl_2 vegyület a hőmérséklet emelkedése mellett könnyen disszociál CuCl -ra és klórgázzra. Ezt folyamatot a kloridok illanása követheti. A réznek csak a magasabb fokozatú oxidja, a CuO mutat hajlandóságot a spontán disszociációra, amivel a nagyobb hőmérsékleten stabil Cu_2O keletkezik.

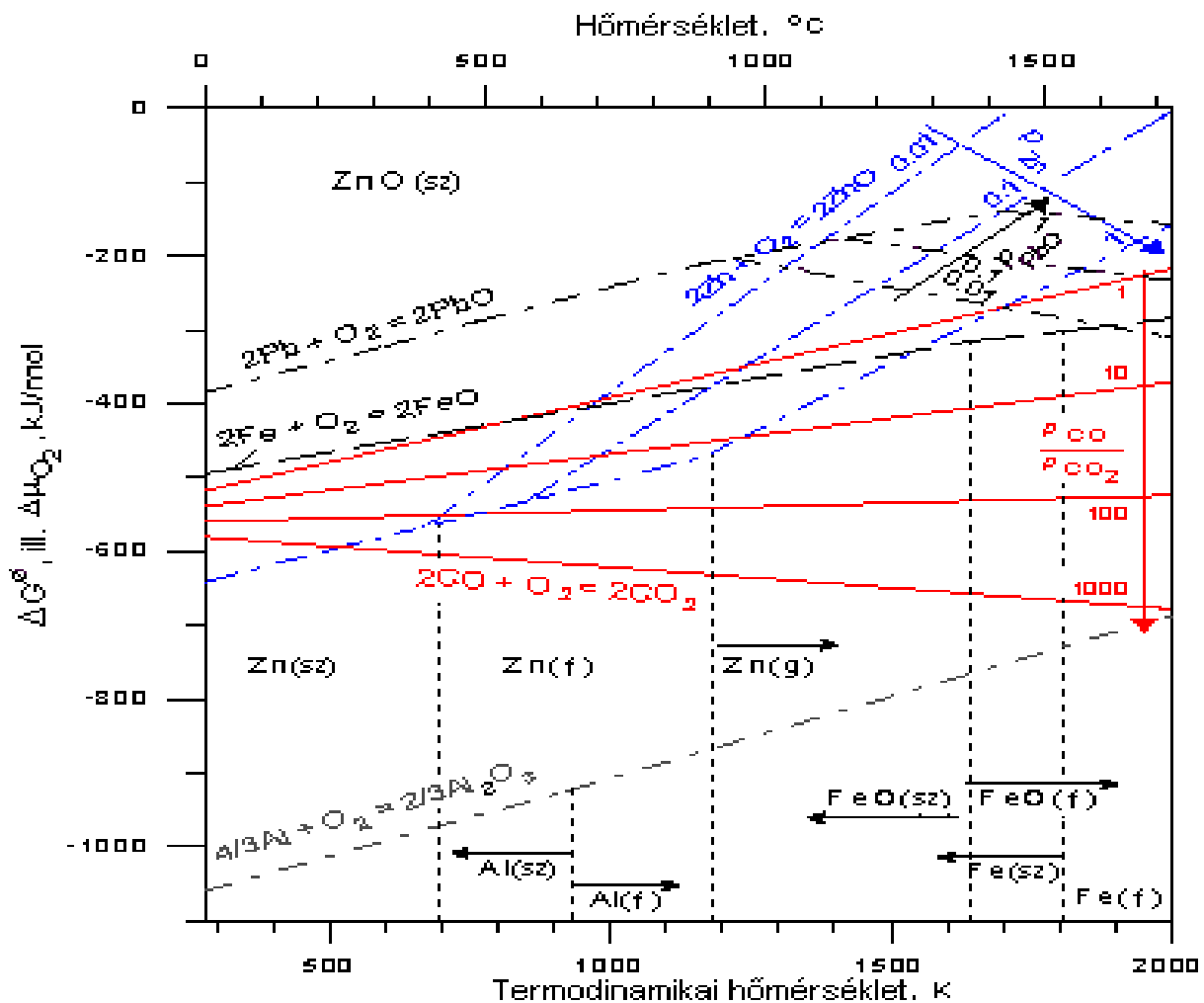
4.5. A fém-oxidok képződése és redukciója

A kémiai metallurgia talán legfontosabb gyakorlati alkalmazása az ércek formájában előforduló fém-oxidok redukciója, illetve a nyers fémolvadékokban oldott szennyező elemek oxidációval történő elkülönítése, azaz a fém tűzi rafinálása. Mindemellett, a szulfidos állapotban előforduló ércek fémtartalmát is az oxidáció által lehet kinyerni. Ebben az esetben azonban a reakciók mértéke igen kényes kérdés is lehet, amit a termodinamikai feltételek tudatos irányításával kell biztosítani. A nagy fémtartalmú szulfidos nyersanyagok esetében törekedni kell a teljes oxidációra, ami az őrölt és fizikailag dúsított érc tökéletes oxidáló pörkölésével, szilárdgáz heterogén rendszerben valósítható meg, majd az oxidos pörkölék redukáló olvasztásával – általában aknaskemencében végzett karbotermikus redukcióval - nyerhető a nyersfém. Azonban, ha a fizikai dúsítás után is még jelentősen 50% alatti fémtartalmú a nyersanyag, nem lehet a fémet jelentős veszteség nélkül közvetlenül kinyerni, hanem tűzi úton tovább kell dúsítani a koncentrátumot. Erre a részleges oxidáló pörkölés után alkalmazott elsalakító (enyhén redukáló) olvasztás szolgál. Így az oxidos salak-olvadékba vihető az eredetileg szulfidos kísérő alkotók megfelelő része, és a külön fázisként szulfidos olvadékként megmaradó kéneskőben koncentrálható az értékes fém. Innen oxidáló olvasztással – konverterezéssel – lehet nyersfémet és további salakot elkülöníteni. Mindez csak a megfelelő termodinamikai feltételek mellett valósítható meg, amelyek megítéléséhez szükséges a fémek – valamint a fém-szulfidok - oxidációs folyamatainak vizsgálata.

A 4.4.4 fejezetben részletezett módszerrel az elemek oxidációs reakcióira meghatározhatóak a standard szabadentalpia-változások hőmérsékleti függvényei. Ezekre mutatnak grafikus példákat a 33. ábrán szaggatott vonallal szemléltetett görbék alacsonyabb hőmérsékletekre vonatkozó szakaszai. A fémek oxidációja a



általános - és mindig egy mol reagensre felírt - reakcióegyenletek standard szabadentalpia-változása alapján hasonlítható össze. Egy adott fém-oxid nagyobb stabilitását a képződésével járó negatívabb szabadentalpia-változás (energia felszabadulás) jelzi. Mivel egy tiszta állapotú fém oxidációja általában kondenzált állapotban történik és külön fázist alkotó, szilárd fém-oxid keletkezik, a folyamat egységnyi parciális oxigénnyomás esetén normál állapotúnak tekinthető. A 35. ábra szaggatott vonalainak az alsóbb hőmérsékleti tartományba eső szakaszai tehát gyakorlatilag a fenti módszerrel számítható standard szabadentalpia-változásokat tükrözik. A gyakorlatilag lineárisnak tekinthető görbék e szakaszát a (15) összefüggésnek megfelelően lehet értelmezni. A $\Delta G^\ominus(T)$ függvénygörbe függőleges tengelymetszete a ΔH^\ominus , a meredeksége pedig a $-\Delta S^\ominus$ értékének felel meg.



35. ábra Az oxidok képződésének és stabilitásának termodinamikai feltételei

Mivel a fémek oxidációja során a termék általában kondenzált, többnyire szilárd állapotú, és a kiinduló oldalon egy mol oxigén gáz szerepel, ennek a reakciónak ennek megfelelő mértékben negatív az entrópia-változása. Mivel az oxidképződés jellemzőit mindig egy mol oxigén reagensre normalizálva hasonlítjuk össze, ezek a görbék mindig közel párhuzamosan indulnak. Ezt a tendenciát egy határozott töréspont szakítja meg a reakcióban szereplő egyik eddig kondenzált komponens forráspontján. Általában a fémnek következik be előbb a forráspontja, így a görbék általában meredekebbé válnak, de a linearitás továbbra is közel érvényben marad. A meredekség növekedése annál nagyobb, minél nagyobb a (100) reakcióban az x sztöchiometriai tényező értéke, vagyis minél kisebb a fém vegyértéke, hiszen a forráspont felett annál több gáz szerepel a (100) egyenlet bal oldalán. A meredekség növekedését az így többszörössé váló entrópiaváltozás okozza. Ez a töréspont a 35. ábrán a cink esetében esik a vizsgált gyakorlati hőmérséklettartományba. A töréspont helyét azonban a fémgőz aktuális parciális nyomása is befolyásolja. A (46) összefüggés alapján számított göznyomás–hőmérséklet összefüggésekből adódóan a cink forráspontja (vagyis amely hőmérsékleten a göznyomása eléri a jelölt értéket – a légköri értékre vonatkozó 918 °C-ról kb. 500 °C-ra csökken 0,01 bar nyomás esetén. Ugyanakkor, a töréspont feletti szakasz annál meredekebb, minél kisebb a nyomás, hiszen a gáz reagensekből a szilárd fém-oxid képződése annál nagyobb entrópia-változással jár. A vas oxidációja esetén nem látható töréspont, mivel a tartományon kívül esik a fém forráspontja. Az ólomra vonatkozó görbe meredeksége viszont az ellenkező irányba változik az első töréspontjánál, ami azt az egyébként ritka esetet jelzi, amikor a fém-oxidnak (PbO) alacsonyabb a forráspontja, mint a fémé. E töréspont hőmérsékleti értéke is természetesen csökken a nyomással.

A 35. ábra további gyakorlati használatként érdemes összevetni a különböző oxidok képződési standard szabadentalpia-változási értékeit adott hőmérsékleten. Alapvető tény, hogy a stabilabb oxidot képező fém, amelyiknek mélyebben fekszik az oxidképződési szabadentalpia-változást jelző függvénye, képes a kevésbé stabil fém-oxidból az oxigént elvonni. Ennek gyakorlati alkalmazása az aluminotermia. A legnegatívabb standard szabadentalpia-változási értékeket éppen ez a fém mutatja. ezért igen sok fém-oxidot lehet redukálni alumíniummal elvileg bármilyen hőmérsékleten. Azonban a reakció kinetikai feltétele megkövetel egy megfelelően nagy hőmérsékletet és az anyagok nagy felületen való érintkezését, hiszen itt a reagáló anyagok külön fázisban foglalnak helyet. Az ilyen heterogénnek nevezett reakciók csak a

fázisok közötti határfelületen történhetnek, ezért megfelelően apró szemcsékre őrléssel és alapos összekeveréssel lehet a fém-oxidok aluminotermikus reakciójának a feltételeit biztosítani. Amint az anyag elég nagy hőmérsékletre hevül, a reagens alumínium megolvadva már jobban érintkezhet a szilárd fém-oxid szemcsék felületével. A módszernek van létjogosultsága, azonban természetesen akkor, ha a redukált fém termék jelentősen értékesebb, mint az alumínium, ami oxiddá alakulva gyakorlatilag értéktelen salakba kerül. Amennyiben még erősebb redukáló szere van szükség, a magnézium használata is szóba jöhet. Sőt, nemcsak oxidos alapanyagból, hanem kloridos nyersanyagból, vagy éppen kloridossá alakított középtermékből is szoktak magneziotermikus redukcióval fémet előállítani. Így állítják elő a különleges tulajdonságú titánt, aminek az űrtechnikában is nagy a szerepe.

A 35. ábra további lehetőségeket is sugall a fém-oxidok redukációjára, amiben a szén-oxidoknak van nagy szerepe. A karbotermikus redukció a korai időktől kezdve ismert fémkinyerési módszer és a ma legnagyobb mennyiségben előállított nyersfémet, a nyersvasat is így nyerjük. Látható, hogy a szén-monoxid a

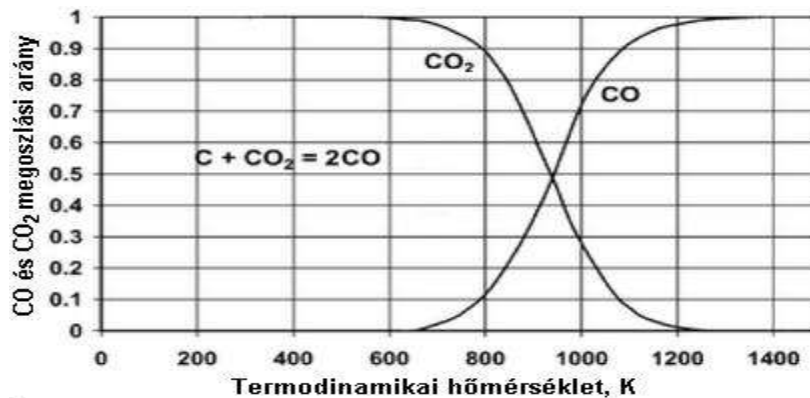


reakció révén képes redukálni fém-oxidokat, noha ehhez általában nem a standard körülményeknek megfelelő gázelegyre lehet szükség. A diagramon ezért egy görbesereg is tartozik ehhez a reakcióhoz, amelyek különböző $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ parciális nyomásviszonyokhoz tartoznak. Vagyis a fémek oxidációjára vonatkozó standard szabadentalpia-változási függvényeket a CO oxidációja esetén az oxigén standard állapota, vagyis az oxigén állandó egységnyi nyomása mellett különböző CO/CO₂ nyomásviszonyokra is ábrázolni kell, hiszen a CO oxidációja esetén a kiinduló anyag és az oxidja nem tekinthetők állandó aktivitású külön fázisú anyagoknak, mint a fémek oxidációja esetén ez feltételezhető volt. Így a standard szabadentalpia-változás helyett egy állandó egységnyi oxigénnyomásra vonatkozó szabadentalpia-változási függvényeket tartalmaz a 35. ábra, melyek a (32) egyenlettel bevezetett $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln I$ kifejezésben az I aktivitási indexben szereplő termék és kiinduló anyagok aktivitásait is figyelembe veszik. Ezek a kondenzált fémek és fémoxidok esetében egységnyieknek tekinthetők, azonban a fémgőzök és a szén-oxidok esetében a légkörre vonatkozó relatív parciális nyomásokkal fejezhetőek ki. Így látható, hogy a CO-CO₂ gázelegy

redukáló ereje a két különböző oxidációs fokozatú szén-gáz parciális nyomásviszonyával erősen befolyásolható. Erre a Boudouard-reakció adja a megfelelő eszközt:



A 36. ábra szemlélteti, hogy a hőmérsékletnek alapvető hatása van a CO, illetve a CO₂ alkotó relatív koncentrációjára a (102) egyenletnek megfelelő rendszerben.



36. ábra A Boudouard-reakció egyensúlya a hőmérséklet függvényében légköri nyomáson.

A normál nyomáson működő eljárások esetében a Boudouard-reakció 1000 °C közelében már biztosítja a CO dominanciáját egy CO+CO₂ gázelegyenletben, amennyiben megfelelő mennyiségű porózus szén is rendelkezésre áll. A nyomás csökkentése a szén-monoxid képződését a Le Chatelier-elv értelmében még elő is segítheti. A fémoxid redukációjával képződő szén-dioxid ennek megfelelően az izzó állapotú és megfelelő fajlagos felületű kokszt közreműködésével visszaalakul szén-monoxiddá. Azonban a szén-monoxid eredendően a kemencébe adagolt kokszt primeren szén-dioxiddá történő égéséből származik, hiszen a nagy oxigénkínálat mellett a



reakció mindenképpen lejátszódik, de a Boudouard reakció biztosítja a CO képződését. Mivel a kemencéből a gázok távoznak, a kokszt égetése szükséges a redukáló gázok újratermeléséhez.

A 35. ábra görbéi felfoghatóak úgy is, mint az adott reakcióban szereplő oxigén egyensúlyi fugacitásából képzett „relatív oxigénpotenciálok” ábrázolása, ami definíció szerint:

$$\Delta\mu_{O_2} = RT\ln f_{O_2} \quad (104)$$

ahol az oxigén fugacitása (f_{O_2}) a nagy hőmérsékletű technikák esetében jó közelítéssel helyettesíthető a relatív parciális nyomással (p_{O_2}/p_o). A „ Δ ” jelölés itt az oxigén (30) kifejezés szerinti kémiai potenciáljában a standard értéktől való eltérésre utal. Az egyensúlyi oxigén fugacitás értéke az egyensúlyi állandó (34) képletéből vezethető le a vizsgált (100) oxidációs reakciókra. Az egyensúlyi állandó ebben az esetben az általánosan jelölt oxid ($\frac{2}{y}Me_xO_y$) képződési szabadentalpia-változásából kiszámítható:

$$RT\ln K = RT\ln \frac{a_{Me_xO_y}^{2/y}}{a_{Me}^{2x} f_{O_2}} = -\Delta G_{\frac{2}{y}Me_xO_y}^{\circ} \quad (105)$$

Ebből kifejezhető az adott oxidációs reakció egyensúlyi oxigén fugacitása, illetve praktikusán a légköri nyomásra vonatkozó relatív parciális nyomása:

$$\begin{aligned} RT\ln \frac{p_{O_2}}{p_o} &\cong RT\ln f_{O_2} = \Delta G_{\frac{2}{y}Me_xO_y}^{\circ} + RT\ln \frac{a_{Me_xO_y}^{2/y}}{a_{Me}^{2x}} = \\ &= \Delta H_{\frac{2}{y}Me_xO_y}^{\circ} - T \left(\Delta S_{\frac{2}{y}Me_xO_y}^{\circ} + R \ln \frac{a_{Me}^{2x}}{a_{Me_xO_y}^{2/y}} \right) \end{aligned} \quad (106)$$

amiből látható, hogy a külön tiszta fázisként szereplő fém és fém-oxidot tartalmazó reakció esetén a relatív oxigénpotenciál megegyezik a standard szabadentalpia-változással. A fémoxidok stabilitását ennek megfelelően úgy lehet összehasonlítani, hogy amelyik oxidációs reakcióban kisebb a kialakuló egyensúlyi oxigénnyomás, vagyis a relatív oxigénpotenciál, abban erősebben kötődik az oxigén és képes azt elvonni egy nagyobb relatív oxigénpotenciállal képződő másik oxidból, ha a két rendszer együtt létezik. A (106) általános kifejezés leegyszerűsödik az $x=1$ és $y=1$ paramétereket jelentő esetben, amikor a fém kettő vegyértékkel szerepel az oxidjában. Ez az

eset azért is jelentős, hiszen az átmenetifémek magasabb rendű oxidjainak a redukciója több lépésben zajlik, melyek végső és kritikus lépése a legstabilabb MeO fokozat redukciója.

$$RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_o} \cong RT \ln f_{O_2} = \Delta H_{2MeO}^{\emptyset} - T \left(\Delta S_{2MeO}^{\emptyset} + 2R \ln \frac{a_{Me}}{a_{MeO}} - \right) \quad (107)$$

A 35. ábrán a cink esetében látható töréspontoknak megfelelő forráspontok felett már nem tekinthető egységnyi a fém aktivitása, hiszen a stabil állapota a gőz. Ezért a relatív oxigénpotenciál görbéje a jelölt nyomásoknak megfelelő különböző szakaszokon folytatódik a

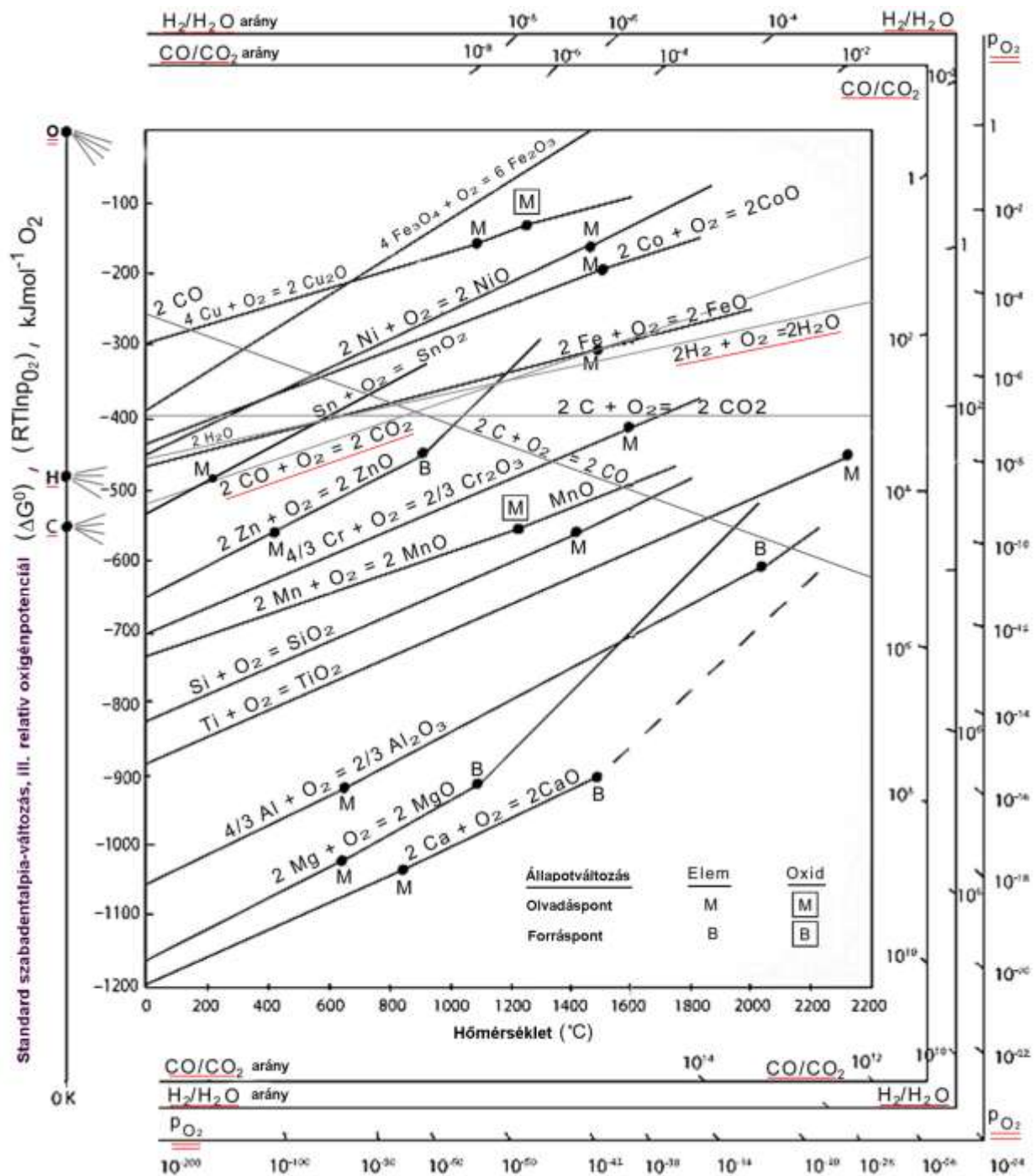
$$RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_o} \cong RT \ln f_{O_2} = \Delta H_{2MeO}^{\emptyset} - T \left(\Delta S_{2MeO}^{\emptyset} + 2R \ln \frac{p_{Me}}{a_{MeO}} \right) \quad (108)$$

módosított kifejezéssel leírhatóan. Ugyanilyen egyszerű alakban írható fel a redukáló szer, a CO oxidációjára vonatkozó relatív oxigénpotenciál kifejezése:

$$RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_o} \cong RT \ln f_{O_2} = \Delta H_{2CO_2}^{\emptyset} - T \left(2R \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} + \Delta S_{2CO_2}^{\emptyset} \right) \quad (109)$$

A CO₂ és a fém-oxid képződésének a reakcióiban szereplő egyensúlyi oxigén parciális nyomásoknak megfelelő relatív oxigénpotenciálok függvényei grafikus formában a 35. ábrán megjelennek. Látható, hogy a PbO redukciója nem is igényel CO felesleget a gázelegyenben, a FeO esetében a redukció feltételei enyhe CO felesleggel biztosíthatóak. A CO/CO₂ nyomásviszony és a hőmérséklet növelésével a viszonylag erősen kötött ZnO is redukálható. Azonban erre gyakorlatilag a cink forráspontja felett nyílik lehetőség, így a kapott fém nem olvadt állapotban különíthető el, hanem csak gőzként tud távozni a kemencéből. A redukációs feladatokra a nyersvasat előállító nagyolvasztóhoz hasonló aknás kemencék használata a legelőnyösebb. Ebben a beadott porózus szemcsékből, darabokból álló betéttel hatásosan érintkezhet a redukciót közvetlenül végző CO és H₂ tartalmú aknagáz, ami nemcsak a hőátadás, de a reakció mechanizmusa szempontjából is a legjobb megoldás. A cink esetében azonban a keletkező fém gőz is felfelé halad az aknában, ahol a hőmérséklet megfelelően nagy értéken tartásával lehet meggátolni a vissza-oxidációját. A kemencéből kivezetett cink gőz gyors hűtéssel kondenzáltatható, amikor a vissza-oxidációt a kinetikai feltételek alakításával lehet elkerülni.

Az oxidok képződésének és redukciójának a termodinamikai viszonyait részletesebben kidolgozva, a 37. ábra Ellingham-diagramja szemlélteti.



37. ábra Az oxidok képződésének termodinamikai függvényei és az oxigén egyensúlyi nyomása relatív értékkel kifejezve..

A CO oxidációját jelölő relatív oxigénpotenciál görbék a baloldalon jelölt „C”-pontból induló sugarakként húzhatóak be a vonatkozó jobb oldali skálán a megfelelő CO/CO₂ parciális nyomásviszonnyal jelölt végpontok irányában. Ugyanígy szerepel a diagramban a



reakció szerint, a hidrogén oxidációjára vonatkozó relatív oxigénpotenciál görbe. Az erre érvényes összefüggésnek:

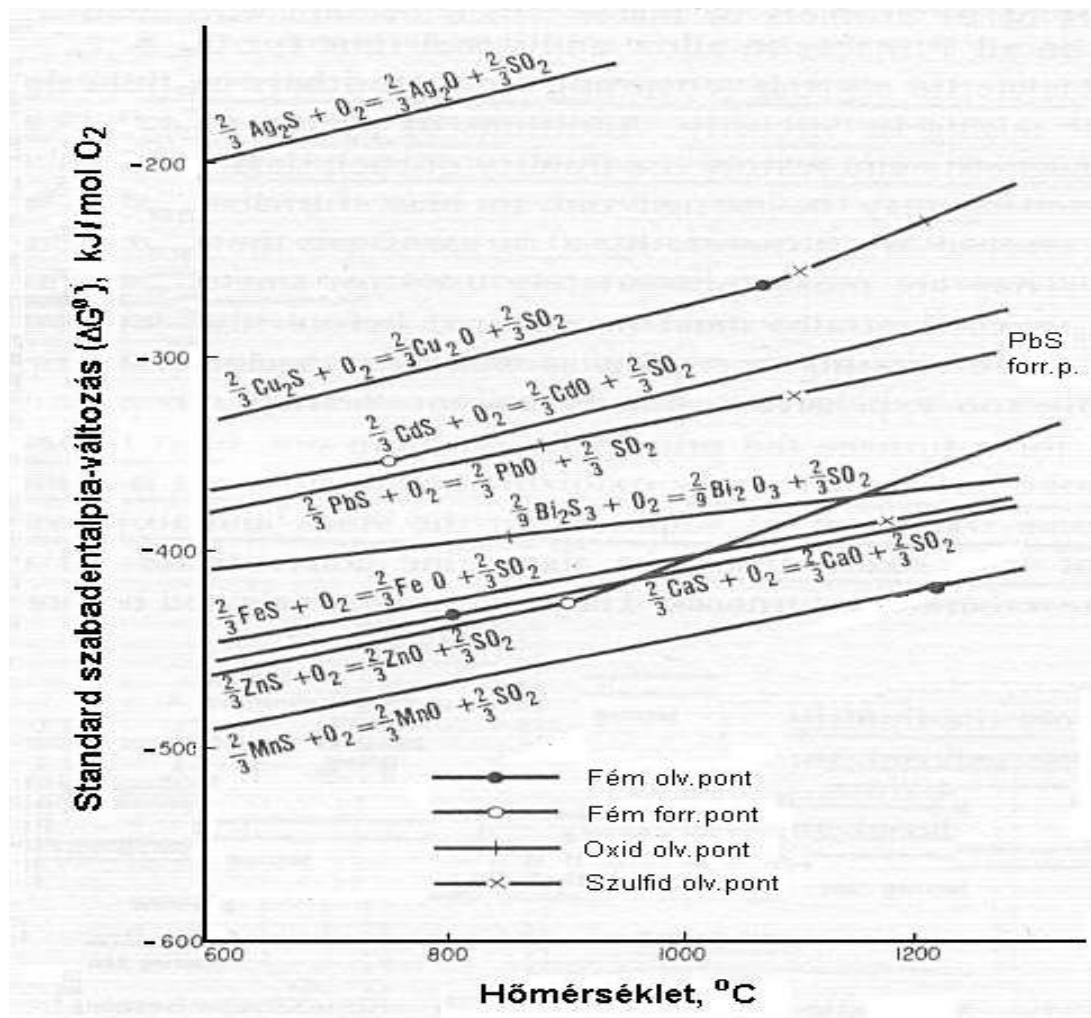
$$RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_o} \cong RT \ln f_{\text{O}_2} = \Delta H_{2\text{H}_2\text{O}}^\ominus - T \left(2R \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} + \Delta S_{2\text{H}_2\text{O}}^\ominus \right) \quad (111)$$

megfelelő görbék a bal oldalon jelölt „H” pontból húzhatóak be a jobb oldali vonatkozó skála megfelelő H₂/H₂O parciális nyomásviszonyának megfelelő végpont irányában. A hidrogénes redukció a gyakorlatban is lehetséges. Nemcsak a fent végigszámolt termodinamikai példának megfelelő kloridos alapanyagból történő nagy tisztaságú fémkinyerés céljával, hanem az aknáskemencés karbotermikus nyersfém kinyerés esetében is jelentős szerepet kaphat. A hidrogén a vízgőznek nagy hőmérsékleten a szénnel történő redukciója eredményeképpen képződhet az ilyen rendszerekben és a gyors pórusediffúziója miatt elősegítheti az oxidos ércek, dúsítmányok redukcióját. A 37. ábra jobb oldalán szerepel még egy harmadik skála is, amelyen a bal oldali „O” pontból az adott reakció görbéjének egy pontján keresztül húzott egyenes mutatja a megfelelő hőmérséklethez tartozó egyensúlyi relatív oxigén parciális nyomás közelítő értékét.

A görbék helyzetéből az is látható, hogy az alumínium-oxid redukációjához a tűzállóanyagok által is még elviselhető közel 2000 °C-ig terjedő hőmérsékleti tartományban igen kis CO₂/CO arányra lenne szükség, ami csak mértéktelen kokszfogyasztással lenne megvalósítható. Ráadásul, ilyen nagy hőmérsékleten az alumínium erősen karbidizálna a jelenlévő koksszal reagálva. Mindezen okok miatt a karbotermikus redukcióra épülő pirometallurgiai fémkinyerés helyett az alumíniumot hidro-elektrometallurgiai módszerrel állítják elő. Azonban még az alumíniumnál is stabilabb oxidokat képeznek az alkáliföldfémek. A magnézium fémre is nagy szükség van azonban a könnyűfémötvözetek előállítására. Előállítására

azonban szintén nem alkalmasak a közönséges pirometallurgiai módszerek. Ezért is alkalmas kiváló tűzállóanyagként nagy hőmérsékletű metallurgiai berendezésekben. A viszonylag alacsony forráspontját és a nagy illékonyságát kihasználva azonban vákuummal kombinálva a nagy hőmérsékletű redukciót, már gőz állapotban kinyerhető a magnézium is az oxidjából. Mindemellett, kinyerése általában kloridos közegből elektrometallurgiai módszerekkel történik.

A fém-szulfidok oxidációja a szulfidos ércek/dúsítmányok pirometallurgiai feldolgozásának alapvető művelete. A folyamatok termodinamikai jellemzői a fémek oxidációjához hasonló módszerrel vizsgálhatóak. A legfontosabb reakciókat és az ezeket jellemző standard szabadentalpia-változásokat a 38. ábra szemlélteti.



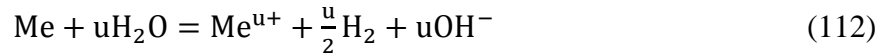
38. ábra A fém-szulfidok oxidációjának termodinamikai jellemzői [19].

Mind a fémek, mind pedig a fém-szulfidok oxidációja jelentős hőfelszabadulással járó, exoterm folyamatok. Ezeken a reakciókon alapuló pirometallurgiai műveletek, a szilárd szulfidos nyersanyagok oxidációja, a szulfidos olvadékok konverterezése, valamint a fémolvadékok szennyezőinek eltávolítása szelektív oxidációval (pl. acélgyártás) jelentős hőfelszabadulása miatt általában külön fűtőanyagra nincs is szükség. A redukáló műveletek hő fogyasztását legtöbbször a karbon égési hője fedezi. A szulfidos anyagok oxidációjának azonban kellemetlen velejárója a kén-dioxid tartalmú gázok keletkezése. Ezért az ilyen metallurgiai műveletekkel párhuzamosan, nemcsak a szállópor leválasztásáról, hanem a gáz kén-dioxid tartalmának a megkötéséről is gondoskodni kell. Erre legalkalmasabb, megfelelő SO_2 koncentráció esetén, a kénsavgyártás. A nem tökéletes gázgyűjtés, illetve a bizonyos technológiai szakaszokban keletkező híg gázok miatt egyre inkább törnek előre a légköri szennyezés veszélyét kizáró hidrometallurgiai fémkinyerő eljárások.

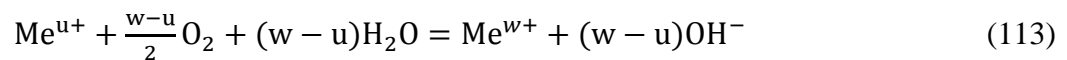
4.6. Oldódás és precipitáció a vizes közegekben

A hidrometallurgiai technológiák a fémkinyerés egyre nagyobb jelentőségű alternatíváját jelentik. Nemcsak a légszennyezés kizárása, de a kis fémtartalmú és komplex nyersanyagok feldolgozhatósága, valamint a közvetlenül nagy tisztasággal kinyerhető fém is előnyt jelent. Ennek alapja a fémek és fémvegyületek viszonylag jó oldhatósága vize közegekben. Elsősorban az olcsó, nagy mennyiségben rendelkezésre álló és a legegyszerűbb szerkezeti anyagokkal is kialakítható berendezéseket igénylő híg kénsavas technológiák terjedtek el, de különleges esetben a sósavas közeg, valamint a semleges, ammóniás oldatok, illetve amfoter fémek kinyerésére a lúgos közegek is alkalmazhatóak. Az oxidos alapanyagokból viszonylag egyszerű módszerekkel kioldható az értékes fémtartalom. A fém-szulfidok oldhatósága sokkal rosszabb, ezért különleges technikákra is szükség van. A szulfidokat, a szokásos fizikai dúsítás után, előzetes oxidáló pörköléssel oxidokká, illetve a savegyensúly igényének megfelelő mértékben szulfátokká is lehet alakítani. Újabban kifejlődtek a szulfidokat megfelelő oxidáló körülmények mellett a savas, illetve komplexképző közegben oldani képes eljárások is. Az értékes fém oldhatóságát minden esetben az oldatban kialakuló egyensúlyok biztosíthatják. Ezek jellemzésére általánosan használhatóak a Pourbaix-diagramok, amelyek az oldat savtartalma és a redox potenciál szerint jelzik a kialakuló ionok, illetve vegyületek stabilitási feltételeit.

A fémek oldódásához alapvetően a vegyértékelektronjaik leadására, vagyis pozitív ionjaik képződésére van szükség. Ez egy közönséges korróziós folyamatban történhet a víz bomlásával összefüggésben:



Amennyiben a közeg savas, a hidrogénionok koncentrációja nagyobb és a fém oldódása is erőteljessé válik. A gyakorlatban fontos átmeneti fémek több oxidációs számmal is képezhetnek hidratált ionokat. Ilyenkor a vizes közegben oldott oxigén a primeren keletkezett kationokat tovább is tudja oxidálni:



Azonban, különösen a magasabb oxidációs számú kationok hajlamosak a stabil hidroxidok képzésére, így precipitációt eredményező hidrolízis is felléphet:



Mivel a víz ionszorzata állandó, így a hidrolízist kíséri a víz bomlása is:



A két utóbbi részreakció összegzése adja a hidrolízis bruttó folyamatát:

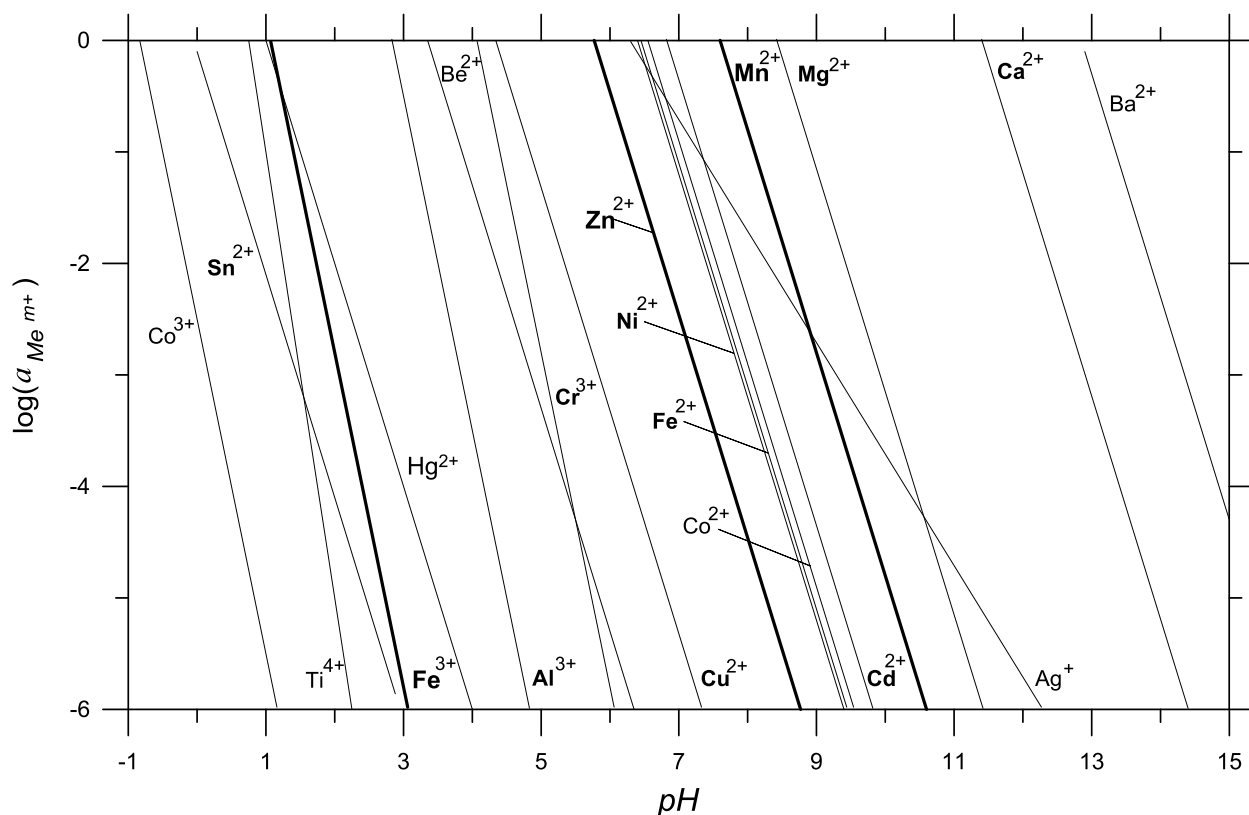


Így a hidrolízis lehetősége a pH növekedésével alakul ki, de a folyamat közben sav termelődik, így folyamatossá csak a keletkező sav lekötése során válik. A hidrolízis lehet káros, amennyiben az oldat stabilitásának a megbomlását okozza, azonban a hidrometallurgiában egy igen fontos eszköz is az oldott ionok egyik eltávolítási módszereként. Mivel a hidrolízis az adott fém-hidroxid oldhatóságától függően lép fel különböző pH értékeknél, a módszer az oldott kationok szelektív eltávolítására is alkalmas. A leggyakoribb fém-hidroxidok oldhatósági adatai [25]Sillén,

L.G.: Stability Constants of Metal-ion Complexes, Spec. Publ. No.17, The Chemical Soc. London, 1964.] és a (114) reakcióalapján számítható az oldott kationok egyensúlyi koncentrációi a pH függvényében. Az ennek megfelelő egyensúlyi állandó a

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Me(OH)}_w}^\ominus}{RT}\right) = K_{\text{Me(OH)}_w} \cong \frac{a_{\text{Me}^{w+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^w}{1} \quad (117)$$

ahol a kristályos formában kiváló fém-hidroxid aktivitása egységnyinek tekinthető. Az eredményeket a 39. ábra foglalja össze.



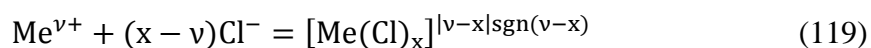
39. ábra Az oldott ionok egyensúlyi aktivitása a pH függvényében.

A szerkesztett logaritmikus görbék jelzik a csökkenő oldhatóságát a fémek ionjainak, amint a pH értéke növekszik. A legtöbb értékes fém kísérője a nyersanyagokban a vas, ami jól oldható savas közegben. A szokásos, kénsavas oldáson alapuló hidrometallurgiai módszerekkel előállított leggyakoribb fémek (Zn, Mn, Cu, Co...) esetében az oldat tisztítására a hidrolízis alkalmas lehet,

de ehhez az oldott vas ionjait célszerű a Fe(III) oxidációs fokozatba hozni, hiszen a 39. ábra szerint így nagyságrendekkel kisebb maradék vaskoncentráció biztosítható viszonylag alacsony pH mellett is. Utóbbi feltétel biztosítja az értékes fém oldható állapotát, miközben a vas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formájában precipitálható. Hasonlóan jó hatásfokkal távolítható el az alumínium is, valamint más három, illetve nagyobb vegyértékű fém ion is. A precipitáció, azonban néhány amfoter karakterű fém (pl. alumínium, cink, ón) esetében visszafordul a pH további emelésekor és hidroxó-komplex anionok formájában a fém ismét oldódhat:



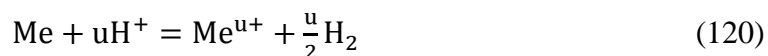
ahol a hidroxó-komplex ion központi atomját a fém adja, az eredő töltés pedig a ligandum ionok (a hidroxilionok) koncentrációjától, valamint a fém minőségétől függő x koordinációs szám, valamint a fém kation töltésének a különbségeként adódik a megfelelő előjellel. Gyakori a stabil tetraéderes ($x = 4$), illetve oktaéderes ($x = 6$) szerkezetű komplex ionok képződése, noha a komplexképző ionokat kisebb koncentrációban tartalmazó közeg esetén egyes ligandum pozíciókat még víz molekulák tölthetnek be és így a fémből képzett komplex ionok eredő töltése változhat a közeg összetételével. Hasonló módon képezhetnek kloridos komplex ionokat a sósavas közegben oldott fémek [²⁶Kékesi, T., Isshiki, M.: Anion Exchange Behavior of Copper and Some Metallic Impurities in HCl Solutions. MATER. TRANS. JIM, 35, 6 (1994), 406-413]. A kloridionok erős komplexképző tulajdonságúak és nagyszámú átmeneti fém esetében képeznek a sósav-koncentrációtól függően változó eredő töltésű komplex ionokat:



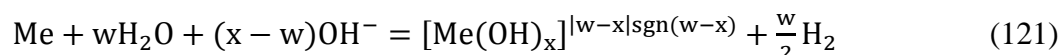
Ez a tulajdonság előnyösen felhasználható a sósavas közegben oldott fémek elválasztására, az oldatok nagyfokú tisztítására anioncserés technikával [²⁷Kékesi, T., Isshiki, M.: Anion Exchange for the Ultra-High Purification of Transition Metals, ERZMETALL, 56, 2, (2003) 59-67.]

Vizes közegben a fémek ionos formában lehetnek jelen. Mivel a fémes karaktert a vegyérték elektronok leadási hajlandósága jelzi, megfelelő oxidálószer jelenlétében kialakulnak a fém kationok, amelyek viszont vonzzák a hidratációt okozó dipólus víz

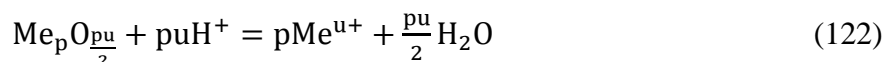
molekulákat. A fémes anyag oldódása a vizes közegben általában a hidrogén ionok oxidáló hatásán alapul:



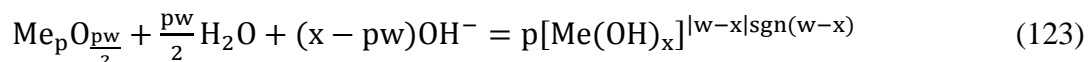
Egyéb oxidálószerke jelenléte, amelyek erélyesebben tudják átvenni a fém külső elektronjait persze, segítik az oldódást, ami végül is a kialakult ionok és a víz molekuláinak a kölcsönhatásaként jön létre. A lúgos közegben is oldódó amfoter fémek esetén is szükség van az oxidációra:



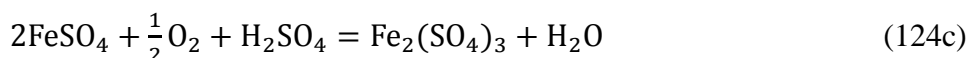
A hidrometallurgia fő nyersanyagaiként szereplő fém-oxidok is igénylik a közeggel való reakciót, de már oxidált állapotban vannak, így hidrogén fejlődés nélkül oldódnak savban – és az amfoter oxidok esetén – lúgban egyaránt:



illetve:



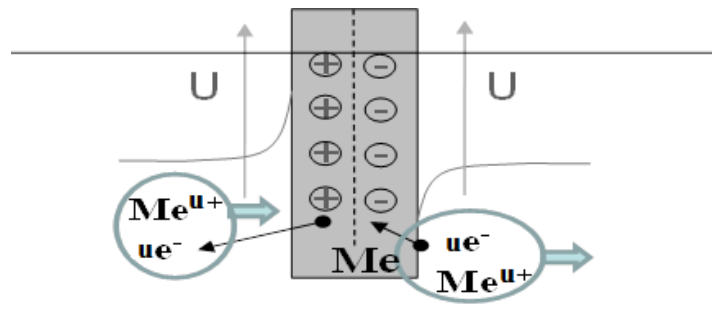
A fenti oldódási, komplex képződési és precipitációs folyamatok is az oldatban kialakuló egyensúlyok irányában mennek végbe. A lehetőséget itt is a termodinamikai jellemzők szabják meg, amelyeket általában az oldhatósági és a komplex stabilitási állandók felhasználásával lehet meghatározni. Összetettebb reakciót igényel a szulfidok oldása. Ezt a módszert elsősorban a szulfidos rézércek esetében alkalmazzák elterjedten. A fém-szulfid oldódásának a feltétele a vegyületben kötött kén oxidációja a vizes közegben oldott oxigén által, de egyéb oxidáló reagens - általában Fe(III)-szulfát - közreműködésével:



Ezeket az oxidációs reakciókat autotróf baktériumok által termelt enzimek katalizálják, ami a bi-hidrometallurgia módszereinek ad teret. Ugyanakkor a reakció elősegíthető nagy oxigénnyomással is. Ez a megoldás nagy hatékonyságot, koncentráltabb és tisztább oldatot, azonban autoklávus műveletet és összetettebb technikai feltételeket igényel. Amennyiben az adott fém hajlamos a komplex ionok képzésére, az oldását ilyen reagensekkel is elő lehet segíteni.

4.7. Elektródpotenciálok és redox egyensúlyok

A fémek oldódása ionos állapot képzésével lehetséges. Az ionizáció a vegyérték elektronok részleges, vagy teljes átadását jelenti, aminek az eredménye a fém kationok képződése. Az átmeneti fémek esetén több oxidációs állapot is stabilizálódhat, a rendszer oxidáló ereje függvényében. Az elektronátmenetet közvetlenül lehet egy külső tápegységen keresztül is előidézni, ami az oldatba merülő fémmel van elektromos összeköttetésben. Az oldatba merülő fém és az oldott ionjai közötti határfelület az elektród, az ezen kialakuló elektronátmenettel járó és egyensúlyra vezető változás pedig az elektródfolyamat. A fémelektrodon kialakuló elektródpotenciál a 40. ábrán szemléltetett elektronátmenetektől származik.



40. ábra A fémelektrodon kialakuló elektródpotenciált okozó folyamatok

Az elektród anyagát alkotó fémből elektronok lépnek át a határfelületen keresztül az oldatból ide érkező kationokra, amelyek így atomos állapotba redukálódva leválnak a felületre. Ezzel az elektród pozitív töltést nyer. Ugyanakkor ennek az ellenkezője is zajlik, azaz az elektródból fém ionok lépnek ki hidratálódva az oldatba, miközben a vegyértékelektronjait az ion hátrahagyja. Ennek eredménye a negatív töltések felszaporodása. Az elektródon kialakuló töltés előjele és nagysága a két folyamat egymáshoz viszonyított erősségétől függ. Ha a kationok leválása a jellemzőbb folyamat, akkor az elektródon az oldathoz viszonyítva pozitívabb potenciál alakul ki,

ami viszont a pozitív ionok felületre irányuló áramát korlátozza. Az ellenkező folyamat szintén zajlik, és a kialakult pozitív potenciál ezt fel is erősíti. Így alakulhat ki egy olyan dinamikus egyensúly, amiben a két ellentétes folyamat azonos sebességű. Abban az esetben viszont, amikor a fém spontán oldódása a természeténél fogva erősebb folyamat, a felületen hátrahagyott elektronok miatt negatív irányban tolódik el a fémlektrod potenciálja és ez korlátozza a pozitív ionok képződésével és távozásával járó oldódási folyamatot. A negatív potenciál viszont felerősíti az ezzel ellentétes, eredendően gyengébb, leválási részfolyamatot és így az oldathoz viszonyított negatív elektrodpotenciálon jön létre a dinamikus egyensúly. A spontán folyamat kémiai jellegű hajtóerőből ered, amit a kialakuló elektrodpotenciál tart egyensúlyban. A termodinamikai hajtóereje, a szabadentalpia-változása a domináns részfolyamatnak biztosítja a töltött részecskéknek az elektrodpotenciálnak megfelelő (E) elektrosztatikus téren keresztüli mozgásához szükséges energiát:

$$\Delta G = \pm uFE \quad (125)$$

Így a szabadentalpia-változás a domináns folyamatban mindenképpen negatív, viszont az elektrodpotenciál a folyamat irányától függően kétféle is lehet, a (125) kifejezés a leválási és az oldódási dominanciához ellentétes előjeleket rendel. A kationok redukciós folyamata



esetében a külső áramkörtől elszigetelt elektród pozitívabbá válik, így a negatív előjelet kell alkalmazni a (125) összefüggésben. Amennyiben az ellenkező folyamat a domináns, vagyis kationok képződése zajlik spontán, akkor az elszigetelt elektród negatív töltést nyer és a pozitív előjel lesz érvényes. Így a kationok redukcióját, illetve az atomok oxidációját jelentő irányokra külön fejthető ki a (125) összefüggés:

$$\Delta G_{\text{red}} = \Delta G_{\text{red}}^{\emptyset} + RT \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{u+}}} = -uFE_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}} \quad (126a)$$

$$\Delta G_{\text{ox}} = \Delta G_{\text{ox}}^{\emptyset} + RT \ln \frac{a_{\text{Me}^{u+}}}{a_{\text{Me}}} = uFE_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}} \quad (126b)$$

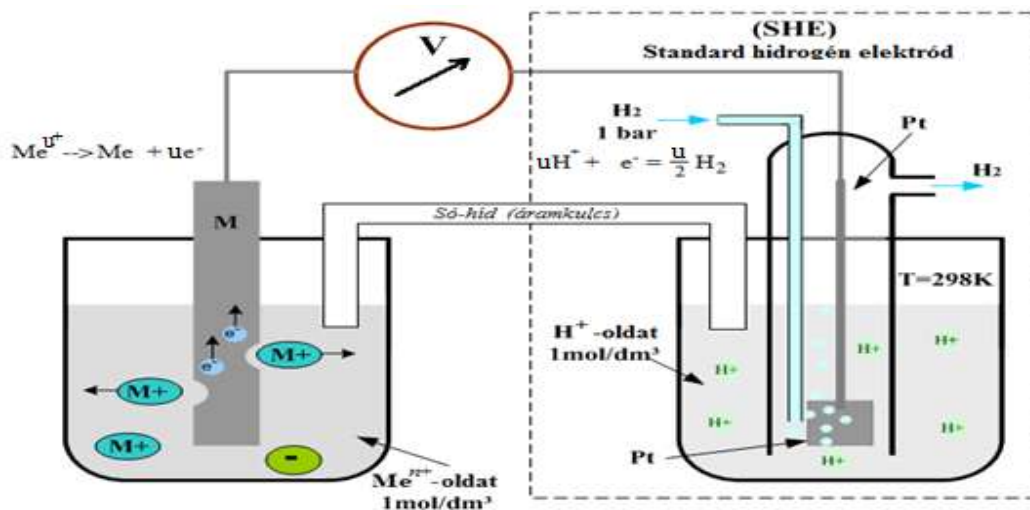
Mivel a két ellentétes irányú folyamat szabadentalpia-változásai egymás ellentettei, mindkét irányból ugyanazt a kifejezés adódik az elektródpotenciálra:

$$E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{uF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{u+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (127a)$$

illetve 298 K hőmérsékletre:

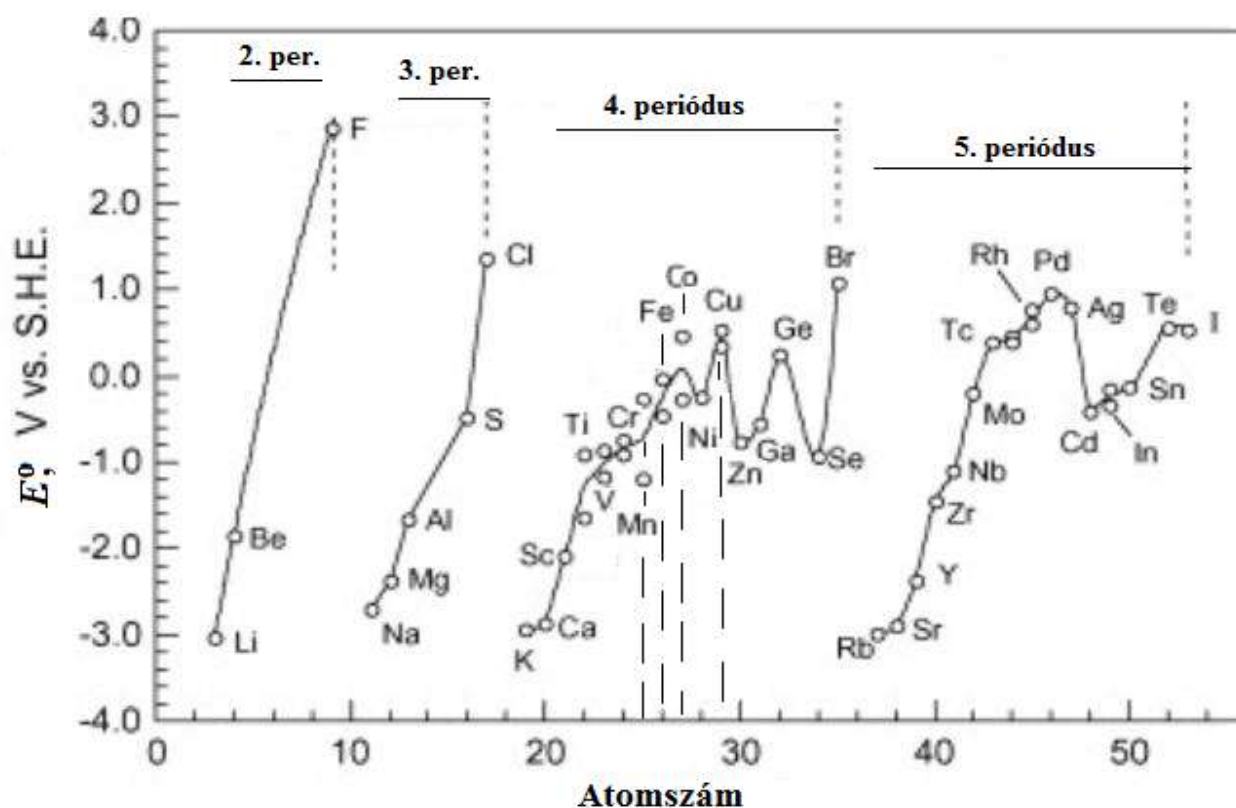
$$E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}}^{\circ} + \left\{ \frac{0,0591}{u} \lg \frac{a_{\text{Me}^{u+}}}{a_{\text{Me}}} \right\}_{298\text{K}} \quad (127b)$$

ahol $E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}}^{\circ}$ a standard elektródpotenciál, ami a (126) kifejezésekben szereplő standard szabadentalpia-változási tagokból ered, noha a $\Delta G_{\text{red}}^{\circ}/(-nF)$, vagy a $\Delta G_{\text{ox}}^{\circ}/(nF)$ értékektől egy vonatkoztatási konstans értékével eltér. Ugyanis az elektródpotenciálokat nem abszolút értelemben, hanem a mérhetőség alapján, a standard hidrogén elektród értékéhez viszonyítva kell kifejezni. A fém elektród potenciálja tehát egy olyan cella feszültségének felel meg, amelyben az egyik elektród ez a fém a saját oldatában, a másik pedig egy standard hidrogénelektrod. Utóbbi rendszer egy 1 mol/dm³ hidrogénion koncentrációjú oldatba merülő platina szálon légköri nyomáson buborékoltatott hidrogén gáz jelenlétében kialakuló potenciált szolgáltatja. Ezt az elrendezést a 41. ábra szemlélteti.



41. ábra A fém elektródból és a standard hidrogén elektródból álló cella vázlatja és folyamatai.

A két elektrolit oldatot azonos potenciálját - valamint eredő áram esetén az anionok egyensúlyát - egy vezető só-híddal képezett összeköttetés biztosítja. A vizsgált fém és a referencia elektród Pt kivezetése között a fém elektródpotenciálja mérhető egy nagy bementi ellenállású voltmérővel. A vázolt folyamatban a fém elektród oldódása a potenciál meghatározó domináns folyamat, ami a standard hidrogénelektrod elektronsűrűségénél nagyobb elektron felhalmozódást okozhat a fémen, így azon negatívabb potenciált alakíthat ki. Azonban ez a fém minőségétől függ. Ilyen összefüggésben értelmezhető a gyakorlatban használt elemek 42. ábrán az atomszám függvényében bemutatott standard elektródpotenciálja.



42. ábra A gyakoribb elemek standard elektródpotenciálja a jellemző oxidációs fokozataik alapján az atomszám függvényében.

A gyakori átmeneti fémek (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co és a Cu) esetében több oxidációs fokozatnak megfelelő elektródpotenciál is szerepel a diagramban azonos tömegszám mellett. Látható, hogy a periódusok elején az elemek könnyen ionizálódnak. Ez összefügg az itt található alkáli, alkáliföld és kisebb elektrontelítettségű átmeneti fémek nagy reakcióképességével. A nemes fémek és a nemfemes elemek azonban inkább ragaszkodnak az elektronokhoz és ezért a hidrogénnél

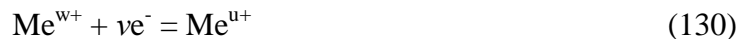
pozitívabb elektródpotenciálokkal jellemezhetőek. A reakcióképes, aktív fémek erős kationképző hajlama erősen negatív elektródpotenciálokból, az inertebb, illetve nemesebb fémek jellemzően atomos állapot megtartásával jellemezhető sajátosságuk pozitívabb elektródpotenciálokból nyilvánul meg. Az elektronátadás mindenképpen redukciós-oxidációs folyamatokat jelent, így az elektródpotenciálok redox-potenciálok, hiszen minden egyszerű elektródfolyamat az



redox (redukciós-oxidációs) reakció alapján értelmezhető, ahol „Ox” és „Red” az elektródfolyamatban szereplő anyag oxidált, illetve redukált állapotú változatait jelenti. A (128) általános reakció jelentheti akár a fém ionok semlegesítődését, illetve képződését:



de a több vegyértékkel is előforduló ionok egymásba átalakulását is:



A különböző oxidációs számú kationok közötti átalakulással kapcsolatos redox potenciálok mérése is lehetséges egy inert elektródról (általában Pt) kivezetett potenciál formájában. Így a (127) képlet általánosítható, ami a Nernst-egyenletre vezet:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\emptyset} + \frac{RT}{uF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\emptyset} + \left\{ \frac{0,0591}{u} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right\}_{298 \text{ K}} \quad (131)$$

A katódos fémleválasztást jelentő elsőfajú fémelektrod (129) folyamata esetében a kationok az oxidált, a semleges atomok pedig a redukált formát adják, így:

$$E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}}^{\emptyset} + \frac{RT}{uF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{u+}}}{1} \quad (132)$$

Ez esetben a redukált forma aktivitása egységnyi, hiszen tiszta kristályos fém alkotja.

A hidrogén elektródpotenciálja a gáz nyomásától és az oldat savtartalmától függ:

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = 0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \cong 0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} = 0 + \frac{RT}{0,4343F} \lg \frac{c_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \quad (133)$$

Mivel a standard hidrogénelektrod a vonatkoztatási alap, ennek az elektródpotenciálja definíció alapján nulla ($E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^\ominus = 0$). Így a (133) összefüggésben csak a standard körülményektől való eltérésekből eredő különbség jelenik meg. Híg oldatokban az ion aktivitást az elektrokémiában szokásos mol/dm³ egységű koncentrációval helyettesítve, a hidrogén elektródpotenciálja a pH függvényeként is kifejezhető:

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = 0 - \frac{RT}{0,4343F} (\text{pH} + \log \sqrt{p_{\text{H}_2}}) = 0 - \{0,0591\text{pH} + 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}\}_{T=298\text{K}} \quad (134)$$

Vizes oldatokban nagy jelentősége van még a magas potenciálokon lehetséges oxigén leválásának is. Az oxigén elektródpotenciálja a hidroxil ionok leválásával kapcsolatban alakul ki:



Azonban a víz disszociációs egyensúlya pótolja a levált hidroxil ionokat, miközben hidrogén ionok is keletkeznek:



A (135) és (136) reakciók egymással kapcsolódó részfolyamatok, így összegezve az eredőjük:



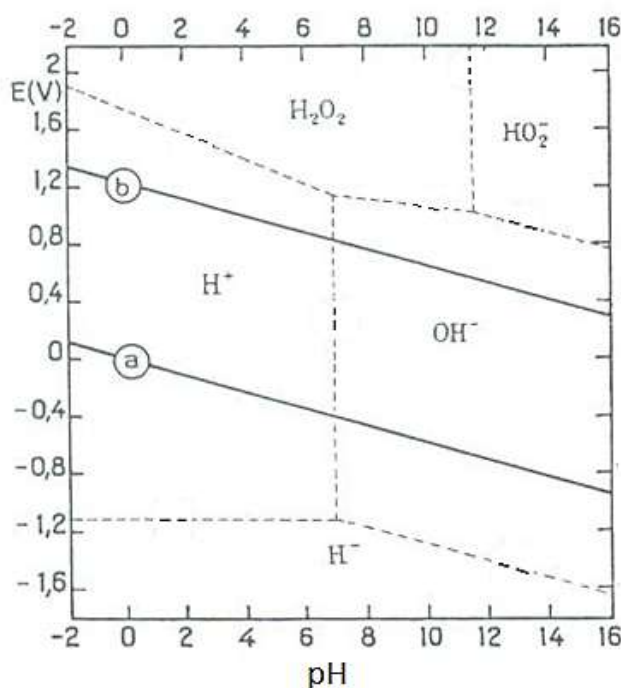
Ezért az oxigén elektródpotenciálja a bruttó elektródfolyamat alapján:

$$E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^4 p_{\text{O}_2}}{1} = 1,22 + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \quad (138)$$

Ahol 1,21 V az oxigénelektrod standard potenciálja 1 mol/dm³ hidrogénion koncentráció mellett, vagyis az oxigén elektrodpotenciálja is függ az oldat pH értékétől, illetve savtartalmától, sőt ugyanolyan módon, mint a hidrogén elektrodpotenciál:

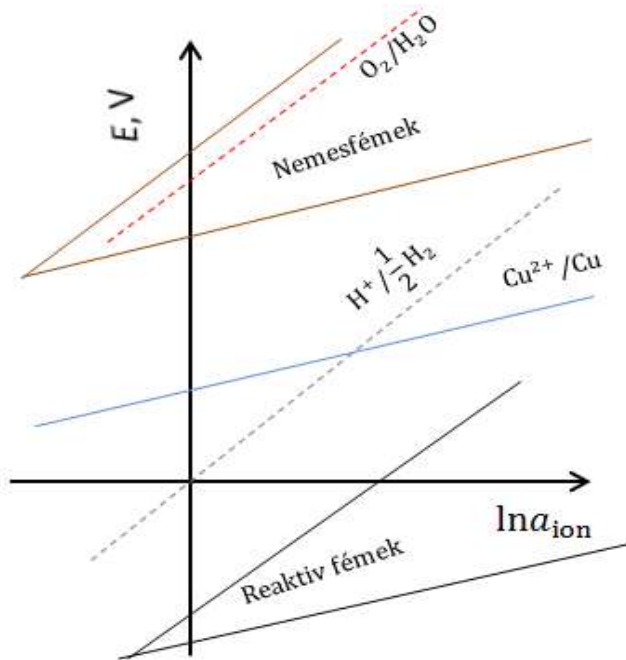
$$E_{O_2/2H_2O} = 1,21 - \left\{ 0,0591\text{pH} - 0,0148\lg p_{O_2} \right\}_{298\text{ K}} \quad (139)$$

Ugyanerre az eredményre lehet jutni a (136) részreakció alapján is, de abban az esetben a hidroxil ionok 1 mol/dm³ koncentrációjának megfelelően más standard állapot és más standard oxigénpotenciál (0,4 V) lenne érvényben. A hidrogénelektrod és az oxigénelektrod gázelektrodok, melyek potenciálja függ az adott gáz nyomásától és a pH értékétől is, sőt az utóbbi vonatkozásában azonos módon. A két gázelektrod potenciálja a víz stabilitási tartományát határozza meg. Ezt a 43. ábra szemlélteti. A hidrogén (134) egyenlet szerinti elektrodpotenciálját a diagramban az (a), az oxigénre vonatkozó (139) egyenletet pedig a (b) görbe mutatja grafikus formában légköri nyomást véve figyelembe.



43. ábra A víz stabilitása, illetve a hidrogén (a) és az oxigén (b) elektrodpotenciálja a pH függvényében (25 °C, $p_{H_2}/p_o = p_{O_2}/p_o = 1$). [²⁸Pourbaix, M, Zoubov, N, Van Muylder, J.: Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.]

A hidrogén katódos leválását jelentő (a) és az oxigén anódos leválását jelentő (b) párhuzamos egyenesek között van a víz termodinamikai stabilitási területe. A vizes oldatokban végzett reakcióknak elméletileg itt kell végbemennie, ha el kell kerülni a hidrogén, illetve hidroxil ionok semlegesítődésével járó gázfejlődést. Az elsőfajú fém-elektrod potenciálja a (127) egyenlet szerinti módon, a saját ionjaik koncentrációjától függ. Ezt szemlélteti vázlatosan a 44. ábra.



Elektrodreakció	E° , V (v.SHE)
$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} = \text{Au}$	1,42
$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$	0,8
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Cu}^{+} + e^{-} = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	0,34
$\text{Cu}^{2+} + e^{-} = \text{Cu}^{+}$	0,15
$\text{Sn}^{4+} + 2e^{-} = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{H}^{+} + e^{-} = 1/2\text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ni}$	-0,25
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} = \text{Al}$	-1,67
$\text{Na}^{+} + e^{-} = \text{Na}$	-2,714

44. ábra A különböző fém-elektrodok és a gázelektrodok egyensúlyi elektródpotenciáljai a meghatározó ion koncentrációja függvényében, állandó hőmérsékleten.

Több kationt is tartalmazó oldatból annak a katódos leválása preferált, amelyikhez tartozó elektródfolyamat elektródpotenciálja pozitívabb. Hiszen a pozitívabb potenciál jelzi a kationok által egyensúlyban átvett elektronok nagyobb számát. Az anódos folyamat esetében a negatívabb elektródpotenciált jelentő folyamat lesz preferált. Így lehet szelektíven oldani és leválasztani fémeket elektrolízissel. Az egyensúlyi elektródpotenciálok a (131) egyenlet szerint az oxidált állapotú meghatározó ionkoncentráció logaritmusára szerint egyenesekkel ábrázolhatók adott hőmérsékleten. A meredekség az elektródfolyamatban szereplő ionok töltésszámával van fordított arányosságban. A fémek elektródpotenciálja – hidrogénéhez hasonlóan – az ionkoncentrációjuk logaritmusával arányban nő. Jelentősebb azonban az ellenkező irányú változás, hiszen a katód mentén az ionok gyors leválása közben diffúziós ion-utánpótlás sokszor

nem képes fenntartani az állandó koncentrációt és ilyenkor a fém elektródpotenciálja csökken. A Fick-törvény szerint, az elektroaktív ionok egységnyi katódfelületre érkező árama:

$$\frac{dn_{\text{Me}^{u+}}}{A dt} = -D \text{grad} a_{\text{Me}^{u+}} \cong -D \frac{da_{\text{Me}^{u+}}}{dx} \cong -D \frac{a_{\text{Me}^{u+,f}} - a_{\text{Me}^{u+,b}}}{\delta} \quad (140)$$

ahol n az ionok A nagyságú felületre érkező moláris mennyisége, D az érvényes diffúziós állandó. A diffúziós transzport az elég nagyméretű elektród meghatározó felületén normális irányú, így egyirányúnak tekinthető. A diffúziót fenntartó - katód felületére merőleges - koncentráció profil linearizálható, ami adja a δ diffúziós rétegvastagságot. Következésképpen, a katód felületén kisebb az ionaktivitás, mint az oldat belsejében ($a_{\text{Me}^{u+,f}} < a_{\text{Me}^{u+,b}}$), így a katód ennek megfelelően kisebb elektródpotenciállal lesz jellemezhető, ami a diffúziós polarizáció jelenségét magyarázza. Az elektromos áram a diffúzió sebességével, illetve ezen keresztül a felületi koncentráció-változással is összefügg:

$$j = uF \frac{dn_{\text{Me}^{u+}}}{A dt} \cong -uFD \frac{a_{\text{Me}^{u+,f}} - a_{\text{Me}^{u+,b}}}{\delta} \quad (141)$$

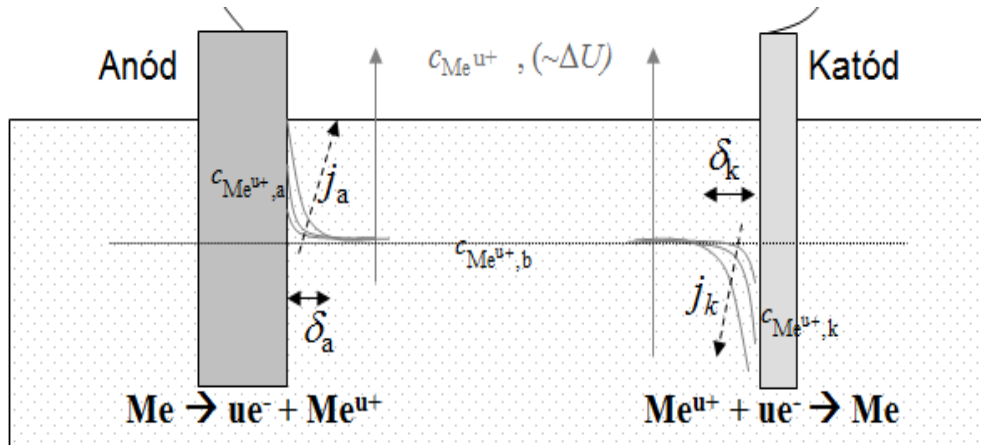
ami a fémkoncentráció nullához csökkenése esetén a maximális katódos áramot, a határáramot jelenti:

$$j_h \cong uFD \frac{a_{\text{Me}^{u+,b}}}{\delta} \quad (142)$$

Ennek az értéke az oldat belsejében érvényes ionkoncentrációval arányos, ha a diffúziós réteg vastagsága, vagyis a keverési intenzitás állandó. A határáram elérése után a katód további polarizálása már nem növeli az áramot és a túlfeszültség végtelen nagy negatív potenciálokat is ki tud alakítani. Ugyanis a fém katód diffúziós polarizációval létrejövő túlfeszültsége (η_{diff}) a (132) egyensúlyi kifejezésből a felületi ionkoncentráció csökkenését figyelembe véve adódik:

$$\eta_{\text{diff}} = \Delta E_{\text{Me}^{u+}/\text{Me}} = \frac{RT}{uF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{u+,f}}}{a_{\text{Me}}} - \frac{RT}{uF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{u+,b}}}{a_{\text{Me}}} = \frac{RT}{uF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{u+,f}}}{a_{\text{Me}^{u+,b}}} \quad (143)$$

Az oldódó anód mentén fordított koncentráció-változás alakul ki. Amennyiben oldható anódos elektrolitos raffinálás zajlik, a két elektród ellentétes folyamatait a 45. ábra szemlélteti.



45. ábra Az oldható anódon és a fém katódon kialakuló elektródfolyamatok vázlata ($j_a, j_k, \delta_a, \delta_k$ – anódos és katódos áramsűrűségek, illetve diffúziós rétegek).

A koncentráció-változás és az áramok (141), (142) és (143) összefüggéseit felhasználva kifejezhető a katód diffúziós túlfeszültsége és az elektromos áramsűrűség közötti összefüggés:

$$\Delta E_{Me^{u+}/Me} = \frac{RT}{uF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_h} \right) \quad (144)$$

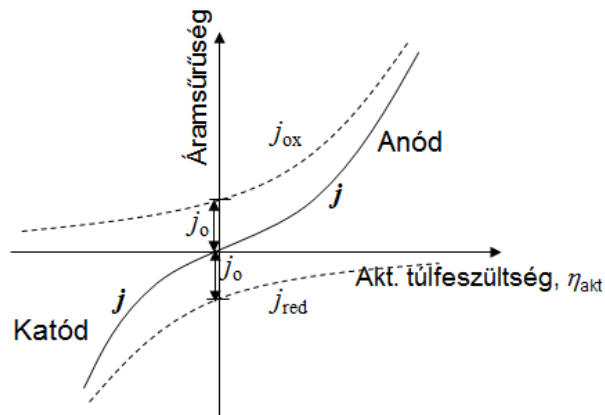
Így a katódos fémleválasztás nem folytatható bármilyen áramerősséggel. A határáramot megközelítve a katódpotenciál erősen eltolódhat a negatív irányban, ami nemcsak az energiefelhasználás szempontjából káros, de a negatívabb elektródpotenciálú szennyező ionok leválása is felléphet. Az erősen polarizált, a nagy negatív potenciállal terhelt katódon még a pozitív elektródpotenciállal rendelkező réz esetében is felléphet a hidrogén intenzív leválása. Noha ez gyakran nem történik meg a 44. ábra egyensúlyi viszonyai által jelzett enyhén negatív potenciálokon, mivel a hidrogén katódos leválása is túlfeszültséget igényel.

Az oldat koncentráció-változásaitól függetlenül is létezik egy további, eltérő jellegű túlfeszültség komponens is. Ennek az elméleti hátterét Erdey-Grúz Tibor vizsgálatai [²⁹Erdey-Grúz, T: Elektródfolyamatok kinetikája, Akadémiai kiadó, Budapest, 1969.] alapozták meg, mely szerint az elektródnak biztosított túlfeszültség csökkenti a töltésátlépéssel (és esetleg az ionok leválásával,

illetve képződésével) kapcsolatos lépés aktiválási energiáját. Az elektródon kialakuló eredő áramsűrűség az aktiválási túlfeszültség értékétől függ az Erdey-Grúz-Buttler-Volmer egyenlet szerint:

$$j = |j_{\text{ox}}| - |j_{\text{red}}| = j_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_{\text{ox}} z F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{red}} z F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) \right\} \quad (145)$$

ahol j_{ox} , j_{red} , α_{ox} , és α_{red} az oxidációs, illetve redukciós irányú rész-áramsűrűségek, valamint átlépési faktorok, j_o pedig a csereáramsűrűség, ami az egyensúlyi állapotban lép fel mindkét irányban egyező abszolút értékkel. A redukciós, azaz katódos irányú rész-áramsűrűség (j_{red}) negatív, amit az elektród egyensúlyihoz viszonyított negatív potenciálja eredményez. Az átlépési faktorok, az elektroaktív ionok töltésszámával (z) együtt határozzák meg, hogy az elektródpotenciál milyen mértékben módosítja a részfolyamatok energiaigényét. Az elmélet szerint, az elektródon a két ellentétes irányú folyamat (oxidáció és redukció) egyszerre zajlik. Egyensúlyban ezek sebessége egyenlő. Az egyensúlyi potenciált pozitív irányban polarizálva az anódos, negatív irányban pedig a katódos részfolyamat válik dominánssá. Ezt szemlélteti a 46. ábra, ahol pozitív ténegyedben anódként, a negatívban katódként működik az elektród.



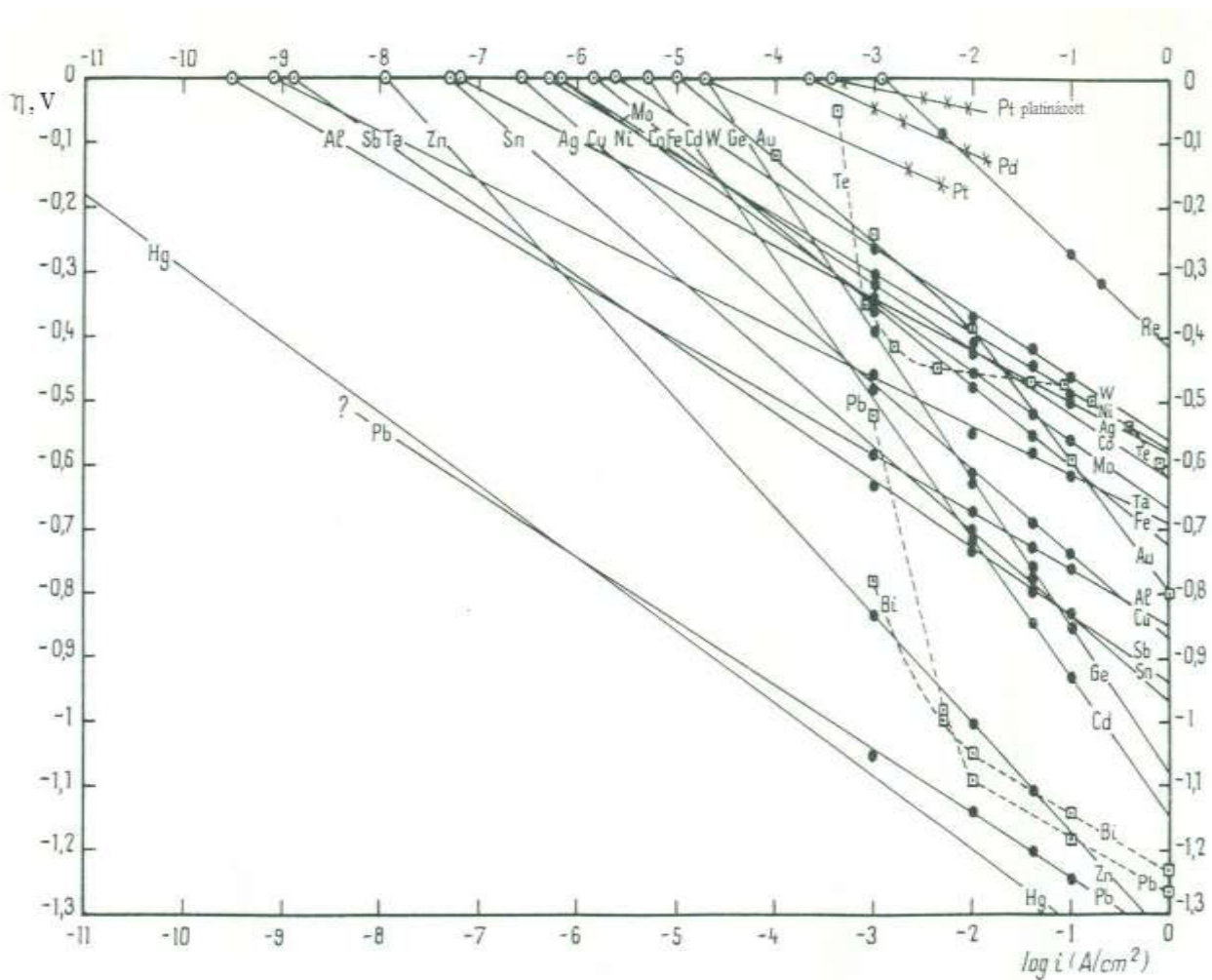
46. ábra Az elektródon kialakuló rész-áramsűrűségek viszonya az aktiválási túlfeszültség függvényében.

A szaggatottan vázolt – a (146) egyenlet exponenciális tagjainak megfelelő - oxidációs és a redukciós rész-áramsűrűségek eredője az elektródon kapható eredő áram origón átmenő görbéje.

Nagy katódos túlfeszültségeken elhanyagolható a (146) egyenletből az anódos tag, és ilyenkor az abszolút értékű áramra a tapasztalati Tafel-egyenlettel [29] azonos kapható:

$$|\eta_{akt,k}| = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{|j_{red}|}{j_o}\right) = \frac{RT}{2,303\alpha z F} \lg j_o + \frac{RT}{2,303\alpha z F} \ln |j| = \mathbf{a} + \mathbf{b} \lg |j| \quad (146)$$

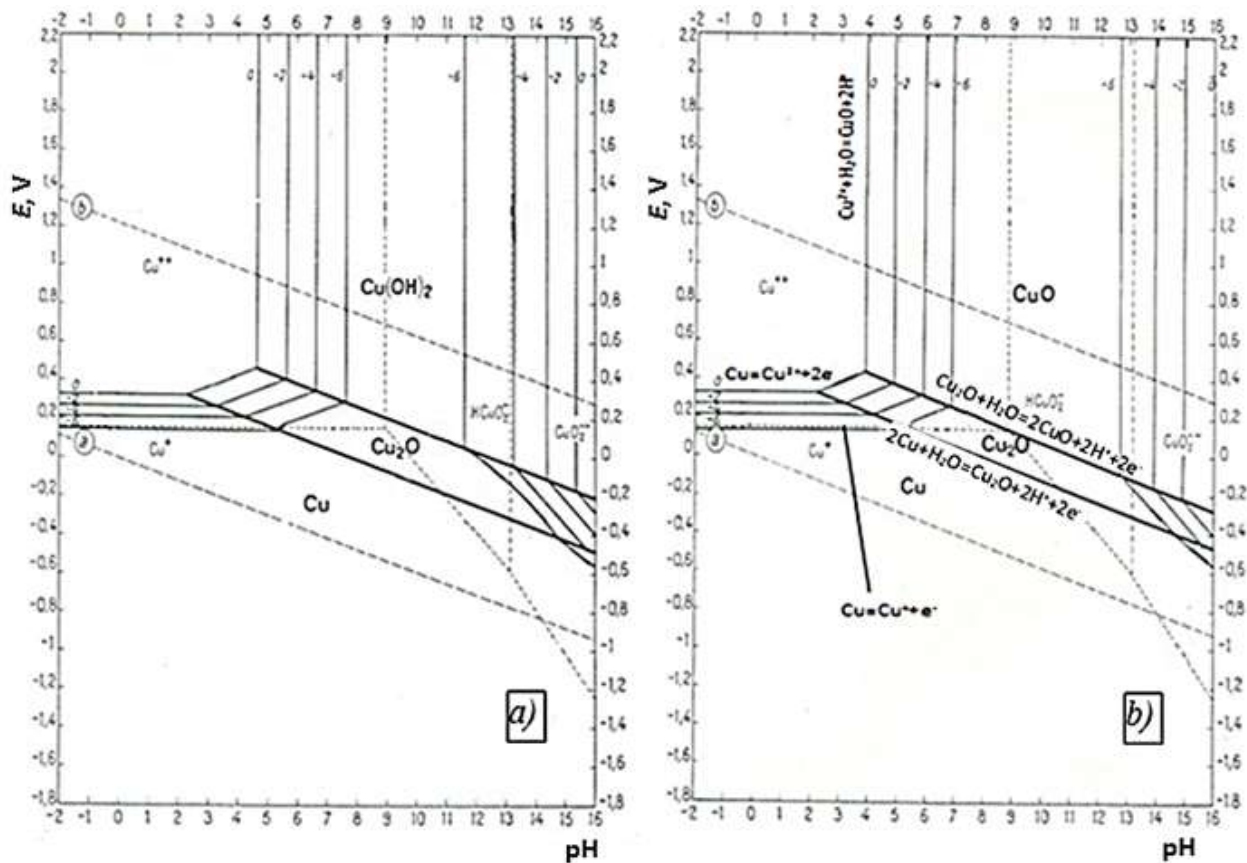
ahol **a** és **b** az elektród anyagi minőségére, illetve az áramsűrűség hatására jellemző állandó. Az egyik legfontosabb gyakorlati vonatkozás a hidrogén különböző fémeken történő nehezebb leválása. A nagyobb hidrogén túlfeszültség ugyanis lehetővé teszi bizonyos esetekben a negatív elektródpotenciállal rendelkező fémek leválasztását is vizes, sőt enyhén savas oldatokból. A jellemző Tafel-görbéket a 45. ábra adja meg.



47. ábra A hidrogén túlfeszültsége különböző fémkatódokon történő leválasztása során [28]

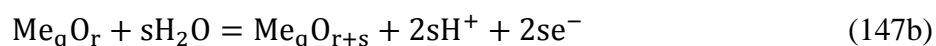
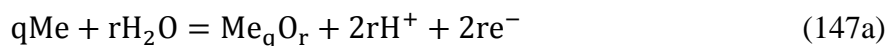
A hidrogén igen jelentős túlfeszültséggel tud csak leválni például a cink felületén, ami lehetővé teszi, hogy ezt a fémét még enyhén savas oldatból is lehessen katódosan leválasztani a 44. ábra adatai között látható erősen negatív (-0,76 V) standard cink elektródpotenciál ellenére is. A réz esetében azonban jóval kisebb a hidrogén túlfeszültsége, így a pozitív standard potenciálja ellenére is felléphet hidrogénleválás a réz katódon, ha a felület mentén a rézionok koncentrációja - a túl nagy áramok miatt – erősen lecsökken.

Az oldott fémionok azonban a 39. ábrán megadott egyensúlyok szerint az oldatban reagálhatnak a vízzel is, ha a pH értéke erősen megemelkedik. A 48. ábra a vizes közegben lehetséges különböző redox és hidrolitikus reakciók egyensúlyát szemlélteti a rézionok lehetséges oxidációs állapotai és a képződő oxidjai figyelembevételével. A réz standard elektródpotenciálját vízszintes vonalak mutatják az ionkoncentrációk logaritmusának jelölt értékei mellett. A függőleges vonalak a hidrolízis reakció egyensúlyát mutatják különböző ionkoncentrációk esetén. A ferde vonalak a redox és hidrolízis reakciók bruttó folyamataira utalnak.



48. ábra A Cu egyensúlyi E-pH diagramja meta-stabil (a) és stabil (b) állapotokban [28].

A diagramban szereplő vízszintes egyenesek az adott elektród folyamatok standard elektródpotenciáljait mutatják, amely a pH értékétől független. A függőleges egyenesek a tisztán hidrolízisből eredő folyamatok egyensúlyi állandóiból az adott ionkoncentrációk esetének megfelelő egyensúlyi pH értékeket jelölik. A ferde egyenesek a redox és hidrolízis részreakciókból álló összetett folyamatok egyensúlyi viszonyait jelzik. Az általánosan felírt

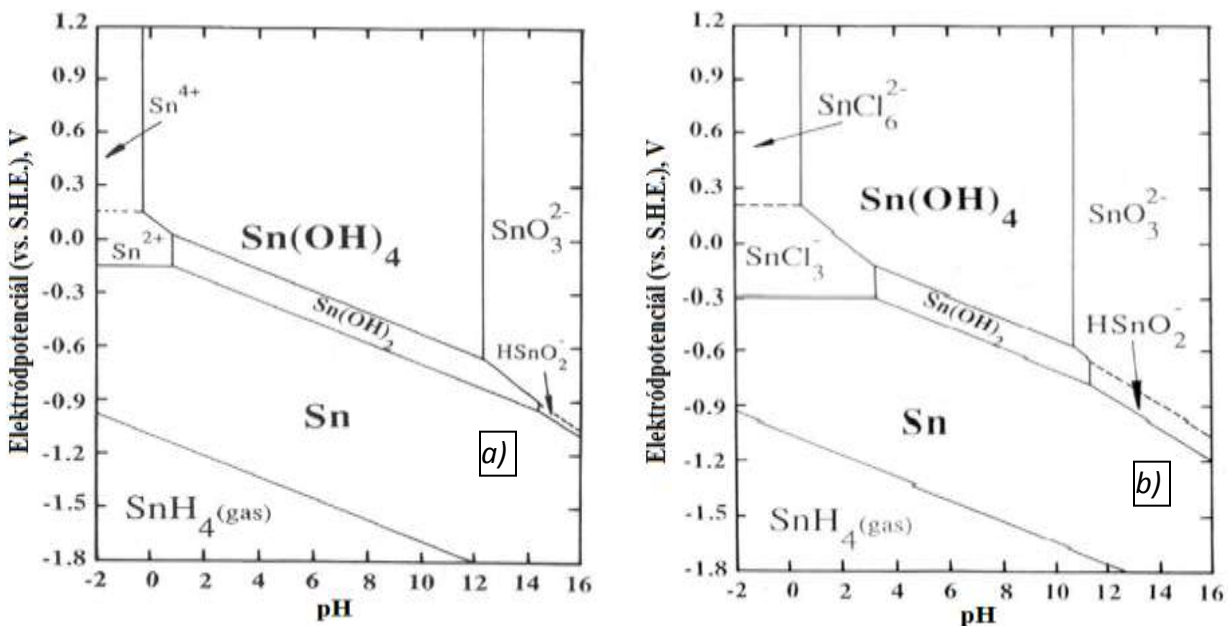


folyamat elektródpotenciálja a (32) és a (125) alapvető termodinamikai összefüggések alapján:

$$E_{\text{Me}_q\text{O}_r/\text{Me}} = E_{\text{Me}_q\text{O}_r/\text{Me}}^\ominus + \frac{RT}{2rF} \frac{a_{\text{Me}_q\text{O}_r}}{a_{\text{Me}}} + 2r \frac{RT}{2rF} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{Me}_q\text{O}_r/\text{Me}}^\ominus + \{0,0591\text{pH}\}_{298\text{K}} \quad (148a)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Me}_q\text{O}_{r+s}/\text{Me}_q\text{O}_r} &= E_{\text{Me}_q\text{O}_{r+s}/\text{Me}_q\text{O}_r}^\ominus + \frac{RT}{2rF} \frac{a_{\text{Me}_q\text{O}_r}}{a_{\text{Me}}} + 2r \frac{RT}{2rF} \ln a_{\text{H}^+} = \\ &= E_{\text{Me}_q\text{O}_{r+s}/\text{Me}_q\text{O}_r}^\ominus + \{0,0591\text{pH}\}_{298\text{K}} \end{aligned} \quad (148b)$$

szobahőmérsékleten és a szilárd komponensek aktivitását egységnyinek tekintve, csak a pH függvénye. Az egyenesekkel jelölt egyensúlyi viszonyok a vizsgált fém különböző formájú előfordulásának a stabilitási területeit határolják. Átlépve a határvonalat a szomszédos területben jelölt forma képződésének az irányában zajlik a vonalhoz tartozó reakció. A Pourbaix-diagramok néven ismert stabilitásterületi diagramok a vizes közegben a rendszerre jellemző a redox potenciál és a pH paraméterek függvényében jelölik ki az adott területekre jellemző reakciók irányát a termékek - a fém, illetve az abból képződő ionok, vagy vegyületek – megjelölésével. Amennyiben a vizes oldatban komplex képző reagensek is vannak jelen, az előforduló formák száma megszorodhat és hidrolízis területe lecsökkenthető. Erre ad példát az ónnak a kloridos oldatokban nagyobb pH értékek melletti stabilitása, amit a 49. ábra szemléltet.



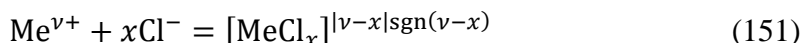
49. ábra Az ón egyensúlyi E -pH diagramja az $\text{Sn-H}_2\text{O}$ (a) és az $\text{Sn-H}_2\text{O-Cl}$ ($a_{\text{Cl}^-} = 1$) (b) rendszerekben [³⁰G.H. Kelsall and F.P. Gudyanga: Thermodynamics of Sn-S-Cl-H₂O system at 298 K, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electroche. Vol. 280,1990. 267-282.]

A komplex ionok képződése befolyásolja a fém elektródpotenciálját is, hiszen az oldott fém két szomszédos oxidációs számú formája által meghatározott redox potenciál:



$$E_{\text{Me}^{w+}/\text{Me}^{u+}} = E_{\text{Me}^{w+}/\text{Me}^{u+}}^\ominus + \frac{RT}{(w-u)F} \frac{a_{\text{Me}^{w+}}}{a_{\text{Me}^{u+}}} \quad (150)$$

értékét a

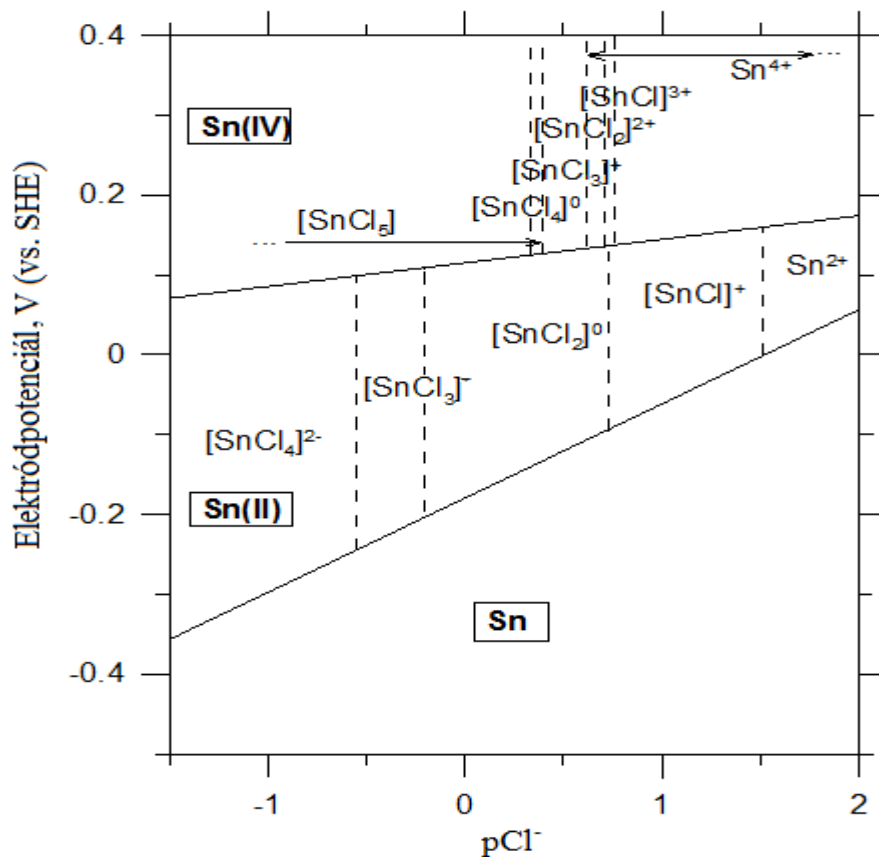


komplex képződés módosítja, hiszen az adott aquo-ionok (Me^{v+}) effektív koncentrációja a komplex ionok képződése miatt csökken.:

$$a_{[\text{MeCl}_x]^{v-x|\text{sgn}(v-x)}} = \beta_{v,x}(a_{\text{Cl}^-})a_{\text{Me}^{v+}} \quad (152)$$

Attól függően, hogy a komplexképzésre a két szomszédos közül a nagyobb (m), vagy a kisebb (n) oxidációs állapotú aquo-ion hajlamosabb, a redox potenciál csökkenhet, illetve emelkedhet. Az ón példáját folytatva, a 50. ábra a kloridion koncentráció hatását mutatja be az Sn-Sn(II)-Sn(IV) rendszerben kialakuló elektródpotenciálokra. A fémes ón mellett az aquo-ionok (Sn^{2+} , Sn^{4+}),

valamint a kloridos komplexeik ($[MeCl_x]^{v-x|sgn(v-x)}]$) stabilitásterületei is megjelennek az $E - pCl^-$ diagramon. A kloridion koncentrációt növelve, a kisebb pCl^- tartományokban az Sn(II)/Sn elektródpotenciál már 1-2 M sósavat tartalmazó oldatban is jelentősen negatívabb, mint a semleges oldatban. Így a sósavas közegből az ón, és még más kloridos komplexeket képző fém (Zn, Fe, Cu, Co...) katódos leválasztása nehezebben valósítható meg, mint egyéb jellegű savas közegből. Azonban, a kloridos komplexek képződésével elérhető nagyobb oldatstabilitás, valamint a kapott katódfém olvasztása után elérhető nagyobb tisztaság akár fontosabb szempont is lehet. A kloridion koncentrációja természetesen növelhető a katódos áramhatásfokra veszélyes hidrogénkoncentráció alacsony értéke mellett is alkáli-kloridok adagolásával, azonban a kloridos közegből általában kapott durva szerkezetű katódfém által bezárt elektrolit maradvány csak a sósavas közeg használata esetén nem okoz maradandó szennyezést az olvasztott fémtömbben. A hidrogénion leválását a 47. ábrán látható kisebb hidrogén-túlfeszültségeket biztosító fémek esetén a nagyobb fémkoncentrációval lehet korlátozni.



50. ábra Az Sn-H₂O-Cl egyensúlyi rendszerben domináló ionos formák.

A vizes oldatokban a fent tárgyalt módon kialakuló egyensúlyoknak fontos szerepe van a fémek kinyerésében. A hidrometallurgiai eljárások tervezésekor a Pourbaix-diagramoknak, valamint az elektródpotenciál összefüggéseknek olyan szerepe van, mint a pirometallurgiai folyamatok esetében használható Ellingham-típusú egyensúlyi diagramoknak.

5. Metallurgiai reakciók kinetikája

Noha termodinamikai alapon egy kémiai reakció lehetséges, a gyakorlatban ez csak akkor hasznosítható, ha megfelelően gyorsan történik a reagensek átalakulása, vagyis egy zárt rendszerben az egyensúlyi állapot megközelítése gyorsan zajlik. Sok esetben a reakciók kinetikai jellemzői nem engedik a termodinamikailag várható összetétel kialakulását egy gyakorlati rendszerben. Ilyen a karbotermikus redukció során az aknáskemencékből távozó torokgáz esete is. A 36. ábra egyensúlyi feltételei szerint a 200 -300 °C hőmérsékletű torokgáz elegyében a szén-monoxidnak csak elenyésző koncentrációja lehetne. Az aknában gyors ütemben felszálló és csökkenő hőmérsékletű gázban a (102) reakció az egyensúly irányában a szén-monoxid szétesését okozza. Azonban a csökkenő hőmérséklet ezt a reakciót is lelassítja és az egyensúly elérését időben messzire tolja. A reakciók sebességét azonban nemcsak a hőmérséklet befolyásolja, hanem egy zárt rendszerben jelentős hatást gyakorol a termékek felszaporodása és a reagensek fogyása is. Ezért a metallurgiai folyamatok termelékenysége és gazdaságossága szempontjából a hőmérséklet kiemelten fontos, hiszen ez a (43) összefüggés értelmében befolyásolja az egyensúlyi állandót, valamint közismerten gyorsítja a folyamatokat. Emellett az anyagok halmazállapotát is alakítja. Ezért fejlődtek ki és dominálnak jelenleg is a pirometallurgiai technológiák fémkinyerést és –tisztítást nagy hőmérsékleten megvalósító technológiák. Noha ugyanezen célok megvalósításra alkalmasak és egyre inkább terjednek a vizes közegben az oldott fém ionok reakcióin alapuló hidrometallurgiai technológiák. Ezek esetében is jelentős hatást gyakorolhat az oldat hőmérséklete. Mindkét típusú metallurgiai eljárások esetében a reagensek és a termékek koncentrációit nemcsak a fő reakció határozza meg, hanem külső eszközökkel a rendszer állapota befolyásolható, illetve a termékek egymással nem elegyedő fázisokban történő elkülönülése jelenthet kedvező feltételeket a reakciók

kiteljesedéséhez. Leggyakrabban külön fázisokban található anyagok reakcióján alapulnak a fémelőállító folyamatok. Ilyenek például a szilárd nyersanyag gázzal történő reagáltatása (pörkölés, valamint a redukáló olvasztások), a folyékony fázis és szilárd anyagok, illetve gázok közötti reakciók (oxidáló olvasztások), a nem elegyedő olvadék fázisok közötti reakciók (rafináló olvadékezelések). Illetve hasonlóak a szilárd anyagok és vizes oldatok reakciói (kioldások, precipitációs folyamatok), vagy az elektródfolyamatok. Ilyen esetekben a meghatározó reakciók általában a fázisok közötti határfelületen mennek végbe és a sebesség elsősorban a reagensek ide jutásának és a termékek eltávolodásának a gyorsaságától függ. Így a folyamatok eredő sebességét gyakran nem a kémiai reakció, hanem az anyagokat szállító diffúzió határozza meg, amit kényszerkonvencióval lehet segíteni.

A kinetika szerepét jól szemlélteti az alumínium oxidációjának a példája is. Közismert ennek a fémnek a korrózióállósága, csakúgy, mint az alumínium-oxid képződésének a (35) ábrából is látható nagy termodinamikai hajtóereje. Az ellentmondást a képződő tömör és stabil oxidréteg oldja fel, amely gátolja az oxigén odajutását a fémes fázist határoló reakciófelülethez. Tehát a reakció nem az egyensúlyi állapot megközelítése miatt lassul le. A diffúzió tehát igen gyakran határozza meg a fémkinyerési és -tisztítási folyamatok sebességét.

5.1. A sebességi állandó és meghatározása

Már a termodinamikában is alapvető szerepe volt egy állandónak, ami a reakció elegy egyensúlyi eloszlását adta meg, Az nem is volt állandó, hiszen a hőmérséklettől függött az adott reakció esetében. Ugyanígy a reakciókinetikában is létezik egy hőmérséklettől erősen függő állandó, ami a reakciók sebességét mutatja. A (26) egyenletet bővítve, a

$$\nu_1 A_1 + \dots + \nu_n A_n = \nu_{n+1} A_{n+1} + \dots + \nu_m A_m \quad (153a)$$

$$\sum_1^n \nu_i A_i = \sum_{n+1}^m \nu_i A_i \quad (153b)$$

$$\sum_{\pm, i} \nu_i A_i = 0 \quad (153c)$$

különböző módon felírt egyenletekkel lehet kifejezni a reakciókat ahol ν_i a komponensek (A_i) sztöchiometriai koefficienseit jelenti. Általánosan, a reakció sebességét a reakcióban résztvevő bármelyik komponens egységnyi térfogatban és egységnyi idő alatt résztvevő mennyisége adja meg [31Panchev, G.M., Lebedev, V.P.: Chemical kinetics and catalysis, MIR Publishers, Moscow, 1976]. Így ez állandó térfogat esetén a koncentráció-változás sebességeként ($-dc_{A_i}/dt$) definiálható. Több komponenst tartalmazó reakció esetén is elegendő csak egy reagens, vagy termék koncentráció-változását figyelni, hiszen a különböző komponensekre vonatkozó értékek a (153) egyenlet sztöchiometriai tényezőinek arányában összefüggenek. Az adott komponensre így kifejezett reakciósebességet elosztva a komponens sztöchiometriai tényezőjével, a reakciósebesség normalizálható, amely érték azonos mindegyik reakciókomponensre vonatkozó kifejezés esetén. A reakció sebessége a reagens részecskék találkozási gyakoriságától függ. Mivel a reakcióba lépő részecskék száma nyilván arányos a térben rendelkezésre álló anyag mennyiségével, tehát a reagens koncentrációjával, a reakció sebességének (W) arányosnak kell lennie a reagens koncentrációjával:

$$W = -\frac{dc_{A_i}}{dt} = k c_{A_1}^{r_1} c_{A_2}^{r_2} \dots c_{A_n}^{r_n} = k \prod_1^n c_{A_i}^{r_i} \quad (154)$$

ahol k a reakció sebességi állandója, $c_{A_i}^{r_i}$ pedig a reagens koncentrációját jelöli az adott anyagra vonatkozó rendűség hatványaként. A k állandó a sebességet jelzi, amikor a reagens koncentrációja egységnyi és állandó. Abban az esetben, ha a reakció egyetlen elemi lépésben megy végbe, az adott reagensre vonatkozó rendűség megegyezik a megfelelő sztöchiometriai tényezővel ($r_i = \nu_i$). Ebben az esetben a reakció eredő rendűségét (r) a reagens tényezőinek az összege, vagyis a reakciót létrehozó molekulák (részecskék) száma, vagyis az úgy nevezett „molekularitás” adja. Az egyenlettel felírt reakció azonban általában csak az anyagmérleget, illetve a bruttó folyamatot tükrözi, ami esetleg több különböző gátoltságú részlepből áll össze. Ilyenkor az egyes reagensre vonatkozó rendűség eltérhet a bruttó folyamatban szereplő sztöchiometriai tényezőjétől, sőt törtszám értéket is vehet fel. Ebben az esetben nem lehet előre megítélni a rendűséget, aminek a megállapítása vizsgálatokon alapulhat.

Az időben változó koncentrációk esetén a vizsgált időtartamra vonatkozó átlagos reakció sebesség is képezhető:

$$\bar{W} = -\frac{\Delta c_{A_i}}{\Delta t} = \frac{c_{A_i,0} - c_{A_i}}{t_0 - t} = k \bar{c}_{A_1}^{-r_1} \bar{c}_{A_2}^{-r_2} \dots \bar{c}_{A_n}^{-r_n} = k \prod_1^n \bar{c}_{A_i}^{r_i} \quad (155)$$

Minden kémiai reakció elvileg reverzibilis, azonban sok esetben az egyik irány olyan mértékben dominál, hogy az ellenkező irányú folyamat gyakorlatilag elhanyagolható. Az ilyen kinetikailag irreverzibilisnek tekinthető esetben legalább az egyik reagens gyakorlatilag eltűnik a reakció teréből. A reakciókat a megfordíthatatlanság felé tereli általában az a körülmény, amikor valamelyik reakciótermék idegen fázisba lépve távozik a rendszerből (például oldott állapotból precipitáció, vagy gázfejlődés által). Egyéb esetben a visszaalakulás folyamata a terméke szaporodásával erősödik, míg a reagensek fogyásával a vizsgált irányú folyamat lassul, és végül a két ellentétes irányú folyamat sebessége egyenlővé válik és a rendszer egyensúlyba kerül.

Az egyensúlyi állandó meghatározása fontos lehet a kinetikai számítások, a folyamat alapján tervezett eljárás jellemzőinek a meghatározása, illetve a reakció mechanizmusának a megértése szempontjából. A módszert érdemes a legegyszerűbb esetre, egy első rendű kvázi-irreverzibilis reakcióra vonatkozóan részletesen is megvizsgálni. Ilyen reakció lép fel, amikor egy anyag spontán bomlásáról:

$$A_1 = \sum_2^m A_i \quad (156)$$

illetve átalakulásáról van szó, vagy a reagáló anyag számára a reakcióhoz szükséges másik reagens állandó mennyiségben áll rendelkezésre. Az egységnyi idő alatt átalakuló részecskék számának arányosnak kell lennie az átalakulatlanul megmaradt részecskék számával és az idő intervallummal [31]. Ha a berendezés keretei között a rendszer térfogata gyakorlatilag nem változik, az anyag mennyisége egységnyi térfogatra is vonatkoztatható, így az összes részecskék száma a koncentrációval arányosan változik. Ha a kiinduló koncentráció (c_0) az eltelt t idő alatt x értékkel csökken, a reakció eredményeként átalakult anyag mennyisége:

$$-d(c_0 - x) = k(c_0 - x)dt \quad (157a)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x) \quad (157b)$$

egységnyi időre vonatkozóan arányos a megmaradt anyag mennyiségével, ahol k a reakció sebességi állandója. Az összefüggést átrendezve és az $\int f(ax + b)dx = \frac{F(ax+b)}{a} + C$ (ahol F az f primitív függvénye) szabály szerint integrálva:

$$-\ln(c_0 - x) = kt + C \quad (158)$$

ahol az integrálási állandó értékét ($C = -\ln c_0$) a kezdeti ($t=0$) feltételnek megfelelő $x = 0$ érték adja. Így átrendezéssel a k kifejezhető:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (159)$$

ahol c a koncentráció t időpontban aktuális értéke. Ennek megfelelően, egy elsőrendű (pl. bomlási) reakció sebességi állandója meghatározható, amennyiben a kiinduló anyag koncentrációja az idő függvényében ismert. Ezt kísérleti úton, mintavételezéssel és analitikával kell meghatározni. A sebességi állandót meg lehet határozni a kezdő koncentrációtól függetlenül is. Ilyenkor a (155) egyenletet két egymást követő időponthoz (t_1 és t_2) tartozó koncentrációra (c_1 és c_2) kell értelmezni:

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (160)$$

Az analitikus kifejezést mellőzve, a sebességi állandó közelítő értéke meghatározható a sebességi egyenlet differenciális alakja helyett a véges differenciákon alapuló (160) kifejezést alkalmazva. A monomolekuláris elsőrendű bomlási reakció esetére, a következő kifejezés adódik:

$$\bar{k} = -\frac{1}{(\Delta t)} \cdot \frac{\Delta c}{\bar{c}} \quad (161)$$

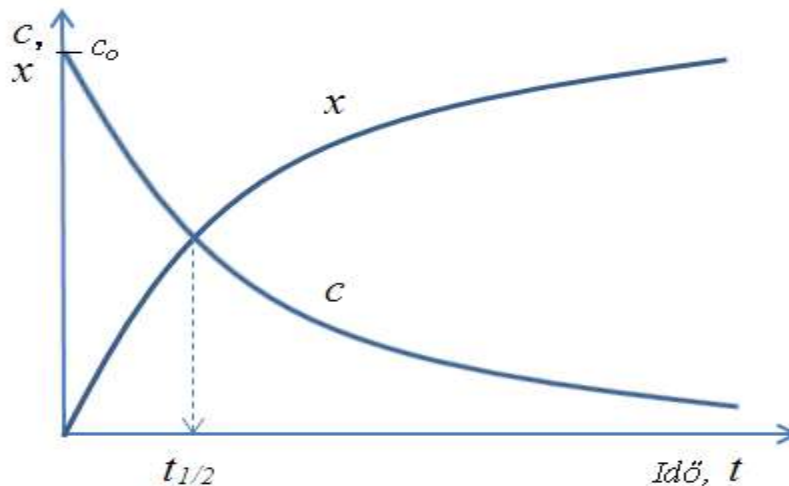
ahol \bar{c} a Δt időtartam alatt Δc mértékben változó koncentráció átlagos értéke. A (159), (160) és (161) képletek alkalmazása közel azonos értékekre vezet.

Az analitikusan kapott (159) összefüggésből kiküszöbölve a logaritmikus alakot, nyerhető a koncentráció változásának exponenciális függvénye:

$$x = c_0(1 - e^{-kt}) \quad (162a)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (162b)$$

A vizsgált elsőrendű reakció folyamán, a 51. ábrán vázolt, várhatóan exponenciális alakú „kinetikai görbékkel” lehet jellemezni a kiinduló, illetve az átalakult anyag koncentrációit az idő szerint. A két görbe metszéspontjában a reagens és a termék koncentrációk megegyeznek ($x = c$) így a kiinduló anyag mennyisége a felére csökkent. Így a (162a) és (162b) kifejezések egyenlőségéből az ehhez tartozó „felezési idő” értéke: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.



51. ábra Elsőrendű reakcióban a koncentrációk változása a keletkező anyag (x) és reagens (c) esetében az eltelt idő függvényében.

Mindez alapján meg lehet határozni a kérdéses időpontig átalakult anyag, illetve az akkor még eredeti állapotban megtalálható reagens mennyiségét. Ez fontos gyakorlati jellemző lehet, ami alapján a reaktor működése és a technológiai folyamat tervezhető.

Két reagens (A_1 és A_2) egy-egy részecskéjének a kvázi-irreverzibilis bimolekuláris reagálását jelentő másodrendű reakció:



esetén mindkét anyagból egységnyi térfogatban x mennyiség alakul át. A kinetikai összefüggések az elsőrendű reakciónál részletezett módon vezethetők le. Az átalakulás sebességére a két reagensből az állandó reakciótér egységnyi térfogatában rendelkezésre álló mennyiségek a meghatározóak:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A_1,0} - x)(c_{A_2,0} - x) \quad (164)$$

A sebességi állandó a megfelelő átrendezés és – az ezen esetben bonyolultabb - integrálás után ebből kifejezhető:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{(c_{A_1,0} - c_{A_2,0})} \ln \frac{c_{A_2,0}(c_{A_1,0} - x)}{c_{A_1,0}(c_{A_2,0} - x)} \quad (165)$$

ahol $c_{A,0}$ és $c_{B,0}$ a két reagens kiinduló koncentrációja. Összetettebb reakciók esetében is hasonló módon lehet a sebességi állandó integrális kifejezését meghatározni, majd az állandó értékét kifejezni. Az elsőrendű reakció esetében a sebességi állandó mértékegysége az idő reciproka volt, viszont itt ez az idő és a koncentráció reciproka. Magasabb rendű reakciók esetében hasonló elvek alapján lehet a sebességi állandót kifejezni, noha ez matematikailag egyre bonyolultabbá válik. Ugyanakkor a reakció sebessége általában annál lassabb, minél több reagens vesz részt benne, hiszen a részecskék szimultán találkozásának sokkal kisebb a valószínűsége.

Amennyiben a reakció kinetikai értelemben megfordítható, két ellentétes irányú folyamat eredőjeként jelentkezik a rendszerben tapasztalható változás. Így a – mindkét irányban - monomolekuláris és változatlan térfogatban zajló reakció:



eredő irányú sebessége a korábbi jelöléseket használva kifejezhető:

$$-\frac{d(c_{A_1,o}-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(c_{A_1,o} - x) - k_2(c_{A_2,o} + x) \quad (167)$$

illetve átrendezve:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 c_{A_1,o} - k_2 c_{A_2,o}}{k_1 + k_2} - x \right) \quad (168)$$

ahol az átalakult anyag egységnyi reakció-térfogatra vonatkozó mennyisége a kiinduló anyag esetében csökkenti, a termék esetében növeli a sebességet meghatározó pillanatnyi koncentrációt.

Ebből több átalakítás és integrálás után kapható a végső kifejezés a sebességi állandókra:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{k_1 c_{A_1,o} - k_2 c_{A_2,o}}{k_1 + k_2}}{\frac{k_1 c_{A_1,o} - k_2 c_{A_2,o}}{k_1 + k_2} - x} \quad (169)$$

Továbbá, a kinetikailag reverzibilis reakció egyensúlyi állandója a két ellentétes folyamat sebességi állandóinak a hányadosaként fogható fel:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (170)$$

A (169) egyenlet jobb oldalát a második sebességi konstanssal átosztva az egyensúlyi állandó behelyettesíthető:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{K c_{A_1,o} - c_{A_2,o}}{K+1}}{\frac{K c_{A_1,o} - c_{A_2,o}}{K+1} - x} \quad (171)$$

Az egyensúly eléréséig az előremeneti irányú reakció sebessége folyamatosan csökken, míg a fordított irányú reakcióé folyamatosan nő. Az egyensúlyban az ellentétes irányú reakciók sebessége egyenlő, így az eredő sebesség ilyenkor nulla. Az egyensúlynak megfelelő állapotban a (167) egyenlet az átalakult anyag egységnyi térfogatra vonatkozó szélső értéke (x_e) alapján:

$$0 = k_1(c_{A_1,o} - x_e) - k_2(c_{A_2,o} + x_e) \quad (172)$$

a két sebességi állandó viszonya, azaz az egyensúlyi állandó is kifejezhető az adott koncentrációkkal:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{A_2,o} + x_e}{c_{A_1,o} - x_e} \quad (173)$$

A (171) és a (173) egyenletek rendszerét megoldva, mindkét sebességi állandó számszerűen meghatározható.

Másodrendű reverzibilis reakció esetében a fentiekben kifejtett elvek ugyanúgy alkalmazhatóak. A folyamat:



sebessége szintén a két ellentétes irányú reakció eredőjeként adódik. Ebben a rendszerben a matematikai megoldás azonban igen bonyolult. Az elvek érdekében csupán azt a leegyszerűsített esetet érdemes bemutatni, amikor a kiinduló anyagok mennyisége az állandó térfogatú rendszer egységnyi terében mindkét reagensre egyenlő ($c_{A_i,o}$) és a termékeké nulla [31]. Így a reakció eredő sebessége:

$$-\frac{d(c_{A_i,o} - x)}{dt} = k_1(c_{A_i,o} - x)^2 - k_2x^2 \quad (175)$$

amit átrendezve a:

$$-\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2) \left[x^2 - 2 \frac{k_1 c_{A_i,o}}{k_1 - k_2} x + \frac{k_1 c_{A_i,o}^2}{k_1 - k_2} \right] \quad (176)$$

Ennek a differenciálegyenletnek az integrálása után kapott összefüggést és az egyensúlyi állandónak a (173) egyenletben mutatott kifejezését egyenletrendszerként kezelve, ebben az esetben is megállapíthatóak az ellentétes irányú sebességi állandók saját értékei.

Már a fenti speciális esetekben is a több reagens és a reverzibilizálás figyelembevétele miatt matematikailag nehezen kezelhető a rendszer. Mindez még bonyolultabbá válik, ha a reakciók (153) általános egyenletében szereplő sztöchiometriai tényezők változatossága a rendűséget is összetett függvénnyé teszi. Sőt a szintén lehetséges több lépéses mechanizmus miatt az egyes komponensekre vonatkozó rendűség csak nehezen állapítható meg, és sokszor törtalakú szám formájában jelenhet meg.

5.2. A reakciósebesség függése a hőmérséklettől

A kémiai reakciók sebessége általában erősen függ a hőmérséklettől. Ennek a jellemzésére vezették be a reakciósebesség hőmérsékleti koefficiensét, ami a sebességi állandó adott és 10 kelvinnel megemelt hőmérsékletre vonatkozó értékeinek a viszonyát jelenti:

$$q = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (177)$$

A tapasztalat azt mutatja, hogy a q értéke a legtöbb reakcióra közel 3 [31]. Így, 100 kelvines hőmérsékletemelések hatása $3^{10} \sim 59000$ -szerezésére is növelheti a kémiai reakció sebességét. Ha ismert ez a koefficiens, akkor a reakció sebessége a (177) kifejezés logaritmálása után egységnyi hőmérsékletkülönbségre is kifejezhető:

$$\frac{d \lg k}{dt} = \frac{\lg q}{10} \quad (178)$$

Integrálás után kapható a gyakorlatban használható összefüggés:

$$\lg \frac{k_{T_b}}{k_{T_a}} = (T_b - T_a) \lg \frac{\bar{q}}{10} \quad (179)$$

ahol \bar{q} a $T_2 - T_1$ intervallumra jellemző közepes hőmérsékleti koefficiens.

A reakciósebesség függését a hőmérséklettől a van't Hoff izobár, vagy izochor (43) szerinti kifejezéséből is meg lehet ítélni. Ebbe helyettesítve a (170) összefüggést, vagyis az egyensúlyi állandót az ellentétes irányú sebességi állandókkal kifejezve, a

$$\frac{d \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad (180a)$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad (180b)$$

összefüggések nyerhetőek, ahol E_1 és E_2 a reakció két irányára vonatkozó energia dimenziójú mennyiségek. Innen egy adott reakcióra a

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (181)$$

összefüggés adódik. Ezt integrálva, a gyakorlatban is hasznos alak áll elő:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln C \quad (182)$$

ahol az integrálási konstans célszerű logaritmikus alakban jelölni, mert így áttérve az exponenciális alakra, a

$$k = C \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (183)$$

általános alakú összefüggés kapható a reakció sebességi állandója és a hőmérséklet között. Ennek az elvi értelmezése az aktiválási elmélet alapján lehetséges.

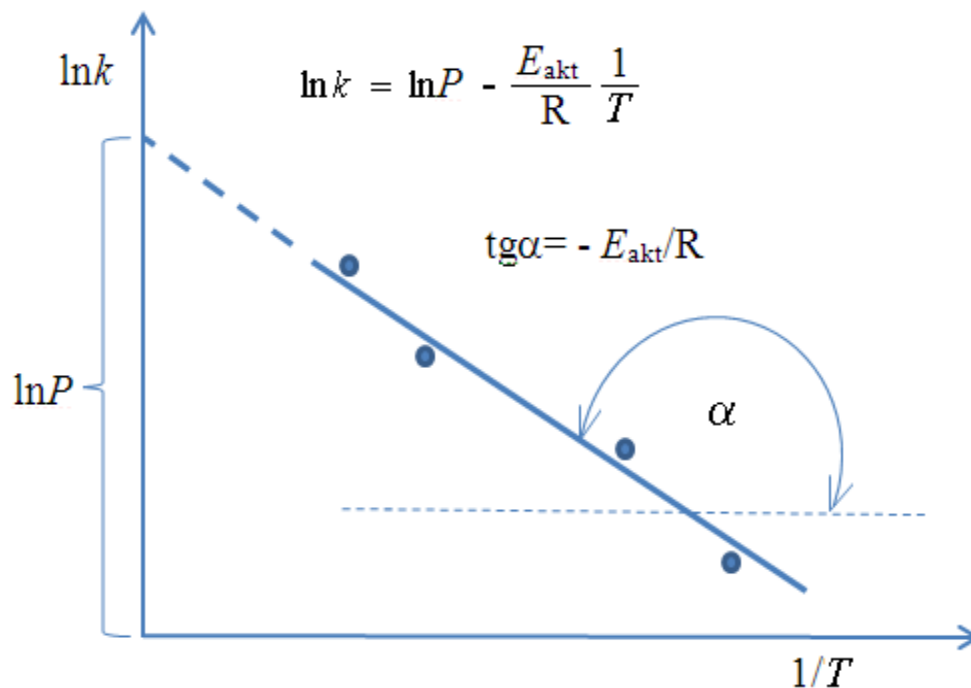
A reakció a reagáló részecskék találkozását igényli. Azonban nem minden ilyen találkozás jár eredménnyel, ugyanis a részecskék energiája statisztikai eloszlás szerint alakul és csak a reakcióhoz szükséges minimum energiával rendelkező „aktivált” részecskék találkozási eredményez reakciót. A reakciók sebességét az aktivált komplex részecskék számossága határozza meg. Az egyes molekulák, részecskék aktivált állapota igen rövid ideig (szobahőmérsékleten $\sim 10^{-13}$ s, 1600 °C-on $\sim 10^{-14}$ s) áll fenn [³²Biswas, A.K., Bashforth, G.R.: The physical chemistry of metallurgical processes, Chapman & Hall, London, 1962.]. Így nem az aktív állapot élettartama határozza meg a jóval hosszabb időskálán zajló reakciók sebességét. Azonban az

anyagok minden hőmérsékleten és nyomáson egyensúlyban vannak az aktivált részecskékkel. A reakciók sebességét valójában ez a megoszlási egyensúly szabja meg. Még az anyagi mikro-rendszerek statisztikus termodinamikai modelljének kifejlődése előtt számos tapasztalat igazolta a reakciók sebességének és a hőmérsékletnek az alapvető összefüggését, amit van't Hoff ismert fel és Svante Arrhenius svéd kémikus nem sokkal ezt követően – még a 19. sz. végén - értelmezett. E szerint bármely reakció sebességi állandója (k) kifejezhető a hőmérséklet függvényeként:

$$k = P \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{akt}}}{RT}\right) \quad (184)$$

ahol P a sebességi állandóval azonos mértékegységű és az adott reakcióra jellemző pre-exponenciális konstans, R az általános gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet és E_{akt} az aktiválási energia, ami ahhoz kell, hogy a reagensek egy móljának energiaállapota az átlagos értékről az aktív energiaszintre emelkedjen. A pre-exponenciális konstans felfogható a részecskék összes ütközési gyakoriságát kifejező értéknek, „frekvencia faktornak”, míg az exponenciális kifejezés pedig annak a valószínűségét jelzi, hogy egy ütközés reakciót is fog előidézni. Az egyenlet alakja összefügg a Maxwell-Boltzmann-eloszlási függvénnyel, ami ilyen exponenciális kifejezést tulajdonít egy adott szintnél nagyobb energiával rendelkező részecskék számára. Az Arrhenius-egyenlet, bevezetése óta széleskörűen elfogadott, mivel a legtöbb kísérleti eredmény ezt igazolja. Csak a nagyon összetett mechanizmus szerint végbemenő reakciók esetében nem felel meg ez az összefüggés a sebesség és a hőmérséklet kapcsolatának a leírására.

Az Arrhenius-egyenlet logaritmikus alakja megfelel a (182) kifejezésnek, de abban már a frekvencia faktor és az aktiválási energia jelölései alkalmazhatóak. Ennek megfelelően célszerű a sebességi állandó logaritmusát ($\ln k$) a termodinamikai hőmérséklet reciproka ($1/T$) függvényében ábrázolni, ami a függvényt a 52. ábrán látható egyenes vonalként jeleníti meg



52. ábra A reakció sebességi állandójának logaritmusát a reciprok hőmérséklet függvényében mutató Arrhenius-egyenes.

Az Arrhenius-egyenes meghatározásához néhány hőmérsékleten meg kell határozni a reakció jellemző sebességét kísérleti úton. Ehhez a 49. ábrán szemléltetett típusú kinetikai görbéket kell felvenni a reakció végrehajtása folyamán vett anyagminták analitikai eredményei alapján. Ismerve a reakció (153) egyenletének megfelelő sztöchiometriai összefüggéseket, bármelyik jól elemezhető komponens koncentrációját meg kell határozni az állandó hőmérsékleten végrehajtott reakció folyamán különböző időpontokra vonatkozóan. A diagramban ábrázolt pontokhoz a legkisebb négyzetes eltéréseket adó regressziós módszerrel illeszteni lehet a megfelelő típusú és a legjobb közelítést adó $x = f(t)$, illetve $c_i = f(t)$ kinetikai görbét. Ebből meghatározható az adott kísérleti hőmérsékletre vonatkozó sebességi állandó értéke. A kísérletet és a kinetikai görbe felvételét, majd ebből a sebességi állandó meghatározását meg kell ismételni legalább annyiszor, amennyi $\ln k - 1/T$ értékpárnak megfelelő pontból az Arrhenius-egyenes megfelelő korrelációt biztosító lineáris regresszióval legyen meghatározható. Legalább három hőmérsékleten végre kell hajtani a kísérletet, hogy a végső lineáris regresszióra mód legyen. Az Arrhenius-egyenes paramétereiből a 52. ábrán bemutatott módon le lehet olvasni

A folyamat sajátságait meg lehet ítélni az aktiválási energia nagyságának az ismeretében. A (184) exponenciális kifejezést logaritmálva és két hőmérsékletre (T_a és T_b) történő kifejezéseinek különbségét képezve, az aktiválási energia már két kísérlet alapján közvetlenül is meghatározható:

$$\ln \frac{k_b}{k_a} = \frac{E_{\text{akt}}}{R} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) \quad (185)$$

azonban a mérési hibák miatt pontosabb a több ponthoz illesztett regresszió alapján felvett Arrhenius-egyenesből történő módszer.

Ha csak az aktiválási energia meghatározása a cél, még a sebességi állandók kifejezésére sincs szükség. Ugyanis a reakciót a vizsgált hőmérsékleteken azonos koncentrációs viszonyok mellett hajtva végre, a jellemző sebességek aránya megfelel a sebességi állandók viszonyának:

$$\frac{W_a}{W_b} = \frac{k_a \prod_1^n c_{A_i}^{r_i}}{k_b \prod_1^n c_{A_i}^{r_i}} = \frac{k_a}{k_b} \quad (186)$$

Ezt visszahelyettesítve a (185) egyenletbe, az aktiválási energia rögtön kifejezhető:

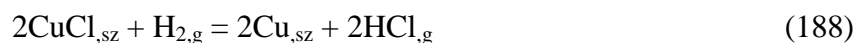
$$E_{\text{akt}} = \frac{R \ln \frac{W_b}{W_a}}{\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}} \quad (187)$$

Ha több hőmérsékleten is azonos koncentrációviszonyok mellett sikerül a kísérletet végrehajtani, az azonos körülményekre vonatkozó jellemző reakciósebességek logaritmusait ábrázolva a termodinamikai hőmérséklet reciproka szerint, egy „pseude-Arrhenius egyenes” vehető fel, amiből a regressziós közelítéssel kiszűrt mérési hibák eredményeként pontosabban kapható meg. Ugyanis az aktiválási energia szempontjából ez a módszer is alkalmazható közvetlenül az azonos koncentráció viszonyoknak megfelelő reakciósebességekre, hiszen az egyenes iránytangensét a különböző pontpárok megfelelő koordinátáiból képzett különbségek hányadosa adja. Ez a sebesség logaritmusára vonatkozóan mindig hányadossá alakul az argumentumban és a megegyező koncentráció-függvények így kiesnek.

Amennyiben a vizsgált hőmérsékleti tartományban a $\ln k - 1/T$ összefüggés nem ad jó korrelációt a lineáris közelítésre és a kisebb hőmérsékleteken ellaposodik a mérésekből származó pontok közelítő görbéje, nagy valószínűséggel változik a reakció domináns mechanizmusa. Előfordulhat, hogy a folyamat egy másodrendű homogén reakcióval zajlik nagy hőmérsékleteken, viszont kisebb hőmérsékleten a reaktor fala, vagy más jelenlévő szilárd anyag felületén egy heterogén, elsőrendű mechanizmussal tud jellemzően végbemenni. Ilyenkor a reagenseket a határfelületre és a termékeket onnan elszállító diffúziós anyagtranszport folyamatoknak nő meg a jelentősége. Erre ad példát a nitrogén-monoxid bomlása, amely során két NO molekula reakciójával képződik N_2 és O_2 [31]. Sokszor pusztán a reaktor edény fala játszik szerepet egy heterogén katalitikus folyamat létrejöttében. Ilyen esetben a két mechanizmus jól elkülöníthető, ha a pontok eltérő tendenciát mutató külön csoportokat alkotnak. A különböző meredekségű Arrhenius-egyenesek az eltérő mechanizmusokat jelzik. A fenti példában a nagy aktiválási energiájú homogén szakasz az $1/T$ tengely távolabbi szakaszán egy kis aktiválási energiát mutató laposabb Arrhenius-egyeneset adó heterogén szakasz követi. A folyamatok optimalizálásánál és az eljárások fejlesztésénél nagy jelentősége van a reakció mechanizmus ismeretének, hiszen ennek alapján lehet eldönteni, hogy a technológia milyen módon fejleszthető. Az aktiválási energia nagysága pedig önmagában is információt ad a reakció sebességét meghatározó folyamat jellegéről. Nagy, több száz kJ/mol tartományban a kémiai reakció számára előnyös hőmérséklet növelése lehet a termelékenység növelésére alkalmas módszer. Ellenkező esetben az anyagtranszport konvektív segítése vezethet leginkább célra.

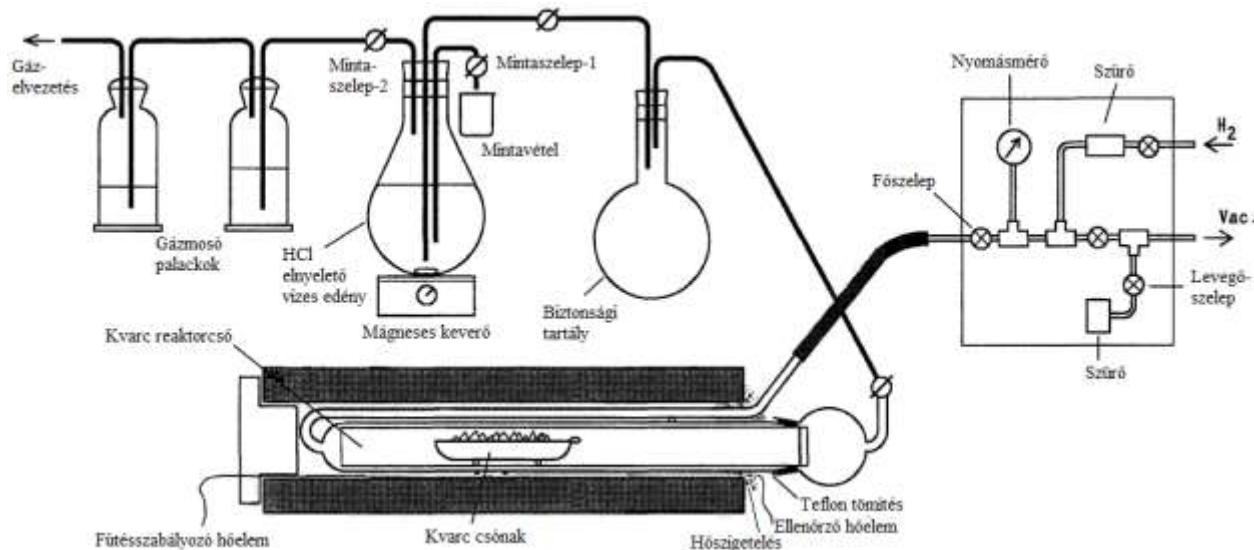
5.3. A reakciósebesség és az aktiválási energia kísérleti vizsgálata

A réz-monoklorid hidrogénes redukciója termodinamikai szempontból is érdekes példát jelentett. Azonban ez a heterogén reakció kinetikai szempontból is gyakorlati kihívást jelent. A



folyamat termodinamikai jellemzőit növekvő hőmérséklet mellett a 4.4.5 fejezet vizsgálta. Az egyensúlyi állandó jelentősen növekedik a hőmérséklettel. A tervezett redukció termodinamikai feltételét a 34.a ábra „R1” jelű egyensúlyi koncentrációjánál nagyobb hidrogéntartalmú gázelegy

jelenti. Ez könnyen biztosítható a folyamatos gázárammal. Így a fizikai hőmérsékleti korlátot jelentő olvadáspontot termodinamikai szempontból nem mutatkozott érdemesnek nagyon megközelíteni. Ugyanakkor, általában a reakció sebességét még néhány foknyi hőmérsékletemelés is jelentősen növelheti. Mivel a β -CuCl 696 kelvines (423 °C) olvadáspontja viszonylag kis hőmérsékletekre korlátozza a redukció végrehajtását, érdemes lehet a határértékhez közeli tartományban kinetikai vizsgálatokat folytatni. Erre a célra egy szabványos laboratóriumi csökemence használható előnyösen, melynek a közel egyenletes hőmérsékletű központi szakaszán célszerű egy kvarc csónakban elhelyezni a minden kísérlethez azonos tömegben alkalmazott redukálendő mintát, ahogyan azt az 53. ábra szemlélteti. A reagens gáz a reaktorcsőre előmelegítő hurkon keresztül kapcsolt és folyamatosan áramoltatott tiszta hidrogén.



53. ábra A hidrogénes redukcióhoz használt berendezés vázlata.

A folyamat előrehaladását a távozó gáz HCl tartalmának a mérésével a legegyszerűbb követni. A gázt egy viszonylag nagy térfogatú, erősen kevert vízes edényen átvezetve, a HCl komponens hatékonyan elnyelehető, majd időnként vett minták, valamint az oldat térfogata alapján a keletkezett mennyiség meghatározható. Az esetleg elszökő hidrogén-klorid is elnyelehető és meghatározható a gáz kivezetésnél alkalmazott mosópalackokban.

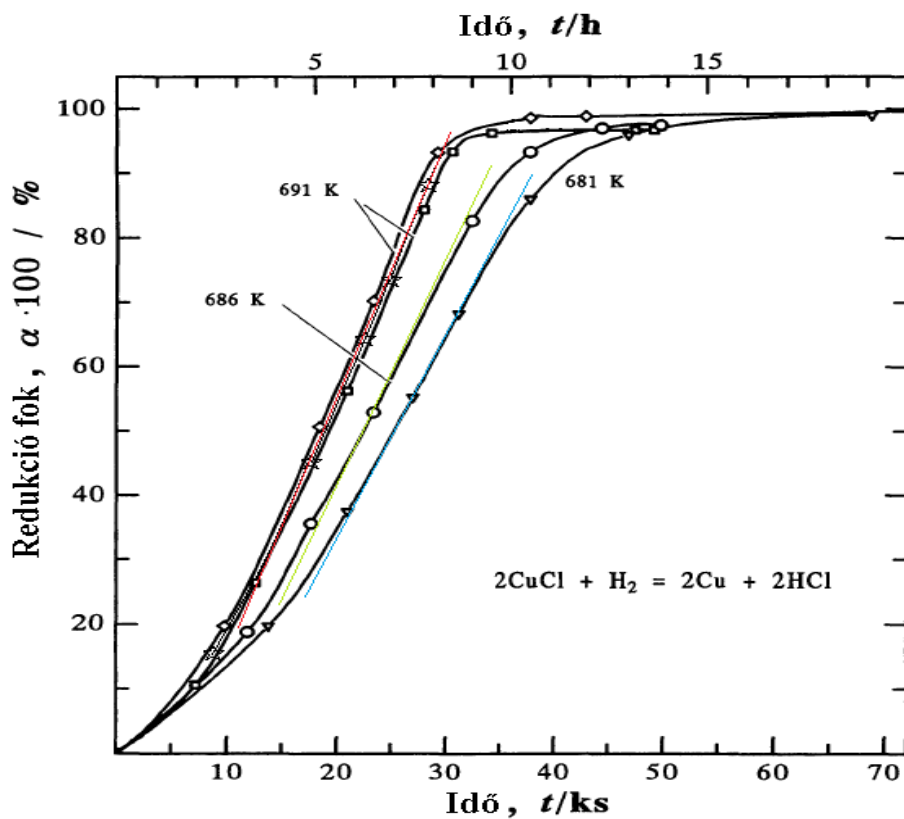
A kb 10 cm hosszú csónakban elosztott 25 g minta tömeg és kb. 5 l/min hidrogén betáplálási sebesség mellett a távozó gáz gyakorlatilag az egész redukációs folyamat során

zömében H₂ és a reakció feltételei szempontjából elhanyagolható koncentrációjú HCl alkotót tartalmaz [24]. A kis koncentrációban keletkező HCl gáz mennyisége azonban jól jelzi a reakció előrehaladását. A reakció mértékét (α) ki lehet fejezni az eltávolított klór (Δn_{Cl}) és a kiinduló CuCl anyagban eredetileg tartalmazott klór mennyiségeinek viszonya szerint:

$$\alpha = \frac{\Delta n_{\text{Cl}}}{\Sigma n_{\text{Cl}}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{m_o c_{\text{Cl}}} \quad (189)$$

ahol n_{HCl} a keletkezett, és a vízben oldott hidrogén-klorid gáz mennyisége, m_o a CuCl minta tömege és sztöchiometriai klórtartalma.

A reakciót a 681 – 691 K tartományban érdemes vizsgálni, éppen 5 kelvinnel az olvadáspont alatt. Az 54. ábra mutatja, hogy még ebben a viszonylag szűk tartományban is jelentősen megváltozik a reakciósebesség.



54. ábra A CuCl hidrogénes redukció kinetikai görbéi különböző hőmérsékleteken [24].

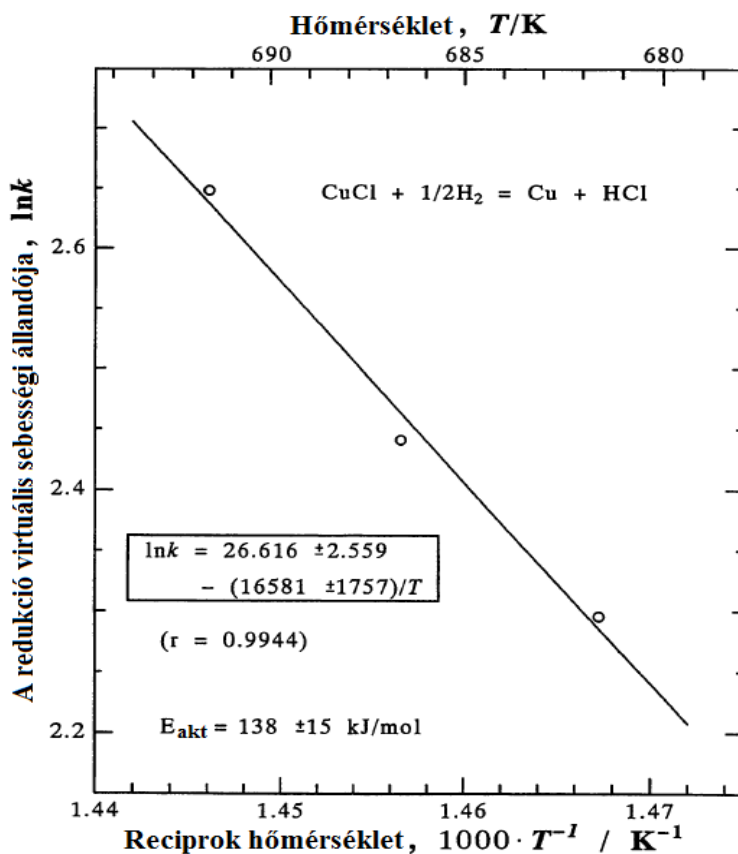
A különböző hőmérsékleteken felvett kinetikai görbék összehasonlítása érdekében célszerű egy jellemző meredekséget meghatározni mindegyikre. Ezt a görbék inflexiós érintője alapján lehet megjelölni, ahol a heterogén reakció fizikai-kémiai feltételei stabilizálódtak. Hiszen a görbék eleje még a hőmérséklet homogenizálódása miatt erősen változó meredekséget mutat. Ezt követően is jelentős időtartamon keresztül a minta fizikai állapota folyamatosan változik, amint az egyre növekvő mennyiségű klór eltávozása kialakítja a por tömegében az egyenletes átjárhatóságot a gáz számára. A görbe végső szakaszában pedig az aktív CuCl mennyiségének a csökkenése okozza a görbék ellaposodását. A legnagyobb vizsgált hőmérsékleten mindkét párhuzamos kísérlet eredményei külön is vannak ábrázolva, míg az alacsonyabb hőmérsékleten az átlagos eredményeknek megfelelő pontok szerepelnek. A 681 kelvinen tapasztalt meredekség (~ 10 %/h) 40%-kal növekszik a hőmérsékletet 691 K-re emelve. A megfigyelt konverzió sebességek felhasználhatóak a folyamat aktiválási energiájának a meghatározására is. Mivel mindegyik vizsgált hőmérsékleten azonos koncentráció viszonyok és a kísérlet azonos fázisában azonos a por anyag szerkezetében a kinetikai feltételek szempontjából is azonos fizikai körülmények uralkodtak, a (186) összefüggés alapján az inflexiós érintő meredekségét tekinthetjük egy virtuális sebességi állandóként:

$$\tilde{k} = \left\{ \frac{d\alpha}{dt} \right\}_{\text{inflex}} = \left\{ \frac{1}{\Sigma n_{\text{Cl}}} \frac{\Delta n_{\text{Cl}}}{dt} \right\}_{\text{inflex}} \quad (190)$$

amennyiben az aktiválási energia meghatározására kell az Arrhenius-összefüggést felhasználni. A CuCl anyag esetében az eltávozott és az összes klór mennyiségei (Δn_{Cl} , Σn_{Cl}) megegyeznek a redukált és az összes réztartalmakkal (Δn_{Cu} , Σn_{Cu}). Ezek alapján, a redukció jellemző sebességeinek megfelelő virtuális sebességi állandók meghatározhatóak. Ezek logaritmusai a hőmérséklet reciproka függvényében szerepel az 55. ábra kísérleti pontjaiban. A legkisebb négyzetek elve alapján kapott lineáris közelítést a

$$\ln \tilde{k} = 26,62 \pm 2,56 - \frac{16600 \pm 1800}{T} \quad (191)$$

összefüggést adja a virtuális sebességi állandó és a hőmérséklet között.



55. ábra A CuCl hidrogénes redukció Arrhenius-egyenese

A (191) összefüggésből a megfelelő átrendezéssel az Arrhenius-féle alak is kifejezhető:

$$\tilde{k} = 10^{11,56 \pm 1,11} \exp\left(\frac{-138000 \pm 15000}{RT}\right) \quad (192)$$

Ebből az aktiválási energia $138 \pm 15 \text{ kJ/mol}$ értékűnek adódik a CuCl hidrogénnel a $408 - 418 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleti tartományban. A megjelölt hiba határ csak a szórásból adódó statisztikai jellegű eltérésekre utal, amit a mérési módszer általános hibája még tovább növelhet.

Más lehetőség a reakció kinetikai vizsgálatára a redukált anyag tömegének folyamatos regisztrálása a derivatográfias technikával. Ebben az esetben a

$$\tilde{k} = \left\{ \frac{1}{\Delta m} \frac{d\Delta m}{dt} \right\}_{t=0} \quad (193)$$

képlet szerint is ki lehet fejezni a virtuális sebességi állandót [³³Rao, Y.K., El-Rahaiby, S.K., Taylor, W.C.: Trans. Inst.Min. Metall. 89, 1980, C186.][³⁴Rao, Y.K. ibid. 90, 1981, C47.] és közvetlenül a tömegváltozás alapján lehet kifejezni a redukció mértékét. Amennyiben a minta inert gázáramban van felhevítve, a hidrogén áramra rákapcsolás pillanata ($t = 0$) után mért tömegváltozás is megfelelő referencia az összehasonlításra. A szakirodalomban publikált hasonló eredményekkel összehasonlítva értékelhető a kapott aktiválási energia és a folyamat jellege. Az aktiválási energiára a 300 - 350 °C tartományban végzett mérések alapján publikált 170 kJ/mol értékénél [^{33,34}] a 410-420 °C hőmérsékleten kapott kisebb eredmény a mechanizmusnak a részben eltérő jellegére utal. Kis hőmérsékleten az alapvető heterogén reakció mechanizmus dominál, amely sebességét (W_{hetero}) az alábbi összefüggés szerint lehet kifejezni:

$$W_{\text{hetero}} = k_{\text{hetero}} \left[p_{\text{H}_2}/p_o - \frac{(p_{\text{HCl}}/p_o)^2}{K_{\text{hetero}}} \right] \quad (194)$$

ahol k_{hetero} a heterogén reakció sebességi állandója, p_{H_2} és p_{HCl} a réz-klorid felületén érvényes hidrogén, illetve hidrogén-klorid parciális nyomások és K_{hetero} a reakció egyensúlyi állandója.

Nagyobb hőmérsékleten egyre inkább felléphet a CuCl illanása (34.b ábra), ami lehetővé teszi a keletkező trimer gőzének a hidrogénnel történő homogén reakcióját is:



Mivel a redukció gyorsabb, mint ezeken a hőmérsékleteken a só illanása [³³], a keletkező réz a pórusok belsejében rakódik le. Ez befolyásolhatja a további pórusdiffúziót és torzíthatja a magasabb hőmérsékleteken meghatározott aktiválási energiák értékét. Ugyanis a (186) összefüggésben a különböző vizsgált hőmérsékletekre feltételezett változatlan koncentrációs és diffúziós viszonyok ebben az esetben már nem teljesen állnak fenn, valamint a redukció két eltérő mechanizmusa egyszerre léphet fel. A homogén redukció, a nagy hidrogénfelesleg mellett elsőrendűnek tekinthető, amely sebessége (W_{homo}) a:

$$W_{\text{homo}} = k_{\text{homo}} \left(\frac{p_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3}}{RT} \right) \quad (196)$$

ahol k_{homo} a homogén reakció sebességi állandója, $p_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3}$ pedig az illanással képződő réz-monoklorid gáz parciális nyomása. A fém-kloridok hidrogénes redukciójára kifejlesztett modell [34] szerint a heterogén mechanizmushoz köthető aktiválási energia értéke kb. 180 kJ/mol. A kisebb hőmérsékleten kapott kísérleti eredmények ennek felelnek meg. Azonban nagyobb hőmérsékleten tapasztalt kisebb aktiválási energia jelzi a mechanizmusban a homogén reakció, illetve a pórusediffúzió növekvő részesedését.

A fenti kísérleteken alapuló kinetikai vizsgálatok igazolták, hogy a kémiai metallurgiai folyamatok lehetőségét feltáró termodinamikai vizsgálatok önmagukban nem elegendőek egy tervezett technológia kialakításához. A fémelőállítás módszerei összetett folyamatokon alapulnak, melyek technológiává fejlesztése ezek pontos megismerését szolgáló sokoldalú vizsgálatokat igényel.

Irodalomjegyzék

- ¹OECD Global Forum on Environment, Materials Case Study 2 – Aluminium, Mechelen, Belgium 25-27 Oct. 2010
- ²David R. Lide (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (2005). Section 14, Geophysics, Astronomy, and Acoustics; Abundance of Elements in the Earth's Crust and in the Sea.
- ³V. M. Goldschmidt: The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc., 1937, 655-673.
- ⁴Márton I.: Ércteleptan-II, http://www.foldtan.ro/files/BBTE_Ercteleptan_eloadas2.pdf, 2011.
- ⁵Hirose, K.: Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review, Anal. Sci., 22 (2006) 1055-1063.
- ⁶Lester R. Brown, Plan B 2.0 Rescuing a Planet Under Stress, W.W. Norton & Co., New York, 2006.
- ⁷<http://www.epa.gov/osw/conserva/materials/alum.htm> #facts
- ⁸Arnout, S., Nagels, E., Blanpain, B.: Thermodynamics of Lead Recycling, Proc. EMC2011, European Metallurgical Conference, Düsseldorf, 26-29 June, 2011, 363-372.
- ⁹Hulladékgazdálkodási Információs Rendszer, <http://www.kvvm.hu/hir>
- ¹⁰Krone, K.: Aluminiumrecycling, Ver. Deutscher Schmelzhütten, Düsseldorf, 2000.
- ¹¹Stockwell, L.E., Hillier, J.A., Mills, A.J., et al.: British Geological Survey 2001, World Mineral Statistics, 1995-99: production: exports: imports.
- ¹²Stockwell, L.E., Hillier, J.A., Mills, A.J., et al.: British Geological Survey 2002, World Mineral Statistics, 1996-2000: production: exports: imports. Minerals Programme Report No.10.
- ¹³Taylor, L.E., Brown, T.J., Benham, A.J. et al.: British Geological Survey 2006, World Mineral Production, 2000-04.
- ¹⁴Brown, T.J., Hetherington, L.E., Hannis, S.D., et al.: British Geological Survey 2009, World Mineral Production, 2003-07.
- ¹⁵Brown, T.J., Shaw, R.A., Bide, T. et al.: British Geological Survey 2013, World Mineral Production, 2007-11.
- ¹⁶Gaudin, A.M.. The Principles of Mineral Dressing, McGraw Book Co. 1939.

- ¹⁷Gilchrist, J.D.: Extraction Metallurgy, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.
- ¹⁸Csőke B.: Fő méret- és üzemjellemzők meghatározása az aprítóművek gépeinél, *Építőanyag*, 58, 4, 2006, 107-112.
- ¹⁹Kubaschewski, O., Alcock, C.B.: Metallurgical Thermochemistry, Vol. 24. International Series on Materials Science and Technology, , Ed. Raynor, G.V., Pergamon Press, 1979.
- ²⁰JANAF Thermochemical Tables Third Edition. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 1985.
- ²¹Zemaitis, J.F., et. al.: Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, New York, American Inst. Chem. eng. Inc., 1983.
- ²²Biswas, A.K., Reginald Bashforth, G.: The Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Chapman & Hall, London, 1962.
- ²³Kékesi, T., Mimura, K., Ishikawa, Y., Isshiki, M.: Preparation of Ultra-High Purity Copper by Anion Exchange. *Met. Maters. Trans. B.* 28B, 12 (1997), 987-993.
- ²⁴Kékesi, T., Mimura, K., Isshiki, M.: Copper Extraction from Chloride Solutions by Evaporation and Reduction with Hydrogen. *MATER. TRANS., JIM*, 36, 5 (1995), 649-658.
- ²⁵Sillén, L.G.: Stability Constants of Metal-ion Complexes, Spec. Publ. No.17, The Chemical Soc. London, 1964.
- ²⁶Kékesi, T., Isshiki, M.: Anion Exchange Behavior of Copper and Some Metallic Impurities in HCl Solutions. *MATER. TRANS. JIM*, 35, 6 (1994), 406-413.
- ²⁷Kékesi, T., Isshiki, M.: Anion Exchange for the Ultra-High Purification of Transition Metals, *ERZMETALL*, 56, 2, (2003) 59-67.
- ²⁸Pourbaix, M, Zoubov, N, Van Muylder, J.: Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- ²⁹Erdey-Grúz, T: *Elektródfolyamatok kinetikája*, Akadémiai kiadó, Budapest, 1969.
- ³⁰G.H. Kelsall and F.P. Gudyanga: Thermodynamics of Sn-S-Cl-H₂O system at 298 K, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electroche.* Vol. 280, 1990. 267-282.
- ³¹Panchev, G.M., Lebedev, V.P.: Chemical kinetics and catalysis, MIR Publishers, Moscow, 1976.
- ³²Biswas, A.K., Bashforth, G.R.: The physical chemistry of metallurgical processes, Chapman & Hall, London, 1962.

³³Rao, Y.K., El-Rahaiby, S.K., Taylor, W.C.: Trans. Inst.Min. Metall. 89, 1980, C186.

³⁴Rao, Y.K. *ibid.* 90, 1981, C47.