МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К.И. Сатпаева

В.П. Меркулова, Е.Б. Утепов, Ж. Тяжин, Т.Е. Утепов

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Часть II

Рекомендовано Республиканским учебно-методическим объединением
в качестве учебного пособия

Алматы 2005

УДК 669.053 + 621.719
ББК 34.6 Я 73

М 52 **Меркулова В.П., Утепов Е.Б., Тяжин Ж., Утепов Т.Е.** Основы технологии основных производств. Часть II: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2005. 402 с.

Учебное пособие (Часть II) составлено в соответствии с требованиями квалификационной характеристики специалиста и Государственных образовательных стандартов для студентов специальности 170240 – "Безопасность труда и жизнедеятельности" при изучении курса "Основы технологии основных производств".

Рассмотрены методы, процессы, оборудование и технологические схемы обогащения полезных ископаемых, технология металлургических производств черных и цветных металлов, а также даны краткие сведения по металловедению, технологии литья, термической, горячей и холодной механической обработке металлов.

Объём учебного пособия и полнота изложения материала определились назначением курса и объёмом часов, предусмотренных по учебному плану.

Может быть полезным студентам при выполнении дипломных проектов по специальности 170240 – "Безопасность труда и жизнедеятельности" для обогатительных, металлургических и машиностроительных предприятий.

Ил. 97. Табл. 21. Библиогр. – 19 назв.

ББК 34.6 Я 73

Рецензенты: Ж.А. *Алыбаев,* зав. кафедрой, д-р техн. наук, проф.

Э.Н. Сулейменов, зам. директора ин-та металлургии и обогащения, канд. техн. наук

А.Т. Шойынбаев, зав. лаб. ин-та металлургии и обогащения, д-р техн. наук

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2005 г.

2001000000
00(05) – 05

ISBN 9965–736–81–2

© КазНТУ, 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

Чтением курса "Основы технологии основных производств" начинается изучение технологических дисциплин для студентов специальности 170240 – "Безопасность труда и жизнедеятельности".

Целью преподавания данной дисциплины является ознакомление студентов с методами, технологиями, оборудованием тех отраслей промышленности, в которых будут работать будущие специалисты. Без знания основных производств и современных технологий невозможно правильно и адекватно реагировать на негативные процессы и явления, связанные с безопасным ведением работ. Глубокие знания специалистом особенностей технологического процесса позволят анализировать условия и режимы работы, разрабатывать и осуществлять мероприятия по предотвращению производственного травматизма и профессиональных заболеваний, принимать самостоятельные решения в условиях, грозящих здоровью или жизни работающих.

Учебное пособие по рассматриваемой дисциплине состоит из двух частей:

в первой части рассматриваются технологии геологоразведочных работ, нефтегазового и горного производств;

во второй части рассматриваются процессы обогащения полезных ископаемых, технологии получения черных и цветных металлов, организация машиностроительного производства.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам: зав. кафедрой металлургии черных и цветных металлов, профессору, доктору технических наук Алыбаеву Жаксылыку Алыбаевичу, зав. лабораторией, доктору технических наук Шойынбаеву Амиру Тлеугажиевичу и зам. директора института Металлургии и обогащения Министерства образования и науки РК, доктору технических наук Сулейменову Эсену Нургалиевичу за оказанную помощь и практические замечания при подготовке рукописи учебного пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Особые свойства, присущие металлам, обратили на себя внимание людей очень давно. Вначале люди использовали самородные металлы – золото, серебро, медь. Затем научились выплавлять металлы из руд – окисленных, сернистых и других соединений. И, наконец, постепенно с развитием науки и техники производство металлов превратилось в крупнейшую отрасль народного хозяйства – металлургию.

Металлургия изучает химические основы получения металлов из руд, необходимые для этого физические и технологические условия, включая дробление и переработку руды, выплавку металлов необходимой чистоты, а также получение требуемых для современного машиностроения и строительства сплавов.

Исходным сырьём для получения металлов являются руды или концентраты. Рудой называется горная порода, в которой в результате геологических процессов концентрация одного или нескольких ценных элементов значительно превышает среднюю концентрацию его в земной коре. Понятие «руда» имеет не только геологический, но и экономический смысл. Рудой следует называть такую горную породу, из которой в данных конкретных условиях экономически выгодно добывать металл или группу металлов.

Обычно в голове технологической схемы переработки руд используются методы механического обогащения. В результате обогащения получаются концентраты с повышенным содержанием ценных компонентов. Следует отметить, что стоимость процессов обогащения существенно меньше, чем металлургической переработки. По этой причине предварительное обогащение руд обычно экономически оправдано. Условно все процессы, используемые в металлургии, можно разбить на три основные группы:

1. Пирометаллургические процессы. Осуществление физико-химических процессов этой группы с целью извлечения металлов из руд протекает в условиях высоких температур и часто с расплавлением всей массы материала.

2. Гидрометаллургические процессы. Химические реакции протекают в водных и солевых растворах в ряде случаев с участием органических растворителей или сорбентов при нормальном или повышенном давлении в условиях умеренных температур 20–200 °С.

3. Электрометаллургические процессы. Химические реакции (окисления, восстановления) осуществляются на электродах за счет создания на них электрического потенциала, например $Al^{3+} + 3e = Al°$. Электрохимические процессы могут протекать как в водных растворах при низких температурах, так и при повышенных температурах в рас-

плавах солей.

Из 104 элементов Периодической системы Менделеева более 80 являются металлами. По сложившейся традиции все металлы принято разделять на два класса: черные и цветные. К черным относятся: железо (и его сплавы), а также марганец, ванадий и хром, которые используются в качестве легирующих добавок. Все остальные металлы относятся к группе цветных.

Цветные металлы делят на следующие подгруппы:

1. Тяжелые цветные металлы. Основные – медь, свинец, никель, цинк, олово являются важнейшими в народном хозяйстве и по своему значению, и по объему производства. К тяжелым цветным металлам относят также некоторые элементы, добыча которых заметно ниже основных. Это прежде всего, кобальт, кадмий, мышьяк, сурьма, висмут, ртуть. Эти металлы нередко являются спутниками основных тяжелых металлов и их производят попутно в общем металлургическом цикле. Спутниками тяжелых цветных металлов являются также сера, селен, теллур и рассеянные элементы – талий, индий, германий, рений. Производство этих металлов по сравнению с основными невелико. Всего к группе тяжелых цветных металлов и их спутников относятся 18 элементов.

2. Легкие цветные металлы. Основные – алюминий, магний получают также в больших количествах и их значение в народном хозяйстве очень велико. К группе легких металлов относят обычно также щелочные, щелочноземельные металлы, кремний и галлий. Всего 13 элементов.

3. Благородные металлы: золото, серебро, платина и платиноиды (осмий, иридий, родий, рутений, палладий). Всего 8 элементов.

4. Редкие металлы. Редкие металлы объединяют значительную группу элементов. Производство их относительно невелико, однако значение в народном хозяйстве в связи с развитием техники возрастает с каждым годом. Редкие металлы принято делить на следующие подгруппы:

1) тугоплавкие – вольфрам, молибден, титан, тантал, ниобий, цирконий (6 элементов);

2) редкоземельные – лантан, иттрий и лантаноиды (16 элементов);

3) радиоактивные – радий, уран, полоний, торий, актиний и актиноиды, трансурановые элементы (16 элементов).

Бурное развитие отраслей промышленности, транспорта, науки и техники требовало применения новых материалов с различными физико-химическими и механическими свойствами. Для удовлетворения этих нужд при создании новых сплавов металлурги в большом количестве стали использовать наряду с железом и чугуном такие металлы, как алюминий,

медь, никель, вольфрам, титан, магний и многие другие элементы.

В настоящее время ученые и инженеры научились получать все химические элементы, которые входят в состав земной коры, при этом постоянно совершенствуется технология производства как металлов, так и неметаллов.

Современные металлургические заводы и комбинаты стали крупными механизированными и автоматизированными предприятиями, потребляющими большое количество сырья, топлива и энергии.

В суверенном Казахстане черная и цветная металлургия является одной их ведущих отраслей народного хозяйства и от её развития во многом зависит потенциал всей экономики республики.

Пожалуй, ни в одной другой отрасли техники не используется такого обилия и разнообразия процессов, как в металлургии черных и цветных металлов.

Это связано, с одной стороны, с необходимостью получения огромного ассортимента металлов, элементов и соединений, с другой стороны, – с широким разнообразием состава и свойств используемого сырья.

Авторы не претендуют на полное изложение технологий по всем металлам, а дают лишь краткое описание способов получения тех металлов, которые представляют основную металлургическую отрасль Казахстана.

1. ОСНОВЫ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

1.1. Значение обогащения полезных ископаемых для народного хозяйства

Обогащение полезных ископаемых является отраслью промышленности, перерабатывающей твердые полезные ископаемые с целью получения концентратов, т. е. продуктов, качество которых выше качества исходного сырья и удовлетворяет требованиям дальнейшего использования их в народном хозяйстве.

Качество полезных ископаемых и продуктов обогащения определяется содержанием ценного (полезного) компонента, примесей, элементов-спутников, а также крупностью и влажностью материала.

Ценным компонентом называют тот элемент или природное соединение, для получения которого добывается полезное ископаемое. Например, медь, свинец, железо, асбест в медных, свинцовых, железных, асбестовых рудах соответственно будут ценными компонентами.

Примеси могут быть полезными и вредными.

Полезными примесями называют элементы или природные соединения, содержащиеся в небольших количествах в полезных ископаемых, которые, примешиваясь к ценному компоненту, улучшают его качество или облегчают его выделение. Ванадий, вольфрам, марганец, хром в железных рудах – полезные примеси, так как, попадая в выплавляемый из руды металл, улучшают его качество.

Вредными примесями называют элементы или природные соединения, содержащиеся в небольших количествах в полезных ископаемых, которые, примешиваясь к ценному компоненту, ухудшают его качество или затрудняют его выделение. Например, сера и фосфор в железных рудах и коксующихся углях – вредные примеси.

Элементами-спутниками называют ценные элементы, которые содержатся в полезных ископаемых в небольших количествах, и их извлечение из данного полезного ископаемого становится экономически целесообразным только потому, что они добываются из недр земли попутно с основным ценным компонентом.

Например, благородные металлы в полиметаллических рудах, кобальт и другие цветные металлы в некоторых железных рудах являются элементами-спутниками. Элементы-спутники при обогащении выделяют в самостоятельные продукты или в один продукт с основным ценным компонентом и в дальнейшем извлекают в процессе металлургической или химической переработки.

Качество полезного ископаемого и выделяемого из него концентрата тем выше, чем выше в нем содержание полезного компонента,

элементов-спутников и полезных примесей и чем ниже содержание вредных примесей. Чем выше качество продукта, тем он богаче, так как содержит больше полезного компонента. Поэтому обработка полезных ископаемых, приводящая к получению концентратов, продуктов более богатых, чем исходное сырье, и отрасль промышленности, осуществляющая такую обработку, называются обогащением полезных ископаемых.

В некоторых случаях качество полезного ископаемого или продукта обогащения зависит от крупности кусков. Например, качество угля возрастет, если его рассортировать по крупности и каждый сорт сжигать отдельно или если мелкий уголь спрессовать в брикеты одинакового размера и формы. Таким образом, сортировка и брикетирование улучшают качество топлива и с этой точки зрения могут считаться обогатительными процессами, хотя при этом и не повышается содержание полезного компонента. [1]

Непосредственная металлургическая или химическая переработка полезного ископаемого целесообразна только в том случае, если содержание в нем полезного компонента не ниже некоторого предела, определяемого главным образом уровнем развития техники и технологии производства. Основная часть полезных ископаемых в своем естественном виде не соответствует этому условию. Включение обогащения в цикл переработки полезных ископаемых позволяет из добываемых полезных ископаемых выделить богатые продукты – концентраты и использовать сырье с большим экономическим эффектом. При этом достигается следующее:

увеличиваются промышленные запасы полезных ископаемых, так как становится возможной добыча бедных руд и многобалластных углей;

повышается производительность труда и упрощаются системы разработки, т. е. удешевляются работы при добыче полезных ископаемых, так как можно вести не выборочную, а сплошную выемку руды и полнее механизировать горные работы;

повышается производительность труда и удешевляется металлургическая или химическая переработка полезных ископаемых, так как с увеличением содержания полезного компонента в продуктах, поступающих на металлургические или химические заводы, резко снижают-

[1] В черной и цветной металлургии перед плавкой в шахтных печах тонкозернистые концентраты укрупняют окомкованием или агломерацией. Эти операции связаны с обжигом, сопровождаются химическими превращениями и не должны считаться обогатительными операциями

ся расходы топлива, флюсов, кокса, электроэнергии, химических реактивов, растет производительность металлургических печей и химической аппаратуры, улучшается качество конечной продукции и уменьшаются потери ценного компонента в отвальных продуктах;

полезные ископаемые используются комплексно, так как обогащение позволяет извлечь из них все или почти все ценные компоненты, имеющие промышленное значение;

снижаются расходы на транспортирование, так как на большие расстояния будут перевозиться только концентраты, а не весь объем добытого ископаемого сырья.

Требования к качеству концентратов называют *кондициями* и устанавливают их исходя из технологии и экономики переработки данного сырья с обязательным учетом возможностей обогащения и свойств данного полезного ископаемого. Нельзя устанавливать такие кондиции, которые при современном развитии техники обогащения не могут быть достигнуты. Кондициями устанавливается нижний предел для содержания полезного компонента и верхний предел для содержания вредных примесей, а также крупность и влажность концентрата.

Обогащение полезных ископаемых является важной отраслью промышленности, развитие которой диктуется интересами народного хозяйства. В настоящее время в Казахстане обогащаются все добываемые руды черных, цветных и редких металлов, руды неметаллических ископаемых и до 70 % всех углей.

1.2. Методы, процессы и операции обогащения

Полезные ископаемые – сложный комплекс различных минералов. Ценный компонент в полезном ископаемом чаще всего находится в составе соответствующих минералов. Например, медь в медных рудах входит в состав медьсодержащих минералов: халькопирита, борнита, ковеллина и др. Реже ценный компонент присутствует в полезном ископаемом в чистом (самородном) виде, например благородные металлы, алмазы, графит, сера и т. п. Минералы, содержащие ценный компонент, называются полезными минералами. Минералы, не содержащие ценного компонента или полезных примесей, называются пустой породой. Обычно полезные минералы вкраплены в виде зерен различной крупности в пустую породу, которую часто называют вмещающей породой.

Следует сразу подчеркнуть относительность понятий полезный минерал, вредная или полезная примесь, пустая порода. Отнесение минерала к одному из этих понятий имеет силу только для данного

конкретного полезного ископаемого при современном уровне развития техники обогащения и технологии последующей переработки с учетом потребности народного хозяйства в этом сырье.

Один и тот же минерал в исходном сырье может быть полезным, а в другом – пустой породой. Например, кварц в сырье для керамической промышленности является полезным минералом, а в рудах цветных или черных металлов – пустой породой или даже вредной примесью.

По мере развития техники обогащения и технологии дальнейшей переработки продуктов обогащения, а также при увеличении потребности народного хозяйства в определенном сырье минералы в том или ином полезном ископаемом могут быть переведены из разряда пустой породы в разряд полезных минералов. Например, нефелин из апатито-нефелиновой руды Кольского полуострова раньше не извлекался, т. е. считался минералом пустой породы; в настоящее время получают нефелиновый концентрат и минерал нефелин стал полезным минералом.

Выделение ценного компонента из полезного ископаемого в конечном счете происходит в результате такой переработки, при которой слагающие его минералы подвергаются химическим преобразованиям. Появляются новые химические соединения: из минералов выплавляются металлы, апатит превращается в суперфосфат и т. п. Такая обработка полезных ископаемых и продуктов их обогащения осуществляется металлургической, химической, керамической, стекольной, цементной, лакокрасочной и другими отраслями промышленности.

Обогащение полезных ископаемых – механическая обработка их, несвязанная с химическими превращениями минералов. Химический состав минералов до и после обогащения остается неизменным. Улучшение качества полезного ископаемого при обогащении достигается разделением минералов. В одни продукты, называемые концентратами, выделяется большая часть полезных минералов и полезных примесей, в другие, называемые хвостами, выделяется большая часть минералов пустой породы и вредных примесей. Хвосты выводятся из процесса обогащения и складируются в хвостохранилища, а концентраты направляются для дальнейшей переработки и использования.

Улучшение качества полезного ископаемого при обогащении достигается выделением пустой породы и концентрации полезных минералов в меньшем объеме. При этом увеличивается содержание ценного компонента, так как почти все его количество оказывается сосредоточенным в концентрате.

При обогащении используются различия физических и физико-химических свойств разделяемых минералов. В табл. 1.1 приведены

свойства минералов, используемые при обогащении, и соответствующие им методы обогащения.

Методы обогащения разделяются на процессы обогащения. Процесс обогащения – это отделение одних минералов от других на основании определенным образом используемого различия в свойствах минералов. Например, различие в плотности минералов можно использовать для их разделения по-разному. Можно минеральные зерна разной плотности разделять по скоростям падения в вязкой среде, но можно их разделять и в тяжелых жидкостях, в которых легкие минералы всплывают, а тяжелые тонут. Оба случая разделения относятся к гравитационному методу, но являются разными процессами обогащения.

Процессы обогащения состоят из операций.

Обогащение редко можно завершить в один прием и выделить сразу концентрат и хвосты. Чаще бывает так, что после первого приема обогащения концентрат еще недостаточно богат, а хвосты еще недостаточно бедны и должны быть подвергнуты повторному обогащению. Для этого применяются перечистка концентратов и контрольное дообогащение хвостов. Все эти последовательные приемы называются операциями обогащения, а продукты, поступающие из предыдущей операции обогащения в последующую, называются промпродуктами (промежуточными продуктами).

Полезные ископаемые на обогатительных фабриках проходят ряд последовательных процессов обработки, которые по своему назначению в технологическом цикле фабрики можно разделить на подготовительные, собственно обогатительные и вспомогательные.

К подготовительным относятся процессы дробления, измельчения, грохочения и классификации, в которых достигается разъединение минералов и разделение обрабатываемого полезного ископаемого на классы по крупности, что необходимо для успешного осуществления обогащения.

К обогатительным относятся процессы разделения минералов, позволяющие выделить из полезного ископаемого концентраты и хвосты.

К вспомогательным относятся процессы обезвоживания концентратов и складирования хвостов, в которых снижается влажность концентратов до установленного предела и очищаются сточные производственные воды фабрики перед сбросом в водоемы общего пользования или перед повторным использованием их на фабрике.

Таблица 1.1

Свойства минералов и методы обогащения

Свойства минералов	Методы обогащения	Примечание
Удельный вес, плотность Физико-химические свойства поверхностей минеральных зерен Магнитная восприимчивость	Гравитационный Флотационный Магнитный	Основные методы обогащения
Электрические свойства	Электрический	
Естественная или наведенная радиоактивность, светоотражательная способность минеральных поверхностей, сопротивление проникающему излучению, свечение в пучке рентгеновских лучей и т. п.	Механизированная рудоразборка	
Цвет, блеск, форма, плотность	Ручная рудоразборка	
Форма	По форме	
Коэффициент трения скольжения	По трению	
Твердость, прочность	Избирательное дробление	

Последовательные операции обработки, которым подвергаются полезные ископаемые на обогатительных фабриках, составляют технологические схемы обогащения. Обычно на схемах указываются данные о качестве и количестве исходного материала и продуктов обогащения, а также приводится режим обработки в отдельных операциях. Такие схемы называются качественно-количественными схемами. Схема обогащения, содержащая данные о количестве воды, добавляемой в отдельные операции и продукты, и о количестве воды в отдельных операциях и продуктах, называется шламовой. Кроме технологической схемы обычно составляется схема цепи аппаратов, на которой графически изображены пути движения полезного ископаемого и продуктов обработки через аппараты. На схеме указываются тип, размер и число аппаратов.

На рис. 1.1 показана (для примера) технологическая схема, а на рис. 1.2 – схема цепи аппаратов флотационной обогатительной фабрики.

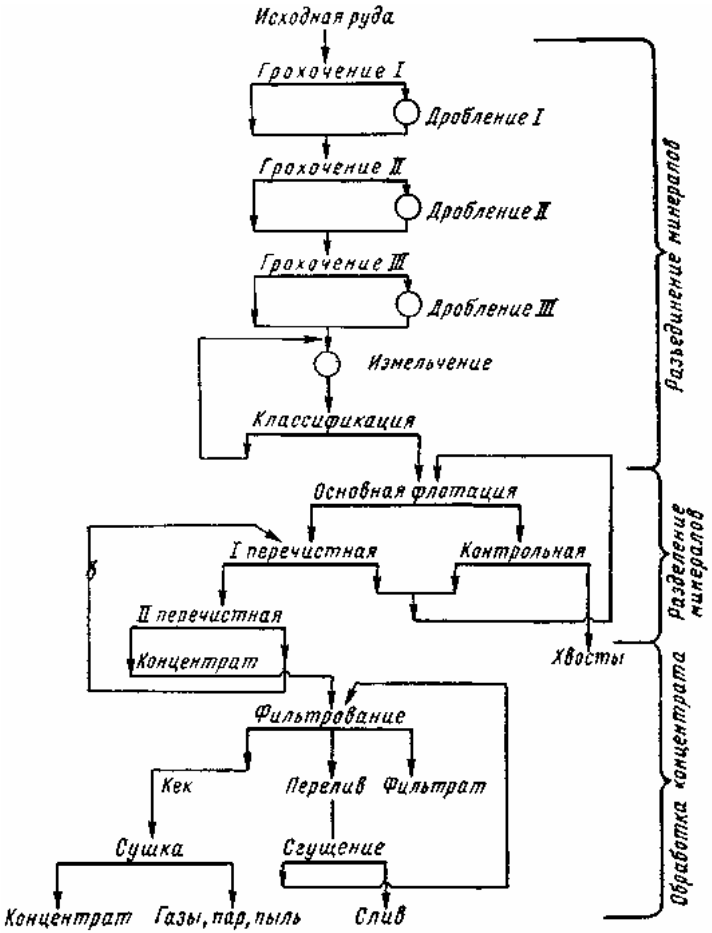


Рис. 1.1. Технологическая схема флотационной обогатительной фабрики

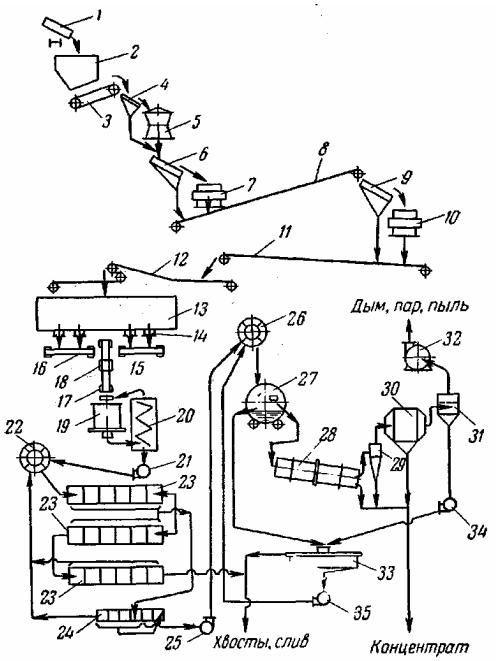


Рис. 1.2. Схема цепи аппаратов флотационной обогатительной фабрики:

1 – самоопрокидывающийся вагон; 2 – приемный бункер; 3 – пластинчатый питатель; 4 – колосниковый грохот; 5 – конусная дробилка крупного дробления; 6 и 9 – вибрационные грохоты; 7 – конусная дробилка для среднего дробления; 8 и 11 – ленточные конвейеры; 10 –конусная дробилка для мелкого дробления; 12 – ленточный конвейер с разгрузочной тележкой; 13 – бункер дробленой руды; 14 – питатели дробленой руды; 15 и 16 –сборные ленточные конвейеры; 17 – наклонный ленточный конвейер; 18 – конвейерные весы; 19 – шаровая мельница; 20 – спиральный классификатор; 21, 25, 34, 35 – песковые насосы; 22 и 26 – пульподелители; 23 и 24 – флотационные машины; 27 – барабанный вакуум-фильтр с внутренней фильтрующей поверхностью; 28 – барабанная сушилка; 29 – батарейные циклоны; 30 – электрофильтр; 31 – пенный пылеуловитель; 32 – дымосос; 33 – сгуститель

1.3. Технологические показатели обогащения

К основным технологическим показателям обогащения относятся: содержание компонентов в исходном сырье и продуктах обогащения, степень концентрации полезного компонента, выхода продуктов обогащения; извлечение компонентов в продукты обогащения и эф-

фективность операций разделения.

Содержанием компонента называется отношение веса компонента в продукте к весу продукта. Содержание можно выражать в процентах, в долях единицы и в граммах на тонну.

Степенью концентрации, достигаемой при обогащении полезных ископаемых, называется отношение содержания полезного компонента в концентрате к содержанию его в исходном сырье. Степень концентрации показывает, во сколько раз концентрат богаче исходного сырья.

Выходом продукта обогащения называется отношение веса продукта к весу переработанного исходного материала. Выход принято выражать в процентах или долях единицы. Величина, обратная выходу, выраженная в долях единицы, показывает число тонн исходного материала, из которых при обогащении получается одна тонна продукта.

Извлечением полезного компонента в продукт обогащения называется отношение веса компонента в продукте к весу того же компонента в исходном сырье. Извлечение принято выражать в процентах или в долях единицы. Извлечение полезного компонента в концентрат показывает, какая часть этого компонента перешла при обогащении из исходного материала в концентрат.

Эффективностью обогащения называется отношение приращения веса ценного компонента в концентрате в данном случае обогащения к приращению веса компонента в случае идеального обогащения, когда в концентрат выделяется только весь ценный компонент. Приращение веса ценного компонента в концентрате вычисляется как разность между весом компонента в концентрате и весом компонента в исходном материале, взятом в количестве, равном весу концентрата. Эффективность обогащения принято выражать в процентах или в долях единицы. Эффективность обогащения оценивает степень приближения действительного процесса обогащения к идеальному.

Выведем формулы для вычисления выходов, извлечения и эффективности обогащения по известным содержаниям ценного компонента в продуктах обогащения и в исходном материале.

Введем обозначения:

Q, C и T – вес собственно исходного материала, концентрата и хвостов, *т/ч* или *т/сутки;*.

$\alpha, \beta, \beta_м$ и ϑ – содержание компонента соответственно в исходном материале, в концентрате, в минерале и в хвостах, %;

γ – выход продукта, % или доли единицы;

ε – извлечение, % или доли единицы;

E – эффективность обогащения, *%* или доли единицы.

Определим выход:
Концентрата

$$\gamma_k = \frac{C}{Q} \cdot 100\,\%,$$

хвостов

$$\gamma_x = \frac{T}{Q} \cdot 100\,\%,$$

Сумма выходов конечных продуктов обогащения равна выходу исходного материала, принимаемому за 100 %,

$$\gamma_k + \gamma_x = \frac{C}{Q} \cdot 100 + \frac{T}{Q} \cdot 100 = \frac{C+T}{Q} \cdot 100 = 100\,\% \cdot$$

Составим баланс:
материала

$$Q = C + T,$$

компонента

$$Q\frac{\alpha}{100} = C\frac{\beta}{100} + T\frac{\vartheta}{100},$$

$$Q\alpha = C\beta + T\vartheta.$$

Из уравнения баланса материала имеем

$$T = Q - C$$

и

$$C = Q - T.$$

Подставив значения T и C в уравнение баланса компонента, получим

$$Q\alpha = C\beta + (Q - C) \cdot \vartheta$$

и

$$Q\alpha = (Q - T)\beta + T\vartheta,$$

откуда

$$\frac{C}{Q} = \frac{\alpha - \vartheta}{\beta - \vartheta}.$$

и

$$\frac{T}{Q} = \frac{\beta - \alpha}{\beta - \vartheta}.$$

Тогда для выходов получим расчетные формулы

$$\gamma_k = \frac{C}{Q} \cdot 100 = \frac{\alpha - \vartheta}{\beta - \vartheta} \cdot 100\ \%,$$

и

$$\gamma_x = \frac{T}{Q} \cdot 100 = \frac{\beta - \alpha}{\beta - \vartheta} \cdot 100\ \%.$$

Определим извлечение компонента:
в концентрат

$$\varepsilon_k = \frac{C\frac{\beta}{100}}{Q\frac{\alpha}{100}} 100 = \frac{C\beta}{Q\alpha} \cdot 100\ \ \%$$

в хвосты

$$\varepsilon_x = \frac{T\frac{\overline{\quad}}{100}}{Q\frac{\alpha}{100}} 100 = \frac{T}{Q\alpha} 100\ \ \%.$$

Сумма извлечений компонента в конечные продукты обогащения равна извлечению его в исходный материал, принимаемому за 100 %,

$$\varepsilon_k + \varepsilon_x = \frac{C\beta}{Q\alpha} 100 + \frac{T \cdot \vartheta}{Q\alpha} 100 = \frac{C\beta + T \cdot \vartheta}{Q\alpha} 100 = 100\ \ \% \ .$$

Подставив найденные выше значения для отношений $\frac{C}{Q}$ и $\frac{T}{Q}$ в выражениях для ε_k и ε_x получим расчетные формулы для извлечений

$$\varepsilon_k = \frac{C\beta}{Q\alpha} \cdot 100 = \frac{\alpha - \vartheta}{\beta - \vartheta} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot 100 = \frac{\gamma_k \beta}{\alpha},$$

и

$$\varepsilon_x = \frac{T\vartheta}{Q\alpha} \cdot 100 = \frac{\beta - \alpha}{\beta -} \cdot \frac{\vartheta}{\alpha} \cdot 100 = \frac{\gamma_x \vartheta}{\alpha} \cdot$$

Определим эффективность обогащения.

Если вес компонента в концентрате $C\frac{\beta}{100}$, а вес компонента в исходном материале, взятом в количестве, равном весу концентрата

$C\frac{\alpha}{100}$, то приращение веса компонента в данном случае обогащения

$$C\frac{\beta}{100} - C\frac{\alpha}{100} = C\frac{\beta - \alpha}{100}.$$

Приращение веса компонента в случае идеального обогащения

$$C_{è}\frac{\beta_{ì}}{100} - C_{è}\frac{\alpha}{100} = C_{è}\frac{\beta_{ì} - \alpha}{100},$$

где $C_и$ – вес концентрата, получающегося при идеальном обогащении.

Эффективность обогащения

$$E = \frac{C\frac{\beta - \alpha}{100}}{C_{è}\frac{\beta_{ì} - \alpha}{100}} \cdot 100 = \frac{C}{C_{è}} \cdot \frac{\beta - \alpha}{\beta_{ì} - \alpha} \cdot 100, \%.$$

Заменим в последней формуле веса концентратов выходами этих продуктов. Вес концентрата равен произведению выхода его на вес исходного материала. Следовательно,

$$C = Q \cdot \frac{\gamma_{ê}}{100}$$

и

$$C_{è} = Q \cdot \frac{\gamma_{ê.è}}{100}.$$

Выход концентрата в случае идеального обогащения равен содержанию ценного минерала в исходном материале

$$\gamma_{к.и} = \frac{\alpha}{\beta_м} \cdot 100.$$

Тогда

$$E = \frac{C}{C_{è}} \cdot \frac{\beta - \alpha}{\beta_i - \alpha} \cdot 100 = \frac{Q\frac{\gamma_k}{100}}{Q\frac{\gamma_{k.è}}{100}} \cdot \frac{\beta - \alpha}{\beta_i - \alpha} \cdot 100 = \frac{\gamma_k}{\frac{\alpha}{\beta_i} \cdot 100} \cdot \frac{\beta - \alpha}{\beta_i - \alpha} \cdot 100\ \%,$$

$$E = \frac{\gamma_к(\beta - \alpha)}{\frac{\alpha}{\beta_і}(\beta_і - \alpha)} \%.$$

Другой вид этой формулы

$$E = \frac{\gamma_к(\beta - \alpha)}{\frac{\alpha}{\beta_і}(\beta_і - \alpha)} = \frac{\frac{C\beta}{Q\alpha} \cdot 100 - \gamma_к}{1 - \frac{\alpha}{\beta_і}} = \frac{\varepsilon_к - \gamma_к}{1 - \frac{\alpha}{\beta_і}} \%.$$

Знаменатель $1 - \frac{\alpha}{\beta_і}$ представляет собой содержание породы в исходном материале и для данной руды будет величиной постоянной, поэтому иногда за показатель эффективности принимают величину, пропорциональную эффективности обогащения

$$E_1 = \varepsilon_к - \gamma_к .$$

Определение эффективности можно распространить на любые операции разделения с выходом двух продуктов, например, классификацию.

Технологические показатели служат для оценки процессов обогащения на действующих обогатительных фабриках.

Пример 1. Производительность фабрики, обогащающей медную руду, Q =10000 *т/сутки.* Содержание меди: в исходной руде α = 1 %; в концентрате β = 20 %; в хвостах ϑ = 0,1 %. Ценный минерал – халькопирит, содержит меди $\beta_і$ = 34 %. Определить: веса и выхода концентрата и хвостов, извлечение меди в концентрат и хвосты, эффективность обогащения.

$$\gamma_к = \frac{\alpha - \vartheta}{\beta - \vartheta} \cdot 100 = \frac{1 - 0{,}1}{20 - 0{,}1} \cdot 100 = 4{,}52 \ \%,$$

$$\gamma_х = 100 - 4{,}52 = 95{,}48 \ \%,$$

$$C = Q \cdot \frac{\gamma_к}{100} = 10000 \cdot \frac{4{,}52}{100} = 452 \ т/сутки,$$

$$T = Q - C = 10000 - 452 = 9548 \ т/сутки,$$

$$\varepsilon_к = \frac{\gamma_к \beta}{\alpha} = \frac{4{,}52 \cdot 20}{1} = 90{,}4 \%,$$

$$\varepsilon_{\text{х}} = 100 - 90{,}4 = 9{,}6\ \%,$$

$$E = \frac{\gamma_{\text{ê}}(\beta - \alpha)}{\frac{\alpha}{\beta_{\text{i}}}(\beta_{\text{i}} - \alpha)} = \frac{4{,}52(20-1)}{\frac{1}{34}(34-1)} = 88{,}48\ \%,$$

$$E_1 = \varepsilon_{\text{к}} - \gamma_{\text{к}} = 90{,}4 - 4{,}52 = 85{,}88\ \%.$$

Пример 2. Определить выход слива и песков, извлечение класса – 0,074 *мм* в слив и пески, а также эффективность классификации по классу – 0,074 *мм* при следующих результатах ситового анализа: содержание класса – 0,074 *мм* в исходном материале $\alpha = 40\ \%$; в сливе классификатора $\beta = 60$ % и в песках классификатора $\vartheta = 10\ \%$. Ценный компонент – класс – 0,074 *мм* и, следовательно, $\beta_i = 100\ \%$.

$$\gamma_{\text{c}} = \frac{\alpha - \vartheta}{\beta - \vartheta} \cdot 100 = \frac{40-10}{60-10} \cdot 100 = 60\ \%,$$

$$\gamma_{\text{п}} = 100 - \gamma_{\text{c}} = 100 - 60 = 40\ \%,$$

$$\varepsilon_{\text{c}} = \frac{\gamma_{\text{c}}\beta}{\alpha} = \frac{60 \cdot 60}{40} = 90\ \%,$$

$$\varepsilon_{\text{п}} = 100 - \varepsilon_{\text{c}} = 100 - 90 = 10\ \%,$$

$$E = \frac{\gamma_{\tilde{n}}(\beta - \alpha)}{\frac{\alpha}{\beta_i}(\beta_i - \alpha)} = \frac{60(60-40)}{\frac{40}{100}(100-40)} = 50\ \%.$$

1.4. Методы обогащения

1.4.1. Гравитационный метод обогащения

1.4.1.1. Отсадка

Отсадкой называется процесс разделения минеральных зерен по плотности в пульсирующем потоке воды.

Простейшая отсадочная машина (рис. 1.3) представляет собой прямоугольное в плане корыто, разделенное продольной вертикальной

перегородкой, не доходящей до дна, на два отделения – отсадочное с горизонтальным решетом, на котором происходит разделение зерен, и поршневое, в котором движется поршень, создающий в отсадочном отделении пульсирующие потоки воды.

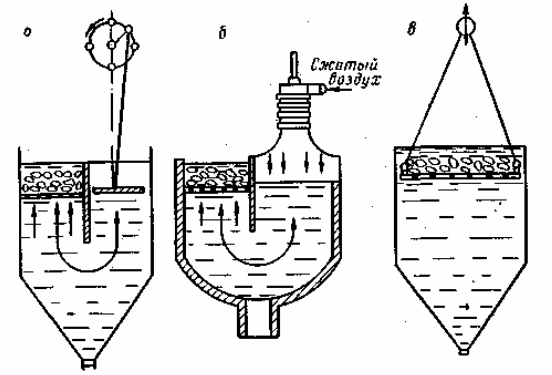


Рис. 1.3. Схемы отсадочных машин:
а – с неподвижным решетом; б – беспоршневая;
в – с подвижным решетом

Рассмотрим случай, когда решето в отсадочном отделении имеет отверстия более мелкие, чем наименьший размер зерен в минеральной смеси и вся масса зерен лежит на решете. Исходный материал непрерывно подается с водой на решето и движется вдоль него перпендикулярно плоскости рисунка. В конце отсадочной машины имеется порог, установленный на несколько сантиметров выше решета. При работе машины вследствие задерживающего действия порога на решете образуется слой материала, называемый *постелью*. Над этим слоем и движется поток материала, поступающего в машину. Поршень приводится в движение при помощи эксцентрикового (кривошипношатунного) механизма. При ходе поршня вниз вода устремляется через решето вверх и образующийся восходящий поток разрыхляет материал на решете, вследствие чего зерна перемещаются в соответствии с их размерами и плотностями. Тяжелые зерна отстают от легких при движении их с водой вверх. При ходе поршня вверх над решетом образуется нисходящий поток и зерна движутся к решету до уплотнения постели. При этом тяжелые зерна успевают продвинуться ближе к решету, опережая легкие частицы. При повторении пульсаций воды материал на решете расслаивается по плотностям. Внизу окажутся самые тяжелые

зерна, а сверху – наименьшей плотности. Расслоение идет интенсивно, так как поршень совершает 100–300 ходов в минуту (в зависимости от крупности и плотности разделяемого материала).

В непрерывно действующей машине вдоль решета создается поток материала и в поперечных сечениях машины по ее длине можно наблюдать разную степень расслоения смеси. В начале машины в месте загрузки материал перемешан, а в конце машины он полностью расслоен. Непрерывно действующую отсадочную машину можно рассматривать как аппарат для разделения зерен в горизонтальном потоке с особыми условиями их перемещения под действием вертикального пульсирующего потока жидкости.

Слой зерен, лежащих на сите, под действием восходящего потока воды должен взвешиваться. Вода, проходящая в промежутках между зернами, не должна выносить отдельные зерна вверх независимо от их плотности. Поэтому скорость восходящего потока, создаваемого в машине, зависит от крупности и плотности разделяемых зерен и от толщины постели. При разделении мелких классов небольшой плотности при малой толщине постели требуются колебания малой амплитуды и высокой частоты. Наоборот, для крупного материала большой плотности при значительной толщине слоя требуется создать умеренное число ходов при большой амплитуде. Легкая фракция потоком воды выносится через порог в конце машины. Тяжелая фракция при работе на крупном материале разгружается с решета специальными ловушками, работа которых основана на выдавливании тяжелого материала через перегородку под действием более высокого слоя смеси минералов (рис. 1.4).

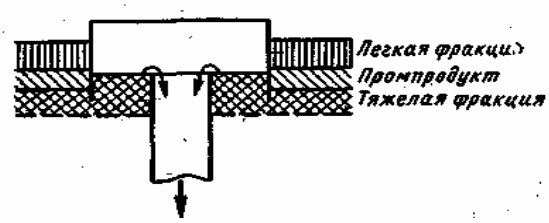


Рис. 1.4. Разгрузочное устройство для надрешетного концентрата отсадки

При отсадке мелкого материала тяжелую фракцию выделяют в виде подрешетного продукта. На решето машины укладывается искусственная постель из крупных зёрен материала (минерала), плотность

которого близка к плотности тяжелого минерала, но больше, чем плотность промежуточного продукта и хвостов. Решето имеет отверстия несколько большие, чем максимальная крупность обрабатываемого материала. При обогащении угля в качестве искусственной постели используют зерна полевого шпата, для руд – чугунную дробь или крупнозернистый концентрат, выделенный из обогащаемой руды.

Искусственная постель при разрыхлении пропускает зерна тяжелого минерала к решету, которые затем проваливаются через решетку. Отсадка широко применяется для обогащения угля, железных и марганцевых руд, оловянных, вольфрамовых и других руд редких металлов. Отсадкой обогащаются также баритовые, флюоритовые, алмазные руды и известняки.

Верхний предел крупности обогащаемой отсадкой руды составляет 50 *мм,* угля – 100 *мм* (иногда 150–200 *мм*). Нижний предел для руд 0,1 *мм,* а для угля 0,5 *мм.*

Отсадочная машина с подвижными коническими днищами. Устройство двухкамерной отсадочной машины показано на рис. 1.5. Корпус 1 сварной из листовой стали имеет форму прямоугольной коробки, разделенной вертикальными поперечными перегородками на камеры. Каждая камера корпуса в нижней части переходит в воронку, имеющую форму усеченного конуса. Нижнее донное отверстие имеет фланец, к которому, через резиновую кольцевую диафрагму 4 герметично крепится подвижный конус камеры 3.

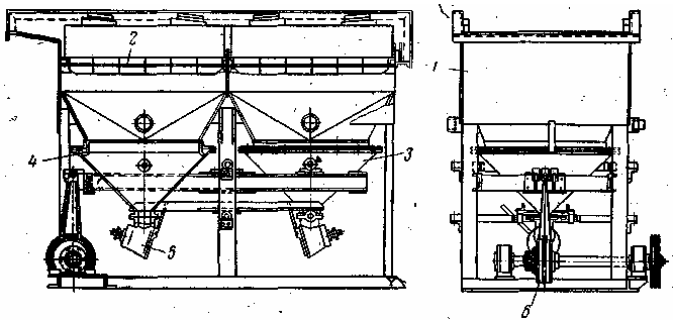


Рис. 1.5.

Отсадочная машина с подвижными коническими днищами

В камере закреплена решетка, на которую укладывают сито *2*. Сверху сита устанавливают вторую крупноячеистую решетку, которая не позволяет ситу вибрировать и удерживает постель от смещения. В двухкамерных машинах сита устанавливают на одном уровне.

Подвижные конусы 3 охватывает качающаяся прямоугольная рама (коромысло), жестко связанная с валом, уложенным в подшипники. К каждому конусу прикреплены пальцы, которыми конус шарнирно опирается на раму. Один конец рамы шарнирно соединен с шатуном, получающим движение от эксцентрика 6, допускающего плавную регулировку хода от 0 до 32 *мм*. Второе коромысло в нижней части конусов предназначено для обеспечения строго вертикального движения конусов, что важно для равномерного распределения пульсаций воды по всей площади рабочих сит. Вал эксцентрика приводится в движение от электродвигателя через клиноременную передачу. Шатун качает швеллерную раму и конусные днища поочередно поднимаются и опускаются, создавая восходящие и нисходящие потоки воды в отсадочной машине. Число качаний конусов составляет от 200 до 350 в минуту, для мелкого материала – до 700. Концентраты разгружаются под решето. Можно сделать также комбинированную разгрузку: часть концентрата разгружать под решето, а часть – через ловушку с поверхности сита. Подрешетный концентрат разгружается из подвижных конусов через пробковые песковые краны 5. Машины с подвижными конусными днищами изготовляются двух-, трех- и четырехкамерными. Размеры одной камеры в плане 1 х 1 *м*. Применяются они для обогащения руд крупностью от 16 до 0,15 *мм*. Производительность на руде крупностью – 3 + 0 *мм* 3 – 6 *т/ч* на 1 м^2 площади решета, а на руде крупностью – 0,6 + 0 *мм* до 2,5 *т/ч* на 1 *м*^{2}. Расход подрешетной воды 7 – 10 м^3 /ч на 1 м^2 решета.

Беспоршневые отсадочные машины. Схема устройства показана на рис. 1.3, *б*. Сжатый воздух под давлением 0,15–0,18 *ати* из воздухосборника, установленного над машиной, через распределительные золотники поступает в воздушное отделение и создает в рабочем отделении восходящие и нисходящие потоки воды.

Беспоршневые отсадочные машины применяются главным образом для обогащения угля и изготовляются больших размеров. Площадь рабочего отделения 8, 12 и 18 *м*^{2}. На рис. 1.6 показан продольный разрез беспоршневой отсадочной машины площадью 18 *м*^{2}.

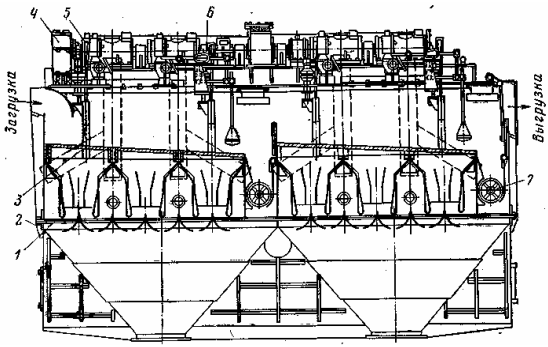


Рис. 1.6. Продольный разрез беспоршневой отсадочной машины площадью 18 м^2:
1 – корпус; 2 – воронка загрузочная; 3 – решетка; 4 – система смазки; 5 – пульсатор с приводом; 6 – датчик поплавковый; 7 – разгрузочное устройство

Специального воздушного отделения в машине нет, а воздушные камеры размещены под решетом. Такая машина имеет следующие достоинства по сравнению с машинами, имеющими рабочее и воздушное отделения: уменьшаются габариты машины и ее вес, достигается большая равномерность скоростей воды по площади решета, уменьшается масса колеблющейся воды и силы инерции воды, что позволяет применять циклы отсадки с большими начальными ускорениями, сокращается расход подрешеткой воды.

Отсадочные машины с подвижным решетом. Корпус отсадочной машины, прямоугольный в плане, разделен на камеры пирамидальной формы. Каждая камера присоединена к кожухам наклонных цепных ковшовых элеваторов, предназначенных для удаления попадающего в камеры материала. К коленчатым рычагам подвешен подвижный короб через подвески. Рычаги насажены на валы, опирающиеся на подшипники, укрепленные на бортах машины.

Внутри короба на металлические решетки уложены решета из листовой стали. Каждая секция сита перекрывает одну камеру. Между секциями сит имеются зазоры для разгрузки концентрата. Зазоры перекрыты шиберами, шарнирно прикрепленными к ситам, и регулируемыми штурвалами. Качания коробу сообщаются от эксцентрикового механизма, шатуны которого шарнирно связаны с верхним плечом коленчатых рычагов. Движение рычагам *10* передается тягой. Короб сита имеет наклон 4–5° в сторону разгрузки. Амплитуда колебаний от 12 до 30 *мм*. Число ходов 130–175 в минуту. Отсадочные машины с подвижным решетом применяются при обогащении железных и марганцевых руд крупностью от 2 до 40 *мм*. Производительность 10 *т/м*^{2} *·ч* на материале крупностью – 40 +15 *мм* и *8 т/м*$^{2\cdot\cdot}$ *ч* на материале крупностью –15 + 4 *мм*.

1.4.1.2. Обогащение в тяжелых средах

В среде, плотность которой имеет промежуточное значение между плотностями ценных минералов и минералов пустой породы, минеральные зерна, плотность которых меньше плотности среды, будут всплывать, а более плотные будут тонуть. Это явление положено в основу процесса обогащения в тяжелых средах.

Для обогащения можно использовать следующие виды тяжелых сред: водные растворы неорганических солей, органические жидкости, водные суспензии, воздушные суспензии (аэрозоли). Первые два вида тяжелых жидкостей являются дорогими для промышленного применения и используются главным образом в лабораториях. Так, фракционный анализ углей проводится в растворах хлористого цинка разных плотностей. Органические жидкости тетрабромэтан (2,96 *г/см*^{3}) и этилендибромид (2,17 *г/см*^{3}) применяются, для выделения чистых минеральных фракций при изучении вещественного состава полезных ископаемых. Изучается возможность применения органических жидкостей для промышленного обогащения оловянных, вольфрамовых, алмазных и других руд.

В промышленности применяются водные суспензии, часто называемые тяжелыми суспензиями. Ниже приводятся утяжелители, используемые для приготовления суспензий.

	Плотность, г/см^3	*Способ регенерации*
Галенит (PbS) .....…….	7,5	Флотация
Магнетит (Fe_3O_4).....…….	$4{,}9-5{,}2$	Магнитная сепарация
Ферросилиций (15–22% Si)…	$6{,}3-6{,}7$	
Кварцевый песок…….	2,65	Классификация, сгущение

Крупность утяжелителя в суспензии обычно составляет 0,1–0,15 *мм.* Плотность суспензии Δ и содержание p в ней утяжелителя известной плотности δ связаны следующим уравнением:

$$p = \frac{\delta(\Delta - 1)}{\Delta(\delta - 1)}$$, доли единицы.

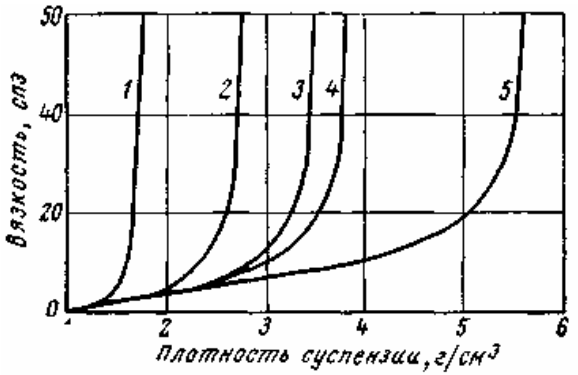


Рис. 1.7.

Зависимость вязкости суспензии от ее плотности:
1– кварц; 2 – магнетит; 3 – ферросилиций; 4 – галенит; 5 – свинец

Следует помнить, что *р* равно отношению веса утяжелителя к весу твердого и жидкости в данном количестве суспензии. При некотором высоком содержании твердого вещества в суспензии ее вязкость становится настолько большой, что суспензия теряет свойства текучести. Зависимость вязкости суспензии от ее плотности показана на рис. 1.7. Наибольшая плотность суспензии, достаточно подвижной и текучей, пригодной для разделения минеральных смесей, приблизительно равна половине плотности утяжелителя. Чем мельче измельчен утяжелитель, тем выше вязкость суспензии при том же содержании твердого. Для повышения устойчивости суспензии в нее иногда добавляют глины, например бентонит. Обогащение в тяжелых суспензиях можно применять к любым полезным ископаемым, которые при сравнительно крупном дроблении (примерно до 25 *мм)* обеспечивают достаточно полное раскрытие минералов и из которых разделением выделяется не менее 15–20 % продукта с отвальным содержанием ценного компонента. Обогащение в тяжелых суспензиях обеспечивает повышение содержания ценного компонента в материале, поступающем на дальнейшее обогащение. Например, выделение пустой породы в количестве 20–35 % исходной руды перед флотацией позволяет заметно снизить общую стоимость обогащения руды. Разделение в тяжелых суспензиях успешно заменяет процесс отсадки при обогащении руд и углей. При этом можно значительно увеличить крупность обогащаемого материала: до *300 мм* при обогащении угля в суспензиях вместо 100–150 *мм* при отсадке.

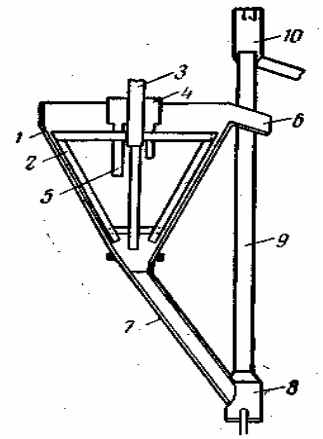


Рис. 1.8. Конусный сепаратор с внешним аэролифтом:
1 – конус; *2* – мешалка; *3* – вал мешалки; 4 – воронка для подачи суспензии; *5* – трубы для суспензии; *6* – сливной желоб; 7 – труба для удаления тяжелой фракция; *8* – башмак аэролифта; 9 – стояк аэролифта; *10* – головка аэролифта

Обогащение в тяжелых суспензиях производится в сепараторах. Для руд применяются конусные, барабанные и спиральные сепараторы, для углей – колесные сепараторы. Для разделения мелких материалов (мельче 10 *мм)* применяются суспензионные гидроциклоны.

Конусный сепаратор (рис. 1.8). В металлическом конусном баке медленно вращается мешалка для поддержания во взвешенном состоянии суспензии, заполняющей конус. Обогащаемый материал подается на поверхность суспензии. В верхней цилиндрической части конуса имеется сливной порог для удаления всплывшей легкой фракции. Осевший продукт (тяжелая фракция) разгружается снизу аэролифтом через вершину конуса.

На рис. 1.8 изображен сепаратор с внешним аэролифтом. Сжатый воздух подводится к нижнему концу вертикальной трубы, пузырьки воздуха насыщают суспензию в трубе, вследствие чего плотность суспензионно-воздушной смеси снижается и она вместе с осевшей тяжелой фракцией выжимается столбом более плотной суспензии в конусе. Суспензия подается в конус через воронку, имеющую выпускные трубы на разную глубину, что способствует уравниванию плотности суспензии по высоте конуса. Диаметр основания конуса может быть до 6 *м*. Периферическая окружная скорость граблей поддерживается в пределах 0,5–2 *м/сек*. В конусах можно обогащать материал крупно-

стью до 80 *мм;* более крупный материал будет забивать трубу аэролифта. Производительность конусных сепараторов по исходной руде составляет 10–50 *т/ч* на 1 $м^2$ площади зеркала суспензии в сепараторе, по углю – 10–40 *т/ч* на 1 $м^2$ площади. Конусные сепараторы имеют большую высоту и вмещают большой объем суспензии, поэтому требуют устройства значительных запасных емкостей на случай выпуска суспензии. Возможны также забивки аэролифта. Эти недостатки конусных сепараторов ограничивают их применение.

Барабанный сепаратор с внутренней транспортирующей спиралью (рис. 1.9). Цилиндрический барабан *1,* установленный под небольшим наклоном, бандажами *2* опирается на ролики *3* и приводится во вращение от электродвигателя через редуктор и зубчатую передачу на большое колесо *4* (венец), надетое на барабан.

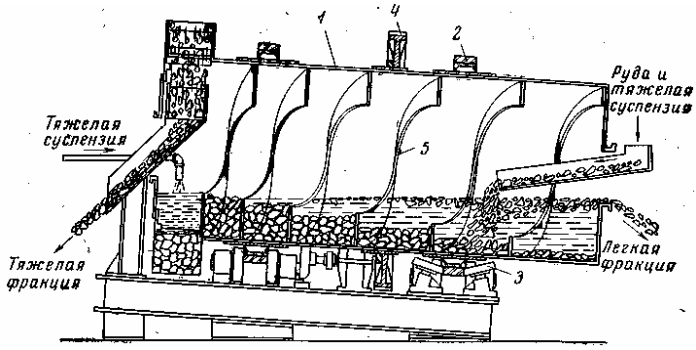


Рис. 1.9. Барабанный сепаратор с внутренней транспортирующей спиралью

Нижний торец барабана имеет крышку со сливным отверстием. Внутри барабана приварена ленточная спираль *5,* которая при вращении барабана транспортирует материал, осевший в барабане, к его верхнему концу. На верхнем торце барабана укреплено элеваторное колесо с дырчатыми ковшами для подъема осевшего материала. В барабан подается суспензия, которая образует в нем некоторый объем со свободной поверхностью. В этом объеме суспензии и происходит разделение обогащаемого материала. Последний подается вместе с суспензией в барабан по желобу через сливное отверстие. Легкая фракция с избытком суспензии переливается через сливное отверстие, а тяжелая опускается вниз. Часть суспензии подается через верхний конец барабана и вместе с суспензией из элеваторного колеса создает поток в направлении к сливному порогу. Поступающий с другой стороны по-

ток исходного материала с суспензией движется в противоположном направлении. Встречные потоки способствуют распределению легкой фракции по всему зеркалу суспензии в сепараторе и облегчают осаждение кусков материала с плотностью, близкой к плотности суспензии. Барабанные сепараторы обеспечивают высокую производительность (например, при диаметре 2,1 *м* до 300 *т/ч* железной руды). На барабанных сепараторах можно обогащать материал крупностью до 200 *мм*. Спиральный классификатор с погруженной спиралью утяжеленной конструкции можно использовать в качестве сепаратора для разделения в тяжелых суспензиях.

Колесный сепаратор имеет сравнительно мелкую ванну, со дна которой осевшая фракция выгребается наклонным элеваторным колесом. Колесо имеет дырчатый обод, днище и радиальные лопасти. Тяжелая фракция поднимается лопастями и сбрасывается в желоб, расположенный вблизи оси колеса. Легкая фракция перемещается вращающимся шестигранным барабаном с качающимися рамками-гребками или с навешанными на нем отрезками цепей. Приводной механизм элеваторного колеса, состоящий из червячной и клиноременной передачи, смонтирован со стороны днища колеса. Колесные сепараторы применяются главным образом для обогащения углей. В них можно разделять куски размерами до 300 *мм*. Производительность колесных сепараторов по исходному углю составляет 40–50 *т/ч* на 1 $м^2$ площади зеркала суспензии. Обогащение в тяжелых суспензиях применяется для материалов крупнее 3 *мм,* в редких случаях оно возможно для материалов крупнее 0,5 *мм.* При обогащении материала в суспензиях достаточна разница в плотностях разделяемых фракций 0,1 $г/см^3$.

Типовая схема обогащения руды в тяжелой суспензии ферросилиция показана на рис. 1.10. Перед разделением в суспензии руда просеивается на грохоте с отмывкой класса мельче 3 *мм*. Класс –3 + 0 *мм* направляется на обогащение другими методами. Отмытая на грохоте руда крупностью +3 *мм* разделяется в тяжелой суспензии на тяжелую и легкую фракции. Каждая фракция в отдельности поступает на грохоты с сетками, имеющими размеры отверстий около 2 *мм,* для отделения плотной суспензии, возвращаемой в сепаратор.

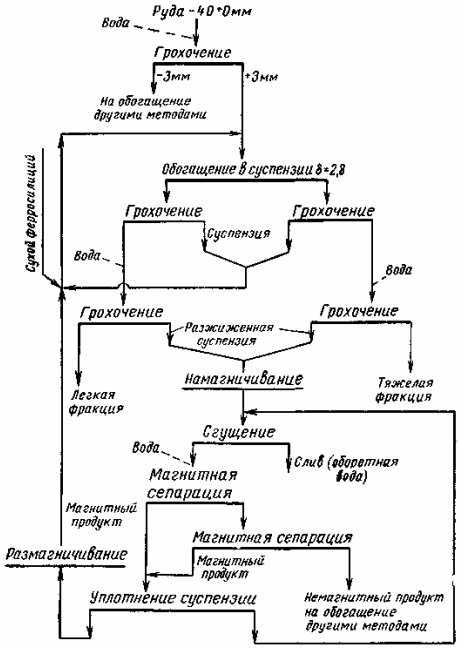


Рис. 1.10. Типовая схема обогащения руды в тяжелой суспензии ферросилиция

Затем продукты отмываются от суспензии на грохотах с брызгалами. Надрешетные продукты грохотов являются окончательными продуктами сепарации. Легкая фракция часто направляется в отвал пустой породы, а тяжелая – на дальнейшее обогащение после соответствующего измельчения.

Разбавленная суспензия содержит рудные шламы и избыток воды. Она подвергается регенерации. Если утяжелитель ферросилиций, то схема регенерации включает магнитную сепарацию. Перед операциями сгущения суспензию пропускают через намагничивающую катушку, а перед подачей в сепаратор ее размагничивают для разрушения флокул ферросилиция. Расход ферросилиция зависит от свойств руды, характера поверхности кусков (пористая или гладкая) и составляет 200–500 г на 1 т исходного питания.

Суспензионные циклоны. Разделение мелких минеральных смесей в суспензиях можно интенсифицировать, используя центробежную силу вместо силы тяжести. Это осуществляется в суспензионных ци-

клонах. Обогащение в суспензионных циклонах заменяет, например, отсадку мелких классов угля. Для обогащения используются и гидроциклоны, применяемые для классификации, но с углом при вершине конуса 70 °. Суспензия и обогащаемый материал под напором 0,5–2,5 *ати* по касательной подается в цилиндрическую часть циклона. Смесь получает вращательное движение.

Под действием центробежной силы тяжелые частицы отбрасываются к стенке, по спирали движутся вниз и разгружаются через нижнюю насадку. Легкие и мелкие частицы концентрируются ближе к оси циклона и выносятся по внутренней спирали через сливное отверстие. В циклоне сама суспензия также расслаивается: у стенок плотность ее больше, чем в центральной части. Поэтому здесь разделение происходит по несколько большей плотности, чем средняя плотность суспензии. Например, при средней плотности суспензии 1,3 $г/см^3$ можно разделить уголь по плотности 1,6 $г/см^3$. Суспензионные циклоны имеют большую производительность и разделение в них проходит при высокой эффективности. Показатели обогащения угля получаются близкими к теоретическим, рассчитанным на основе результатов разделения в тяжелых жидкостях. Суспензия обычно приготовляется из ферросилиция. Суспензионные циклоны применяются для разделения мелких классов рудного и нерудного сырья.

Среди схем обогащения углей наибольшей сложностью отличаются схемы обогащения коксующихся углей. В этом случае обработке подвергаются все классы крупности (до самых мелких). Типовая схема обогащения коксующихся углей показана на рис. 1.11. Рядовой уголь на грохотах делится на классы крупнее и мельче 13 *мм.* Крупный класс обогащается в тяжелых суспензиях в два приема (в качестве суспензоида используется магнетит)

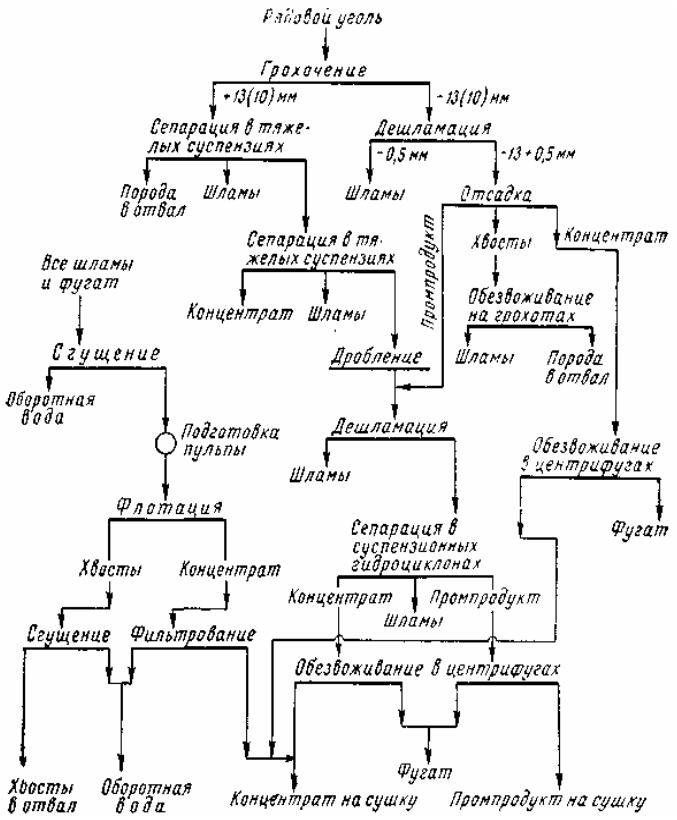


Рис. 1.11. Типовая схема обогащения коксующихся углей

с выделением концентрата, промпродукта и породы. Бедный промпродукт после додрабливания разделяется в суспензионных гидроциклонах на концентрат и товарный промпродукт. Мелкий класс (<13 *мм*) обесшламливается на дуговых и вибрационных (часто резонансных) грохотах и подвергается отсадке, где выделяют концентрат, породу и промпродукт, присоединяемый к промпродукту тяжелых суспензий. Все шламы, получаемые при операциях, и фугаты обезвоживающих центрифуг сгущаются и флотируются с получением концентрата и отвальных хвостов. Крупные продукты обезвоживаются на грохотах, а мелкие – на центрифугах. Флотационный концентрат фильтруется на дисковых вакуум-фильтрах.

1.4.1.3. Пневматическое обогащение

Воздушная среда, в которой происходит пневматическое обогащение по сравнению с водой обладает значительно меньшей плотностью и вязкостью. Вследствие этого конечные скорости падения минеральных зерен в воздухе достигаются за большие отрезки времени от начала движения и разделение зерен по плотности в данном случае менее четкое, чем при гидравлическом обогащении. Пневматическое обогащение применяется главным образом к мелким и сухим материалам.

Пневматический сепаратор по принципу действия напоминает концентрационный стол и обычно применяется для обогащения углей. Разделение угольной массы происходит на прямоугольной деке, опирающейся на шарнирные или пружинные (ножевые) наклонные опоры и получающей качания от эксцентрикового механизма (рис. 1.12).

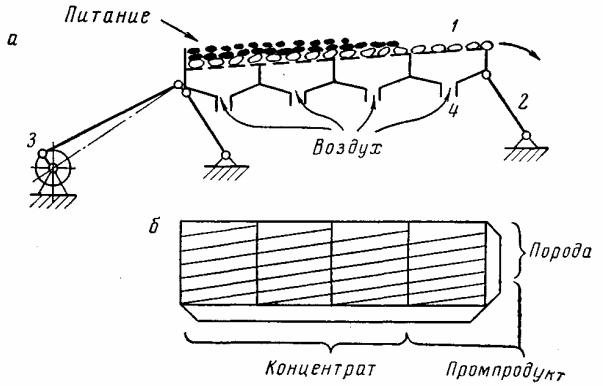


Рис. 1.12. Схема пневматического сепаратора:
а – кинематическая схема; б – схема разгрузки продуктов обогащения с деки; 1 – дека с нарифлениями; 2 – опоры деки; 3 – кривошипно-шатунный механизм; 4 – короба для распределения воздуха по деке

Дека устанавливается с подъемом по ходу материала (по длинной оси) под углом 4–11° и имеет наклон 2–12 ° в поперечном направлении. Рабочая поверхность деки состоит из решет, выполненных из перфорированной стали. Эти решета называются рашпильными ситами, так как имеют отверстия с заусеницами, образовавшимися при пробивке отверстий. Поверх рашпильных сит на деке устанавливаются нарифления, расположенные под углом 9° к продольной оси деки. Нарифления имеют наибольшую высоту в нижнем углу загрузочного

торца деки. Высота нарифлений постепенно уменьшается и в конце деки они имеют наименьшую высоту. Эксцентриковый привод сообщает деке прямолинейные качания, направленные по; прямым углом к наклонным опорам.

Уголь равномерно загружается на деку питателем и образует на ней слой, называемый постелью. Под действием качаний с переменными ускорениями в течение хода уголь перемещается по деке с подбрасыванием, подобно тому, как это происходит на плоских качающихся грохотах. Под деку от вентилятора подается воздух. Воздух проходит через отверстия рашпильных сит и разрыхляет постель над декой. Часто воздух подается пульсирующим потоком; для этого на нагнетательном трубопроводе вентилятора устанавливается вращающийся двухлопастной клапан.

Совместное действие механического встряхивания и пульсирующего потока воздуха приводит к расслоению постели угольной массы на деке. Внизу у рашпильных сит образуется слой наиболее тяжелой пустой породы, далее следует слой зерен промежуточной плотности и, наконец, сверху слой угля. Высота нарифлений устанавливается с таким расчетом, чтобы в начале деки между нарифлениями полностью задерживались породные и промпродуктовые зерна, при этом слой угля остается свободным. При работе стола угольный слой, находящийся выше нарифлений, перемещается по деке в поперечном направлении под углом к оси сепаратора и разгружается вдоль борта у передней части деки.

Нижние тяжелые слои перемещаются по каналам, образованным нарифлениями. А так как высота нарифлений постепенно уменьшается, то слой промежуточных зерен, продвигаясь вперед, постепенно оказывается выше нарифлений и также начинает передвигаться в поперечном направлении, разгружаясь вдоль борта деки за слоем угля, ближе к торцовой ее части; пустая порода до конца деки движется в каналах между нарифлениями и разгружается в торцовой части деки. Как правило, с деки выделяют еще циркулирующий продукт, состоящий из зерен разной плотности. Это позволяет снизить засорение угольного концентрата высокозольными тяжелыми зернами и уменьшить потери угля с другими продуктами.

Для уравновешивания сил инерции, возникающих при движении тяжелых дек с переменными ускорениями, в одном агрегате устанавливают по две деки или предусматривают специальные грузы, вращающиеся на валу эксцентрика. Сепараторы обычно работают на замкнутом воздушном режиме. Над декой сепаратора устраивается зонт, присоединенный через циклон к всасывающей трубе вентилятора, подающего воздух под деку. В циклоне воздух очищается от ос-

новной массы пыли. От зонта особым вентилятором отсасывается еще некоторая часть воздуха (около 30 % общего расхода), выбрасываемая в атмосферу после очистки в отдельном циклоне или другом пылеочистителе. Таким образом, запыленный воздух, циркулирующий в системе, непрерывно разбавляется воздухом, подсасываемым из помещения.

Рабочая площадь дек сдвоенного сепаратора достигает 17 $м^2$. Однодековые сепараторы имеют площадь деки до 12 $м^2$. Число качаний деки можно изменять от 200 до 450 в минуту при эксцентриситете 6–16 *мм.* Число пульсаций воздуха 20–200 в минуту. Расход воздуха 7000–14000 $м^3/ч$ на 1 $м^2$ рабочей площади деки при избыточном давлении 300–400 *мм вод. ст.*

Пневматические сепараторы применяются для обогащения энергетических и коксующихся углей легкой и средней обогатимости крупностью до 75 *мм,* чаще для класса 13–50 или 13–75 *мм,* при влажности не более 8–10 %. Производительность пневматического сепаратора на угле мельче 75 *мм* составляет 7–9 *т/ч* на 1 $м^2$ рабочей площади деки.

В пневматической отсадочной машине разделение угольной массы по плотностям происходит на наклонном решете под воздействием пульсирующих потоков воздуха. Общий вид пневматической отсадочной машины изображен на рис. 1.13. В герметичном корпусе машины *1,* выполненном из стальных листов, установлено под углом 10–11° к горизонту неподвижное решето *11.* Пространство в корпусе машины ниже решета представляет собой воздушную распределительную камеру, к которой подводится воздух от вентилятора по трубе с дроссельными заслонками *16.* Продольной перегородкой камера разделена пополам и вращающимся двухлопастным клапаном-пульсатором *15* воздух попеременно пропускается то в одну, то в другую половину камеры. Таким образом, в каждой половине создается пульсирующий поток воздуха, проходящий через решето.

Для равномерного распределения воздуха под рабочим решетом с отверстиями 1,5 *мм* установлено другое решето *12* с отверстиями 6х12 *мм.* Пространство между ситами разделено перегородками на прямоугольные отсеки, которые заполнены фарфоровыми шариками *13* диаметром 14 *мм.* В нижней части каждый отсек перекрывается задвижками 14, служащими для регулирования распределения воздуха по поверхности деки. Над рабочим решетом на шарнирных подвесках качаются две стальные решетки *17* с квадратными отверстиями, регулируемые штурвалом *18.* Они приводятся в движение кривошипно-рычажным механизмом и служат для разравнивания угольной массы по всей длине и для продвижения ее вперед вдоль решета.

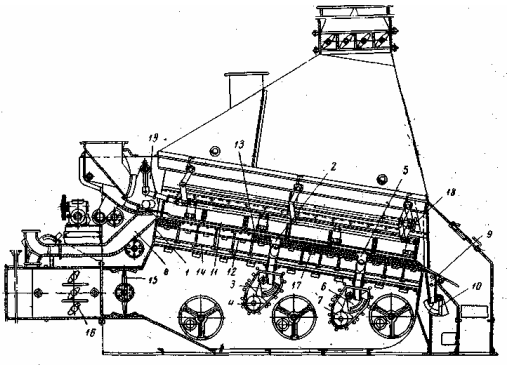


Рис. 1.13. Пневматическая отсадочная машина

По длине рабочее сито состоит из трех секций со щелями между ними. Под каждой щелью устроены карманы *2, 5* и *9* для разгрузки нижнего слоя материала, движущегося по решету (рис. 1.14). Карманы заканчиваются секторными затворами-питателями 5, *6* и *10* (рис. 1.13) и винтовыми конвейерами *4* и 7, которые выносят материал из кармана за пределы машины.

Исходный уголь секторным питателем *19* подается на решето машины. К питателю по трубе *8* подводится воздух. Под воздействием пульсирующего воздушного потока угольная постель на деке разрыхляется и по уклону движется вниз. Разравнивающая плита способствует этому движению.

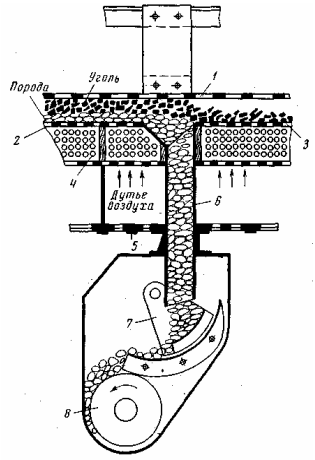


Рис. 1.14. Разгрузочный карман пневматической, отсадочной машины:
1 – плита-разравниватель;
2 и 3 – соответственно секции деки 1 и деки 2; 4 – фарфоровые шарики;
5 – заслонка-регулятор; 6 – карман для улавливания породы; 7 – затвор;
8 – винтовой конвейер

В процессе движения угольная постель расслаивается по плотностям: легкие угольные зерна выносятся в верхние слои, а тяжелые породные минералы образуют нижний слой. Порог перед второй секцией сита задерживает пустую породу и она разгружается вниз в первый карман *2*. На второй секции сита накапливаются зерна, имеющие промежуточную плотность между углем и породой, которые разгружаются во второй карман *5*. Остальная часть тяжелых зерен удаляется в конце третьей секции сита. Этот материал возвращается в загрузку машины как циркулирующая нагрузка. Угольные зерна в верхнем слое постели снимаются отсекателем *8* и направляются в желоб для концентрата. Таким образом, на машине можно получить четыре продукта.

Воздушная схема пневматической отсадочной машины может быть или открытой, или замкнутой. При открытой схеме воздух засасывается вентилятором из помещения и пульсаторами распределяется по машине. Отработанный воздух, содержащий пыль, отсасывается из машины отдельным вентилятором через циклон. Пыль оседает в циклоне, а очищенный воздух выбрасывается в атмосферу. Рабочая площадь деки машины достигает 3,2 $м^2$, расход воздуха 18000 $м^3/ч$. Число пульсаций 200–420 в минуту. Крупность обогащаемого угля 13–0 *мм,* производительность до 80 *т/ч.* Средняя удельная производительность зависит от крупности угля и составляет 7–13,5 *т/ч* на 1 $м^2$. Влажность угля не должна превышать 8 %.

1.4.2. Флотационный метод обогащения

1.4.2.1. Общее описание флотационного разделения минералов

Флотационный метод обогащения основан на различной способности минералов удерживаться на границе раздела двух фаз, обусловленной различием удельных поверхностных энергий минералов. Из всех разновидностей флотационного обогащения наибольшее распространение получил процесс пенной флотации, в котором для разделения минералов используется граница раздела вода – воздух. Энергично перемешиваемую пульпу, содержащую тонкие зерна измельченной руды насыщают воздухом, распределяя его в объеме пульпы в виде большого числа воздушных пузырьков. Пузырьки воздуха, контактируясь с жидкой фазой пульпы, создают границу раздела вода – воздух. Минеральные зерна, не смачиваемые водой, при столкновении с воздушными пузырьками закрепляются на этой границе. Агрегат, состоящий из воздушного пузырька с закрепившейся на нем твердой

частицей, имея плотность меньшую, чем плотность пульпы, всплывает на поверхность.

Масса поднявшихся пузырьков образует на поверхности пульпы слой пены, которую легко можно отделить от пульпы. В пену извлекаются зерна минералов, которые водой не смачиваются. Зерна минералов, смачиваемых водой, к воздушным пузырькам не прилипают и остаются в объеме пульпы. На рис. 1.15 показана схема флотационного разделения минералов.

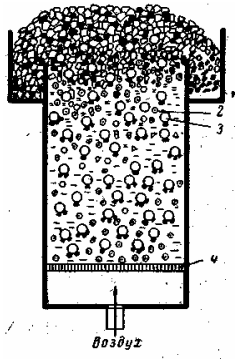


Рис. 1.15. Схема разделения минералов:
1 – минеральная частица, не смачиваемая водой;
2 – минеральная частица, смачиваемая водой;
3 – воздушный пузырек с закрепившейся частицей;
4 – пористая перегородка

Флотационный метод обогащения позволяет разделить любые минералы. Поверхностная энергия минеральных частиц, на различии которой основан этот метод, зависит от химического состава и кристаллической решетки. Естественные различия поверхностных энергий разделяемых флотацией минералов можно увеличивать, обрабатывая поверхность зерен минералов особыми веществами, называемыми *флотационными реагентами.*

То, что пока практически не все минералы разделяются флотацией, объясняется недостаточной изученностью процесса и тем, что еще не для всех возможных случаев найдены флотационные реагенты. В настоящее время все руды тяжелых цветных металлов, апатитовые, фосфоритовые, графитовые, серные, руды многих редких металлов, полевошпатовое сырье и угольные шламы обогащаются флотацией. Ведутся исследовательские работы по флотации руд черных металлов, керамического сырья и т. п. Развитие теории и практики флотации раздвигает границы применения этого метода.

Перед флотационным обогащением руда должна быть тонко измельчена. Размер зерен, которые могут поднимать воздушные пузырьки, зависит от плотности флотируемых минералов. Чем выше плотность, тем меньшие

по размеру зерна могут флотироваться. Например, при обогащении сульфидных руд флотируются зерна не крупнее 0,15–0,2 *мм,* а при флотации углей всплывают зерна размером 0,5–0,6 *мм.* Флотация позволяет обогащать с высокими показателями шламы, тонковкрапленные руды и комплексно использовать полиметаллические руды.

Пленочная флотация наблюдается при осторожном нанесении тонкого слоя мелких минеральных частиц на поверхность движущегося потока воды. Частицы не смачиваемых водой минералов задерживаются на поверхности и увлекаются потоком, а частицы минералов, которые смачиваются водой, тонут. Процесс пленочной флотации широкого применения не получил. В настоящее время он используется при флотогравитационной доводке концентратов, содержащих касситерит, вольфрамит и другие минералы.

Масляная флотация наблюдается при введении в пульпу большого количества масла, плотность которого меньше плотности воды. Частицы минералов, не смачиваемых водой, прилипают к всплывающим в воде каплям масла и скапливаются в слое на поверхности пульпы. Частицы минералов, смачиваемых водой, не прилипают к каплям масла и остаются в пульпе. Процесс в настоящее время не применяется.

Грануляционный процесс заключается в прилипании не смачиваемых водой минеральных частиц к каплям тяжелого масла. При столкновениях минерализованные масляные капли объединяются в гранулы, плотность которых больше плотности воды. Гранулы тонут, а частицы смачиваемых водой минералов выносятся восходящими потоками воды. Разделение ускоряется действием центробежных сил, возникающих при пропускании пульпы через центрифугу. Процесс применяется на некоторых зарубежных фабриках для обогащения коксующихся углей.

Флотогравитация – процесс обогащения на концентрационном столе с одновременной флотацией. Применяется при доводке черновых оловянных, вольфрамовых и других концентратов, из которых нужно выделить сульфиды железа и цветных металлов или какие-либо другие флотоактивные минералы. Одной гравитацией на столах это сделать обычно не удается, так как сульфиды имеют высокую плотность, близкую к плотности ценных минералов. Флотация в этом случае также неприменима, так как обрабатываемые черновые концентраты имеют большую крупность (до 3 *мм),* а измельчать их нерационально ввиду того, что ценные минералы переизмельчаются и теряются с хвостами при доводке. Применение флотореагентов, повышающих флотируемость минералов, подлежащих выделению из черновых кон-

центратов (например, сульфидов), позволяет сделать это на концентрационных столах.

Пульпа чернового концентрата крупностью 3 *мм* или мельче при высоком содержании твердого тщательно перемешивается с реагентами и после обесшламливания подается на концентрационные столы. При перемешивании покрытые соответствующими реагентами минералы образуют с пузырьками воздуха гранулы. При концентрации на столах эти гранулы оказываются на поверхности тонкого слоя воды, текущей по деке (пленочная флотация), и сносятся поперек нее в приемники хвостов и шламов.

Нефлотирующиеся зерна разделяются по плотностям и улавливаются в приемники концентраторов и промпродуктов.

Обесшламливание материала перед подачей на стол необходимо, так как мелкие зерна ценного минерала также будут смываться водой вместе с флотируемыми минералами.

Флотоотсадка при обогащении некоторых руд, например, фосфоритных, может быть применена для выделения отвальных хвостов из руды, измельченной до 5 *мм,* и для снижения потерь ценного минерала в результате извлечения флотацией зерен мельче 0,1–0,2 *мм,* плохо улавливаемых гравитационным методом.

Пульпа смешивается с флотореагентами и подается на флотоотсадочную машину, работающую с искусственной постелью. У этой машины глубина отделения над решетом увеличена примерно в три раза по сравнению с обычной машиной. Крупнозернистая часть руды разделяется отсадкой на тяжелую фракцию, разгружающуюся под решето и отвальные хвосты, уходящие через порог в конце машины. Мелкозернистая часть сосредотачивается в потоке пульпы над постелью. В этот поток из воздушного коллектора, размещенного над отсадочной машиной, по трубкам подается воздух, равномерно распределяемый аэратором в виде мелких пузырьков. В камерах отсадочной машины начинается флотация. Мелкие зерна ценного компонента собираются в пене и разгружаются отдельно, а нефлотирующиеся зерна удаляются через порог в конце машины. Крупнозернистый тяжелый материал разгружается из отсадочной машины и может быть направлен на дальнейшую переработку.

Жировой процесс представляет собой способ разделения минералов на границе раздела жир – вода и применяется для извлечения алмазов. На дно желоба, по которому течет пульпа, содержащая алмазы, наносится слой вязкого жира (вазелина). Пустая порода не закрепляется на жировой поверхности и сносится потоком, а алмазы и другие минералы, близкие к ним по флотационным свойствам, прилипают к

жировой поверхности и остаются на ней. Минерализованный слой жира периодически снимается, нагревается и отмывается специальными растворителями. Получаемый при этом свободный от жира черновой алмазный концентрат поступает на дальнейшее обогащение, осуществляемое на люминесцентных установках или путем выборки алмазов пинцетом при катодном облучении, в котором алмазы приобретают особую окраску и свечение.

Элементарный акт пенной флотации – закрепление единичного зерна на поверхности воздушного пузырька, в результате чего в пульпе появляются минерализованные пузырьки. При флотации пузырьки воздуха минерализуются или при столкновении с частицами, или в результате образования на минеральных поверхностях пузырьков газа, выделяющихся из раствора.

В настоящее время общепринято объяснять причины закрепления частиц на воздушных пузырьках смачиваемостью поверхности минералов водой. Частицы минералов, хорошо смачиваемых водой, т. е. минералов с гидрофильными поверхностями, не закрепляются на воздушных пузырьках. Закрепляться будут частицы минералов с гидрофобными поверхностями, которые плохо смачиваются водой. Смачиваемость минеральных поверхностей можно изменять воздействием флотационных реагентов.

Смачивание происходит на границе соприкосновения трех фаз в результате молекулярного взаимодействия воды, поверхности твердого тела и воздуха. Капля воды, растекаясь по поверхности твердого тела, вытесняет с нее воздух. В зависимости от степени смачиваемости твердой поверхности вода, покрыв некоторую площадь, больше не растекается. Наступает состояние равновесия.

Степень смачивания твердой поверхности принято количественно оценивать величиной краевого угла смачивания θ (рис. 1.16, *а*). Краевым углом смачивания называется угол с вершиной на периметре смачивания, образованный поверхностью раздела двух фаз с поверхностью третьей фазы. Краевой угол всегда отсчитывается через жидкую фазу. Величина краевого угла теоретически может меняться от нуля (полное смачивание, абсолютная гидрофильность) до 180 ° (капля не растекается, полное отсутствие смачивания, абсолютная гидрофобность). Полное несмачивание практически не имеет места.

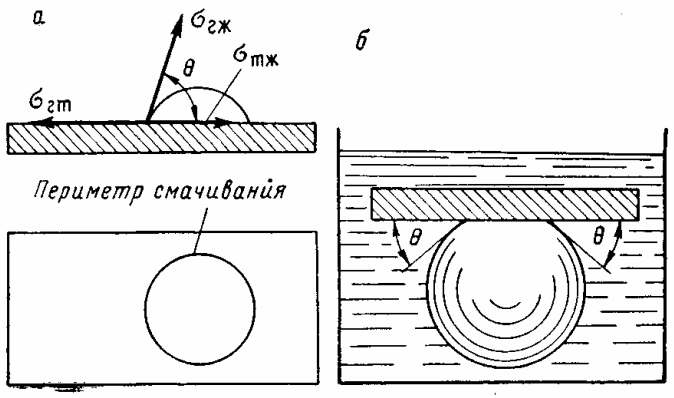


Рис. 1.16. Схема смачивания минеральной поверхности:
а – капля жидкости на поверхности твердого тела; б – воздушный пузырек на поверхности твердого тела в пульпе

Равновесное значение краевого угла определяется по формуле

$$cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{гж}},$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жт}$ и $\sigma_{гж}$ – поверхностные натяжения на границах раздела твердое – газ, жидкое – твердое и газ – жидкое, *дин/см.*

При растекании жидкости по твердой поверхности краевой угол не достигает равновесного значения вследствие гистерезиса смачивания – явления, тормозящего перемещение периметра смачивания по твердой поверхности. При растекании жидкости по твердой поверхности гистерезисный угол больше равновесного угла смачивания, определяемого по формуле. Установлено, что гистерезис смачивания больше на шероховатых и более гидрофобных поверхностях. После воздействия флотореагентов, гидрофобизирующих поверхность минералов, гистерезис смачивания увеличивается.

При закреплении частицы на воздушном пузырьке наблюдается вытеснение воды с минеральной поверхности (рис. 1.16, б). В этом случае явление гистерезиса, препятствуя увеличению периметра смачивания и краевого угла, приводит к тому, что гистерезисный угол становится меньше равновесного. В момент закрепления гистерезис смачивания, препятствуя увеличению площади контакта пузырька с

минеральной частицей, играет отрицательную роль. При отрыве частицы от пузырька площадь контакта и периметр смачивания уменьшаются и гистерезис смачивания будет затруднять этот отрыв. Практически при флотации наблюдаются краевые углы меньше 90 °.

Флотационной силой называется вертикальная составляющая сил поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ, приложенных к частице по всему периметру смачивания. Флотационная сила и гидро-статическое давление на нижнюю грань частицы препятствуют отрыву ее от пузырька воздуха.

При работе флотационных машин воздух всегда растворяется в воде и выделяется из раствора. Установлено, что воздух из раствора выделяется преимущественно в виде мелких пузырьков на гидрофобных поверхностях. Частицы минералов, покрытые мелкими пузырьками, легче закрепляются на крупных пузырьках.

Коалесцентный механизм элементарного акта наблюдается при флотации минералов, обладающих высокой естественной гидрофобностью (уголь, сера, графит, молибденит, тальк), с помощью углеводородных масел. Капельки масла при столкновениях с пузырьками воздуха растекаются по поверхности последних, покрывая их сплошным слоем, а при столкновениях с гидрофобными минеральными частицами образуют капли с большими краевыми углами. При столкновении обмасленного пузырька, воздуха с частицей, на поверхности которой имеется хотя бы одна капля масла, произойдет закрепление частицы на пузырьке.

1.4.2.3. Технология флотационного процесса

К факторам, определяющим ход флотационного процесса, относятся: крупность и гранулометрический состав руды, плотность пульпы, реагентный режим, продолжительность флотации, скорость потока пульпы через флотомашины, интенсивность аэрации и перемешивания пульпы в машине, температура пульпы.

Значение большинства факторов, обеспечивающих наилучшие результаты флотации, устанавливается опытным путем. В зависимости от колебаний свойств состава руды и реагентов регулируются только некоторые факторы, чаще всего реагентный режим.

Крупность, до которой измельчают руду перед флотацией, должна быть такой, чтобы обеспечивалась необходимая полнота раскрытия зерен минералов при возможно меньшем образовании шламов. Максимальный размер, при котором еще могут извлекаться частицы флотацией, зависит от гидрофобности, плотности и формы минераль-

ных зерен. Минералы высокой гидрофобности и малой плотности могут флотироваться при большей крупности, чем минералы, менее гидрофобные и имеющие большую плотность. Минеральные зерна угловатые и чешуйчатой формы флотируются при большей крупности, чем зерна округлой формы. Шламистые, очень мелкие частицы (мельче 5 *мк)* флотируются неселективно. Крупность материала, поступающего во флотацию, определяется экспериментально.

Плотность пульпы влияет на извлечение в пену флотируемого минерала, на содержание в концентрате извлекаемого компонента, на расход реагентов, на производительность флотационных машин. Флотация руд большой плотности твердого осуществляется в более плотных пульпах, чем руд меньшей плотности. Максимальное извлечение флотируемого минерала в пенный продукт достигается при некоторой плотности пульпы, уменьшаясь в разбавленных и очень плотных пульпах. При флотации разбавленных пульп получаются пенные продукты с высоким содержанием ценного компонента. Поэтому основную и контрольную флотации ведут в более плотных, а перечистку черновых концентратов – в менее плотных пульпах. С увеличением плотности пульпы несколько повышается производительность флотационных машин и уменьшается расход реагентов. Оптимальную плотность пульпы подбирают так, чтобы получалось наиболее высокое извлечение при кондиционном содержании ценного компонента в концентрате.

Реагентный режим определяется перечнем применяемых флотационных реагентов, их расходом, порядком подачи в процесс и продолжительностью контакта реагентов с пульпой. Реагентный режим устанавливается при лабораторных исследованиях обогатимости полезных ископаемых и уточняется полупромышленными испытаниями. В большинстве случаев реагенты во флотационный процесс подаются в следующем порядке: регуляторы среды, депрессоры или активаторы (в зависимости от свойств флотируемых минералов), собиратели, пенообразователи. Регуляторы среды обычно загружаются в мельницу, депрессоры (активаторы) – в мельницу или в слив классифицирующих аппаратов, собиратели – в контактные чаны, в насосы, подающие пульпу на флотацию, или в первые камеры флотационных машин, пенообразователи – в первые камеры флотационных машин.

Различают сосредоточенную и дробную загрузку реагентов. Дробная загрузка применяется тогда, когда реагент быстро исчезает из пульпы в силу тех или иных химических взаимодействий. Количество реагентов, подаваемое в отдельные точки технологического процесса, определяется опытным путем.

Продолжительность флотации определяет содержание и извлечение флотируемого компонента в концентрат. Кривая $\varepsilon = f(t)$ (рис. 1.17) показывает, что существует некоторая оптимальная продолжительность флотации. Увеличение ее сверх этого оптимума экономически невыгодно. Незначительное повышение извлечения в этой области может быть достигнуто только при большом увеличении продолжительности флотации и сопровождается заметным ухудшением качества концентрата и снижением производительности флотационных машин. Продолжительность флотации устанавливается опытным путем при полупромышленных испытаниях.

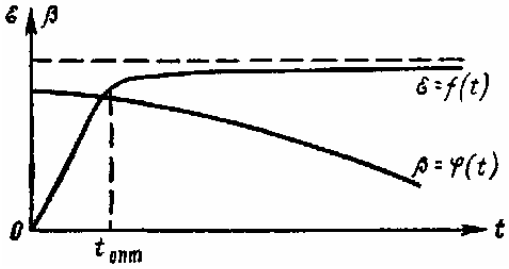


Рис. 1.17. Зависимость извлечения ε и содержания β флотируемого компонента в концентрате от времени флотации

Скорость потока пульпы через флотомашины, как показали опыты, проведенные в промышленных условиях, отражается на результатах флотации. Необходимо так подбирать флотационные машины и устанавливать число секций на фабрике, чтобы в машины основной и контрольной флотации пульпа подавалась со скоростью от 1 до 2 объемов камеры в минуту.

Аэрация измеряется в литрах воздуха в минуту на 1 м^2 зеркала пульпы в машине. С увеличением аэрации уменьшается продолжительность флотации, необходимая для достижения того же извлечения. Чрезмерное увеличение аэрации может ухудшить результаты флотации, так как при этом усиливается процесс коалесценции (слияния) пузырьков. Более крупные пузырьки всплывают с большей скоростью, что увеличивает возможность отрыва от них минеральных частиц. Избыточная аэрация пульпы снижает производительность флотационных машин. Нужная степень аэрации пульпы устанавливается опытным путем.

Перемешивание пульпы во флотационных машинах необходимо: для поддержания минеральных частиц во взвешенном состоянии, для

равномерного распределения частиц и пузырьков воздуха по всему объему, для диспергирования воздуха, поступающего в машину. Результаты флотации зависят не только от общей аэрации во флотационных машинах, но и от размеров пузырьков воздуха. Нужны как крупные пузырьки *(d* ≈ 1 *мм)* для подъема минеральных частиц, так и мелкие для активации частиц. Минеральные зерна, покрытые мелкими воздушными пузырьками, быстрее прилипают к крупным пузырькам. Если в пульпе очень много крупных пузырьков, то результаты флотации ухудшаются, так как укрупнение пузырьков сопровождается уменьшением площади их поверхности и увеличением скорости всплывания. Перемешивание пульпы должно быть интенсивнее в нижней части машины. При очень сильном перемешивании зона пенообразования не будет спокойной, что увеличивает возможность отрыва минеральных частиц от воздушных пузырьков и приводит к ухудшению результатов флотации.

Температура пульпы. Флотация протекает быстрее при повышении температуры пульпы. Это ускорение особенно заметно при использовании в качестве собирателей жирных кислот. Депрессия жидким стеклом усиливается с ростом температуры пульпы.

1.4.3. Магнитный метод обогащения

1.4.3.1. Физические основы магнитного обогащения

Магнитное обогащение основано на разном поведении минеральных зерен в магнитном поле в зависимости от их магнитных свойств.

За единицу магнитной массы принимается такое количество магнетизма, которое при помещении его на расстоянии 1 *см* от другого такого же количества магнетизма воздействует на него с силой в 1 *дин.*

Магнитным моментом тела называется произведение магнитной массы полюса на расстояние между полюсами.

Магнитное поле характеризуется напряженностью *H,* т. е. силой, с которой оно воздействует на единицу положительной магнитной массы, помещенной в данной точке поля,

$$H = \frac{F}{m},$$

где *H* – напряженность поля;

F – сила, действующая на магнитную массу *m* в данной точке поля.

Напряженность поля в системе единиц СГСМ измеряется в эрстедах *(э).* Поле напряженностью в 1 э воздействует на единицу положительной магнитной массы с силой в 1 *дин.*

Магнитный момент, отнесенный к единице объема тела, называется интенсивностью намагничивания.

Отношение интенсивности намагничивания к напряженности магнитного поля, в котором находится тело, называют объемной магнитной восприимчивостью тела

$$\aleph = \frac{I}{H}.$$

В системе СГСМ это безразмерная величина.

Если объемную магнитную восприимчивость отнести к единице массы, то получим удельную магнитную восприимчивость тела

$$\chi = \frac{\aleph}{\delta}, \; см^3/г,$$

где δ – плотность тела, $г/см^3$.

Удельная магнитная восприимчивость имеет размерность, обратную плотности. Магнитная восприимчивость характеризует магнитные свойства минералов. Она показывает способность минералов изменять свой магнитный момент под воздействием внешнего поля.

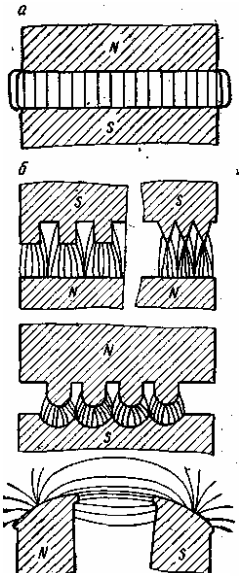


Рис.1.18. Магнитные поля:
а – однородное;
б – неоднородные

Магнитные поля, в которых напряженность поля в любой точке постоянна по величине и направлению, называются *однородными.*

Магнитные поля, в которых напряженность поля в разных точках неодинакова по величине и направлению, называют *неоднородными.* На рис. 1.18 показаны однородное и неоднородное магнитные поля. Неоднородное магнитное поле характеризуется градиентом поля, т. е. скоростью изменения напряженности в пространстве в направлении возрастания напряженности,

$$\text{grad } H = \frac{\Delta H}{\Delta x} = \frac{dH}{dx}, \; э/см,$$

где grad H – градиент магнитного поля;]

∇x – расстояние, на котором напряженность поля изменяется на величину ∇H.

Магнитной силой F_n поля в данной точке называют произведение градиента поля на величину напряженности в этой точке:

$$F_{\text{п}} = HgradH,\ э^2/см.$$

Все тела по своим магнитным свойствам разделяются на *парамагнитные*, которые при внесении в магнитное поле втягиваются в участки поля с наибольшей напряженностью, и *диамагнитные*, которые при внесении в магнитное поле выталкиваются в участки с меньшей напряженностью. Среди парамагнитных имеется группа тел, обладающих особо сильными магнитными свойствами, называемых *ферромагнитными*. К ферромагнитным относятся металлы (железо, никель, кобальт) и минералы (магнетит, пирротин). Диамагнитными свойствами обладают медь, алюминий, серебро и в особенности висмут и сурьма.

В обогащении принята классификация минералов по величине их магнитной восприимчивости:

1. *Сильномагнитные (или ферромагнитные) минералы* с удельной магнитной восприимчивостью $\chi > 3 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$. Сюда относятся магнетит, пирротин, магнетит (γ Fe_2O_3). Эти минералы извлекаются на магнитных сепараторах с полем слабой напряженности ($H \approx 1500$ э);

2. *Слабомагнитные минералы* с удельной магнитной восприимчивостью от $\chi = 6 \cdot 10^{-4}$ до $\chi = 15 \cdot 10^{-6}$ $см^3/г$. Сюда относятся многие минералы, например вольфрамит, гранат, биотит, гематит. Минералы этой группы извлекаются на магнитных сепараторах с полем высокой напряженности (H от 4000 до 17 000 э);

3. *Немагнитные минералы* с удельной магнитной восприимчивостью $\chi < 15 \cdot 10^{-6}$ $см^3/г$. К ним относятся кварц, полевой пшат, мусковит, касситерит и др. Минералы этой группы не поддаются обогащению методом магнитной сепарации.

Минеральное зерно, внесенное в магнитное поле, намагничивается. Интенсивность намагничивания I определяется свойствами минерала и напряженностью поля H. Намагниченное зерно взаимодействует с магнитным полем. Магнитная сила $F_м$, действующая на минеральное зерно, определяется по формуле

$$F_м = \chi\ H\ grad\ HM,\ э^2/см,$$

где M – масса зерна, г;

χ – удельная магнитная восприимчивость тела, $см^3/г$.

В однородном магнитном поле grad $H = 0$ и магнитные частицы подвергаются воздействию вращающего момента, ориентирующего их параллельно силовым линиям поля. В неоднородном поле магнитные частицы испытывают также воздействие силы притяжения в направлении наибольшей напряженности поля. Магнитная сила обусловливает отделение магнитных частиц от немагнитных при перемещении руды через поле магнитного сепаратора.

Минеральные зерна, для которых магнитная сила больше суммы механических сил, действующих на зерно при прохождении через магнитное поле, будут притягиваться к полюсам магнитной системы сепаратора и извлекаться в магнитный продукт. Минеральные зерна, имеющие низкую магнитную восприимчивость, практически не намагничиваются и не взаимодействуют с магнитным полем. Они пройдут через поле только под действием механических сил (силы тяжести, силы трения) и будут выделяться в немагнитный продукт.

Промышленностью изготовляются сепараторы для сухого и мокрого обогащения.

Магнитный метод обогащения широко применяется при обогащении железных и марганцевых руд и при доводке концентратов, получаемых на обогатительных фабриках руд редких металлов.

1.4.3.2. Сепараторы для сильномагнитных руд

Для сухого обогащения магнетитовых руд крупностью до 70 или 150 *мм* применяют барабанные сепараторы с электромагнитной системой. При крупности руды до 40 *мм* можно применять барабанные сепараторы с постоянными магнитами.

На рис. 1.19 показана схема однобарабанного сепаратора.

Магнитная система неподвижно закреплена на оси. Полюса магнитов чередуются вдоль оси барабана. Вокруг системы на той же оси вращается барабан из немагнитного материала. Поверхность барабана футерована резиной для защиты её от износа.

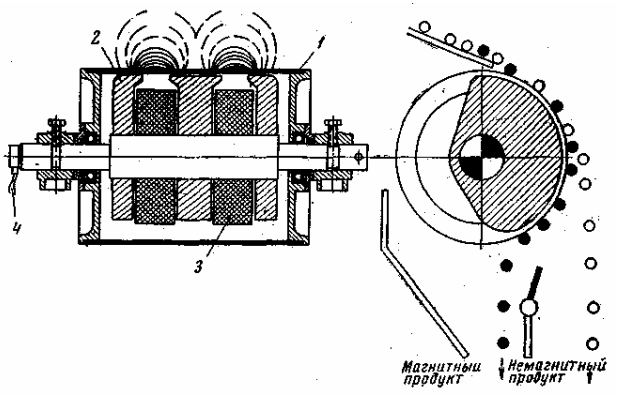


Рис. 1.19. Схема однобарабанного сепаратора для сильномагнитных руд:
1 – вращающийся барабан; 2 – неподвижные полюса магнита;
3 – катушки электромагнита; 4 – подвод тока

Исходная руда вибрационным лотковым питателем ровным слоем подается на барабан. Магнитные зерна, притянутые к барабану, проходят над магнитами и отрываются в месте, где кончается зона действия магнита. Немагнитные зерна не реагируют на магнитное поле сепаратора и сбрасываются с барабана по параболической траектории. Барабан помещен над коробкой, имеющей два отделения для приема магнитного и немагнитного материала. Шибер над перегородкой в коробке позволяет точнее разделять потоки материала. Диаметр барабана 600–900 *мм*, длина 1000–2000 *мм.* Напряженность магнитного поля на поверхности барабана 1400–1500 э. Окружная скорость на поверхности барабана 1–3 *м/сек.* Производительность сепаратора на 1 *м* длины барабана на руде крупностью –40+0 *мм* составляет 60–100 *т/ч.*

Изготовляют однобарабанные сепараторы, а также сепараторы-агрегаты, состоящие из трех или четырех барабанов. В многобарабанных сепараторах можно осуществлять основную сепарацию и перечистку хвостов и получать три продукта – концентрат, промпродукт и хвосты.

Если полюса магнитов перемежаются по длине барабана, то в сепараторе нет магнитного перемешивания. Магнитные зерна, прижатые магнитным притяжением к барабану, не переворачиваются при прохождении над магнитом. Чередование полюсов по ходу материала вызывает перемешивание и способствует высвобождению немагнитных зерен из массы зерен на барабане и получению боле чистых магнитных продуктов (рис. 1.20).

Увеличивая число полюсов магнитной системы по окружности и скорость вращения барабана, можно создать высокочастотное "бегущее" магнитное поле и энергичное магнитное перемешивание.

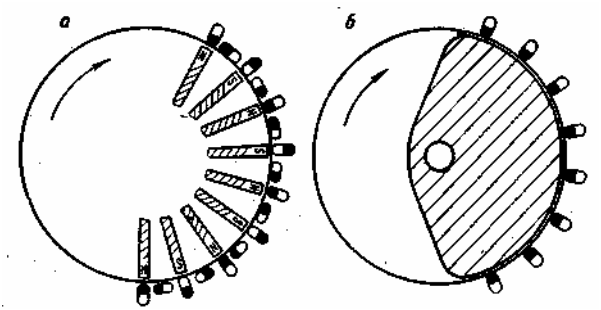


Рис. 1.20. Схема барабанного сепаратора:
а – с магнитным перемешиванием; б – без магнитного перемешивания

В таких сепараторах скорость вращения барабана достигает. 300 *об/мин;* при числе полюсов 25 для точки на барабане будет 300 х 25 = 7500 перемен полярности, т. е. частота "бегущего" поля составит 125 *гц.*

Для мокрого обогащения сильномагнитных руд крупностью меньше 6 *мм* применяют барабанные сепараторы с постоянной магнитной системой.

Барабан из немагнитного материала вращается вокруг неподвижной трех- или пятиполюсной системы. Барабан смонтирован в ванне, конструкция которой может быть различной. В сепараторах с прямоточной ванной исходная пульпа загружается в коробку-питатель и по лотку подается под вращающийся барабан. Барабан вращается по ходу пульпы. Магнитные зерна притягиваются к барабану, выносятся им из зоны действия магнитной системы и смываются водой в концентратный желоб. Немагнитные зерна проходят под барабаном и разгружаются через отверстия в днище ванны. Диаметр барабана 600–900 *мм,* длина 1000–2500 *мм.* Окружная скорость на поверхности барабана 1,2 *м/сек.* Напряженность магнитного поля на барабане 1100–1400 э.

Сепараторы с прямоточными ваннами применяют для обогащения крупнозернистых материалов (крупность зерен мельче 6 *мм*). Для мелкозернистых материалов (мельче 0,5 *мм)* рекомендуются сепараторы с противоточными ваннами. Здесь барабан вращается навстречу потоку пульпы. Ванна мелкая, разгрузка хвостов осуществляется через сливной порог.

Для тонкозернистых материалов применяют сепараторы с полупротивоточной ванной, в которых пульпа подается под барабан снизу.

Производительность барабанных сепараторов зависит от крупности обогащаемого материала: для материала крупностью –2 +0 *мм* нагрузка на 1 *м* длины барабана составляет 38–45 *т/ч* по твердому; для материала крупностью –0,2 +0 *мм* – 15–20 *т/ч* и для материала крупностью –0,1 + 0 *мм* – 9–10 *т/ч.*

В один агрегат-сепаратор часто компонуется 3–4 барабана и в одном аппарате проводятся несколько операций: основная сепарация, перечистка магнитной фракции и контрольная сепарация хвостов. Барабанные сепараторы широко применяются на магнито-обогатительных фабриках.

1.4.3.3. Сепараторы для слабомагнитных руд

Для обогащения слабомагнитных руд применяют сепараторы с высокой напряженностью магнитного поля, которая достигается в замкнутых магнитных системах с сильными неоднородными полями.

Валковый сепаратор для мокрого и сухого обогащения слабомагнитных руд крупностью мельче 3 (6) *мм* показан на рис. 1.21. Магнитная система состоит из сердечников и катушек обмотки на них, полюсных наконечников и валков. Валки имеют выступы, против которых в полюсных наконечниках предусмотрены вырезы, усиливающие неоднородность поля. В наконечниках имеются отверстия, расположенные против выступов валка. Сыпучий сухой материал или пульпа через загрузочную воронку-питатель подается на наконечники под валки. Немагнитные зерна через прорези в наконечниках попадают в хвостовое отделение ванны (коробки), а магнитные зерна выносятся валками из зоны действия магнитных сил и попадают в отделения коробки для магнитной фракции.

Характеристика сепаратора: размеры валка D x L = 270 x 1000 *мм,* скорость вращения валка 50–90 *об/мин,* напряженность магнитного поля 10 000 – 12 000 *э,* производительность до 4 *т/ч,* на материале крупностью мельче 3 *мм.*

Сепараторы такого типа применяют для мокрого обогащения марганцевых руд и для сухой доводки концентратов, выделенных из руд редких металлов.

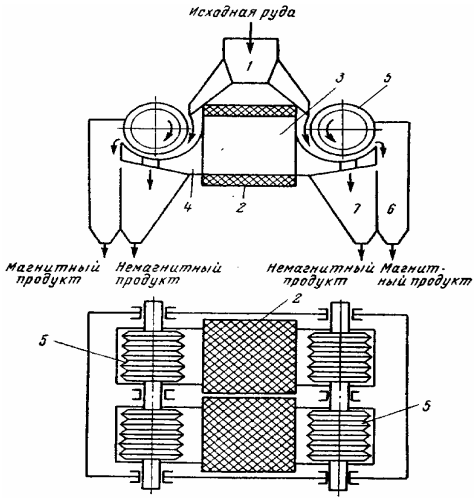


Рис.1.21. Схема валкового сепаратора для сухого и мокрого обогащения слабомагнитных руд:
1 – питатель; 2 – катушка обмотки; 3 – сердечник; 4 – полюсные наконечники; 5 – валки; 6 – приемник магнитного продукта; 7 – приемник немагнитного продукта

Для сухого обогащения слабомагнитных руд редких металлов применяют дисковые сепараторы (рис. 1.22). Магнитная система состоит из электро-магнитов, полюса которых замыкаются через воздушный зазор железными дисками, имеющими форму, опрокинутой тарелки. В рабочий зазор между полюсами магнитов и дисками материал ровным слоем подается по вибрационному горизонтальному лотку. Наклон оси вращающихся дисков по отношению к лотку, а также зазор между краями дисков и лотком могут изменяться. Диаметр дисков несколько больше ширины лотка. Таким образом, при двух дисках материал проходит через четыре рабочих зазора с последовательно увеличивающейся напряженностью поля. Магнитные зерна притягиваются к дискам и сбрасываются с них по выходе зерен из зоны действия магнитных сил. Немагнитный материал удаляется в конце лотка. Напряженность поля у края дисков достигает 16 000э. Ширина лотка 400 *мм.* Производительность сепараторов 100 – 400 *кг/ч.*

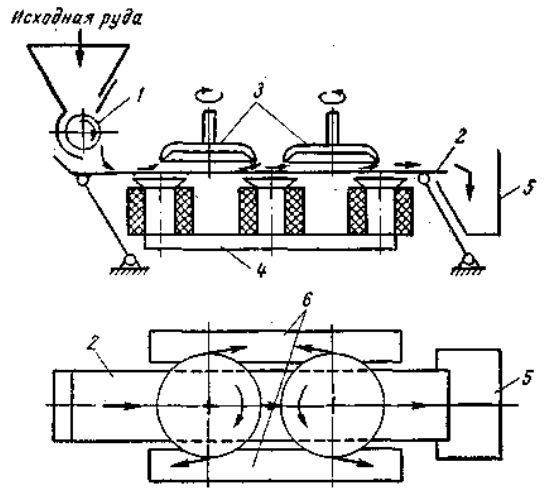


Рис. 1.22. Схема дискового магнитного сепаратора для сухого обогащения слабомагнитных руд:
1 – барабанный питатель; 2 – вибрационный лоток; 3 –диски из мягкого железа; 4 – электромагнитная система; 5 – приемник немагнитного продукта; 6 – приемник магнитного продукта

1.4.3.4. Магнетизирующий обжиг руд

Слабомагнитные минералы железа – гематит, лимонит, сидерит – при обжиге в соответствующих условиях переходят в сильномагнитные – магнетит и маггемит. Для перевода гематита и лимонита в магнитную форму ведут восстановительный обжиг. В качестве восстановителя применяют уголь, природные газы или газы металлургических печей, содержащие окись углерода и водород. Восстановление гематита проходит по реакции

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2.$$

Обжигают руды после дробления их приблизительно до 25 или 6 *мм* в трубчатых вращающихся печах большой длины или в печах кипящего слоя. После обжига и охлаждения руду измельчают и обогащают на магнитных сепараторах со слабым полем.

Для восстановительного обжига гематитовой руды расходуется условного топлива (7000 *ккал/кг)* 3–4 % от веса сухой руды и около

2,5 *квт. ч/т* электроэнергии (на транспорт, привод печей, вентиляторов, дымососов). Восстановительный обжиг является дорогой операцией. Поэтому процесс обжига с последующей магнитной сепарацией может применяться только для отдельных разновидностей бурожелезняковых и кварцитовых руд, которые нельзя обогащать гравитацией, флотацией или магнитной сепарацией.

1.4.4. Электрический метод обогащения

Для электрической сепарации полезных ископаемых используется различие в электрических свойствах минералов. Электрические свойства минералов (электропроводность, диэлектрическая постоянная и др.) определяют величину электрических сил, действующих на минеральные зерна, перемещаемые в электрическом поле.

Минеральные зерна в электрическом поле движутся по разным траекториям, что используется для их разделения.

В современных электрических сепараторах заряженные частицы соприкасаются с заряженным электродом противоположного знака, при этом частицы-проводники быстро приобретают заряд электрода и отталкиваются от него, как заряженные одинаковыми знаками. Частицы-непроводники не изменяют своего заряда и притягиваются к электроду. Сила взаимодействия электрических зарядов (отталкивание и притяжение) определяется законом Кулона, она прямо пропорциональна произведению величин зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Для электрической сепарации величина заряда частиц имеет основное значение по сравнению с электрическими силами воздействия неоднородного электрического поля.

Электрический заряд частицам можно придать разными способами: контактом с заряженным электродом, ионизацией – адсорбцией ионов на поверхности минеральных частиц, электризацией трением, нагревом (пироэлектрический эффект), индукцией в электрическом поле. Наиболее важное практическое значение имеют способы: контакт с заряженной поверхностью, ионизация в поле коронного разряда и трение. Коронный разряд (незавершенный пробой воздушного прослоя между электродами) создает поток ионов, направленный к противоположному электроду, и минеральные частицы приобретают заряд вследствие адсорбции ионов на их поверхности. Коронный разряд создается подачей высокого напряжения (20–40 *кв)* на электрод малого диаметра или имеющего острые и тонкие края.

Состояние поверхности разделяемых минералов имеет важное значение в процессе электрической сепарации. Обработкой поверхности ми-

нералов реагентами можно изменить поведение частиц в электрическом сепараторе. Реагентная обработка минеральных зерен перед флотацией и электрической сепарацией имеет общую теоретическую основу. Гидрофильные поверхности адсорбируют влагу и обладают повышенной электропроводностью. Вследствие малой величины электрических сил, действующих в процессе электрической сепарации, она может применяться только для сухих материалов мельче 4 *мм.*

В практике наибольшее распространение получили барабанные коронные и коронно-электростатические сепараторы.

Схема коронного барабанного электрического сепаратора показана на рис. 1.23. На раме в подшипниках вращается металлический барабан – осудительный электрод *3.* На некотором расстоянии от него в изолированной рамке, параллельно образующим барабана, натянуто несколько тонких проводников – коронирующих электродов *4.*

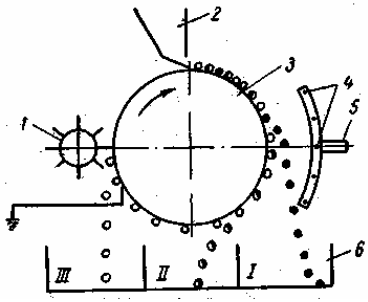


Рис. 1.23. Схема коронного барабанного электрического сепаратора

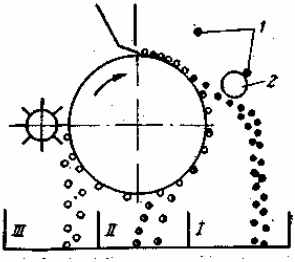


Рис. 1.24. Схема барабанного электросепаратора с отклоняющим электродом:
1 – коронирующие электроды;
2 – отклоняющий электрод

Над барабаном установлена загрузочная воронка 2, а под барабаном приемный бункер 6, состоящий из нескольких отделений для приема продуктов обогащения. Для очистки барабана от налипающих частиц предусмотрена вращающаяся щетка *1.* Для создания коронного разряда на коронирующие электроды подаётся высокое напряжение. Осудительный электрод заземлен.

Вращающимся барабаном материал из бункера подается в зону коронного разряда. Минеральные зерна на поверхности барабана получают заряд от потока ионов. Непроводящие частицы не разряжаются на барабане, удерживаются на его поверхности и разгружаются в отде-

ление *III* бункера. Проводящие частицы быстро разряжаются и отрываются от барабана под действием электрических сил отталкивания и силы тяжести и попадают в отделение *I* бункера. Полупроводящие частицы разгружаются в среднее отделение *II*.

На траекторию оторвавшихся от барабана частиц может влиять искажение электрического поля у поверхности барабана, возникающее при установке дополнительного отклоняющего электрода (рис. 1.24), на который подается высокое напряжение. В таком сепараторе сочетается разделение в поле коронирующего разряда и отклонения частиц в электростатическом поле.

В промышленных электрических сепараторах обычно компонуется несколько барабанов, на которых производится основная сепарация и перечистка одного из продуктов.

Электрическая сепарация применяется главным образом для доводки некондиционных концентратов руд редких металлов (оловянно-вольфрамовых, титано-циркониевых, тантало-ниобиевых и др.). Она используется при обогащении керамического сырья стекольных песков, фосфоритов, слюд, алмазов и др.

Процессы разделения в поле коронного разряда применяются также для обеспыливания (электрофильтры).

1.4.5. Обогатительные фабрики

1.4.5.1. Промышленная площадка обогатительной фабрики

Наиболее экономичным является размещение обогатительной фабрики и металлургического завода непосредственно при рудной базе. Если же такое размещение невозможно, то обогатительную фабрику располагают: на месторождении, при заводе или между заводом и месторождением.

По транспортным расходам наиболее экономичен первый вариант, особенно в тех случаях, когда выход концентрата невелик. При больших выходах концентратов может оказаться более выгодным второй вариант, так как тариф на перевозку концентратов выше, чем на перевозку руды. Кроме того, при перевозке концентратов появляются неизбежные потери металлов, а подаваемые с фабрики прямо на завод концентраты иногда можно не сушить.

Размещение фабрики на территории рудника или завода позволяет уменьшить управленческие расходы и затраты на водоснабжение, электроснабжение, ремонтное обслуживание, материальное снабжение и на культурно-бытовое и коммунальное обслуживание трудящихся.

Флотационные фабрики (без оборотной воды)…. 3 – 5

Обогатительные фабрики, перерабатывающие сырье нескольких месторождений, целесообразно располагать в пункте, определяющем минимальные расходы на транспорт исходного сырья и концентратов. Если на месторождении недостаточно воды, то обогатительную фабрику приходится размещать ближе к источнику водоснабжения.

Площадь территории, занимаемой обогатительной фабрикой, зависит от технологического процесса и от ее производительности.

Желательно, чтобы площадки для флотационных и магнитообогатительных фабрик имели уклон 10–15°, а гравитационные фабрики – более крутой уклон, обеспечивающий самотечный транспорт продуктов.

На обогатительных фабриках выделяются пыль, дымовые газы, создаются шумы. Поэтому ее не следует располагать близко к жилому поселку. Она должна размещаться с подветренной стороны жилого района на расстоянии 300–500 *м.*

1.4.5.2. Цеха и отделения обогатительной фабрики

Производственные отделения и цеха: цех дробления, включающий сооружения для приема руды, корпус крупного дробления,, склады руды, корпуса среднего и мелкого дробления; главный корпус, включающий отделение измельчения и отделение обогащения; цех обезвоживания, включающий отделения сгущения, фильтрования, сушки, реагентное отделение; отдел технического контроля; склады готовой продукции, погрузочные устройства; хвостовое хозяйство.

Вспомогательные цеха, отделения и службы: водоснабжение, электроснабжение, ремонтный цех, склады материалов и запасных частей, котельная и склад топлива, научно-исследовательская и химическая лаборатории, управление фабрикой и административно-хозяйственная служба.

Цеха и корпуса на площадке обогатительной фабрики располагаются так, чтобы потоки материала направлялись по кратчайшим путям с использованием рельефа местности для самотека. Здания и сооружения располагаются на площадке с определенными разрывами. Не следует строить много мелких зданий, их нужно объединять (блокировать) в общие здания.

Объем производственных зданий зависит от производительности фабрики.

Обогатительные фабрики потребляют много воды. Удельный расход воды, $м^3/т$:

Магнитообогатительные фабрики при тонком из

мельчении ……..…….	3 – 6
в том числе свежей воды ……	1,5 – 3
Углеобогатительные фабрики, применяющие отсадку (без оборотной воды) …….	6 – 8
Гравитационные фабрики с отсадкой и концентрацией на столах……...	10 – 15

Абсолютный, расход воды на флотационной фабрике производительностью 30 000 *т/сутки* составляет до 150 000 $м^3$*/сутки.* Всегда желательно использовать на фабрике оборотную воду, т. е. возвращать в процесс сливы сгустителей, фильтраты, осветленные воды из хвостохранилища. Использование оборотной воды не только снижает расход свежей воды, но и уменьшает сброс загрязненных вод в открытые водоемы.

В настоящее время большая часть углеобогатительных фабрик работает по замкнутой схеме водно-шламового хозяйства, т.е. с полным использованием оборотной воды. При этом расход свежей воды резко снижается.

Удельные расходы электроэнергии по обогатительным фабриками зависят от принятого технологического процесса и производительности.

Производительность, *т/сутки*	Удельный расход электроэнергии, *квт·ч/т*	
Флотационные фабрики	Один концентрат	Два концентрата
100 – 500	45 – 40	60 – 50
1000 – 1500	40 – 35	45 – 40
5000 – 10000	35 – 25	40 – 30
10000 – 15000	25 – 20	30 – 25

Магнитообогатительные фабрики (при тонком измельчении)	Один концентрат
До 8000	25
8000 – 18000	25 – 22
18000 – 27000	22 – 20
27000 – 35000	20 – 15

На обогатительных фабриках все операции переработки руды полностью механизированы. Для больших фабрик вес технологического оборудования, приходящийся на 1000 *т* годовой производительно-

сти, составляет 1,1-2,5 *т.* Следовательно, на фабрике с годовой производительностью 10 млн. *т* или около 30 000 *т/сутки* вес установленного технологического оборудования составляет около 15 000 *т.*

Для поддержания этого оборудования в рабочем состоянии при фабриках создаются механические мастерские и ремонтные пункты.

Если фабрика расположена при руднике или шахте, то дробильные цеха обычно работают в режиме подачи руды. При поступлении на фабрику руд с нескольких рудников или шахт руда принимается круглосуточно.

Наиболее часто дробильное отделение работает 6 дней в неделю по 12 или 20 *ч* чистого времени работы в сутки.

Главные корпуса, включающие измельчение и обогащение, на рудных фабриках работают непрерывно: семь дней в неделю по 24 *ч* в сутки. Разрыв во времени работы дробильного цеха и главного корпуса фабрики погашается накоплением дробленой руды перед мельницами в бункерах ёмкостью приблизительно на 36–40 *ч* работы фабрики.

Углеобогатительные фабрики работают в 3 или в 2 смены по 7 *ч* с остановками на осмотр и текущий ремонт оборудования. Цеха сушки работают, как правило, непрерывно. Отгрузка концентратов потребителю осуществляется обычно круглосуточно.

1.4.5.3. Хвостовое хозяйство

Количество и свойства отходов (хвостов) обогатительной фабрики определяются характером перерабатываемого полезного ископаемого и принятым процессом обогащения. На многих обогатительных фабриках, перерабатывающих руды цветных и редких металлов, количество хвостов незначительно отличается от количества перерабатываемой руды, так как вследствие низкого содержания полезного компонента в руде выход концентрата составляет всего лишь несколько процентов. Хвосты этих фабрик, применяющих флотационный или гравитационный процесс, получаются обычно в тонкоизмельченном виде (крупностью мельче 0,2–0,3 *мм)* и сильно разбавленными водой (на 1 *т* твердого приходится 4–10 $м^3$ воды).

На обогатительных фабриках, перерабатывающих тонковкрапленные магнетитовые руды, выход хвостов составляет около 50 % поскольку содержание в рудах железа достигает 40 %. Хвосты этих фабрик тонко измельчены и разбавлены водой, так как для обогащения применяется мокрая магнитная сепарация.

На углеобогатительных фабриках выход хвостов составляет только несколько процентов от исходного угля. Выделяются они в виде крупно

кусковой пустой породы (после обогащения угля в тяжелых суспензиях или отсадкой) и в виде обезвоженных хвостов (после флотации).

В некоторых случаях хвосты представляют самостоятельную ценность и их можно использовать. Например, кусковая пустая порода может применяться в качестве щебенки в дорожном или строительном деле. Зернистые кварцевые хвосты можно использовать в качестве песка или флюса. Пиритные хвосты служат сырьем для сернокислотного производства.

Действующими законами запрещено загрязнять открытые водоемы (озера, реки, пруды) производственными отходами и сточными водами. Поэтому одновременно со строительством обогатительной фабрики должны строиться и сооружения для очистки и хранения хвостов (хвостовое хозяйство).

Основным способом удаления с фабрики и складирования мокрых тонкоизмельченных хвостов является гидравлический транспорт их в естественный или искусственно сооруженный бассейн – хвостохранилище, где происходит осаждение и накапливание твердых частиц и осветление воды..

При выборе площадки для строительства фабрики выбирается и место для хвостохранилища.

Наилучшая форма рельефа местности для хвостохранилища – естественная впадина или долина, позволяющая при небольшой длине ограждающей дамбы получить значительный по объему и поверхности бассейн. Схема пруда-хвостохранилища показана на рис. 1.25. Из грунтов и местных строительных материалов обычно сооружается только первоначальная дамба, образующая пруд на 1–2 года работы фабрики. В дальнейшем дамба наращивается намывом песковой части сбрасываемых хвостов. Осветленную воду из хвостохранилища удаляют через сливные колодцы, построенные на водосливном коллекторе (железобетонная труба большого диаметра), уложенном в дне хвостового пруда до заполнения его хвостами. По мере повышения уровня зеркала пруда колодцы наращивают.

Осветленная вода используется в качестве оборотной на фабрике или подвергается химической очистке и после доведения содержащихся в ней вредных примесей и реагентов до санитарной нормы может быть сброшена в открытые водоёмы.

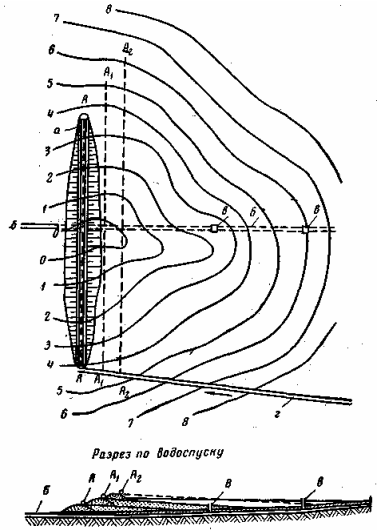


Рис. 1.25. Схема хвостохранилища:
АА, A_1A_1, A_2A_2 – последовательные положения хвостопроводов при заполнении пруда;
а – дамба; б – водоспускная труба;
в – водосливные колодцы;
г – хвостопровод с фабрики

На больших обогатительных фабриках насосные станции для гидравлического транспорта хвостов, хвостохранилища, водосливные и водоочистные сооружения, насосные станции оборотной воды представляют крупные гидравлические сооружения большой стоимости.

Способ транспортирования и укладки сухих и крупных обезвоженных хвостов зависит от их количества, физических свойств, рельефа площадки для отвала и расстояния от обогатительной фабрики. Наиболее часто в практике применяют следующие способы:

1) транспортирование хвостов в скипах или вагонетках по наклонным рельсовым путям и сброс их в конусоидальные отвалы – терриконики (рис. 1.26). Производительность такой установки до 55 $м^3/ч$. Емкость отвала 3–4 млн. $м^3$. Применяется на углеобогатительных фабриках;

2) транспортирование хвостов в отвал конусоидальной формы передвижными ленточными конвейерами. Емкость отвала 1–2 млн. $м^3$. Применяется в условиях мягкого климата, когда возможна круглогодичная работа конвейеров под открытым небом;

3) транспортирование хвостов подвесной канатной дорогой и образование хребтовых или конусоидальных отвалов. Применяется на углеобогатительных фабриках при транспортировании на расстояние до 3 *км* и

производительности до 150 $м^3/ч$. Главный недостаток – большие капитальные затраты на сооружение канатной дороги с высокими мачтами;

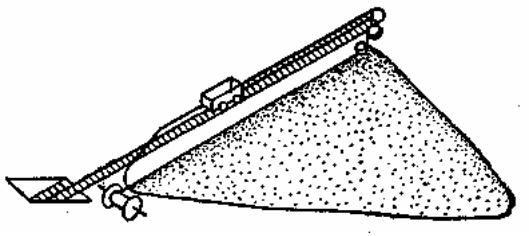


Рис. 1.26. Терриконик

4) транспортирование хвостов в опрокидных вагонах или самосвалами. При этом образуются плоские отвалы на наклонной площадке. Хвосты сбрасываются под откос и разравниваются бульдозером. После отсыпки по всей длине отвала путь переносится на бровку откоса и цикл отсыпки повторяется. Применяется при большой производительности (до 500 *т/ч).* Емкость отвала 3–10 млн. $м^3$. Тонкоизмельченные хвосты транспортируются самотеком или с помощью песковых насосов.

1.4.6. Техника безопасности

В Республике Казахстан охране труда уделяется большое внимание – как одному из важнейших мероприятий по сохранению здоровья трудящихся и по повышению производительности труда. Безопасность персонала обогатительных фабрик обеспечивается выполнением правил техники безопасности и требований санитарно-технических норм, предусматривающих необходимую температуру, влажность, освещенность и допустимую запыленность рабочих мест.

Нормы освещенности выдерживаются установкой и надлежащим размещением в производственном помещении достаточного количества светильников. Нормы запыленности обеспечиваются принятием специальных мер по обеспыливанию воздуха в цехах. К этим мерам относятся: орошение и герметизация мест пылеобразования с устройством вытяжной вентиляции, отсасывающей запыленный воздух.

Безопасность и удобство обслуживания и ремонта оборудования обеспечивается устройством ограждений вокруг движущихся частей и рабочих площадок, достаточных по размерам для работы обслуживающего и ремонтного персонала, размещением на них запасных частей и снятых при ремонтах деталей. Все обслуживающие площадки по высоте более 0,3 *м* над полом должны иметь прочные перила вы-

сотой не менее 1 *м*. В нижней части перила должны иметь сплошной бортик высотой не менее 180 *мм*. Машины в цехах должны размещаться так, чтобы персонал мог свободно перемещаться по помещениям и беспрепятственно доставлять запасные части к местам ремонта и убирать демонтированные детали. Трубы и желоба должны быть укрыты под площадками или подняты над проходами на высоту не ниже чем на 2,2 *м* от пола. Для производства ремонтных работ и транспортирования тяжелых деталей в цехах фабрики имеются мостовые краны или тельферы.

Все движущиеся или представляющие опасность части машин должны ограждаться. Ограждаются также загрузочные отверстия дробилок и конвейеры с боков по всей длине.

Ширина главных проходов в цехах должна быть не менее 1,5 *м*. Ширина проходов после установки ограждений у крупного и требующего внимательного наблюдения оборудования (дробилок, мельниц, классификаторов) должна быть не менее 1,2–1,5 *м,* у прочего оборудования – не менее 1 *м,* у неподвижных частей оборудования – не менее 0,8 *м*.

Ширина проходов вдоль ленточных конвейеров шириной до 600 *мм* должна быть не менее 0,8 *м,* а вдоль более широких конвейеров – не менее 1,1 *м*. Приводные станции и концевые части конвейеров должны иметь доступ с трех сторон при ширине проходов не менее 1 *м*.

Пусковые устройства должны располагаться таким образом, чтобы человек, включающий машину в работу, просматривал все рабочие площадки и проходы около пускаемой в ход машины. При централизованном размещения пусковых устройств машины включаются в работу только по сигналу, даваемому с места установки машины. Выключатели для остановки всегда располагаются около самой машины. К пусковым устройствам длинных ленточных конвейеров рекомендуется прикреплять и протягивать вдоль конвейера стальной трос (диаметром 5–6 *мм*). С его помощью конвейер можно остановить из любой точки.

Подъемно-транспортное и электросиловое оборудование устанавливается и эксплуатируется в соответствии со специальными инструкциями.

Правила техники безопасности разрабатываются на обогатительных фабриках для каждого рабочего места. Рабочие должны изучить эти правила и выполнять все требования, изложенные в них. Наблюдение за выполнением инструкций по технике безопасности осуществляется инженерно-техническим персоналом, бригадирами и мастерами. В инструкциях помимо общих требований по безопасности

работы излагаются и специфические правила безопасности, относящиеся к данному рабочему месту.

Общие требования правил безопасности работы в цехах фабрики:

1. Не работать на неисправном оборудовании или с неисправными инструментами. Не работать при снятых ограждениях с движущихся частей.

2. Не смазывать машины на ходу. Не сменять ремней на ходу.

3. Не чистить оборудование на ходу. Не очищать на ходу опорные ролики и концевые барабаны ленточных конвейеров.

4. Не подлезать под нижнюю ветвь ленточного конвейера и не перелезать через него во время остановки и тем более на ходу. Для перехода через длинные конвейеры устраивают специальные переходные мостики.

5. Спецодежда должна быть удобной и соответствовать особенностям работы на данном рабочем месте.

6. Не включать оборудования во время его ремонта. Электродвигатели ремонтируемых машин должны быть обесточены, а пусковые приспособления закрыты на замок, ключ от которого должен находиться у бригадира, ответственного за ремонт. На пусковые приспособления должны быть повешены предостерегающие плакаты.

7. Шуровку руды в бункерах производить только через шуровочные отверстия. Спуск людей в бункера запрещается. Для устранения сводов и зависаний руды бункера должны оборудоваться электровибраторами или приспособлениями для пневматического обрушения сводов.

8. При грохочении крупнокусковой руды воронки перед грохотами должны иметь защитные кожухи, не допускающие случайного выброса кусков.

Для персонала, работающего в реагентных отделениях и на дозировочных площадках, разрабатываются на фабриках специальные инструкции, учитывающие специфические свойства (токсичность) применяемых реагентов.

2. ПРОИЗВОДСТВО ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Производство чугуна

2.1.1. Сырые материалы и их подготовка

Для производства черных и цветных металлов используют сырые различные материалы, являющиеся полезными ископаемыми, или специально приготовленные материалы, а также отходы металлургического производства.

К сырым материалам металлургического производства прежде всего относятся руды, топливо и флюсы. Необходимо уточнить, что понимают под рудой. Руда представляет собой полезное ископаемое, добываемое из недр земли. Это – горная порода или минеральное вещество, из которого при данном уровне развития техники экономически целесообразно извлекать металлы или их соединения. Такая экономическая целесообразность определяется прежде всего содержанием ценных металлов в минеральном веществе, т. е. так называемым браковочным пределом по извлекаемому металлу. Браковочный предел даже для одного и того же металла различен, например, для железа он составляет 20–60, меди 1–3, никеля 0,3–1,0, а для молибдена 0,005–0,02 %.

Величина браковочного предела по содержанию ценного металла зависит, главным образом, от физических свойств и химического состава горной породы, а также условий ее добычи. В частности, большое значение имеет характеристика породы по обогатимости. Из некоторых пород полезный металл извлекают более дешевыми и простыми способами. Эти породы относят к легкообогащаемым и естественно, что перевод такой породы в полезное ископаемое – руду – осуществляют при более низком содержании полезного металла.

По мере развития техники указанные пределы постепенно снижаются и переработке подвергают все более бедные руды.

Руды обычно называются по одному или нескольким металлам, содержащимся в них, например, железные, медные, алюминиевые, марганцевые или медно-никелевые, медно-кобальто-никелевые и др.

Запасы руд того или иного месторождения делят в зависимости от степени их изученности на несколько категорий, обозначаемых буквами латинского алфавита: *А, В* и С.

К категории *А* относятся запасы, вполне установленные и опробованные детальными разведками. К категории *В* относятся запасы, количество которых достаточно точно выявлено разведками, но границы рудных тел

установлены еще недостаточно определенно. К категории *С* относятся запасы, выявленные по естественным обнажениям и геофизическим данным. Утверждение запасов руд Государственной комиссией запасов (ГКЗ) по категориям *А* и *В* является достаточным основанием для проектирования, строительства и работы горно-металлургических предприятий, базирующихся на этих рудах. Утвержденные запасы по категории *С* служат основанием для обоснования перспективного планирования промышленности и выделения ассигнований на геологоразведочные работы. Эту категорию разделяют на C_1 – недостаточно изученные и C_2 – прогнозные. Общими балансовыми запасами называют сумму запасов $A + B + .C = A + B + C_1 + C_2$.

В этом разделе рассмотрены сырые материалы, применяемые при выплавке чугуна, а сырые материалы, используемые при выплавке стали и производстве цветных металлов, будут рассмотрены в соответствующих разделах.

Руды приходится специально подготавливать – дробить, обогащать, окусковывать и усреднять. В способах подготовки различных руд много общего. Ниже они рассмотрены на примере железных руд, применяемых для доменной плавки.

2.1.2. Общая характеристика железных руд

Железо является распространенным элементом в природе. Так, по содержанию в земной коре оно занимает четвертое место (4,2 %) после кислорода (49,7 %), кремния (26 %) и алюминия (7,45 %). Железо как составная часть входит почти во все горные породы, однако многие из них нельзя считать рудами.

Конкретизируя понятие “полезные ископаемые” применительно к железосодержащим ископаемым, железными рудами следует называть горные породы, из которых при данном уровне развития техники экономически целесообразно извлекать железо.

Железо обладает сравнительно большим сродством к кислороду и в силу этого в земной коре не обнаруживается в чистом виде, а находится главным образом в соединениях с кислородом и двуокисью углерода.

На практике приходится иметь дело с магнитной окисью железа Fe_3O_4 (72,4 % Fe), безводной окисью железа Fe_2O_3 (70 % Fe) и водной окисью железа $Pe_2O_3 \cdot mH_2O$ с различным количеством адсорбированной воды (52,3– 62,9 % Fe). Соединение железа с двуокисью углерода – это карбонат железа $FeCO_3$ (48,3 % Fe).

Магнитная окись железа в рудах представлена минералом магнетитом. Руду, содержащую в основном магнетит, называют магнитным железняком или магнетитовой рудой. Магнетит можно рассматривать

как закись – окись железа $FeO\text{-}Fe_2O_3$, содержащую 31,04 % закиси железа и 68,96 % окиси железа, т. е. в нем содержится 24,3 % двухвалентного железа.

Магнетит под действием влаги и кислорода атмосферы окисляется. Закись железа в молекуле $FeO\cdot Fe_2O_3$ реагирует с кислородом воздуха по реакции $4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$, т. е. переходит в безводную окись железа. Образовавшийся минерал по своему химическому составу является гематитом, однако из-за отличия в кристаллической решетке называется мартитом. Таким образом, в природных условиях магнетит в той или иной степени окислен. Для характеристики окисленности магнетита принято пользоваться отношением $Fe_{общ}/Fe_{FeO}$. В чистом магнетите это отношение равно 72,4 : 24,3 = 3,0, а в мартите оно бесконечно велико. Обычно к магнитным железнякам относят руды, в которых это отношение меньше 3,5. При отношении, равном 3,5-7,0, руды относят к полумартитам, а при отношении, большем 7 – к мартитам.

Магнетит характеризуется высокой магнитной восприимчивостью, и поэтому магнитные железняки можно обогащать электромагнитным способом, являющимся одним из наиболее эффективных и распространенных способов обогащения железных руд.

Магнитный железняк обычно встречается в виде крепких, плотных кусковых руд с мелкокристаллическим строением. Он содержит 55-60 % Fe (иногда лишь 16-30 % Fe); 0,02– 2,5 % S; 0,02– 0,7 % P и чаще всего кислую пустую породу (SiO_2, $A1_2O_3$).

Наиболее крупными месторождениями магнитных железняков являются Соколовское, Сарбайское, Курская магнитная аномалия, Оленегорское, Качканарское, Коршуновское и Тагило-Кушвинское.

Безводная окись железа представлена в рудах минералом гематитом. Руды, содержащие в основном гематит, относятся обычно к красным железнякам или гематитовым рудам. Красный железняк – это продукт выветривания магнитных железняков, т. е. в значительной степени окисленный магнетит. В нем обычно содержится от 1 до 8 % магнетита. Красный железняк, применяемый в металлургии, содержит 55-60 % Fe, а некоторые разновидности – до 69 % Fe. Обычно в данных рудах содержится мало серы и фосфора.

Руды различают по физическим свойствам. Они бывают кусковые, а иногда пылевидные. Цвет красных железняков колеблется от красного до светло-серого и даже черного, но на фарфоровой пластинке красный железняк всегда оставляет красную черту. Пустая порода таких руд обычно состоит из SiO_2 и $A1_2O_3$.

Наиболее крупные месторождения красного железняка – Криворожское, Курская магнитная аномалия, Атасуйское и Ангаро-Питское.

Водная окись железа представлена в рудах главным образом минералами лимонитом $2Fe_2O_3$-$3H_2O$ и гетитом Fe_2O_3-H_2O. Руды, содержащие в основном эти минералы, называются бурыми железняками. Бурый железняк образуется при выветривании и окислении железных руд других типов. Обычно бурый железняк смешан с глиной или кварцем. В добываемых рудах содержится 37–55 %, а чаще 37–40 % Fe. Они характеризуются повышенным содержанием фосфора (0,5–1,5 %), иногда в них присутствует в небольшом количестве ванадий (0,03–0,06 %).

Бурый железняк наиболее распространен в земной коре. Обычно он беден и влажен, к тому же трудно поддается обогащению, поэтому его используют сравнительно в небольшом количестве. К наиболее крупным месторождениям бурого железняка относятся Керченское, Лисаковское и Аятское.

Карбонат железа представлен в руде минералом сидеритом. Руды, содержащие в основном сидерит, называются шпатовыми железняками. Они обычно встречаются в виде плотных и крепких горных пород или глинистых железняков. В шпатовых железняках содержится 30– 40 % железа. Сидерит рекомендуется обжигать или спекать. После обжига он становится пористым и мало-прочным. Месторождения шпатовых железняков довольно широко распространены и встречаются в разных странах. Большие залежи шпатового железняка находятся в Бакальском месторождении.

Известна также железная соль титановой кислоты – $FeTiO_3$. Минерал, отвечающий этой формуле, называется ильменитом. Он содержит 36,8 % Fe и 31,8 % Ti и встречается всегда в сочетании с обычным магнетитом. Руды, в которых преобладает ильменит, называются титаномагнетитами. Наиболее крупным месторождением их является Качканарское.

Кроме указанных соединений железа, в рудах присутствуют различные примеси (тоже в виде соединений), которые в зависимости от вида плавки могут быть полезными и вредными.

К вредным примесям руд относятся сера, цинк, и мышьяк. Сера вызывает красноломкость стали, а процесс ее удаления в доменном и сталеплавильном производствах связан с ухудшением технико-экономических показателей. Правда, серу можно легко удалить из руд окислительным обжигом и агломерацией.

Цинк, хотя и не переходит в чугун, но возгоняется, и проникая в швы кладки, приводит к ее росту и разрыву металлического кожуха доменной печи.

Небольшое количество мышьяка можно удалить из руды при агломерации или лучше при специальном обжиге руды, а при доменной и сталеплавильной плавках он переходит в металл. Мышьяк придает стали хладноломкость и ухудшает ее свариваемость.

Такие примеси, как фосфор, никель, хром и медь являются полезными лишь при выплавке некоторых марок стали, в остальных же случаях они, особенно фосфор и медь, относятся к вредным примесям. Фосфор вызывает хладноломкость стали, его необходимо удалять при переработке чугуна в сталеплавильных печах.

Ванадий и титан – полезные примеси.

Пустая порода руд в основном состоит из SiO_2, $A1_2O_3$, CaO и MgO, которые обычно находятся в виде различных соединений. Для доменной плавки желательно, чтобы отношение $(CaO + MgO)/(SiO_2 + A1_2O_3) \approx 1$. В этом случае не требуются флюсы. Такую руду называют самоплавкой, однако встречается она очень редко. Чаще всего указанное отношение значительно менее 1, т. е. пустая порода руд является кислой.

По количеству балансовых запасов железных руд Казахстан занимает третье место, вслед за Криворожским железорудным районом и Курской магнитной аномалией. Эти запасы составляют 16,7 млрд. т. Наиболее крупными месторождениями являются Соколовско-Сарбайское, Качарское, Лисаковское, Аятское и Атасуйское.

Соколовское, Сарбайское и Качарское месторождения, расположенные в Кустанайской области, представлены магнетитовыми рудами, содержащими 43–48 % Fe. Соколовское и особенно Сарбайское месторождения обладают значительными запасами руд с повышенным содержанием серы (1– 4 %). Содержание фосфора в них равно 0,10– 0,14 %. Руды обогащают магнитным способом, полученный концентрат содержит 65 % Fe. Способ разработки Соколовского и Сарбайского месторождений смешанный: открытый и подземный. В настоящее время добычу руды осуществляют открытым способом. Для добычи, обогащения и окомкования руд построен Соколовско-Сарбайский горно-обогатительный комбинат, годовая производительность которого по сырой руде около 35 млн. т. Качарское месторождение обладает запасами как богатых руд, содержащих 59 % Fe, так и бедных (43 % Fe), нуждающихся в обогащении. После обогащения содержание железа в концентрате более 65 %. Около 40 % запасов руд Качарского месторождения может быть добыто открытым способом. Балансовые запасы магнетитовых руд Кустанайской области составляют 4 млрд. т.

В Кустанайской области расположены также крупнейшие месторождения бурых железняков – Лисаковское и Аятское, запасы которых составляют 9,8 млрд. т. Оолитовые бурые железняки, залегающие не-

далеко от поверхности, содержат 35–38 % Fe, 0,03–0,35 % S и 0,35–0,55 % P. Руды влажные и пылевидные. Пустая порода состоит в основном из кремнезема и глинозема. Для добычи и обогащения лисаковских руд введен в эксплуатацию Лисаковский ГОК. Руды требуют сложных методов обогащения, при этом получают относительно бедный концентрат (47–55 % Fe).

В Центральном Казахстане находится Атасуйский железорудный район, включающий месторождения Караджальское, Большой Ктай, Кень Тюбе, Атансорское и Карсакпайское. Общие балансовые запасы достигают 0,3 млрд. т. Руды в основном магнетито-гематитовые. Богатые руды, не требующие обогащения, содержат в среднем 55 % Fe, 05–1,0 % S и чисты по фосфору (0,04 %). Для некоторых пластов характерно высокое (до 20 %) содержание марганца. Карсакпайская группа представлена гематитовыми кварцитами, содержащими 35– 40 % Fe. Они труднообогатимы и их в настоящее время не разрабатывают.

2.1.3. Характеристика марганцевых руд и основные их месторождения

Марганцевые руды по праву считаются неотъемлемой частью сырьевой базы черной металлургии. Это объясняется их ролью в выплавке чугуна и стали высокого качества. Марганец частично переходит в чугун, способствуя увеличению его твердости, вязкости, уменьшая вредное влияние серы. Присутствие марганца в шлаке повышает его жидкотекучесть, создает условия для получения малосернистых чугунов. В определенных количествах марганец необходим для передела чугунов в сталеплавильных агрегатах. Кроме того, марганец в виде ферросплавов вводят в сталь в качестве раскислителя и легирующей добавки.

В основном марганцевые руды применяют для выплавки ферросплавов, содержащих 10–82 % Mn, а также в некоторых случаях, когда плавку ведут на сернистом коксе для получения передельных чугунов, содержащих 0,7–0,8 % Mn. На заводах востока и севера Европейской части России, работающих на малосернистом коксе, в целях экономии кокса и марганцевых руд уже давно отказались от их применения при выплавке передельного чугуна.

Минералы, образующие руды марганца, немногочисленны, хотя марганец входит в состав большого количества природных соединений. Марганцевые руды промышленных типов можно подразделить на четыре разновидности: а) окисные руды, представляющие собой минералы – пиролюзит (MnO_2), браунит (Mn_2O_3), псиломелан *(т* $MnO_2 \cdot MnO \cdot H_2O$), гаусманит

(Mn_3O_4), манганит ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$); б) карбонатные руды, содержащие марганцевый шпат или родохрозит ($MnCO_3$); в) силикатные руды, содержащие родонит ($MnSiO_3$); г) окисленные руды, представляющие собой продукт окисления карбонатных и силикатных руд. Содержание марганца в этих минералах составляет от 41,9 до 72,1 %. Однако в добываемых марганцевых рудах из-за примесей содержание марганца составляет 20–45 и редко 50–57 %. Пустая порода в основном состоит из кремнезема и в меньшей степени из глинозема. Известковая пустая порода встречается довольно редко. Добываемые марганцевые руды обычно подвергают промывке или гравитационно-магнитному обогащению с получением концентратов, содержащих 40–56 % Mn.

В зависимости от области применения к марганцевым рудам и концентратам предъявляют определенные требования по химическому составу и физическим свойствам. Желательно, чтобы в марганцевой руде было много марганца и мало фосфора. Так, для выплавки ферросплавов фосфора должно быть не более 0,2 %. В рудах, предназначенных для выплавки передельного чугуна, фосфора может быть 0,6 % и даже более. Если руда предназначена для выплавки богатого ферромарганца, то для обеспечения высокого содержания марганца в сплаве необходимо, чтобы в ней было не более 4–6 % Fe.

Наиболее крупными месторождениями марганцевых руд являются Чиатурское (Грузия) и Никопольское (Украина).

Менее значимые месторождения находятся на Урале, в Сибири, Казахстане и на Украине: Полуночное (Свердловская область), Мазульское (Красноярский край), Усинское (Кемеровская область), Джездинское (Карагандинская область) и Большой Токмак (Запорожская область).

2.1.4. Флюсы и отходы производства

Флюсы вводят в доменную печь для перевода пустой породы железосодержащей шихты и золы кокса в шлак требуемого химического состава, обладающего определенными физическими свойствами.

Температура плавления окислов, входящих в состав пустой породы агломерата, окатышей или руд, а также в золу кокса (SiO_2 – 1728, $A1_2O_3$ – 2040, CaO – 2570, MgO – 2800 °С), значительно выше температуры шлака в доменной печи (1450–1600 °С). Для достижения хорошей текучести некоторые окислы, например SiO_2, необходимо нагревать значительно выше температуры плавления. Вместе с тем при определенном соотношении указанных окислов образуются легкоплав-

кие составы, которые имеют температуру плавления ниже 1300 °С и характеризуются хорошей текучестью при 1450–1600 °С.

Необходимо также, чтобы шлаки, получаемые в доменной печи, содержали определенное количество основных окислов (CaO и MgO) для обеспечения требуемой десульфурирующей способности. Например, рекомендуется, чтобы в шлаках отношение (CaO + MgO): (SiO_2 + $A1_2O_3$) составляло около 1,0, а отношение SiO_2 : $A1_2O_3$ было равно 2– 4,5.

Таким образом, в зависимости от состава пустой породы руды и вида топлива нужно применять основные, кислые или глиноземистые флюсы. Добываемые руды, как правило, содержат кислую пустую породу и характеризуются приемлемым соотношением SiO_2 и $A1_2O_3$, поэтому по технологическим причинам обычно применяют основной флюс. При выплавке чугуна на коксе в качестве флюса везде используют известняк, состоящий из карбоната кальция $CaCO_3$ или доломитизированный известняк, содержащий, кроме $CaCO_3$, еще $MgCO_3$.

До 1948–1949 гг. известняк вводили в доменную печь. В этом случае к известняку предъявляли определенные требования в отношении механической прочности и кусковатости. Теперь же известняк вводят при окусковании железных руд или железорудных концентратов. Это приводит к улучшению показателей доменной плавки и прежде всего сокращению расхода кокса, так как при этом отпадает необходимость в затрате тепла на эндотермический процесс разложения карбонатов. Известняк вводят в измельченном состоянии (размер зерен 3– 0 мм), поэтому не требуются его высокая механическая прочность и кусковатость. Необходимо лишь, чтобы в известняке было немного SiO_2, $A1_2O_3$, серы и фосфора. Известняк хорошего качества содержит, %: 52– 54,5 CaO (против 56 в чистом $CaCO_3$); 0,6–1,0 SiO_2; 0,005–0 01 S и 0,008–0,015 P. В обычном известняке содержится 0,5–3, а в доломитизированном 5–10 % MgO и более.

При доменной плавке используют также некоторые отходы производства, содержащие Fe, Mn, CaO и MgO и являющиеся заменителями железных руд и флюса. К ним относят колошниковую пыль, сварочный шлак и окалину нагревательных печей, пиритные огарки и шлаки мартеновского производства. Наиболее широко применяют колошниковую пыль, получаемую в доменных цехах. Она состоит из железосодержащих материалов и кокса, уловленных при очистке газа доменных печей. В пыли содержится 40–56 % Fe и 3–15 % C. С целью утилизации ее добавляют в шихту к рудам или концентратам при их окусковании.

2.1.5. Подготовка железных руд к доменной плавке

Подготовка железной руды к плавке имеет большое значение, так как от этого зависит поступление в печь железорудного сырья определенной крупности, равномерного химического состава, хорошей восстановимости и, главное, с высоким содержанием железа. Чем тщательнее подготавливают руду к доменной плавке, тем выше производительность доменной печи, ниже расход топлива и выше качество выплавляемого чугуна.

В конечном итоге стремятся снабжать доменную печь шихтой, состоящей только из двух компонентов: офлюсованного железорудного сырья и кокса определенной кусковатости и не содержащих мелких фракций (ниже 5– 8 мм для железосодержащей шихты и ниже 20–30 мм для кокса). Для обеспечения хорошей газопроницаемости плавильных материалов желательно, чтобы шихта была однородной по кусковатости. Рекомендуется, чтобы диаметр самого большого куска не превышал диаметр самого маленького куска более чем в два раза, т. е. целесообразно использовать руду или окускованную шихту кусковатостью 10–20 или 20–40 мм.

Важным резервом повышения производительности доменных печей и снижения расхода топлива является увеличение содержания железа в шихте. Теоретические расчеты и опыт работы показывают, что повышение содержания железа в шихте особенно эффективно при использовании бедных руд. Увеличение содержания железа в железосодержащей шихте на 1 % позволяет снизить расход кокса на 1–3 %. Верхний предел относится к более бедным рудам с кислой пустой породой, а нижний – к более богатым (60–65 % Fe), содержащим значительное количество оснований. При этом производительность доменных печей возрастает примерно в тех же пределах, в каких снижается расход топлива. При работе доменных печей на офлюсованной шихте можно в среднем считать, что повышение содержания железа в железорудном концентрате на 1 % обеспечивает снижение расхода кокса на 2 % или примерно на 10 кг/т чугуна.

Другим критерием оценки богатства шихты является выход шлака при доменной плавке, который тем ниже, чем выше содержание железа в шихте. Снижение относительного количества шлака обеспечивает снижение расхода кокса (или условного топлива).

Для получения железорудного сырья с высоким содержанием железа разработаны и внедрены эффективные способы обогащения железных руд, обеспечивающие получение концентратов, содержащих 63– 67 % Fe и в отдельных случаях даже 69–72 % Fe. Однако для обо-

гащения некоторых руд требуются дорогие и сложные схемы, поэтому получение из них концентратов с высоким содержанием железа затруднительно.

При решении вопроса об оптимальной степени обогащения железных руд нужно исходить из технико-экономических соображений. По мере повышения содержания железа в концентратах возрастают затраты на обогащение руд, что показано кривой *CD* на рис. 2.1, в то время как затраты в доменном цехе сокращаются (кривая *AB).*

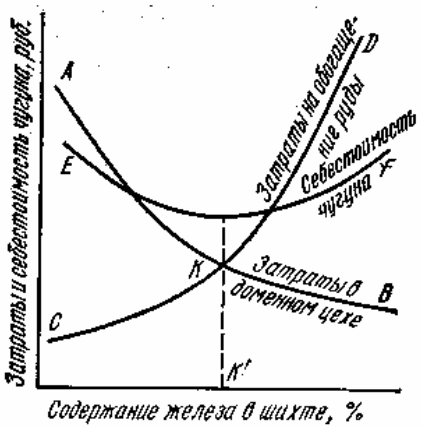


Рис. 2.1. Схема графического определения оптимального содержания железа в железосодержащей части шихты

Пересечение кривых *AB* и *CD* в точке *K* указывает на оптимальную степень обогащения железных руд (точка *K.'* на оси абсцисс). Пересечение этих кривых обычно соответствует минимальной себестоимости чугуна (кривая *EF).*

Расчеты показывают, что для многих руд оптимальное содержание железа в концентратах для доменной плавки находится в пределах 64– 67 %, а для некоторых руд эти пределы несколько ниже. Подготовка шихты по зерновому составу и содержанию железа пока еще не удовлетворяет указанным требованиям. Поэтому проведение мероприятий, ведущих к повышению однородности шихты по кусковатости и химическому составу, а также по увеличению содержания железа в шихте, крайне необходимо, так как это приводит к значительному повышению показателей доменной плавки.

В зависимости от характеристики добываемой руды применяют следующие методы ее подготовки: а) дробление и сортировку по классам крупности; б) обогащение; в) усреднение; г) окускование.

Коротко рассмотрим указанные способы подготовки руд к доменной плавке.

2.1.5.1. Дробление и измельчение

Крупность добываемых руд в естественном виде очень различна. При открытой добыче размер отдельных кусков достигает 1000–1200 мм, а при подземной 300–800 мм. С развитием высокопроизводительных схем добычи железных руд с применением мощного выемочно-погрузочного и транспортного оборудования доля крупнокусковых руд возрастает.

Для дальнейшего использования руда такой крупности должна быть предварительно подвергнута дроблению. Дробление представляет собой процесс уменьшения размера кусков твердого материала его разрушением под действием внешних сил до определенной крупности.

Крупность кусков дробленой руды определяется способом ее дальнейшей переработки и типом руды. Для доменной плавки верхний предел крупности кусков руды составляет 40–100 мм, для мартеновской плавки 20–40 мм, для агломерации 6–10 мм, а для обогащения в ряде случаев требуется получение материала крупностью менее 0,1 мм.

Дробление руды может быть основной или подготовительной операцией подготовки ее к плавке. Основной операцией оно является в тех случаях, когда дробленая руда направляется непосредственно в плавку без обогащения или окускования.

В качестве подготовительной операции дробление применяют для всех обогащаемых руд. В этом случае его главной целью является разрушение кусков или зерен руды до такой величины, при которой рудные минералы можно отделить в процессе обогащения от пустой породы. Конечная крупность раздробленного материала определяется вкрапленностью рудных минералов и требованиями к качеству концентратов. Чем тоньше измельчена руда, тем полнее рудные зерна могут быть отделены от пустой породы, а следовательно, тем богаче может быть получен концентрат.

Применяемые в настоящее время дробильные устройства позволяют получать продукт крупностью до 6–15 мм. Однако только некоторые крупновкрапленные и относительно богатые руды могут быть существенно обогащены при такой крупности. В большинстве случаев

руда такой крупности поддается лишь предварительному обогащению, а глубокое обогащение ее может быть достигнуто лишь после доведения крупности помола руды до размеров менее 1 мм, а иногда до 0,1 мм и менее. В таких случаях дробление дополняется измельчением.

Дробление и измельчение руды – энергоемкий и дорогостоящий процесс. На обогатительных фабриках стоимость процесса дробления и измельчения руды составляет от 35 до 70 % от расходов на весь цикл обогащения, а стоимость дробильных устройств достигает 60 % от стоимости оборудования фабрики. Поэтому всегда желательно соблюдать принцип "не дробить ничего лишнего", т. е. дробить руду только до нужных размеров и в необходимом количестве. Для соблюдения этого принципа процесс дробления руды разделяют на несколько стадий и перед каждой из них проводят классификацию с целью выделения готовых по размеру кусков и мелочи, чтобы не подвергать их повторному дроблению. Многостадийное дробление с грохочением (классификацией) обеспечивает экономию энергии, уменьшение износа оборудования, увеличение производительности установок.

Количество стадий дробления определяется максимальной крупностью исходной руды, заданной крупностью дробленого продукта и совокупностью физических свойств руды и прежде всего их твердостью.

Каждую стадию дробления характеризует степень дробления, представляющая собой отношение диаметра D наиболее крупных кусков руды, поступающей на дробление, к диаметру *d* наиболее крупных кусков в продукте дробления, т. е. $i = D/d$.

Степень дробления зависит от исходной крупности руды, ее твердости и типа дробилки. Современные дробилки могут принимать очень крупные куски, но степень дробления у большинства из них невелика. Для крупного твердого материала она составляет 4–6, для более мелкого и мягкого 8–10. При измельчении, когда крупность готового продукта достигает сотых долей миллиметра, степень дробления возрастает до 50 и выше. Общая степень дробления материала равна произведению степеней дробления на каждой стадии. Так как на горно-обогатительные комбинаты поступает руда крупностью 600– 1000 мм, а после конечного измельчения она составляет обычно около 0,07 мм, то степень дробления (измельчения) достигает очень больших величин (8000– 13000) и обеспечивается в несколько стадий дробления.

Различают следующие стадии дробления: крупное дробление – из кусков размером 1200 мм получают куски размером 100–350 мм; среднее дробление – от 100–350 до 40– 60 мм; мелкое дробление – от 40–60 до 6–25 мм; измельчение – от 6–25 до 1 мм; тонкое измельчение – менее 1 мм.

Крупное, среднее и мелкое дробление осуществляют в установках, называемых дробилками, а измельчение – в мельницах.

Как правило, первичное дробление крупнокусковой добытой руды производят на горно-рудных предприятиях (карьерах и рудниках).

Дробление можно выполнять следующими методами: раздавливанием, истиранием, раскалыванием, ударом и сочетанием перечисленных выше способов. Сущность этих способов схематически иллюстрируется рис. 2.2.

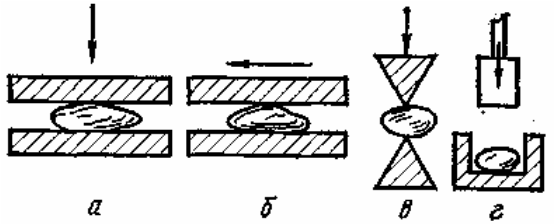


Рис. 2.2. Схематическое изображение основных способов дробления:
а – раздавливание; б – истирание; в – в раскалывание; г – *удар*

Раздавливание происходит или между плоскими качающимися щеками дробилки (рис. 2.3, а), или эксцентрически расположенными коническими поверхностями ее (рис. 2.3, б), или между вращающимися навстречу друг другу валками (рис. 2.3, *в)*. В соответствии с этим различают щековые, конусные и валковые дробилки.

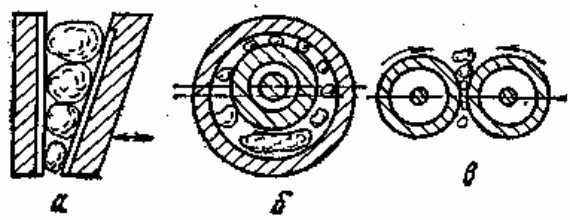


Рис. 2.3. Конструктивные приемы дробления раздавливанием

Раскалывание осуществляется острыми зубьями или шипами разнообразной формы, например в валковых зубчатых дробилках, и применяется лишь для хрупких и мягких материалов (уголь, мел и др.).

Удар в чистом виде осуществляется либо движущимся пестом (рис. 2.4, *а),* либо вращающимися жестко закрепленными пальцами (дезинтеграторы, рис. 2.4, *б),* либо вращающимися молотками или

стержнями (молотковые и ударные дробилки, рис. 2.4, *в*). Этот способ дробления используют как для хрупких, так и глинистых материалов.

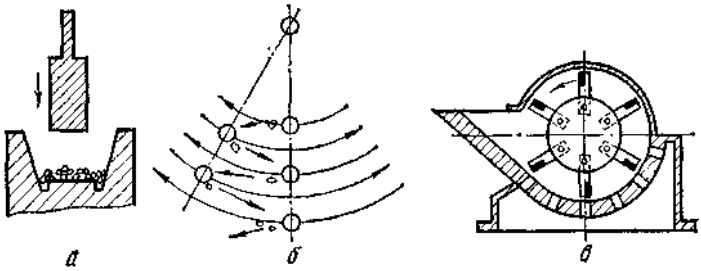


Рис. 2.4. Конструктивные приемы дробления ударом

Истирание, всегда соединенное с раздавливанием, происходит между вращающимися жерновами или плоской и цилиндрической поверхностями (бегуны). Широкое применение при измельчении находит удар в сочетании с истиранием, что осуществляется при работе мельниц.

Для крупного и среднего дробления используют в основном дробилки, работающие по способу раздавливания или раскалывания. Наиболее широкое применение нашли щековые дробилки различных размеров и конструкций. Дробление в них происходит в результате периодического раздавливания. Они предназначены для дробления крепких руд и горных пород и обеспечивают степень дробления порядка 4–6. Основной характеристикой щековой дробилки служит размер приемного отверстия (пасти дробилки), составляющий для крупного дробления 1500х2100 мм, для среднего 600х900 мм при производительности соответственно 800 и 130 т/ч.

Большое распространение получили конусные дробилки (рис. 2.3, *б*). В них дробление в отличие от щековых дробилок происходит непрерывно между двумя усеченными конусами по мере приближения подвижного конуса к неподвижному.

2.1.5.2. Грохочение и классификация

В технологических схемах дробление и измельчение почти всегда сочетаются с сортировкой и классификацией материалов по крупности.

Разделение или сортировку материалов по классам крупности при помощи решеток или механических сит называют грохочением, а разделение в воде или воздухе с использованием разности скоростей падения зерен различной крупности – гидравлической или воздушной

классификацией. Грохочением обычно разделяют материалы крупностью 1–3 мм, а более мелкие – классификацией.

Материал, поступающий на грохочение, называют исходным, остающийся в сите – надрешетным продуктом, прошедший через отверстия сита – подрешетным продуктом.

Когда прошедший грохочение материал является готовой продукцией, отправляемой потребителю, тогда грохочение является самостоятельной операцией. Если же материал направляют на дальнейшее обогащение, то грохочение рассматривается как подготовительная операция. В качестве вспомогательной операции грохочение используют перед дроблением руды для выделения из нее мелочи, чтобы не подвергать дроблению готовые по размеру куски или зерна руды.

Применяемые для грохочения устройства разделяют на подвижные и неподвижные колосниковые, полувибрационные и вибрационные, барабанные. Основной рабочей частью грохота является решето или сито, которое разделяет материал по крупности на классы.

Грохоты могут быть неподвижными и подвижными. Из неподвижных в последнее время нашли применение дуговые грохоты, служащие для выделения руды крупностью 1– 0,3 мм.

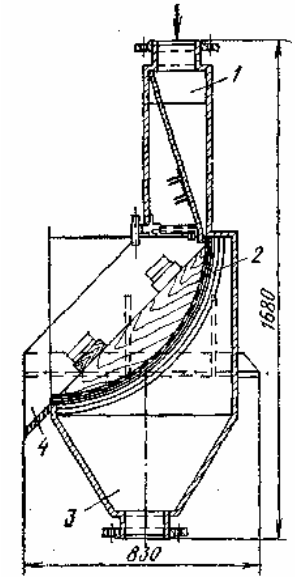


Рис. 2.5. Дуговой грохот

Схема одного из таких грохотов показана на рис. 2.5. Материал из разгрузочной воронки 1 проходит через колосник *2.* Мелкая фракция проваливается и скапливается в подрешетном пространстве *3, а,* крупные куски удаляются по желобу *4.*

Из подвижных грохотов долгое время был очень распространен барабанный грохот, в котором рассев происходит через сетку, натянутую на вращающемся цилиндрическом или коническом каркасе (рис. 2.6). В настоящее время барабанные грохоты вытеснены более совершенными роликовыми, плоскокачающимися, вибрационными и самобалансными грохотами.

Роликовый грохот представляет собой набор вращающихся валков, на которые насажены диски, имеющие форму круга или храпового колеса. Расположение дисков таково, что они образуют квадратные ячейки, размер

которых определяет крупность отделяемого материала. Валки вращаются в направлении перемещения сортируемого материала. Такой грохот одновременно служит и затвором бункера.

В плоскокачающихся грохотах сита приводятся в движение эксцентриковым валом, а в вибрационных грохочение обеспечивается быстрыми движениями сита вверх и вниз, подбрасывающими материал, который сползает по грохоту главным образом под действием силы тяжести вследствие наклона грохота. В зависимости от способа вибрации грохоты подразделяют на механические и электрические.

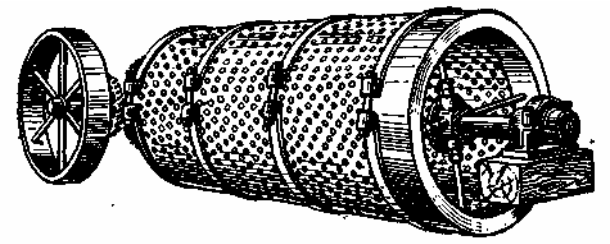


Рис. 2.6. Общий вид барабанного грохота

В самобалансных грохотах обеспечено строго прямолинейное движение короба, в результате чего и создаются условия для повышения эффективности грохочения. Производительность современных грохотов составляет от 5–10 до 500–500 т/ч.

Разделение на узко классифицированные по размерам фракции мелкого материала получило название классификации. Классификацию материала мельче 1 мм, как правило, выполняют не на грохотах, а в воде, так как такой материал нецелесообразно разделять в сухом виде из-за сильного пылеобразования. Избежать этого увлажнением нельзя, так как тогда материал забивает сита.

Процесс разделения смеси зерен разных размеров в воде на группы или классы называют мокрой или гидравлической классификацией. Она основана на разной скорости падения частиц различного диаметра и плотности. В результате мокрой классификации получают классы, в которых содержатся частицы более или менее одинакового размера, а при обработке руд с разной плотностью минералов – частицы разных размеров, но с одинаковой плотностью. Аппараты, используемые для мокрой классификации, называют гидравлическими классификаторами. К недостаткам мокрой классификации следует отнести высокий расход воды.

В маловодных районах применяют воздушную (пневматическую) классификацию. Она обычно сочетается с сухим измельчением руд в мельницах типа “Аэрофол” и сухим обогащением. Кроме того, воздушную классификацию используют для выделения из руды тонких классов с целью ее обеспыливания, а также для классификации пылевидного топлива при обогащении углей.

2.1.5.3. Обогащение

Руды, добываемые из недр земли, часто не удовлетворяют требованиям металлургического производства не только по крупности, но и в первую очередь по содержанию основного металла и вредных примесей, а потому нуждаются в обогащении.

Под обогащением руд понимают такой процесс обработки полезных ископаемых, целью которого является повышение содержания полезного компонента и снижение содержания вредных примесей путем отделения рудного минерала от пустой породы или отделения одного ценного минерала от другого. В результате обогащения получают готовый продукт – концентрат, более богатый по содержанию определенного металла, чем исходная руда, и остаточный продукт – хвосты, более бедный, чем исходная руда.

Все применяемые на практике способы обогащения руд являются по существу механической обработкой их и основаны на использовании различий в физических и физико-химических свойствах слагающих руду минералов. При хорошей размываемости минерала водой применяют промывку; при различной плотности – гравитационное обогащение, при магнитной восприимчивости – магнитное обогащение, на использовании различных физико-химических поверхностных свойств основана флотация.

Технология обогащения определяется совокупностью свойств руды: ее минералогическим составом, характером распределения рудных и нерудных минералов, их физическими свойствами, а также требованиями к качеству готовой продукции и условиями производства. Однако, в конечном счете, выбор оптимальной технологической схемы обогащения руд определяют исходя из экономического анализа возможных вариантов подготовки и использования полезных ископаемых в народном хозяйстве.

2.1.5.4. Окускование железорудного сырья

Окускование – это процесс превращения мелких железорудных материалов (руд, концентратов, колошниковой пыли) в кусковые необходимых размеров, применение которых значительно улучшает показатели работы металлургических агрегатов. Для подготовки сырья к доменной плавке широко применяются два способа окускования: агломерация и окомкование (скатывание). Известен также третий способ окускования – брикетирование. Однако для руд металлургического производства, а тем более для руд, используемых в доменном процессе, брикетирование не нашло широкого применения, что обусловлено сложностью обработки брикетов для получения необходимой прочности, низкой производительностью брикетных процессов и стойкостью инструмента (матриц и плунжеров).

Агломерация. Это процесс окускования мелких руд, концентратов и колошниковой пыли спеканием в результате сжигания топлива в слое спекаемого материала или подвода высокотемпературного тепла извне. Агломерацию следует рассматривать шире, чем окускование, так как при этом удаляются некоторые вредные примеси (сера и частично мышьяк), разлагаются карбонаты и получается кусковой пористый, к тому же офлюсованный материал. По существу – это металлургическая подготовка руд к плавке.

Известно несколько способов агломерации руд: а) просасыванием воздуха; б) во вращающихся печах; в) во взвешенном состоянии; г) с подачей воздуха снизу; д) с подачей воздуха сверху.

Наибольшее распространение получил способ спекания рудной мелочи на колосниковой решетке с просасыванием воздуха через слой шихты. Впервые этот способ был предложен еще в 1887 г., а в 1911 г. способ был внедрен с использованием горизонтальных ленточных машин. Широкое развитие агломерация получила в 30-х годах нашего столетия.

В агломерационную шихту вводят не только железосодержащие материалы, но также известняк, получая офлюсованный агломерат. Иногда вводят и другие добавки (марганцевую руду, отходы производства)

Основные компоненты шихты для спекания, %:

Железосодержащие материалы (руда, концентрат, колошниковая пыль) крупностью 8–0 мм ……..... 40– 50
Известняк или доломитизированный известняк крупностью 2– 0 мм ……..... 15– 20

Возврат (мелкий агломерат) крупностью 10–0 мм ……..20– 30
Твердое топливо крупностью 3–0 мм ……..... 4– 6
Влага .....…….. 6– 9

Шихту перед спеканием необходимо подготовить. Подготовка шихты должна обеспечить усреднение, необходимую крупность, дозирование компонентов шихты, смешивание и окомкование ее.

Дозирование шихты должно обеспечить стабильность процесса и надлежащее качество агломерата, в том числе его однородность. Особое внимание следует уделять точности дозирования твердого топлива и известняка, так как от содержания этих компонентов зависит тепловой уровень процесса, основность и прочность агломерата. Часто пользуются объемным дозированием, хотя более точным является дозирование по массе, при котором погрешность дозирования не превышает ±2 % от заданной величины, в то время как при объемном дозировании она может достигать ±10 % и зависит от уровня материала в бункере.

Для обеспечения равномерного распределения компонентов по всему объему шихты необходимо осуществлять хорошее смешивание шихты, что обычно проводят во вращающихся барабанах, сначала в смесительном, а затем в окомковательном. На некоторых аглофабриках эти операции совмещают в одном барабане.

Смешивание лучше протекает при сухой шихте. При подаче в барабан воды, разбрызгиваемой над поверхностью шихты, происходит окомкование ее вследствие действия возникающих между частичками материала капиллярных сил. Окомкованная шихта характеризуется более высокой газопроницаемостью. Большое влияние на комкуемость, а следовательно, и газопроницаемость оказывает содержание влаги в шихте. Газопроницаемость шихты возрастает по мере увеличения влажности по экстремальной кривой, на которой максимальное значение влажности для многих руд и концентратов составляет 6–9 %. При этой оптимальной влажности достигается наивысшая газопроницаемость, а при превышении этой величины шихта превращается в полужидкую массу, газопроницаемость которой низка. В агломерационную шихту вводят еще в небольших количествах обожженный известняк – известь (3–6 % от массы шихты), что улучшает газопроницаемость шихты и повышает прочность агломерата.

Подготовленную шихту направляют на спекание, осуществляемое на колосниковой решетке. Схема процесса представлена на рис. 2.7.

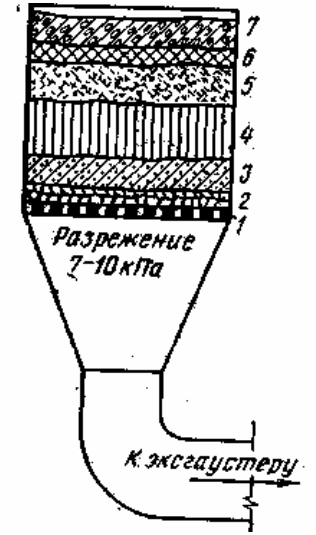


Рис. 2.7. Схема агломерационного процесса:
1 – колосниковая решетка;
2 – постель; 3-6 – зоны соответственно переувлажнения, сушки, подогрева и горения;
7– готовый агломерат

На колосниковую решетку *1* чаши или конвейерной ленты загружают так называемую "постель" *2* высотой 30–35 мм, состоящую обычно из возврата крупностью 10–25 мм. Затем загружают шихту (250–350 мм). Под колосниковой решеткой создают разрежение около 7–10 кПа, в результате чего с поверхности в слой засасывается наружный воздух.

Чтобы процесс начался специальным зажигательным устройством, нагревают верхний слой шихты до 1200–1300 ^{0}С, и топливо воспламеняется. Горение поддерживается в результате просасывания под действием разрежения атмосферного воздуха. Зона горения постепенно продвигается сверху вниз (до колосников) со скоростью 1.0–40 мм/мин. При достижении зоной горения "постели" процесс спекания заканчивается. Обычно он продолжается 10– 20 мин.

Условия сжигания топлива в этом процессе очень совершенны, так как топливо находится в тесном контакте с нагретыми уже частичками руды и к тому же оно сгорает в воздухе, подогретом теплом верхних слоев агломерата, которые при этом охлаждаются. В зоне горения температура достигает 1500 °С. Продукты сгорания отдают свое тепло нижним слоям и уходят с температурой около 60–150°С.

Топливо сгорает до окиси углерода по реакциям:

$$C + O_2 = CO_2; \quad CO_2 + C = 2CO.$$

Образующаяся окись углерода восстанавливает окислы железа по реакциям:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2; \quad Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2.$$

В зоне высоких температур магнитная окись железа восстанавливается также углеродом

$$Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO.$$

Закись железа образует раствор с Fe_3O_4 (вюстит), который при взаимодействии с кислородом воздуха, проходящего через готовый раскаленный агломерат, в значительной мере окисляется до Fe_2O_3, образуя так называемый гематит вторичного происхождения.

Известняк разлагается по реакции $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, а полученная CaO соединяется с FeO, SiO_2 и Fe_2O_3, образуя легкоплавкие соединения, в том числе железокальциевые оливины $(CaO)_x \cdot (FeO)_{2-x} \cdot SiO_2$ ($t_{плав} = 1130\ ^0C$), ферриты кальция $CaO \cdot 2Fe_2O_3$ ($t_{плав} = 1230\ ^0C$) и $CaO \cdot Fe_2O_3$ ($t_{плав} = 1216\ ^0C$) , фаялит $2FeO \cdot SiO_2$ ($t_{плав} = 1205\ ^0C$) и др. При агломерации значительно выгорает сера и частично удаляется мышьяк, но фосфор не удаляется. Сера в шихте обычно находится в виде сульфида железа FeS_2 (пирит), а иногда в виде сульфатов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) и $BaSO_4$ (барит).

Пирит в условиях агломерации выделяет серу при температуре около 1000 °С:

$$3FeS_2 + 8O_2 = Fe_3O_4 + 6SO_2.$$

Гипс и барит разлагаются при 1200–1400 °С по реакциям

$$CaSO_4 == CaO + SO_3; \quad BaSO_4 = BaO + SO_3.$$

Для более полного удаления сульфидной серы процесс предпочтительно вести при пониженном расходе топлива, так как это позволяет обеспечить более окислительную атмосферу. Для удаления сульфатной серы, особенно из барита, требуется, напротив, больше расходовать топлива, что способствует созданию необходимых температурных условий процесса.

В процессе агломерации выгорает 90–98 % сульфидной серы, а сульфатной 70–80 %. Нижний предел относится к офлюсованному агломерату, а верхний – к неофлюсованному.

Следует помимо рассмотрения химических процессов остановиться на формировании структуры агломерата, обеспечивающей в конечном итоге превращение порошкообразных материалов в по-

ристый окускованный материал. Структура агломерата начинает формироваться в зоне подогрева шихты при взаимодействии твердых окислов, например $CaO \cdot SiO_2$, Fe_2O_3, по мере протекания процесса спекания частиц в твердом состоянии, но более существенно формирование агломерата, происходящее через жидкую фазу. При определенной температуре образуется жидкая фаза на основе эвтектических смесей ряда упомянутых выше легкоплавких соединений. При производстве агломерата низкой основности из железорудных материалов с повышенным содержанием кремнезема в образовании жидкой фазы большую роль играет фаялит, а для агломерации с добавкой известняка эта роль отводится железокальциевым оливинам и ферритам кальция. Образующаяся жидкая фаза пропитывает твердые частицы и химически взаимодействует с ними. При остывании разогретой массы, пропитанной жидкой фазой, образуется пористый спек.

На формирование структуры агломерата большое влияние оказывает процесс охлаждения его, так как при охлаждении образуются стекловидные вещества, обладающие повышенной хрупкостью и в силу этого снижающие прочность агломерата. Для получения более прочного агломерата рекомендуется процесс охлаждения вести медленно.

В настоящее время получают, как правило, офлюсованный агломерат, т. е. чтобы исключить применение известняка в доменной плавке, известняк в измельченном виде вводят при агломерации. Степень офлюсованности агломерата определяют обычно отношением $(CaO + MgO) : SiO_2$ или $CaO : Si0_2$, реже отношением $(CaO + MgO) : (SiO_2 + A1_2O_3)$. В агломерат иногда вводят известняк в расчете не только на ошлакование $Si0_2$ и $A1_2O_3$ самого агломерата, но и для того, чтобы обеспечить офлюсование золы кокса и других железорудных материалов (например, окатышей).

Основные преимущества применения офлюсованного агломерата:

1. Исключение из доменной плавки эндотермической реакции разложения карбонатов, т. е. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - Q_1$ или $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 - Q_2$, требующей тепла, а следовательно, расхода кокса. Этот процесс перенесен на аглоленту, где расходуется менее дефицитное и более дешевое топливо, чем кокс;

2. Улучшение восстановительной способности газов в самой доменной печи вследствие уменьшения разбавления их двуокисью углерода, получаемой от разложения карбонатов;

3. Улучшение восстановимости агломерата в результате вытеснения известью окислов железа из трудновосстановимых силикатов железа.

4. Улучшение процесса шлакообразования, так как в офлюсованном агломерате окислы плотно контактируют друг с другом.

5. Уменьшение числа материалов, загружаемых в доменную печь. В конечном итоге применение офлюсованного агломерата приводит к сокращению расхода кокса на 6–15 %. Нижний предел относится к богатой по железу шихте, а верхний – к бедной.

Процесс агломерации обычно осуществляется на агломерационных лентах, состоящих из специальных колосниковых спекательных тележек – паллет, которые передвигаются со скоростью около 4 м/мин по рельсам, закрепленным на металлоконструкциях.

Площадь спекания агломерационных машин составляет 50–300 $м^2$, а ширина паллет 2–4 м. Обычно агломерат охлаждают в отдельных устройствах, но иногда и на самой ленте, что требует 60–70 $м^2$ дополнительной площади. Производительность современных машин по площади спекания составляет 1,3–1,5 т на 1 $м^2$/ч, т. е. машины выдают в сутки 1500–10 000 т агломерата. Производительность эксгаустера для крупных агломашин составляет 9 500 $м^3$/мин. На самых крупных машинах таких эксгаустеров ставят два.

Особое внимание уделяют очистке газов от серы, для чего устанавливают специальные очистительные устройства.

С целью интенсификации процесса и повышения качества агломерата уже внедрили и продолжают внедрять новые технологические приемы; проводят высококачественное смешивание и окомкование агломерационной шихты, повышают мощность эксгаустеров, вводят небольшое количество извести в шихту, применяют обогащенный кислородом воздух и нагревают воздух в дополнительном горне.

Производство окатышей. Расширение использования бедных руд и особенно стремление к более глубокому обогащению их привели к получению тонкоизмельченных железорудных концентратов (<0,07 мм), для которых появилась необходимость найти новые способы окускования. В связи с этим начал развиваться так называемый процесс скатывания или окомкования. Процесс впервые был опробован в 1936 году. Однако первые промышленные установки были созданы в США лишь в 1945– 1955 гг. Этот процесс приобретает особое значение, когда фабрику окускования концентратов приходится строить не на металлургическом заводе. Объясняется это тем, что окатыши меньше разрушаются при перевозке, чем агломерат, особенно офлюсованный.

Процесс производства окатышей состоит из двух стадий: а) получения сырых (мокрых) окатышей; б) упрочнения окатышей (подсушка при 300–600 и обжиг при 1200– 1350 °С).

Схема производства окатышей на современной фабрике показана на рис. 2.8. Исходную шихту: возврат (некондиционные окатыши), концентрат и в случае производства офлюсованных окатышей известняк загружают в бункера 1, откуда она при помощи дозаторов выдается на сборный транспортер *2* и поступает в смесительный барабан *3.* После смешивания шихта поступает по другому транспортеру в окомкователь или так называемый гранулятор *5.* Для лучшего окомкования и обеспечения необходимой прочности к шихте добавляют связующее вещество, обычно бентонит (мелкодисперсная глина) в количестве 0,3–1,5 % и воду в количестве 8–10 %. В грануляторе при круговом движении шихта при помощи связующего вещества и воды постепенно превращается в гранулы – комки. При этом из гранулятора разгружаются только комки, достигшие определенного размера (шарики диаметром 10–20 мм). На рис. 2.8 показан тарельчатый гранулятор, являющийся одним из наиболее распространенных. Часто применяют также барабанный гранулятор, иногда конусный. Тарельчатые грануляторы выпускают диаметром 5,5–7,0 м, они обеспечивают производительность 125–150 т/ч.

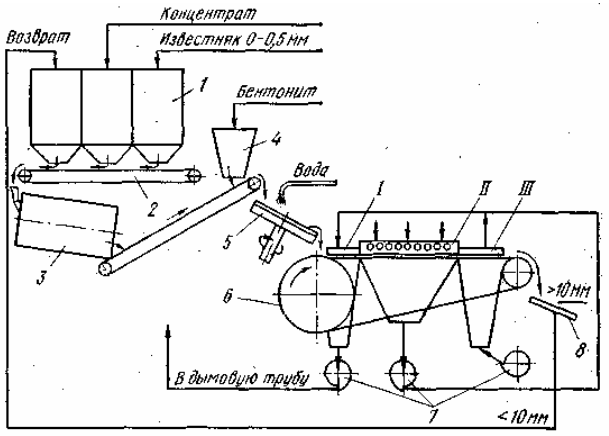


Рис. 2.8. Схема производства окатышей:
I – сушка; II – обжиг; III – охлаждение; 1 – шихтовые бункера; 2 – сборный транспортер; 3 – смесительный барабан; 4 – бункер для бентонита; 5 – тарельчатый гранулятор; 6 – обжиговая машина; 7 – вентиляторы; 8 – грохот

Оптимальных условий окатывания достигают подбором угла наклона тарели (от 40 до 60°) и частоты вращения ее (от 6 до 9 об/мин).

Сырые окатыши после гранулятора *5* падают на обжиговую машину. Обычно применяют ленточную конвейерную машину, подобную агломерационной. Реже применяют для обжига окатышей другие агрегаты: шахтные печи, вращающиеся трубчатые печи, последовательно расположенные колосниковая решетка – вращающаяся трубчатая печь. В этих агрегатах окатыши должны пройти стадии сушки, подогрева и обжига. Иногда сушку осуществляют в отдельном агрегате.

У конвейерных машин ширина паллет составляет 3–4 м, рабочая площадь спекания 100–500 м^2, производительность их равна 2500–19 000 т/сут. Верх ленты перекрыт камерами в соответствии с делением на зоны сушки, обжига и охлаждения. Зона обжига составляет коло 50 % от общей площади машины. В зоне сушки окатыши подогревают до 250–400 °С газами, поступающими из зон обжига и охлаждения. Циркуляция газов и удаление их в дымовую трубу осуществляются вентиляторами. В зонах обжига окатыши нагреваются до 1200–1350 °С продуктами сгорания газообразного или жидкого (мазута) топлива, просасываемыми через слой окатышей на колосниковой решетке машины. В зоне охлаждения окатыши охлаждаются принудительно подаваемым через колосниковую решетку воздухом. Охлажденные окатыши разгружаются на грохот, фракцию более 10 мм отправляют для доменной плавки, а фракция 0-10 мм является возвратом.

Основная цель обжига окатышей сводится к упрочнению их до такой степени, чтобы они в дальнейшем выдерживали транспортировку перегрузки и доменную плавку без значительных разрушений. При этом в отличие от агломерации нельзя доводить процесс до спекания материалов. Если не ограничить верхний предел температуры (1320–1350 °С), то произойдет оплавление окатышей и сваривание их в крупные глыбы. В то же время понижение температуры обжига ниже 1200–1250 °С приводит к понижению прочности окатышей, что станет более ясным после краткого описания сущности физико-химических превращений, протекающих при обжиге. Эти превращения сводятся к следующему:

1. Обычно окомковывают магнетитовые концентраты. При этом за счет кислорода печной атмосферы магнетит при температуре 1000–1050 °С окисляется до гематита

$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3;$$

2. При температуре выше 1000–1050 °С происходит рекристаллизация гематита – мелкие зерна его объединяются в крупные в результате диффузии в твердом состоянии, что приводит к упрочнению

окатышей. Если же повысить температуру выше 1300–1380 °С, то гематит будет диссоциировать и образует магнетит

$$6Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 + O_2.$$

Этот процесс приводит к снижению прочности окатышей;

3. Образование при температуре 1200–1350 °С жидкой фазы (шлаковой связки) из легкоплавких соединений, а именно в неофлюсованных окатышах – из SiO_2 и Fe_2O_3, а в офлюсованных – из ферритов кальция ($CaO \cdot Fe_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$). Следует учитывать, что силикаты железа, а также кальция не могут образовываться в заметных количествах из-за низкого содержания FeO в случае силиката железа, а в случае силикатов кальция – из-за высокой их температуры плавления.

Таким образом, упрочнение окатышей происходит в значительной степени вследствие рекристаллизации, но при более высоких температурах на упрочнение окатышей оказывает влияние и образование жидкой фазы. Естественно, что при обжиге окатышей из богатых концентратов и особенно при производстве неофлюсованных окатышей роль жидкой фазы незначительна.

Качество окатышей характеризуется их гранулометрическим составом, прочностью и химическим составом. Высококачественные окатыши должны быть однородными по размерам (фракция 10–20 мм) и содержать небольшое количество фракции 0–6 мм ($\leq$ 3–5 %). Прочность окатышей в холодном состоянии измеряется усилием, необходимым для их раздавливания. Оно составляет 1,5–2,5 кН на окатыш. При этом желательно, чтобы эту величину оценивали не в результате усреднения усилий, относящихся к очень прочным и малопрочным окатышам, а чтобы оно относилось к прочности каждого окатыша.

В последнее время испытали в доменном производстве металлизованные окатыши, в которых часть железа находится в металлическом состоянии. При этом принято процесс характеризовать степенью металлизации, показывающей, какая часть железа в долях единицы или в процентах переведена в металлическое железо по отношению к общему содержанию железа в металлизованном продукте. Это сравнительно дорогой способ подготовки шихты и поэтому он не получил еще распространения. Предложенные и опробованные способы металлизации шихты требуют большего расхода тепла по сравнению с тем, какое расходуют для достижения такой же металлизации в доменной печи. Однако такой процесс вне доменной печи можно осуществлять на значительно более дешевом топливе (каменном угле, природном газе), чем кокс. Вместе с тем в доменной печи достигается значитель-

ная экономия кокса, определяемая величиной 4,5– 6 % на каждые 10 % металлизации, а если осуществить специальную комбинированную плавку, сочетающую применение металлизованной шихты и восстановительного газа, то эта величина повышается и достигает 7–9 % на каждые 10 % металлизации.

2.1.6. Топливо

Горючее, употребляемое для доменной плавки, служит не только для нагрева шихты и ее расплавления, но также и как основной химический реагент для восстановительных процессов в печи и науглероживания железа.

Для доменного процесса требуется прочное и неспекающееся твердое топливо. Следует учитывать, что твердое топливо занимает значительный объем доменной печи и большая его часть должна сохраниться твердой, кусковой и прочной до нижней части печи. Такое топливо можно лишь частично заменить другим (жидким, газообразным и пылевидным).

К твердому топливу предъявляют следующие основные требования:

1) высокая теплота сгорания и пирометаллургическая способность;

2) достаточная прочность и термостойкость, чтобы не образовывалось много мелочи при нагреве топлива и прохождении его через печь;

3) неспекаемость в условиях доменного процесса;

4) достаточная чистота по содержанию вредных примесей – серы и фосфора.

Желательно также, чтобы в топливе было мало золы, особенно кремнезема и глинозема, требующих применения флюсов.

Топлива естественных видов не удовлетворяют этим требованиям главным образом вследствие низкой термостойкости и спекаемости. Поэтому для доменной плавки приходится специально изготовлять твердое топливо: кокс или древесный уголь. Древесный уголь уже утратил свое значение, а в больших доменных печах его совсем не применяют, так как он непрочен. Кокс получают сухой перегонкой каменных углей в коксовых печах или камерах коксования. Предварительно уголь дробят, обогащают для снижения зольности и усредняют. Для коксования используют смесь углей, взятую в определенном отношении. В основном применяют коксовые, паровично-жирные, паровично-спекающиеся и газовые угли. Качество кокса в значительной степени определяется качеством углей. Чем больше в углях золы, серы и фосфора, тем больше их в коксе; чем лучше коксующиеся свойства углей, тем прочнее получается кокс.

Угольную шихту перед спеканием измельчают в дезинтеграторах. Необходимо, чтобы в шихте содержалось не менее 92–94 % фракции размером ниже 3 мм, так как это способствует получению кокса с меньшим количеством трещин. Кокс получают в печах, представляющих собой камеры шириной 0,4–0,56, длиной около 15 и высотой около 5 м. Полезный объем такой камеры составляет 30 $м^3$, а масса загружаемой шихты 22 т.

Коксовые печи собраны в коксовые батареи, в каждой батарее по 40–70 печей. Производительность современной батареи достигает 1500 т/сут. Камеры коксования расположены в ряд в верхней части батареи. Между камерами находятся обогревательные простенки, в которых движутся продукты сгорания газа. Для перехода их из одного простенка в другой имеются переходные каналы. В нижней части батареи расположены кирпичные регенераторы, предназначенные для подогрева газа и воздуха. Шихту загружают в камеру сверху. Температура кладки в отопительных простенках колеблется в пределах 1350–1420 °С. Коксовый пирог нагревают примерно до 1000 °С. Период коксования длится 14,5–16 ч. Коксовый пирог специальным выталкивателем выталкивают из печи. Далее его тушат водой или лучше инертными газами (сухое тушение), поскольку при этом используется тепло охлаждаемого кокса, повышается его качество и устраняются вредные выделения в атмосферу.

Из 1 т сухой шихты получается 750–800 кг кокса и 320–330 $м^3$ коксового газа. Коксовый газ содержит 55–58 % H_2, 20–23 % CH_4 и около 8 % N_2. Его теплота сгорания составляет 17,5–18,5 $Мдж/м^3$. Помимо коксового газа получаются и другие химические продукты – бензол, фенолы, нафталин, каменноугольная смола, сульфат аммония, каменноугольный пек и др.

Кокс хорошего качества – светлого цвета и при ударе куска о кусок издает звон. В коксах обычно содержится 80–88 % нелетучего углерода, 8–12 % золы, 2– 5 % влаги, 0,7–1,2 летучих, 0,5–1,8 % S и 0,02–0,2 % P. При этом нижний предел по сере относится к коксам, получаемым из углей Кузнецкого, Карагандинского и Печорского бассейнов, а верхний – к коксам, получаемым из углей Донецкого бассейна. Сера – вредная примесь. Чтобы ее удалить в доменном процессе, приходится увеличивать расход флюсов, что ведет к ухудшению показателей плавки.

Большое значение для доменного процесса имеет ситовый состав кокса. Кокс должен быть однородным по кусковатости, желательные размеры кусков 25–60 мм. Загружать в печь кокс размером менее 20–25 мм недопустимо, так как при этом ухудшается газопроницаемость шихты.

Механическая прочность кокса должна быть высокой. Для определения истираемости и прочности кокса используют барабан закрытого типа, на внутренней поверхности которого по всей длине приварены четыре угловых профиля. Для испытания берут 50 кг кокса. Барабан вращается с частотой 25 об/мин в течение 4 мин. Затем кокс рассеивают на сите. Показателями прочности кокса служат величины выхода класса более 40 мм (показатель М40) и менее 10 мм (показатель М10), выраженные в процентах. Величина М40 должна составлять 72–82, а М10 8,5–10 %. Естественно, чем выше показатель М40 и ниже М10, тем выше качество кокса.

В последние годы при доменной плавке часть кокса заменяют природным или коксовым газом, мазутом или пылевидным топливом. Природный газ содержит 90–98 % углеводородов (главным образом, CH_4 и C_2H_6) и небольшое количество азота (около 1 %).

Следует учитывать, что в доменной печи нельзя в большой степени использовать теплоту сгорания этих газов, так как кокс в горне раскален,, а процесс горения протекает с избытком углерода, поэтому образуются не CO_2 и H_2O, а CO и H_2.

Мазут представляет собой тяжелый остаток прямой перегонки и крекинга нефти. Горючая масса мазута содержит 84–88 % C, 10–12 % H_2, 0,3–0,5 % O_2 и 0,5– 4 % S.

Указанные виды топлива являются источником восстановительных газов и способствуют улучшению процесса восстановления окислов железа, что приводит к значительной экономии кокса.

2.1.7. Конструкция доменной печи

Чугун выплавляют в шахтных печах. Процесс доменной плавки непрерывный. Сверху в печь загружают сырые материалы (офлюсованный агломерат, кокс), а в нижнюю часть через фурмы подают нагретый воздух и жидкое, газообразное или пылевидное топливо. Полученные от сжигания топлива газы проходят через столб шихты и отдают ей свою химическую и тепловую энергию. Опускающаяся рудная шихта нагревается, восстанавливается и плавится. Часть кокса расходуется в печи на восстановление железа и других элементов, а также на науглероживание железа, но большее его количество достигает фурм, где и сгорает.

Доменная печь является мощным и высокопроизводительным агрегатом, в котором расходуется огромное количество шихты и дутья Современная наибольшая по размерам, доменная печь ежесуточно расходует около 23 000 т шихты, 18000 т дутья, 1700т природного газа

и выдает 12000 т чугуна, 4000 т шлака и 27000 т колошникового газа. Таким образом, в большой доменной печи ежеминутно выплавляется около 9 т чугуна. Для обеспечения непрерывной подачи и выпуска столь большого количества материалов необходимо, чтобы конструкции печи были просты, очень надежны и позволяли работать без простоев печи в течение длительного времени.

2.1.7.1. Устройство печи

Внутреннее очертание вертикального разреза доменной печи называют ее профилем (рис. 2.9), в котором различают колошник *1,* шахту *2,* распар *3,* заплечики *4* и горн 5. При конструировании диаметр и высоту этих элементов выбирают главным образом на основании анализа данных работы фактических печей. Например, профессор А. Н. Рамм для определения этих параметров предложил исходить из полезного объема V печи, т. е. объема рабочего пространства, считая от оси чугунной летки до уровня засыпи на колошнике.

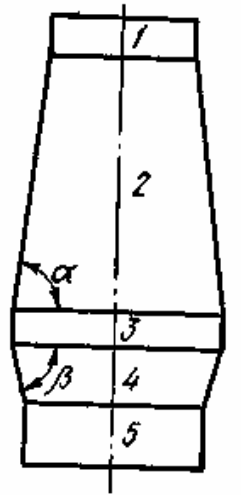


Рис. 2.9. Профиль доменной печи

Полная высота печи H (расстояние от оси чугунной летки до верха колошникового фланца кожуха печи) должна отвечать условию $H = 6{,}44V^{0{,}22}$.

Полезную высоту H_1 печи (расстояние от оси чугунной летки до уровня засыпи) определяют из выражения $H_1 = 0.88H$.

Для современных больших печей эта величина равна 29–32 м.

Высоты и диаметры отдельных частей печи могут быть вычислены по следующим формулам, м: для горна $h_1 = 0{,}115H_1$, $d_1 = 0{,}32V^{0{,}45}$; для распара $h_2 = 0{,}08H_1$, $D = 0{,}5V^{0{,}4}$; для шахты $h_3 = 0{,}69H_1 – 3{,}0$; для колошника $h_4 = 0{,}115H_1$, $d_2 = 0{,}5V^{0{,}36}$. Высоту заплечиков принимают равной 3–3,5 м. Угол α наклона шахты в новых печах составляет 83–85°, а угол β наклона заплечиков 79–81°. В табл. 2.1 указаны размеры наиболее мощных печей с полезным объемом 2000, 3000 и 5000 м^3.

Отношение полезной высоты печи к диаметру распара составляет 2,5–3,2, диаметра колошника к диаметру распара 0,63– 0,7 и диаметра распара к диаметру колошника 1,1–1,14.

Таблица 2.1.

Размеры печей

Размеры, мм	Полезный объем печи, м^3			Размеры, мм	Полезный объем печи, м^3		
	2000	3000	5000		2000	3000	5000
Диаметр:				Высота:			
горна	9750	11700	14900	полная	32650	34650	36900
распара	10900	12900	16300	полезная	29200	32200	32200
колошника	7300	8200	11200	горна	3600	3900	4500
				шахты	18200	20100	19500

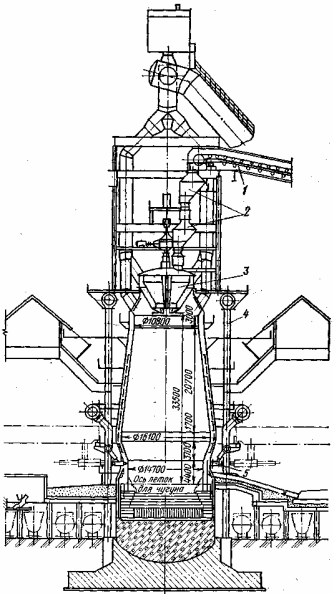


Рис. 2.10. Общий вид доменной печи объемом 5000 м^3:
1 – транспортерная подача; 2 – бункера с затворами для загрузки шихты; 3 – распределитель шихты; 4 – колонна; 5 – фурменное устройство для подачи комбинированного дутья

Общий вид современных доменных печей объемом 5000 м^3 показан на рис. 2.10.

Доменная печь снаружи заключена в металлический кожух толщиной 20–25 мм в верхней части и 35–40 мм в нижней, состоящий из ряда цилиндрических и конических поясов. Кожух выполняют цельносварным. С внутренней стороны кожуха находится огнеупорная футеровка, охлаждаемая холодильниками.

Во многих случаях верхняя часть печи от распара до колошника опирается на так называемое мораторное кольцо, которое лежит на колоннах, а нижняя часть опирается на фундамент.

2.1.8. Доменный процесс

2.1.8.1. Загрузка шихты и распределение материалов на колошнике

В современной доменной печи продолжительность пребывания в ней материалов составляет 4–6 ч, а газов – около 1–3 с. Высокие показатели плавки могут быть получены при хорошем распределении газов по сечению печи. Только в этом случае газы в максимальной степени отдадут физическое тепло материалам и наиболее полно будет использована их восстановительная способность. Естественно, что распределение газового потока по сечению печи зависит от распределения шихты.

Шихту загружают в печь отдельными порциями – колошами. Рудную часть колоши можно загружать отдельно или одновременно с коксом. Величину колоши и способ ее загрузки выбирают так, чтобы распределение газов в печи было наилучшим.

Следует учитывать, что дутье поступает в печь у стен, а газовое сопротивление слоя шихты у стен меньше, чем в центре, и поэтому газы стремятся идти вдоль стен.

В настоящее время основным железорудным материалом является агломерат, слой которого менее газопроницаем, чем слой кокса. Поэтому целесообразно, чтобы слой агломерата у стен был толще, чем в центре печи, а слой кокса – наоборот. Загрузка шихты с конуса и способность кокса располагаться в печи с меньшим углом откоса, чем угол откоса агломерата или руды, обеспечивают это требование. Кроме того, выбирая соответствующим образом зазор между конусом и колошником и изменяя величину колоши, уровень засыпи и порядок загрузки шихты, можно перераспределять шихту и регулировать газовый поток в печи.

На рис. 2.11 приведена схема распределения материалов на колошнике при малой (слева) и большой (справа) колошах. Если увеличить зазор между большим конусом и колошником или уровень засыпи, то можно добиться, что гребень шихты будет на определенном расстоянии от стен. Сказанное иллюстрируется рис. 2.12, на котором приведена схема расположения гребня материалов в зависимости от величины зазора между кромкой большого конуса и защитными сегментами колошника, а также от уровня засыпи (h_1, h_2 и h_3).

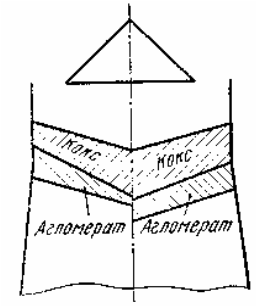


Рис. 2.11. Распределение материалов на колошнике при загрузке их конусным аппаратом

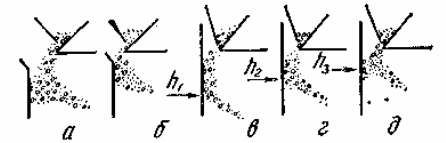


Рис. 2.12. Схема распределения материалов: *а и б – в зависимости от величины зазора между кромкой большого конуса и защитными сегментами; в – д – в зависимости от уровня засыпки*

В последнее время в связи со значительным увеличением объема доменных печей и переходом на более мелкую калиброванную шихту (скатыши, дробленый кокс, отгрохоченный агломерат) прорабатывают и осуществляют варианты подачи шихты на колошник не скипами, а транспортером с применением засыпных аппаратов новых типов с большими возможностями регулирования газового потока перераспределением шихты по радиусу колошника.

Чтобы судить о газопроницаемости шихты в доменной печи и о том, насколько хорошо протекают теплообменные и химические процессы между шихтой и газами, желательно иметь данные о температуре и составе газа по сечению. Повышенное содержание CO_2 в газах и низкая температура указывают на полноту химических и теплообменных процессов в печи.

О распределении газового потока в печи свидетельствуют данные анализа проб газа, взятых по радиусу колошника. В пробе определяют содержание CO_2. Для интенсивной и экономичной работы печи желательно, чтобы содержание CO_2 на периферии и по оси печи было несколько пониженным, а на расстоянии около 1 м от стен печи – повышенным. В соответствии с этим устанавливают умеренно развитый периферийный поток газов.

2.1.8.2. Нагрев шихты, удаление влаги и разложение углекислых соединений

Шихта, загружаемая в доменную печь, содержит гигроскопическую влагу (например, в коксе 1–5 %), а иногда гидратную влагу и

карбонаты. Гигроскопическая влага легко испаряется на колошнике, и для ее удаления не требуется дополнительного тепла, так как температура колошниковых газов выше температуры испарения влаги.

Гидратная влага появляется лишь при использовании железных руд, она находится в соединении с Fe_2O_3 (в буром железняке) или с $A1_2O_3$ (в каолинитах $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Эти соединения разлагаются при 400–1000 °С и выделяющийся водяной пар взаимодействует с окисью углерода или углеродом по следующим реакциям:

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2 + 40\,840,$$
$$H_2O + C = CO + H_2 - 131\,740,$$
$$2H_2O + C = C0_2 + 2H_2 - 90\,900.$$

Положительный тепловой эффект первой реакции не имеет особого значения, так как тепло выделяется на колошнике и уносится отходящими газами. Две вторые реакции эндотермические, их протекание связано с расходом тепла и обогащением газа водородом.

Если в шихте находятся карбонаты $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$ и $MnCO_3$, то они будут разлагаться по эндотермической реакции

$$MeCO_3 = MeO + CO_2.$$

Разложение $CaCO_3$ в доменной печи интенсивно протекает при температуре примерно 990 °С, разложение же крупных кусков заканчивается при еще более высокой температуре. Это приводит к затрате тепла в таких зонах печи, в которых должен интенсивно протекать процесс восстановления железа. Кроме того, обычно процесс разложения известняка распространяется в зоны с высокой температурой, поэтому в эндотермической реакции $CO_2 + C = 2CO$ неизбежно расходуется углерод, приход тепла в нижние зоны печи уменьшается и израсходованный по этой реакции углерод не достигает фурм. Небольшая часть CO_2 не разлагается углеродом кокса, отношение CO_2: CO в газе увеличивается и, следовательно, процессы восстановления замедляются.

В последнее время стали применять офлюсованный агломерат, что исключает подачу карбонатов в доменную печь. Офлюсованный агломерат лучше восстанавливается по сравнению с обычным агломератом, и при его применении заметно улучшаются условия шлакообразования.

В конечном итоге применение офлюсованного агломерата приводит к заметному снижению расхода кокса. Вывод из доменной шихты 1 кг известняка позволяет экономить в доменной печи до 0,35–0,4

кг кокса. При агломерации процесс разложения известняка обеспечивается сжиганием низкосортного топлива (коксика, антрацитового штыба), а не дорогостоящего дефицитного металлургического кокса.

2.1.8.3. Восстановление окислов железа

В соответствии с основными закономерностями процесса восстановления окислов железа, выявленными академиком А.А. Байковым, высший окисел железа Fe_2O_3 превращается в железо последовательно через промежуточные окислы. Из курса теории металлургических процессов известно, что закись железа неустойчива при температуре ниже 570 °С и превращается в Fe и Fe_30_4 по реакции

$$4FeO = Fe + Fe_2O_4.$$

При этом реакции протекают по следующей схеме: при температуре ниже 570 °С

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$;

при температуре выше 570 °С

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$.

Это, конечно, не точная схема, так как фактически образуются еще и твердые растворы Fe_3O_4 в FeO (вюстит) и Fe_2O_3 в Fe_3O_4.

Восстановителями окислов железа в доменной печи служат углерод, окись углерода и водород. Восстановление углеродом принято называть прямым восстановлением, а газами – косвенным. Однако непосредственное взаимодействие углерода с твердыми окислами ограничено несовершенством контакта между кусковыми материалами. Прямое восстановление понимают шире, чем непосредственное взаимодействие углерода кокса с окислами. Фактически процесс связан с газовой фазой и состоит из двух стадий: косвенного восстановления и реакции взаимодействия CO_2 с углеродом:

$$MeO + CO = Me + CO_2;\ \ CO_2 + C = 2CO.$$

Таким образом, главное, что отличает прямое восстановление от косвенного, -это расходование углерода, означающее, что с развитием реакций прямого восстановления сокращается количество углерода, достигающего фурм.

Восстановление окислов железа окисью углерода протекает по следующим реакциям:

при температуре > 570 °С

1) $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + 53\ 740$,
2) $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - 36\ 680$,
3) $FeO + CO = Fe + CO_2 + 16\ 060$,

при температуре < 570 °С

1) $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + 53\ 740$,
4) $^1/_4Fe_3O_4 + CO = {}^3/_4Fe + CO_2 + 2870$.

2.1.8.4. Восстановление кремния и выплавка кремнистых чугунов

Кремний присутствует в рудах главным образом в виде кремнезема, а в агломерате – в виде силикатов. Сродство кремния к кислороду очень велико, поэтому он может восстанавливаться в печи только прямым путем по следующей реакции:

$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$

$SiO + C \rightarrow Si + CO$

$SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 635\ 096$.

Термодинамический анализ и опытные данные показывают, что для протекания этой реакции в направлении слева направо нужна высокая температура – около 1500 °С. Вместе с тем установлено, что в доменной печи кремний восстанавливается при более низкой температуре, что связано с присутствием железа и образованием силицидов FeSi, Fe_3Si, $FeSi_2$. Условно реакцию восстановления кремния можно представить в следующем виде:

$$SiO_2 + 2C + Fe = FeSi + 2CO - 554\ 709.$$

Эта реакция, как показали опыты, протекает при 1050– 1150 °С. В условиях доменной печи она не может получить широкого развития, так как для ее протекания необходимо, чтобы железо и кремнезем не переходили в жидкие фазы – чугун и шлак. По-видимому, при высоких температурах кремний восстанавливается также углеродом карбида железа из жидкого шлака по реакции

$$2Fe_3C + SiO_2 = FeSi + 5Fe + 2CO.$$

Для разных чугунов требования по содержанию кремния неодинаковы. Например, в предельных чугунах содержание кремния должно быть пониженным. При хорошо подготовленной и тщательно усред-

ненной шихте содержание кремния в чугуне составляет около 0,3 %. При менее подготовленной шихте во избежание снижения температуры в нижней части печи, обусловленного случайным изменением состава шихты, приходится работать с некоторым запасом тепла и выплавлять предельный чугун с более высоким содержанием кремния, равным 0,5–0,8 % и выше.

В литейном чугуне разных марок содержится 1,75–3,75 % Si. В доменных печах можно выплавлять также и бедный ферросилиций, содержащий 9–18 % Si. Верхний предел относится к работе печей с применением дутья, обогащенного кислородом. Ферросилиций выплавляют обычно при высоком расходе металлодобавок (~450 кг на 1 т сплава). Расход кокса составляет 1000–1300 кг на 1 т сплава.

При выплавке передельных чугунов восстанавливается кремния 2–8 %, а при выплавке литейных 10–25 % в зависимости от теплового состояния горна, остальное в виде SiO_2 остается в шлаке, при выплавке же ферросилиция вследствие высокого расхода топлива и иногда обогащения дутья кислородом степень восстановления кремния в чугун удается повысить до 40–60 %.

Таким образом, для повышения степени восстановления кремния, а следовательно и абсолютного содержания кремния в чугуне необходимо повышать расход кокса. На каждый процент кремния в чугуне расход кокса повышается на 5–15 %. При выплавке ферросилиция применение дутья, обогащенного кислородом до 30%, позволяет повысить производительность печи примерно на 40 % и снизить расход кокса на 15–20 %.

Технико-экономические соображения и, главное, стремление к экономии кокса привели к прекращению выплавки ферросилиция в доменных печах и значительному сокращению выплавки литейного чугуна. Ферросилиций, к тому же лучшего качества (45– 75 % Si), выплавляют в электропечах, а в литейном производстве все шире применяются так называемые синтетические чугуны, выплавляемые в основном в индукционных электропечах из передельного чугуна с кремнистыми добавками.

2.1.8.5. Восстановление марганца и выплавка марганцовистых чугунов

Марганец в рудах находится главным образом в виде MnO_2, Mn_2O_3 и Mn_3O_4, а в агломерате – в виде силикатов марганца $MnO \cdot SiO_2$ и $(MnO)_2 \cdot SiO_2$.

Высшие окислы марганца характеризуются большой упругостью диссоциации и восстанавливаются до закиси марганца MnO газами при умеренных температурах (200– 500 °С), например окисью углерода по следующим реакциям

$$2MnO_2 + CO = Mn_2O_3 + CO_2 + 227\ 556,$$
$$3Mn_2O_3 + CO = 2Mn_3O_4 + CO_2 + 170\ 720,$$
$$Mn_3O_4 + CO = 3MnO + CO_2 + 52\ 080.$$

Таким образом, восстановление MnO_2 до MnO, протекающее по приведенным экзотермическим реакциям, связано с выделением большого количества тепла – около 2870 кДж на 1 кг марганца. Восстановление же марганца из закиси требует значительного расхода тепла, что следует из приведенной ниже реакции этого процесса

$$MnO + C = Mn + CO - 288\ 288.$$

Изменение свободной энергии $\Delta G°$ этой реакции при давлении, равном 0,1 МПа, может быть вычислено по следующему уравнению $\Delta G°=287\ 000–190T$ (Дж). При $\Delta G°=0$ реакция находится в равновесии, а восстановление марганца углеродом возможно лишь, если $\Delta G^0<0$, т. е. для начала восстановления необходима температура около 287 000/190 = 1470 К (1200 °С). В присутствии углерода марганец образует карбид марганца Mn_3C, что несколько снижает температуру восстановления марганца. Заметное развитие процесс восстановления марганца получает в присутствии железа при температуре 1100–1300 °С. По этой реакции на 1 кг марганца расходуется 5225 кДж, т. е. почти в два раза больше, чем на восстановление железа из закиси железа.

Поскольку закись марганца восстанавливается при высоких температурах, значительная часть переходит в силикаты. Восстановление марганца из силикатов облегчается наличием извести

$$MnSiO_3 + CaO + C = Mn + CaSiO_3 + CO - 229\ 068.$$

Таким образом, процесс восстановления марганца из MnO связан с большой затратой тепла. Не весь марганец переходит в чугун, часть его остается в виде окислов в шлаке, а часть улетучивается через колошник. Степень восстановления марганца при выплавке обычных чугунов составляет 55–65 %, а при выплавке ферромарганца достигает 90 %. При выплав-

ке ферросплавов потери марганца от улетучивания составляют 3–15 %. Для максимального извлечения марганца необходимо:

1) работать при повышенном расходе кокса;

2) вести плавку с максимально нагретым дутьем и высокой концентрацией кислорода;

3) получать шлаки повышенной основности.

В передельных и литейных чугунах содержание марганца невысоко (0,5–0,9 % в литейном и 0,25– 0,9 % в передельном). Раньше с целью дополнительной десульфурации чугуна в ковшах и улучшения шлакового режима в мартеновских печах выплавляли чугун с высоким содержанием марганца (1,75– 3,5 %), что при использовании сравнительно бедных марганцевых руд было связано с дополнительным расходом кокса в доменном цехе. Теперь же на заводах, работающих на малосернистом коксе, при выплавке мартеновского чугуна марганцевую руду специально не вводят, поэтому в чугуне получается 0,20– 0,5 % Mn, но при работе на сернистом коксе поддерживают содержание марганца в чугуне на уровне 0,7– 0,9 %. Чтобы в маломарганцовистом чугуне понизить содержание серы, плавку необходимо вести на шлаках с высокой жидкоподвижностью, что обусловливается повышенным содержанием в них окиси магния.

Снижение содержания марганца в чугуне позволило уменьшить расход кокса на 3–5 %, повысить производительность печей на 4–7 % и снизить себестоимость чугуна примерно на 10 %.

В доменных печах выплавляют также специальные марганцовистые сплавы – ферромарганец (75 % Mn) и зеркальный чугун (15–25 % Mn). Для их выплавки используют специальную шихту, состоящую из марганцевых руд, а в последнее время – из марганцового агломерата. Выплавка этих чугунов на воздушном дутье требует высокого расхода кокса: около 1 т на 1 т зеркального чугуна и около 2 т на 1 т ферромарганца. Это приводит к образованию большого количества горячих горновых газов, что в сочетании с протеканием экзотермических реакций восстановления высших окислов марганца обусловливает чрезмерное повышение температуры в верхней части печи и улетучивание значительной части марганца через колошник. Высокая температура отходящих газов (до 600–700 °С) ведет к быстрому износу конструкций верхней части печи. Поэтому выплавку ферромарганца осуществляют теперь не на воздушном дутье, а на дутье, обогащенном кислородом до 30–35 %. В этом случае резко снижается количество горновых газов и, следовательно, понижается температура в верхней части печи, уменьшаются тепловые потери, снижается расход топлива. Обогащение дутья кислородом до 35 % позволяет уменьшить расход кокса на

20–30 % и повысить производительность печи в 1,5–2 раза по сравнению с работой на обычном дутье.

2.1.8.6. Восстановление других элементов

Представление о возможности восстановления элементов, входящих в состав доменной шихты, может быть получено на основании термодинамических характеристик их окислов. Элементы доменной шихты по возрастанию сродства к кислороду располагаются в следующем порядке: Cu, As, Ni, Fe, P, Zn, Mn, V, Cr, Si, Ti, Al, Mg, Ca.

Степень восстановления этих элементов в доменной печи соответствует расположению их в приведенном ряде.

Такие элементы, как медь, мышьяк, фосфор, подобно железу, почти целиком восстанавливаются в печи и переходят в чугун. Полностью восстанавливается и цинк, но он возгоняется, переходит в газы и отлагается в порах и швах кладки шахты, вызывая ее рост и разрывы кожуха печи.

Ванадий и хром восстанавливаются аналогично марганцу – соответственно на 70– 80 и на 80–90 %, а титан – аналогично кремнию. Степень восстановления титана ниже, чем кремния.

Алюминий, магний и кальций в доменной печи не восстанавливаются.

2.1.8.7. Науглероживание железа и образование чугуна

Железо, восстановленное в доменной печи, поглощает углерод и другие элементы, образуя чугун. Процесс науглероживания начинается еще в твердом состоянии, о чем можно судить по анализу проб, извлекаемых из средней и верхней частей шахты, в которых содержится до 1,0–1,2 % С. В этом процессе большую роль играет свежевосстановленное железо, которое служит катализатором для распада окиси углерода на сажистый углерод и двуокись углерода по реакции

$$2CO \rightarrow C + CO_2 + 165\ 197.$$

Эта реакция протекает на поверхности губчатого железа. Обладая повышенной химической активностью, сажистый углерод взаимодействует с атомами железа и образует карбиды железа. Таким образом, процесс науглероживания железа протекает по следующей

схеме:

$2CO \rightarrow CO_2 + C$

$3Fe + C = Fe_3C$

$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2 + 180\ 493.$

Этот процесс заметно развивается при температуре 450–600 °С. По мере науглероживания железа температура плавления его понижается. Если чистое железо плавится при 1539 °С, то сплав железа с углеродом, содержащий 4,3 % С, плавится при 1135 °С. Таким образом, углерод понижает температуру плавления железа и примерно при температуре 1250 °С происходит оплавление частиц железа и образование капель чугуна.

Более интенсивное науглероживание железа происходит после перехода металла в жидкое состояние. Капли металла контактируют с раскаленным коксом и науглероживаются по реакции $3Fe + C = Fe_3C$.

В чугун в небольших количествах переходят на разных горизонтах печи другие восстановленные элементы (кремний, марганец, фосфор и в некоторых случаях ванадий, мышьяк, хром, никель, медь), а также сера.

Окончательное содержание углерода в чугуне не поддается регулированию и зависит от температуры чугуна и его состава. Марганец и хром как карбидообразующие элементы способствуют повышению содержания углерода в чугуне. Кремний, фосфор и сера образуют с железом силициды, фосфиды и сульфиды, которые, являясь более прочными соединениями, чем карбид железа, разрушают его. В настоящее время вследствие высокого нагрева дутья, улучшения подготовки шихты и повышения давления газов в печи температура чугуна повысилась с 1420–1460 до 1480–1520 °С и соответственно этому возросло и содержание углерода в чугуне. Применительно к современной доменной плавке примерное содержание углерода в чугуне (%) можно определить по следующей формуле:

$$C = 4{,}8 + 0{,}03\ Mn - 0{,}27Si - 0.32P - 0{,}032\ S.$$

В соответствии с этой формулой содержание углерода в ферросилиции составляет около 2 %, в литейном чугуне – около 4 %, в передельном – около 4,5% и в ферромарганце – около 7%, что отвечает фактическому содержанию углерода в чугунах, выплавляемых в настоящее время.

2.1.8.8. Образование шлака и его физические свойства

Помимо чугуна, в доменной печи образуется шлак, в который переходят невосстановившиеся окислы элементов, т.е. CaO, MgO, $A1_2O_3$, SiO_2 и небольшое количество MnO и FeO. Сначала образуется первичный шлак, в котором содержится повышенное количество FeO и MnO. По мере опускания и нагрева первичного шлака изменяются его состав и количество. В нем растворяются все большие количества SiO_2, $A1_2O_3$, CaO и MgO, а содержание FeO и MnO уменьшается вследствие восстановления Fe и Mn и, когда шлак приближается к горну, почти все содержащееся в шлаке железо и значительное количество марганца успевают восстановиться. Естественно, что при переплавке офлюсованного агломерата процесс шлакообразования облегчается, а FeO и MnO принимают в нем незначительное участие.

На горизонте фурм к шлаку присоединяется зола сгоревшего кокса. Сера переходит в шлак постепенно, вступая во взаимодействие с окисью кальция и частично с окисью магния. Окончательно ее содержание в шлаке устанавливается в горне при контакте чугуна со шлаком.

От свойств первичного и конечного шлаков зависит ровность схода шихты и содержание серы в чугуне. Конечный шлак на 85–95 % состоит из SiO_2, $A1_2O_3$ и CaO и, кроме того, содержит 2–10 % MgO, 0,2– 0,6 % FeO, 0,3–2 % MnO и 1,5–2,5 % S в основном в виде CaS.

Для оценки свойств шлаков пользуются коэффициентами, показывающими соотношение между главными компонентами шлака. Например, пользуются показателем основности CaO/SiO_2 или $(CaO + MgO)/SiO_2$.

Отношение $(CaO + MgO)/SiO_2$ для разных условий плавки колеблется в пределах 1,05–1,45. Верхний предел относится к выплавке чугуна на коксе с повышенным содержанием серы. Благоприятное влияние на жидкоподвижность шлака оказывает MgO, поэтому стремятся, чтобы в шлаке было 6–10 % MgO.

Для оценки качества шлаков большое значение имеют их физические свойства, к числу которых относят вязкость, температуру плавления и энтальпию.

2.1.9. Продукты доменной плавки

Конечными продуктами доменной плавки являются чугун и шлак, выпускаемые из доменной печи в огненно-жидком виде, и доменный газ. Чугун, как правило, является основным продуктом доменного производства, а шлак и доменный газ – побочными.

2.1.9.1. Виды, состав и назначение доменных чугунов

Цель доменного производства состоит в получении чугуна, представляющего собой многокомпонентный сплав железа с углеродом, кремнием, марганцем, фосфором и серой. В зависимости от назначения чугуна и от состава проплавляемых шихтовых материалов в нем может содержаться, кроме того, еще хром, никель, ванадий, титан, медь и мышьяк. Содержание основных элементов (C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, As) в чугуне регламентируется соответствующим ГОСТом или техническими условиями.

Состав чугуна, получаемый в ходе доменной плавки, определяется требованиями потребителей и возможностями доменной плавки. Сообразно с этим стремятся подобрать состав шихтовых материалов и технологический режим плавки.

Все доменные чугуны по своему назначению подразделяют на три основных вида:

предельный, предназначенный для дальнейшего передела в сталь;

литейный, используемый после переплава в чугуноплавильных цехах для отливки чугунных изделий;

доменные ферросплавы, используемые в качестве раскислителей или присадки в сталеплавильном и чугунолитейном производствам.

Следует отметить, что в последние годы передельный чугун используют не только для выплавки стали, но и для переплавки в чугунолитейных цехах для производства чугунных отливок.

Передельный чугун является преобладающим видом продукции доменного производства. На его долю приходится около 90 % общего производства чугуна. Он предназначен для производства стали в конвертерах или мартеновских печах и обычно содержит 0,3–1,2 % Si; 0,2–1,0 % Mn, 0,15–0,2 % P и 0,02–1 0,07 % S. В чугуне некоторых марок, предназначенном для передела в кислых конверторах, фосфора должно быть очень мало (<0,07 %), а в используемом для специального сталеплавильного передела с получением не только стали, но и фосфористых шлаков необходимо, чтобы фосфора было 1,3–2,0 %.

Литейный чугун по содержанию фосфора делят на четыре класса: *А* – до 0,1 % P (малофосфористый); *Б*– 0,1– 0,3 % P (обычный) и высокофосфористые чугуны классов *В* и *Г* с содержанием фосфора соответственно 0,31–0,7 и 0,71–1,2 %. Для изготовления высокопрочных изделий применяют чугуны с низким содержанием фосфора, а для художественного литья – высокофосфористые чугуны. Каждый класс литейных коксовых чугунов (ЛК) состоит из шести марок. Наиболее кремнистый чугун марки ЛКО содержит 3,26–3,75 % Si. В каждой следую-

щей марке кремния содержится на 0,5 % меньше. Кроме того, каждую марку делят на три группы по содержанию марганца (0,5; 0,51– 0,90 и 0,91– 1,3 %) и на три категории по содержанию серы (0,02–0,05; 0,03–0,06 и 0,04–0,07 %).

К доменным ферросплавам относятся: ферромарганец (70– 75 % Mn и более, до 2 % Si, 0,33– 0,45 % P, до 0,03 % S); бедный ферросилиций (9–13 % Si и иногда до 18 % Si, до 3 % Mn, $\leq$ 0,2 % P и до 0,04 % S) и зеркальный чугун (15– 25 % Mn, $\leq$ 2 % Si, $\leq$ 0,18– 0,22 % P и до 0,03 % S).

В последние годы выплавка ферросплавов в доменных печах сократилась, а ферросилиция прекращена полностью вследствие неэкономичности передела. Более выгодно выплавлять ферросплавы в электропечах, где одновременно обеспечивается их более высокое качество.

2.1.9.2. Доменный шлак

Выплавка чугуна в доменных печах неизбежно сопровождается получением значительного количества доменного шлака, являющегося побочным продуктом доменной плавки. Шлак образуется в доменной печи из флюсов, золы кокса и железосодержащих материалов. Его количество определяется содержанием железа в шихте и требуемой основностью. Чем беднее железом шихта и чем выше требуемая основность шлака, тем больше выход шлака из печи. Обычно при выплавке передельного и литейного чугунов выход шлака составляет 0,3– 0,6 т на 1 т чугуна.

Основными составляющими шлака являются окислы кремния (SiO_2), кальция (CaO), алюминия ($A1_2O_3$), магния (MgO), а также небольшое количество закиси железа (FeO), закиси марганца (MnO), сульфидов металлов (FeS, MnS, CaS, MgS). В шлаках обычно содержится 6–22 % глинозема ($A1_2O_3$), 38–42 % кремнезема (SiO_2), 38–48 % извести (CaO), 2– 12 % магнезии (MgO). При этом они характеризуются следующими значениями основности: $CaO : SiO_2 = 0{,}9–1{,}3$; $(CaO + MgO) : SiO_2 = 1{,}05 – 1{,}45$ и $(CaO + MgO) : (Si0_2 + A1_20_3) = 0{,}7– 1{,}2$.

Еще до недавнего времени доменный шлак почти не находил применения. Значительные его количества вывозились в шлаковых ковшах в отвал. Разработку шлаковых отвалов вели лишь с целью утилизации попавших в шлак корольков чугуна. В настоящее время в связи с развитием техники переработки доменные шлаки широко применяют в качестве сырья для производства различных строительных материалов: цемента, вяжущих веществ, растворов и бетонов, шлаковой пемзы и ваты, стеновых материалов, дорожной брусчатки и др. Еже-

годно перерабатывают и используют около 34 млн. т доменных шлаков или 75 % годового производства их.

Основную часть огненно-жидкого шлака (>50 %) подвергают грануляции, т.е. быстрому охлаждению водой или воздухом с получением мелких твердых зерен шлака (гранул). Гранулированный шлак используют для производства цемента и известкововяжущих веществ.

Часть жидкого шлака вместо грануляции подвергают либо остыванию без специального охлаждения в бетонных траншеях, либо охлаждению с подачей под слой шлака небольшого количества воды. В первом случае получают литой шлаковый щебень, который после дробления и сортировки используют либо в качестве балласта при строительстве автомобильных и железных дорог, либо заполнителя для бетонов. Во втором случае получают пористый кусковый материал ("термозит" или шлаковую пемзу), являющийся хорошим наполнителем легких бетонов.

Переплавом в вагранках или специальных печах литого шлакового щебня с последующей обработкой расплава паром или сжатым воздухом из доменных шлаков получают шлаковую вату, используемую для тепло- и звукоизоляции в строительстве.

В последние годы в строительстве используют не только огненно-жидкий и гранулированный шлак, но и ковшовые остатки (скардовины) и шлак из отвалов. Переход металлургических предприятий на работу без шлаковых отвалов позволит также высвободить земельные площади и снизить загрязнение окружающей среды.

2.1.9.3. Доменный (колошниковый) газ

Газ, выходящий из печи через ее верхнюю часть – колошник, называют колошниковым. Он состоит из CO, CH_4, H_2, CO_2 и N_2. После очистки от содержащейся в нем пыли газ используют как топливо для нагрева насадок воздухонагревателей, стальных слитков, коксовых батарей, для отопления котлов и других целей. Горючими компонентами в газе являются CO, H_2 и CH_4. Зная энтальпию химических реакций горения этих компонентов, можно подсчитать, что при полном сгорании каждого процента окиси углерода теплота сгорания 1 $м^3$ газа повышается на 126 кДж, а каждого процента водорода и метана соответственно на 108 и 263 кДж. При выплавке передельного и литейного чугунов на атмосферном дутье (без вдувания природного газа) в газе содержится 10–18 % CO_2; 24–32 % CO; 0,2–0,5 % CH_4; 1,0–2,0 % H_2 и 55–59 % N_2 и теплота сгорания газа составляет 3500–4000 кДж/$м^3$. При применении комбинированного дутья снижается содержание азота и

соответственно возрастает количество других составляющих газа, особенно водорода. Например, при обогащении дутья кислородом до 30 % и соответствующей подаче природного газа содержание окиси углерода составляет 25–32 %, двуокиси углерода 10–22 %, водорода 8–12 % и азота 43–45 %. Теплота сгорания такого газа равна 4200–5500 кДж/м^3.

2.2. Производство стали

2.2.1. Общие основы сталеплавильного производства

2.2.1.1. История развития сталеплавильного производства

Сталью называют деформируемый (ковкий) сплав железа с углеродом и другими примесями. Содержание углерода в стали обычно не превышает 1,3 %. Получение железа в чистом виде представляет собой трудоемкий и дорогостоящий процесс. Механические свойства, в частности, прочность чистого железа ниже свойств сплавов железа. В чистом виде железо – материал дорогой, его используют для специальных целей. Обычно в технике и в быту используют сталь.

Значение стали в народном хозяйстве чрезвычайно велико. Нельзя практически назвать ни одну отрасль хозяйства, где бы не применяли сталь. Уровень экономической мощи государства определяется в первую очередь количеством и качеством выплавляемой стали.

Годовое производство стали, приходящееся на душу населения в странах с развитой промышленностью, составляет 400 – 600 кг и более.

Железо в глубокой древности люди получали в примитивных горнах, в которые загружали железную руду и древесный уголь. В процессе развития металлургии возник двухстадийный процесс производства стали. Такой процесс (вначале выплавка чугуна, а затем получение из чугуна низкоуглеродистого металла) оказался более выгодным. Был создан более совершенный способ получения железа – так называемый «кричный» процесс. Дата появления кричного процесса неизвестна, но уже в XII–XIII вв. кричный способ был достаточно широко распространен.

В конце XVIII – начале XIX вв. возник более экономичный пудлинговый процесс. Кричные горны на многих заводах стали заменять пудлинговыми печами – пламенными отражательными печами с отдельно расположенной топкой. В пудлинговые печи загружали чугунные чушки и расплавляли их. Под воздействием кислорода, содержащегося в печных газах, шлаке и материале футеровки печи, углерод чугуна окислялся. По мере уменьшения содержания углерода в

металле возрастала температура его плавления, т.е. металл становился все более и более тугоплавким (температура плавления низкоуглеродистого железа равна примерно 1540, а чугуна – около 1100°С). Поскольку температура в печи не превосходила 1400–1450 °С, обезуглероженный металл становился все более и более вязким. Сгущающийся сплав перемешивали, добиваясь однородности его состава, и затем «накатывали» из него куски – крицы массой 30–50 кг, которые вытаскивали из печи и проковывали. На обычных печах (садкой около 0,5 т) проводили 10–12 плавок в сутки; расход топлива при этом составлял 0,7–1,0 т на 1 т металла; угар железа 12–15 %.

Один из существенных недостатков и кричного, и пудлингового процессов заключается в невозможности получить плотную литую отливку из стали, так как и в кричных горнах, и в пудлинговых печах температура оказывалась недостаточной для расплавления металла. Получаемые крицы представляли собой комья сварившихся между собой зерен металла. Окончательная сварка зерен происходила при последующих нагревах и обработке металла давлением. Поэтому продукты кричного и пудлинового процессов в технической литературе часто объединяют одним термином – сварочное железо.

Наиболее древним из всех существующих способов получения жидкой стали является тигельный процесс, при использовании которого металл получают в результате расплавления металлической шихты в небольших (емкость 25–30 кг) сосудах – тиглях из огнеупорной массы. Тигельная сталь отличается исключительно высокими механическими свойствами. Впервые этот процесс был применен в Азии в ранний период средневековья. В Европе тигельный процесс начали применять в XIII в. В России производство высококачественной стали тигельным процессом было развито на Златоустовском, Обуховском, Путиловском и других заводах. На Златоустовском заводе в течение 30 лет (1817–1847 гг.) работал знаменитый русский металлург П. П. Аносов, разработавший методы тигельной выплавки и последующей обработки булатов – сталей, сочетавших высокую упругость с предельной твердостью.

Но и тигельный процесс имеет ряд существенных недостатков, обусловленных, в частности, низкой производительностью труда при его применении, высокими требованиями к чистоте исходных материалов, малой стойкостью тиглей (не более трех плавок), высоким расходом топлива.

Простой и дешевый способ получения литой стали в больших количествах продувкой жидкого чугуна воздухом был предложен в 1855 г. английским механиком Генри Бессемером. Продувку чугуна вели в

агрегате – конвертере с кислой футеровкой. Способ получил название конвертерного (бессемеровского).

В 1878–1879 гг. англичанином Томасом был разработан вариант конвертерного процесса, при реализации которого футеровку конвертера изготовляют из доломита – материала, обладающего основными свойствами. Этот процесс получил название томасовского или основного конвертерного процесса.

В 50-х годах XX века в ряде стран Европы были разработаны и внедрены многочисленные варианты конвертерного процесса с применением кислорода. Эти процессы получили общее название кислородных конвертерных процессов.

В 1864 г. во Франции Эмиль и Пьер Мартены осуществили переплавку чугуна и железного лома в сталь в регенеративных пламенных печах. В этих печах стало возможным достигать высокой температуры, достаточной для расплавления стали, в результате использования тепла отходящих газов для подогрева топлива и воздуха в так называемых регенераторах. Принцип регенерации тепла разработан Сименсом. Поэтому в ряде стран (в частности, в Германии) процесс называют «Сименс–Мартеновским». Во Франции и в России он получил распространение под названием мартеновского.

Во второй половине XIX в. появились предложения по использованию для плавки стали электрической энергии. В конце XIX – начале XX вв. в ряде стран были созданы и пущены в эксплуатацию электропечи, изготовленные в различных вариантах. Особенно бурными темпами электросталеплавильное производство развивается в последние десятилетия.

В настоящее время на земном шаре годовая выплавка стали составляет около 700 млн. т. Соотношение между способами производства стали непрерывно меняется. Основными способами выплавки стали в настоящее время являются: конвертерный (>55 % от всей массы выплавляемой стали); мартеновский (~20 %) и в дуговых электропечах (~25 %). Количество стали, выплавляемой высокопроизводительными способами в кислородных конвертерах и крупных электропечах, непрерывно возрастает; соответственно доля стали, выплавляемой в мартеновских печах, постепенно уменьшается.

Помимо таких «массовых» способов производства стали, какими являются кислородно-конвертерный, мартеновский и электросталеплавильный, существует ряд способов выплавки стали и сплавов более дорогих и менее производительных, но обеспечивающих получение металла очень высокого качества, с особыми свойствами. Это следующие способы: вакуумный дуговой переплав (ВДП), ваку-

умный индукционный переплав (ВИП), электрошлаковый переплав (ЭШП), переплав в электроннолучевых и плазменных печах.

Поскольку в этих процессах осуществляют переплав стали, предварительно выплавленной в «обычном» агрегате (конвертере, мартеновской или электродуговой печи), такие процессы часто называют «переплавными». Сегодня общее производство стали переплавными методами невелико (<1 % от общей выплавки), однако роль этого металла в техническом прогрессе значительна.

В последние годы существенное развитие получают новые методы обработки жидкой стали вне печи, вне агрегата (например, обработка металла в ковше или в специально сконструированном сосуде вакуумом, жидкими или порошкообразными шлаковыми смесями продувкой инертными газами). Эти методы получили название внепечной обработки или ковшевой металлургии. При этом печь и конвертер становятся агрегатом, предназначенным для расплавления и предварительной обработки жидкого металла, а окончательная доводка его и придание ему нужных качеств осуществляются в печи, в ковше или в особом агрегате ковшевого типа.

Требования к качеству металла непрерывно растут, соответственно растет и масса металла, производимого этими новыми способами. Сегодня практически вся выплавляемая сталь дополнительно обрабатывается тем или иным способом вне печи, вне конвертера.

2.2.1.2. Классификация стали

Полученные тем или иным способом стали чрезвычайно разнообразны по своим свойствам и составу. Их классифицируют по способу производства, назначению, качеству, химическому составу, характеру застывания в изложницах и строению получающегося слитка.

Единой мировой системы классификации стали нет. В капиталистических странах многие компании и фирмы пользуются своими системами классификации стали. Классификация стали и требования к ее составу и качеству в Казахстане обусловлены соответствующими, государственными стандартами и техническими условиями.

По способу производства сталь может быть мартеновской, конвертерной, электросталью, электрошлакового переплава и полученной другими способами. Иногда требуется еще большее уточнение, например «кислая мартеновская сталь» и т. п. Очень часто от способа производства зависят некоторые особенности качества металла. Например, несмотря на одинаковый химический состав и одинаковую последующую термообработку, свойства основной и кислой мартеновской стали различны, что учи-

тывают и потребители этой стали, и сталеплавильщики.

По назначению можно выделить следующие основные группы сталей:

1. Конструкционная сталь, которую применяют при изготовлении различных металлоконструкций (для строительства зданий, мостов, различных машин и т. п.). Конструкционные стали могут быть как простыми углеродистыми, так и легированными (например, марганцовистая сталь, хромистая сталь). Легированная сталь несколько дороже углеродистой, но так как она обладает значительно лучшими механическими свойствами, то расход ее на изготовление тех или иных конструкций значительно ниже, чем углеродистой.

2. Топочная и котельная сталь – низкоуглеродистая сталь, применяемая для изготовления паровых котлов и топок. Эта сталь должна иметь хорошие пластические свойства в холодном состоянии, хорошо свариваться, не должна иметь склонности к старению.

3. Сталь для железнодорожного транспорта – рельсовая мартеновская и конвертерная сталь, осевая сталь, сталь для бандажей железнодорожных колес. Это – среднеуглеродистая сталь, к которой предъявляются высокие требования при механических испытаниях, например на усталость, и при проверке сплошности структуры металла.

4. Подшипниковая сталь служит материалом для изготовления шариковых и роликовых подшипников. К этой стали, содержащей около 1 % C и 1,5 % Cr, предъявляют очень высокие требования по содержанию неметаллических включений.

5. Инструментальная сталь применяется для изготовления различных инструментов, резцов, валков прокатных станов, деталей кузнечного и штамповочного оборудования. Инструментальная сталь содержит обычно значительное количество углерода (иногда до 2 %, а также в ряде марок – значительное количество легирующих элементов: хрома, вольфрама, молибдена и др.).

Кроме указанных, имеется еще ряд групп сталей, назначение которых видно из самого их названия: рессорно-пружинные, электротехнические, трансформаторные, динамные, нержавеющие, орудийные, снарядные, броневые, трубные стали и др.

По качеству стали обычно делят на следующие группы: сталь обыкновенного качества, качественную и высококачественную. Различия между этими группами заключаются в допускаемом содержании вредных примесей (в первую очередь серы и фосфора), а также в особых требованиях по содержанию неметаллических включений. Например, в сталях обыкновенного качества содержание серы и фосфора не должно превышать 0,055–0,060, в качественных сталях не более

0,040 – 0,045, в высококачественных – не более 0,020 – 0,030 % (в некоторых случаях содержание серы и фосфора допускается в очень низких пределах: 0,010 и даже 0,005 %).

По химическому составу различают стали: углеродистые (в том числе низко-, средне-, высокоуглеродистые), низколегированные, легированные (в том числе хромистые, марганцовистые, хромоникелевые и т. п.).

В Казахстане установлены единые условные обозначения химического состава стали:

Элемент……..	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Al	Ti
Обозначение..	У	Г	С	Х	Н	М	В	Ф	Ю	Т

В обозначении марок стали по стандарту цифры с левой стороны букв обозначают среднее содержание углерода в сотых долях процента (для инструментальных сталей – в десятых долях процента. Буквы справа от цифр, выражающих среднее процентное содержание углерода, обозначают наличие соответствующего элемента в стали. Цифры, стоящие после букв, указывают примерное содержание соответствующих элементов, если оно выше 1 %.

Буква А в конце обозначения марки указывает на то, что сталь является высококачественной. Например, марка 12Х2Н4А означает, что это высококачественная сталь, содержащая около 0,12 % < 2 % Cr и 4 % Ni. Обозначение марки стали 30ХГС свидетельствует о том, что в этой стали около 0,30 % С и около 1 % хрома, марганца и кремния.

Марки углеродистой стали обыкновенного качества обозначают следующим образом: Ст0, Ст1, Ст2 и т.д. Обозначениями качественных углеродистых сталей служат: 10, 20, 45 и т.д. Цифры соответствуют среднему содержанию углерода в сотых долях процента. Углеродистые инструментальные стали маркируют буквой У (У7, У10, У12 и т. п.). Цифры после буквы У указывают на содержание углерода в десятых долях процента.

По характеру застывания стали в изложницах различают спокойные, кипящие и полуспокойные стали. Поведение металла при кристаллизации в изложнице зависит от степени раскисленности: чем полнее раскислена сталь, тем спокойнее кристаллизуется слиток.

Так, например, в результате обильного газовыделения кипящая сталь при кристаллизации в изложнице кипит (отсюда название стали). Наоборот, спокойная сталь кристаллизуется без видимых эффектов, спокойно.

Каждый из перечисленных видов классификации стали характе-

ризует свойства металла, его надежность в работе, стоимость, возможность получения в определенных количествах и другие параметры. Все это учитывают потребители металла.

2.2.2. Конвертерное производство стали

2.2.2.1. Конвертерные процессы с донным воздушным дутьем

Сущность конвертерных процессов на воздушном дутье (бессемеровского и томасовского) заключается в том, что залитый в плавильный агрегат (конвертер) чугун продувают снизу воздухом; кислород воздуха окисляет примеси чугуна, в результате чего он превращается в сталь. Тепло, выделяющееся при окислении, обеспечивает нагрев стали до температуры выпуска (~1600°С). Бессемеровский процесс (в конвертере с кислой футеровкой) был предложен и разработан англичанином Г. Бессемером в 1856–1860 гг., томасовский (в конвертере с основной футеровской) С. Томасом в 1878 г. Возникновение бессемеровского процесса имело исключительно важное значение для развития техники, поскольку до его появления не существовало способов производства литой стали в больших количествах, а применявшиеся в то время пудлинговый процесс получения железа в тестообразном состоянии и тигельный процесс получения жидкой стали в тиглях емкостью менее 50 кг не могли удовлетворить потребности развивающегося машиностроения.

Устройство конвертера

Бессемеровский и томасовский конвертеры представляют собой сосуд грушевидной формы (рис. 2.13), выполненный из стального листа с футеровкой изнутри.

Футеровка бессемеровского конвертера кислая (динасовый кирпич), томасовского – основная (смолодоломит).

Сверху в суживающейся части конвертера – горловине – имеется отверстие, служащее для заливки чугуна и выпуска стали. Снизу к кожуху крепится отъемное днище с воздушной коробкой. Дутье, подаваемое в воздушную коробку, поступает в полость конвертера через фурмы (сквозные отверстия), имеющиеся в футеровке днища.

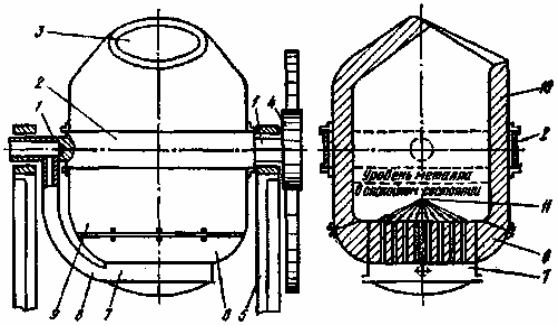


Рис. 2.13. Устройство бессемеровского конвертера:
1 – цапфы; 2 – опорное кольцо; 3 – отверстие горловины; 4 – зубчатое колесо привода поворота; 5 – опорная станина; 6 – днище; 7 – воздушная коробка; 8 – патрубок для подачи дутья; 9 – корпус; 10 – футеровка; 11 – сопла

Дутьем служит воздух, подаваемый под давлением 0,30–0,35 МПа. Цилиндрическая часть конвертера охвачена опорным кольцом; к нему крепятся цапфы, на которых конвертер поворачивается вокруг горизонтальной оси.

Стойкость днища бессемеровского конвертера составляет 15–25 плавок, томасовского 50–100 плавок, после чего их заменяют. Стойкость остальной футеровки выше: у томасовского конвертера 250–400 плавок, у бессемеровского 1300–2000 плавок.

Плавка в бессемеровском конвертере

В конвертер заливают бессемеровский чугун (0,7–1,25 % Si, 0,5–0,8 % Mn; 3,8–4,4 % C; <0,06 % P; <0,06 % S) при температуре 1250–1300 °C и продувают его воздухом в течение 10–15 мин. За время продувки окисляются углерод, кремний и марганец чугуна и из образующихся окислов формируется кислый шлак. После того, как углерод окислился до заданного содержания, продувку заканчивают, металл через горловину конвертера сливают в ковш, одновременно раскисляя его.

Общая длительность плавки составляет 20–30 мин; поскольку шлак кислый (55–65 % SiO_2; 15–25 % FeO; 15–20 % MnO) при плавке не удаляются сера и фосфор.

Плавка в томасовском конвертере

В конвертер для образования основного шлака загружают известь (12–18 % от массы металла), заливают томасовский чугун (1,6–2,0 % P; 0,2–0,6 % Si; 0,8–1,3 % Mn; <0,08 % S; 2,8–3,3 % C), имеющий температуру 1180–1250 °C и ведут продувку воздухом в течение 16–22 мин. За это время окисляются углерод, марганец и кремний; в формирующийся основной шлак удаляются фосфор и сера. Продувку заканчивают, когда содержание фосфора в металле снизится до 0,05–0,07 %, после чего металл выпускают в ковш, куда вводят раскислители.

Общая длительность плавки составляет 25–40 мин. Состав конечного шлака: 16–24 % P_2O_5, 42–45 % CaO, 5–10 % SiO_2, 8–15 % FeO, 7–10 % MnO; благодаря высокому содержанию P_2O_5 этот шлак используют в качестве удобрения.

2.2.2.2. Кислородно-конвертерный процесс

Кислородно-конвертерный процесс – это выплавка стали из жидкого чугуна с добавкой лома в конвертере с основной футеровкой и продувкой кислородом сверху через водоохлаждаемую фурму.

Первые опыты по продувке чугуна кислородом сверху были проведены в СССР в 1933 г. инженером Н. И. Мозговым. В дальнейшем в Советском Союзе и ряде других стран велись исследования по разработке технологии нового процесса. В промышленном масштабе кислородно-конвертерный процесс был впервые осуществлен в 1952– I 1953 гг. в Австрии на заводах в г. Линце и Донавице.

За короткий срок кислородно-конвертерный процесс получил широкое распространение во всех странах. Так, если в 1960 г. доля кислородно-конвертерной стали составила 4 % мировой выплавки стали, то в 1970 г. – 40,9 %, а в 1980 г. – около 65 %.

Быстрое развитие кислородно-конвертерного процесса объясняется тем, что он как и прочие конвертерные процессы обладает рядом преимуществ по сравнению с мартеновским и электросталеплавильным процессами. Основные из этих преимуществ:

1) более высокая производительность одного работающего сталеплавильного агрегата (часовая производительность мартеновских и электродуговых печей не превышает 100 т/ч, а у большегрузных конвертеров достигает 400–500 т/ч);

2) более низкие капитальные затраты, т. е. затраты на сооружение цеха, что объясняется простотой устройства конвертера и возможностью установки в цехе меньшего числа плавильных агрегатов;

3) меньшие расходы по переделу, в число которых входит стоимость электроэнергии, топлива, огнеупоров, сменного оборудова-

ния, зарплаты и др.;

4) процесс более удобен для автоматизации управления ходом плавки.

Благодаря использованию для продувки чистого кислорода кислородно-конвертерная сталь содержит азота не более, чем мартеновская и по качеству не уступает мартеновской. Тепла, которое выделяется при окислении составляющих чугуна, с избытком хватает для нагрева стали до температуры выпуска. Имеющийся всегда избыток тепла позволяет перерабатывать в конвертере значительное количество лома (до 25 % от массы шихты). Это считается существенным достоинством процесса, так как из-за меньшей стоимости лома по сравнению со стоимостью чугуна снижается себестоимость выплавляемой стали.

За рубежом кислородно-конвертерный процесс получил название процесса ЛД.

2.2.2.3. Технология плавки

Ход плавки. Плавку начинают с загрузки в конвертер лома. Загрузку ведут через горловину завалочными машинами или кранами, которые опрокидывают лотки с ломом в наклоненный конвертер (рис. 2.14, *а).* Затем из заливочного ковша с помощью мостового крана через горловину наклоненного конвертера заливают жидкий чугун (рис. 2.14, б).

После заливки чугуна конвертер поворачивают в вертикальное рабочее положение. В полость конвертера вводят фурму, включая подачу кислорода (рис. 2.14, *в).* Затем загружают (рис. 2.14, г) первую порцию шлакообразующих (известь с плавиковым шпатом и иногда с добавкой руды, окалины, окатышей, боксита). В первую порцию входит 1/2–2/3 шлакообразующих; оставшееся количество вводят несколькими порциями в течение первой трети длительности продувки.

Сыпучие шлакообразующие загружают с помощью автоматизированной системы, состоящей из бункеров для хранения сыпучих, питателей, весов и лотков, по которым материалы ссыпают в горловину конвертера. Система обеспечивает загрузку сыпучих без остановки продувки по программе, задаваемой оператором с пульта управления конвертером.

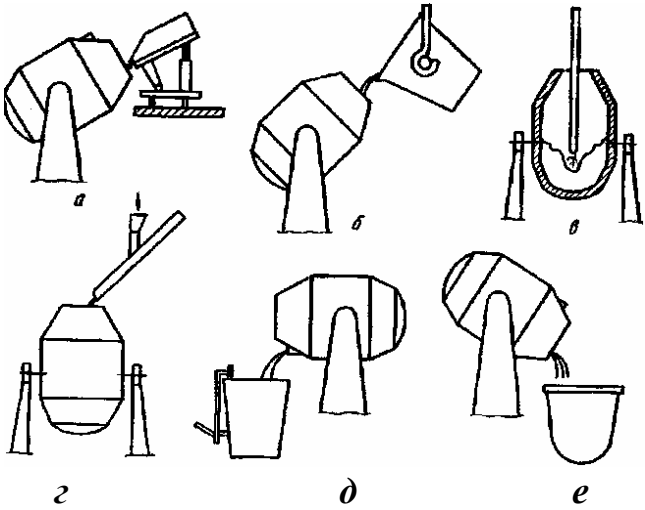


Рис. 2.14. Технологические операции конвертерной плавки

Кислородную фурму устанавливают в строго определенном положении. Расстояние от головки фурмы до уровня спокойной ванны в зависимости от емкости конвертера и принятой в данном цехе технологии составляет 0,8–3,3 м. Обычно для ускорения шлакообразования продувку начинают при повышенном положении фурмы, а через 2–4 мин ее опускают до обычного оптимального положения. Интенсивность подачи кислорода в зависимости от конструкции фурмы и принятой технологии находится в пределах от 2,5 до 5 – 7 $м^3/(т \cdot мин)$.

За счет вводимого кислорода окисляются избыточный углерод, а также кремний, марганец и небольшое количество железа, причём окисление кремния и марганца заканчивается в первые 3–4 мин продувки.

Из образующихся окислов (исключая CO) и загружаемой в конвертер извести и других сыпучих формируется шлак. Основность его по мере растворения извести увеличивается и к концу продувки составляет 2,5–3,7. В течение всей продувки в шлак из металла удаляются фосфор и сера.

Образующиеся при окислении углерода пузырьки CO вспенивают металл и шлак и существенно усиливают циркуляцию шлака и металла, что ускоряет процессы окисления, дефосфорации, десульфурации, нагрева металла и др. Вместе с пузырьками окиси углерода из металла удаляются растворенные в нем вредные газы – водород и азот.

Выделяющееся при реакциях окисления тепло обеспечивает

нагрев металла до требуемой перед выпуском температуры и расплавление стального лома. Плавление лома обычно заканчивается в течение первых 2/3 длительности продувки.

Газообразные продукты окисления углерода (CO и немного CO_2) покидают конвертер через горловину, образуя высокотемпературный поток отходящих газов, в котором содержится много (до 250 г/м^3) мелко-дисперсных частиц Fe_2O_3.

Характерной особенностью плавки в кислородном конвертере является образование под кислородной фурмой высокотемпературной реакционной зоны с температурой 2100–2600 °С. Это результат того, что в месте контакта кислородной струи с жидким металлом окисляется много составляющих чугуна и большое количество выделяющегося при этом тепла вызывает перегрев сравнительно небольшого объема реакционной зоны.

Продувка в зависимости от интенсивности подачи кислорода продолжается от 12 до 20 мин и должна быть закончена на заданном для выплавляемой марки стали содержании углерода. К этому моменту металл должен быть нагрет до необходимой температуры (1580–1650 °С), а содержание серы и фосфора в нем не должно превышать допустимых для данной марки стали пределов.

Момент окончания продувки, примерно соответствующий требуемому содержанию углерода в металле, определяют по количеству израсходованного кислорода, по длительности продувки, по показаниям ЭВМ. Окончив продувку, из полости конвертера выводят кислородную фурму, а конвертер поворачивают в горизонтальное положение. Через горловину конвертера отбирают пробы металла и шлака и замеряют температуру металла термопарой погружения. В отобранной пробе металла экспрессными методами определяют содержание углерода, а иногда также марганца и других элементов.

На основании результатов анализа металла и измерения его температуры принимают решение либо о выпуске плавки, либо о проведении корректирующих операций, которые должны обеспечить получение заданной температуры и заданного содержания углерода. Возможно проведение следующих операций по исправлению плавки:

а) при избыточном содержании углерода проводится кратковременная додувка, обеспечивающая получение заданного содержания углерода; продолжительность додувки рассчитывают с большой точностью заранее, используя результаты большого числа предыдущих плавок;

б) при излишне высокой температуре в конвертер вводят охладители: легковесный лом, руду, известняк, известь и т.п., делая вы-

держку после их ввода в течение 3–4 мин;

в) при недостаточной температуре металла проводят додувку при повышенном положении фурмы или же вводят в конвертер ферромарганец или силикомарганец с последующей додувкой;

г) при недостаточном содержании углерода производят науглероживание металла присадками молотого кокса или графита на струю металла при его выпуске в ковш.

Все операции по исправлению за исключением последней вызывают удлинение цикла плавки, снижение производительности конвертера и поэтому являются нежелательными.

После выполнения необходимых операций по исправлению плавки конвертер наклоняют, выпуская сталь в ковш через летку (рис. 2.14, *д),* и одновременно вводят в ковш раскислители и легирующие добавки. В ковш сливают также небольшое количество шлака. Шлаковый слой толщиной 200–300 мм предохраняет металл в ковше от быстрого охлаждения. Оставшийся шлак сливают через горловину в подаваемую под конвертер шлаковую чашу (рис, 2.14, *е*).

Общая длительность плавки в конвертерах емкостью от 50 до 400 т составляет 30–55 мин.

Режим дутья. Режим подачи кислорода в конвертерную ванну оказывает большое влияние на длительность продувки, ход шлакообразования, величину входа жидкой стали и ее качество, на стойкость футеровки конвертера. Важными параметрами дутьевого режима являются давление и интенсивность подачи кислорода, количество кислородных струй, высота расположения фурмы и глубина внедрения струй в ванну, чистота кислорода.

Удельный расход кислорода изменяется в пределах от 47 до 57 $м^3$/т стали, возрастая при увеличении содержания окисляющихся примесей в чугуне и снижаясь при увеличении доли стального лома в шихте, поскольку лом содержит меньше окисляющихся элементов, чем чугун.

Давление кислорода перед фурмой должно быть в определенных пределах. Выходные сопла Лаваля кислородной фурмы преобразуют энергию давления газа в кинетическую. Для достаточного заглубления кислородных струй в ванну и полного усвоения металлом кислорода необходима высокая кинетическая энергия струй, поэтому размеры сопел рассчитывают так, чтобы скорость струи на выходе из них составляла 450–500 м/с. Давление кислорода перед фурмой при этом должно быть 1,2–1,6 МПа, в существующих цехах оно изменяется от 0,9 до 1,4 МПа.

Циркуляция ванны, возникающая при продувке в результате

воздействия кислородных струй и потока выделяющихся из ванны пузырьков окиси углерода, интенсифицирует массо- теплообмен, ускоряя процессы окисления, рафинирования и нагрева металла и расплавления стального лома. Характер циркуляции ванны показан на рис. 2.15. Под фурмой высокоскоростные потоки кислорода с увлекаемыми в них каплями металла и шлака направлены вниз; -это так называемая «зона продувки». Остальную часть ванны называют зоной циркуляции, в которой у границ зоны продувки циркуляционные потоки направлены вверх. Это следствие того, что из-за повышенной концентрации кислорода здесь происходит наиболее интенсивное окисление углерода и формируется мощный поток всплывающих пузырков СО. Поскольку контур циркуляции должен быть замкнутым, у стенок конвертера металл движется вниз.

В начале и конце продувки, когда скорость окисления углерода и выделения пузырьков СО невелика, циркуляционные потоки ослаблены и интенсивность перемешивания ванны недостаточна.

Высота расположения фурмы имеет оптимальные пределы. При чрезмерно высоком расположении фурмы кислородные струи не будут внедряться в металл («поверхностный обдув») и будет низка степень усвоения кислорода; при чрезмерно низком положении («жесткая продувка») усиливается вынос капель металла отходящими газами и абразивный износ фурмы каплями металла, существенно замедляется шлакообразование и др. С учетом этого в конвертерах разной емкости фурму устанавливают на высоте, соответствующей расстоянию до уровня ванны в спокойном состоянии от 0,8 до 3,3 м. В этих пределах высота обычно возрастает при увеличении емкости конвертера и зависит также от конкретных условий работы данного конвертера.

Действительное расстояние от фурмы до ванны по ходу продувки изменяется вследствие вспенивания металла и шлака. В начале и в конце продувки, когда скорость окисления углерода невелика и металл вспенивается незначительно, фурма находится над ванной (рис. 2.15).

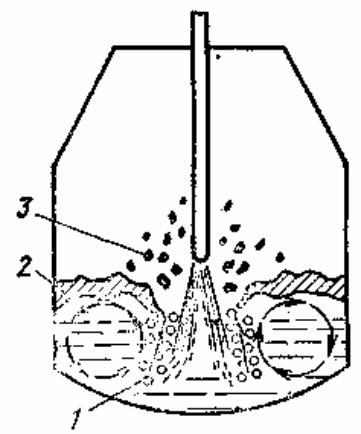


Рис. 2.15. Схема взаимодействия кислородной струи с ванной и циркуляции ванны:
1 – пузырьки CO; 2 – шлак; 3 – брызги шлака и металла

В середине продувки, когда интенсивность окисления углерода сильно возрастает, большое количество выделяющихся пузырьков окиси углерода вспенивает верхнюю часть ванны и фурма оказывается погруженной в образующуюся газо-шлако-металлическую эмульсию (продувка в режиме «заглубленной струи»); уровень ванны может достигать горловины конвертера.

Изменение высоты положения фурмы во время продувки обычно используют для регулирования окисленности шлака и ускорения его формирования. При этом учитывают, что в подфурменной зоне вдуваемый кислород расходуется преимущественно на прямое окисление железа, а образующиеся окислы могут растворяться как в металле, так и в шлаке. При большом заглублении кислородных струй в металлическую ванну весь кислород будет усваиваться металлом. Уменьшение заглубления струй приближает зону прямого окисления к шлаку и в шлак будет переходить больше образующихся в этой зоне окислов железа. Обогащение же шлака окислами железа, как известно, существенно ускоряет растворение извести, т.е. шлакообразование; при этом, естественно, несколько уменьшается поступление кислорода в металл и, следовательно, скорость окисления углерода.

При регулировании заглубления кислородных струй в ванну исходят из известных положений гидродинамики о том, что глубина проникновения струи в жидкость тем больше, чем ближе фурма к жидкости (т.е. ниже расположена фурма) и чем больше динамический напор струи, который возрастает при увеличении давления и расхода кислорода через сопло постоянного диаметра. Следовательно, повышение положения фурмы и снижение давления и расхода кислорода,

вызывая уменьшение глубины внедрения струй в ванну, обеспечат повышение окисленности и скорости формирования шлака и некоторое замедление окисления углерода; опускание фурмы и повышение давления и расхода кислорода – снижение окисленности шлака и ускорение окисления углерода.

Наиболее часто на практике пользуются изменением уровня положения фурмы, применяя так называемую «двухступенчатую продувку», когда для ускорения шлакообразования продувку начинают при повышенном положении фурмы, и затем ее опускают до оптимальной высоты. Так, на одном из отечественных заводов продувку шестисопловыми фурмами в конвертерах емкостью 300 т ведут следующим образом: в течение первых 3–4 мин фурму держат на расстоянии 3,0–3,3 м от уровня спокойной ванны, а затем уменьшают это расстояние до 1,7–2,1 м. Иногда применяют «многоступенчатую продувку», когда фурму от исходного повышенного положения за время продувки опускают несколько раз до все более низкого уровня.

2.2.3. Мартеновское производство стали

Началом осуществления мартеновского процесса можно считать 8 апреля 1864 г., когда Пьер Мартен на одном из французских заводов сварил первую плавку.

Мартеновский процесс ведут на поду пламенной отражательной печи, снабженной регенераторами. В печь загружают шихту (чугун, скрап, металлический лом и другие компоненты), которая под воздействием факела сжигаемого топлива постепенно плавится. После расплавления в ванну вводят различные добавки с тем, чтобы получить металл нужного состава и температуры; затем готовый металл выпускают в ковш и разливают.

Производительность первых мартеновских печей была невелика. Однако благодаря своим качествам и дешевизне мартеновская сталь нашла очень широкое применение. Уже в начале XX в. в мартеновских печах выплавляли половину общего мирового производства стали.

В России о мартеновском процессе стало известно после Парижской выставки в 1867 г. В 1869–1870 гг. на Сормовском заводе известными металлургами А. А. Износковым и Н. Н. Кузнецовым была построена первая в России мартеновская печь.

После Великой Октябрьской социалистической революции мартеновский процесс стал основным в Российской металлургии. Советские металлурги явились пионерами в строительстве мощных и сверхмощных мартеновских печей. И сейчас наиболее крупные (масса садки

около 900 т) и высокопроизводительные (около 1 млн. т стали в год) печи работают в России.

2.2.3.1. Устройство мартеновской печи

Принцип работы печи

На рис. 2.16 схематически показаны мартеновская печь и принцип ее работы. Изображен момент, когда топливо (газ) и воздух поступают с правой стороны печи. Проходя через предварительно нагретые насадки регенераторов (воздух через воздушный регенератор, газ через газовый), воздух и газ нагреваются до 1000–1200 °С и в нагретом состоянии через «головку» попадают в печь. При сгорании топлива образуется факел с температурой 1800–1900 °С. Пройдя головку, расположенную в противоположной стороне печи, раскаленные продукты сгорания попадают в другую пару насадок регенераторов и по системе боровов уходят к котлу-утилизатору или к трубе.

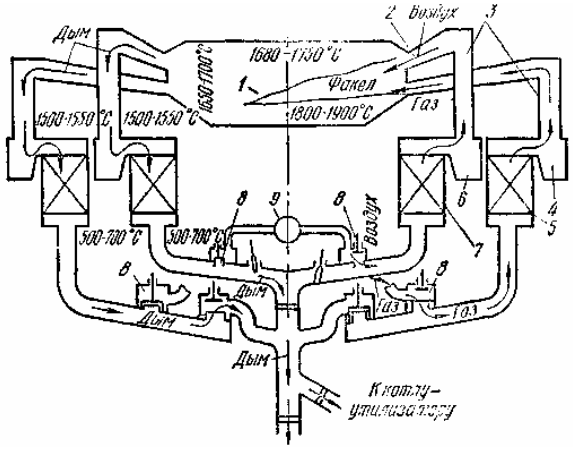


Рис. 2.16. Схема работы мартеновской печи:
1 – рабочее пространство; 2 – головка; 3 – вертикальные каналы; 4 – шлаковик; 5 – газовый регенератор; 6 – шлаковик; 7 – воздушный регенератор; 8 – перекидные клапаны; 9 – вентилятор

При такой работе насадки регенераторов правой стороны постепенно охлаждаются, а насадки регенераторов левой стороны нагреваются. В момент, когда регенераторы, через которые проходят в печь воздух и газ, уже не в состоянии их нагревать до нужной темпе-

ратуры, а регенераторы, через которые из печи уходит дым, перегреваются, происходит изменение направления движения газов печи, для чего предусмотрены перекидные клапаны (рис. 2.16). Операцию изменения направления газов с помощью клапанов называют «перекидкой клапанов». Холодный воздух и газ направляются через хорошо нагретые левые регенераторы, а продукты сгорания уходят в правую сторону печи, постепенно нагревая остывшие правые регенераторы, затем цикл повторяют. Через некоторое время наступает момент, когда направление движения газов опять меняется, и т. д.

Первые мартеновские печи отапливали обычно нагретым генераторным газом. Расчеты показывают, что температура факела холодного генераторного газа в холодном воздухе не превышает 1450 °С.

Эта температура достаточна для расплавления чугуна, но недостаточна для получения стали. Чтобы металл можно было без потерь слить из печи и разлить, его температура в печи должна быть не ниже 1580–1600 °С. Температура факела соответственно должна быть еще более высокой.

При нагреве поступающих в печь газа и воздуха обеспечивается достаточно высокая температура факела ($\geq$ 1800 °С).

Повышая постепенно степень обогащения (вплоть до полной замены воздуха кислородом), можно добиться достаточно высокой температуры факела без предварительного подогрева газа и воздуха (или смеси воздуха и кислорода). В этом случае регенераторы оказываются ненужными. Первые мартеновские печи были устроены так, что из генераторов нагретые газы и воздух по вертикальным каналам сразу поступали в печь. В современной мартеновской печи газы из генератора попадают сначала в шлаковик, а уже затем по вертикальному каналу в головку печи. Шлаковики служат для улавливания плавильной пыли и шлаковых частиц, уносимых продуктами сгорания из рабочего пространства, и тем самым предохраняют насадки регенератора от засорения. Сечение шлаковика гораздо больше сечения вертикального канала, поэтому при попадании дымовых газов в шлаковик их скорость резко уменьшается и кроме того меняется направление движения газов. Это приводит к тому, что значительная часть (50–75 %) плавильной пыли оседает в шлаковиках.

Из рабочего пространства печи дымовые газы выходят с температурой 1680–1750 °С, из шлаковика в регенератор – с температурой 1500–1550 °С. Пройдя насадку регенератора, они охлаждаются до 500–700 °С. Обычно стремятся использовать тепло отходящих газов, направляя их по системе боровов в котел-утилизатор. Если по каким-

либо причинам котел-утилизатор не установлен или находится на ремонте, дымовые газы по боровам направляют в трубу.

2.2.3.2. Общая характеристика мартеновского процесса

Разновидности процесса

В мартеновских печах можно переплавлять в сталь чугун и скрап любого состава и в любой пропорции.

В зависимости от состава шихты мартеновский процесс делят на несколько разновидностей:

1. Скрап-процесс – процесс, при котором основной составной частью шихты является стальной скрап. Скрап-процесс обычно применяют в цехах металлургических и машиностроительных заводов, в составе которых нет доменных печей и которые расположены в крупных промышленных центрах, где много металлолома. Кроме скрапа, в шихту загружают некоторое количество (25–45 %) чугуна.

2. Скрап-рудный процесс – передел в мартеновских печах шихты, твердая составляющая которой – скрап и железная руда. Основная масса шихты (55–75 %) – жидкий чугун. Когда металлическая шихта на 100 % состоит из жидкого чугуна (скрапа нет), а в печь в твердом виде заваливают только железную руду, процесс называют рудным.

В зависимости от состава шлака и материала пода мартеновский процесс может быть «основным» и «кислым».

Особенности технологии мартеновской плавки

Технология мартеновской плавки отличается рядом особенностей.

Первой и чрезвычайно важной особенностью технологии мартеновской плавки является окислительный характер газовой фазы печи. Через рабочее пространство мартеновской печи над ванной проходит огромное количество газа. Если учесть, например, что на 1 т стали в 500-т печи расходуется примерно 4200 МДж тепла, то при отоплении печи смешанным газом с теплотой сгорания 8,4 МДж/м^3 потребуется на плавку газа $500 \cdot 4200/8{,}4 = 250\,000$ м^3.

На 1 м^3 газа при $\alpha = 1{,}15 \div 1{,}20$ расходуется примерно 2 м^3 воздуха и образуется около 3 м^3 продуктов сгорания. Следовательно, за плавку через рабочее пространство печи пройдет около 250 000 х 3 = 750 000 м^3 продуктов сгорания. Продолжительность плавки в 500-т печи составляет 7–10 ч, а это значит, что из рабочего пространства

печи вылетает в час 75000 – 100 000 $м^3$ продуктов сгорания (расчет ведут на объем газов в холодном состоянии). Если же учесть расширение газов при нагреве (примерно в семь раз при нагреве до 1700 °С), то можно представить себе, с какой скоростью печные газы проносятся над ванной.

В состав газов входят углеродсодержащие и водородсодержащие соединения (окись углерода CO, различные углеводороды, сажистые частички углерода) и некоторое количество CO_2, N_2, а также O_2 (так как воздух для горения подают с избытком). При горении углеродсодержащих и водородсодержащих соединений образуются CO_2 и H_2O. Следовательно, продукты сгорания любого топлива будут состоять из окислительных газов CO_2, H_2O, O_2 и некоторого количества нейтрального азота N_2. Таким образом, характер атмосферы мартеновской печи во все периоды плавки окислительный.

Парциальное давление кислорода в атмосфере печи всегда больше 10 кПа, парциальное же давление кислорода, равновесное с металлической ванной, меньше 101 мкПа. Эта разность предопределяет непрерывный переход кислорода из атмосферы печи в металл.

За плавку ванна поглощает от 1 до 3 % кислорода от массы металла. Этот кислород расходуется в основном на окисление примесей, часть его расходуется на окисление железа.

Второй особенностью технологии мартеновской плавки является то, что тепло к ванне поступает сверху, а отводится снизу через подину, поэтому температура шлака выше, чем металла, и по глубине ванны имеется различие в температуре металла.

Толщина шлака в мартеновских печах колеблется от 50 до 500 мм, глубина ванны металла – от 500 до 1500 мм (в зависимости от ёмкости и конструкции печи). Что же способствует выравниванию температуры по глубине ванны? Это пузырьки CO, выделяющиеся в результате окисления углерода и как следствие – «кипение» ванны. Если бы не было кипения, то верхние слои ванны чрезмерно перегревались бы, а нижние, наоборот, нагревались недостаточно. Однако некоторый перепад температур по глубине ванны все же сохраняется, особенно между шлаком и металлом. В начале кипения этот перепад составляет 70–100, а в конце 20–50 °С.

По длине печи температура металла также неодинакова. Под факелом температура металла несколько выше, чем у отводящих головок.

Третья особенность технологии мартеновской плавки – участие пода печи в протекающих процессах. В отличие от плавки в конвертерах, продолжающейся всего 15–30 мин, плавка в мартеновской

печи продолжается много часов. Поэтому влияние взаимодействия металла с подиной оказывается очень ощутимым.

Четвертая особенность технологии мартеновской плавки заключается в том, что жидкий металл все время находится под слоем шлака (шлак примерно вдвое легче металла). Практически все вводимые в печь добавки попадают на шлак или проходят в металл через шлак. Кислород из атмосферы печи в металл переходит также через шлак. Если учесть, что тепло от факела к металлу также передается через шлак, то становится понятной огромная роль шлака в мартеновском процессе. По существу руководство ходом плавки заключается в том, что меняют состав, температуру и консистенцию шлака и таким образом добиваются получения металла нужного состава и качества.

Шлакообразование и роль шлака в мартеновском процессе

Основные источники образования шлака следующие:

1) продукты окисления примесей чугуна и скрапа – кремния, марганца, фосфора, хрома и др., т. е. SiO_2, MnO, P_2O_5, Cr_2O_3 и др.;

2) продукты разъедания футеровки агрегата – MgO и CaO в основных печах и SiO_2 в кислых;

3) загрязнения, внесенные шихтой (песок, глина и др.), т. е. SiO_2, Al_2O_3; во время заливки жидкого чугуна, хранившегося в миксере, в ковш, а затем в мартеновскую печь попадает некоторое количество миксерного шлака, состоящего (%) из 18–35 SiO_2; 2,5– 5,0 Al_2O_3; 3,0–7,0 CaO; 7–2,5 FeO; 17–40 MnO; 7–32 MnS;

4) ржавчина, покрывающая скрап, т. е. Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO;

5) добавочные материалы (известняк, известь, железная руда, агломерат, марганцевая руда и др.) – CaO, Fe_2O_3, MnO, SiO_2, Al_2O_3 и др.

Таким образом, основная масса мартеновского шлака состоит из следующих окислов: CaO, SiO_2, FeO, Fe_2O_3, MnO, Al_2O_3, MgO, причем CaO, MgO, FeO, MnO – основные окислы, а SiO_2, P_2O_5 – кислотные.

В каждом конкретном случае приходится учитывать большую или меньшую степень влияния того или иного из перечисленных окислов. Для характеристики состава основного шлака пользуются величиной отношения концентраций в нем основных окислов к кислотным: чаще используют более простое выражение $(CaO)/(SiO_2)$. Эту величину называют основностью шлака. Шлаки, в которых величины $(CaO)/(SiO_2) < 1,5$ называют низкоосновными, для шлаков средней основности $(CaO)/(SiO_2) = 1,6 \div 2,5$ и для высокоосновных шлаков $(CaO)/(SiO_2)>2,5$. Кислый шлак более чем наполовину состоит из кислотных окислов (кремнезема). Характеристикой кислых шлаков мо-

жет служить отношение $(SiO_2)/(FeO) + (MnO)$ или $(SiO_2)/(FeO) + (MnO) + (CaO)$, которое называют кислотностью шлака.

Как уже отмечалось, металл в процессе плавки взаимодействует со шлаком; количество и состав шлака, температура, жидкоподвижность и другие его параметры оказывают огромное, а во многих случаях и решающее влияние на процесс плавки и качество металла. В мартеновской печи шлак должен обеспечивать в одни периоды плавки интенсивный переход кислорода из атмосферы печи через шлак в металл, а другие – предохранять металл от окисления. Одновременно шлак должен препятствовать процессам насыщения металла азотом и водородом.

Удаление из металла вредных примесей – серы и фосфора (процессы, протекающие в значительной степени на границе раздела шлак – металл) – заключается в переводе этих элементов в шлак и создании условий, препятствующих их обратному переходу из шлака в металл. Изменяя состав шлака, его количество и температуру, можно добиться увеличения или уменьшения содержания в металле марганца, кремния, хрома и других элементов.

2.2.3.3. Основной мартеновский процесс и его равновидности

Более половины общего количества стали выплавляют в основных мартеновских печах. Емкость печей колеблется от 10 до 900 т.

Такое широкое распространение основного мартеновского процесса объясняется высокими технико-экономическими показателями (производительностью, расходами топлива, расходом огнеупоров) процесса и его универсальностью.

В основной мартеновской печи можно переплавлять чугун и скрап любого состава и в любой пропорции и получать при этом качественную сталь любого состава (кроме высоколегированных сталей и сплавов, которые получают в электропечах). В современных конвертерных цехах достигают более высокой производительности, чем в мартеновских, поэтому строительство новых мартеновских цехов не планируют.

Сырые материалы основного мартеновского процесса

В основной мартеновской печи выплавляют сталь из шихты, состоящей главным образом из чугуна и скрапа. Состав применяемой металлической шихты зависит от состава чугуна и скрапа, и от расхода чугуна и скрапа на 1 т стали. С учетом угара железа и примесей на 1 т

выплавленной стали расходуется около 1100 кг металлической шихты (чугуна и скрапа). Соотношение между расходом чугуна и скрапа зависит в каждой стране от многих условий (степени развития металлопромышленности, наличия запасов железных руд, объема производства чугуна и др.).

В Казахстане, например, на 1 т мартеновской стали в среднем расходуется 575–585 кг чугуна и 490–515 кг стального лома. Однако для отдельных заводов эти цифры значительно отличаются; расход чугуна на 1 т стали колеблется от 300–400 кг для заводов, не имеющих доменных цехов, до 550–700 кг (остальное лом) для заводов с полным металлургическим циклом.

Из общего количества переплавляемого в мартеновских печах нашей страны стального лома около половины приходится на оборотный лом, т.е. на отходы сталеплавильных и прокатных цехов завода (обрезь, при прокате, брак, отходы по разливке и др.) и около половины – на лом, который заготовляют специализированные организации. Состав оборотного лома известен, что же касается так называемого лома «покупного», то его состав практически не известен, что, конечно, затрудняет работу мастера – сталевара, особенно при производстве качественного металла.

Практически в стали любой марки содержится некоторое количество углерода, марганца, серы, фосфора, во многих случаях также кремния. Соответственно эти же элементы содержатся и в отходах, которые идут на переплавку в мартеновские печи. В отходах легированных и высоколегированных сталей содержится значительное количество хрома, никеля, кремния, марганца, меди и других элементов. Таким образом, мартеновская шихта, кроме железа, практически всегда содержит еще то или иное количество углерода, кремния, марганца, серы, фосфора, меди, никеля и других примесей.

2.2.3.4. Кислый мартеновский процесс

Кислым мартеновским процессом называют процесс выплавки стали в «кислой» мартеновской печи, т.е. в печи, подина которой изготовлена из кислых материалов (~95 % SiO_2). В первых мартеновских печах, построенных в 1864–1865 гг. П. Мартеном, подина была кислой, ее изготовляли из кварцевого песка.

Мартеновский процесс существовал именно как кислый процесс вплоть до 1878 г., когда успехи применения основной футеровки в томасовском конвертере оказали существенное влияние на дальнейшее

развитие мартеновского производства, в котором стал развиваться основной процесс.

Требования к сырым материалам и топливу

Как уже было сказано, для удаления из металла в шлак фосфора и серы необходимо, чтобы в печи был основной шлак. Следовательно, ни серу, ни фосфор удалить из металла в кислой печи невозможно. Поэтому к шихте и топливу, предназначенным для кислой мартеновской печи, предъявляют особые требования. Топливо не должно быть сернистым. Содержание серы в мазуте (мазут – наиболее распространенное топливо для кислых печей) не должно превышать 0,3–0,5%. В кислом процессе используют высококачественные древесно-угольные или коксовые чугуны, содержащие не более 0,025 % фосфора и серы.

Вследствие высоких требований к чистоте шихты привозной стальной лом и скрап в кислом процессе практически не используют, так как состав его обычно неизвестен. В качестве основной железосодержащей составляющей шихты, предназначенной для кислого процесса, обычно используют заготовку, выплавляемую в основных мартеновских печах. В основной печи перерабатывают обычно чугун и скрап таким образом, чтобы получить полупродукт, содержащий минимальное количество серы и фосфора (по 0,010–0,020 %). Выплавленный при этом металл называют «шихтовой заготовкой» или «полупродуктом» (если металл заливают в кислую печь в жидком виде). Жидкий полупродукт выпускают из основной печи в ковш и затем через отверстие в днище ковша (чтобы в ковше остался шлак из основной печи) с помощью специального желоба переливают в кислую печь. Такой процесс называют дуплекс-процессом, так как в нем участвуют два агрегата; основная и кислая мартеновские печи.

Под кислой печи

Под печи наваривают чистым высококремнистым песком, молотым кварцитом или кварцитом с примесью конечного кислого шлака.

Под кислой печи принимает активное участие в протекающих в ванне процессах; более того, высокое качество кислой стали в известной степени определяется реакциями взаимодействия материала кислого пода с металлической ванной. Поэтому состоянию пода кислой печи уделяют особое внимание. Изготовление кислого пода и уход за ним является очень трудоемкой и ответственной операцией, ее выполняют обычно высококвалифицированные мастера. Общая продолжи-

тельность заправки кислой печи значительно больше, чем основной и занимает в зависимости от состояния пода 1,5–2,5 ч (после каждой плавки).

Ход плавки

Так же, как в основном мартеновском скрап-процессе, соотношение между загружаемыми в печь чугуном и скрапом зависит от заданного содержания углерода в металле, при котором обеспечивалось бы проведение периода кипения. Обычно шихтуют так, чтобы после расплавления металл содержал на 0,5–0,6 % углерода больше, чем его требуется в готовой стали.

В отличие от основного мартеновского процесса, при применении которого в печи заваливают значительное количество известняка или извести, а при скрап-рудном процессе также и железную руду, в кислом процессе источников для образования шлака меньше. Металл может оказаться покрытым недостаточным слоем шлака, в результате чего он будет интенсивно окисляться и насыщаться газами. Для предотвращения таких явлений иногда на подину до завалки (или заливки) шихты загружают конечный кислый шлак (от предыдущих плавок), шамотный бой и кварцевый песок – всего в количестве 2–4 % от массы металла.

2.2.4. Выплавка стали в электрических печах

В настоящее время для выплавки стали применяют дуговые печи, открытые и вакуумные индукционные печи. Основное количество электростали выплавляют в дуговых печах; доля стали, выплавленной в индукционных печах, в общем объеме выплавки невелика.

Основные достоинства электропечей заключаются в возможности быстро нагреть металл, что позволяет вводить в печь большие количества легирующих добавок; иметь в печи восстановительную атмосферу и безокислительные шлаки, что предопределяет малый угар легирующих элементов; плавно и точно регулировать температуру металла; более полно, чем в других печах раскислять металл, получая его с низким содержанием неметаллических включений; получать сталь с низким содержанием серы.

В связи с отмеченными особенностями и тем, что выплавка стали в дуговых печах обходится дороже, чем в мартеновских печах и конвертерах, дуговые электропечи до недавнего времени служили исключительно для выплавки легированных и высококачественных

сталей, которые затруднительно получать в конверторах и мартеновских печах; обычно для этой цели служили печи малой и средней ёмкости (<40 т).

В последние годы сооружают электропечи ёмкостью 100–400 т и наметились новые направления их использования: выплавка высококачественных сталей, включающая плавку в электропечи по упрощенной технологии и последующее внепечное рафинирование жидкой стали; выплавка рядовых сталей по упрощенной технологии; выплавка сталей, которые в последующем используются как исходный материал для переплавных процессов.

Доля электростали в общей выплавке стали в мире непрерывно растет.

2.2.4.1. Устройство дуговых электропечей

Общее описание дуговой электропечи

Дуговая электропечь состоит из рабочего пространства (собственно печи) с электродами и токоподводами и механизмов, обеспечивающих наклон печи, удержание и перемещение электродов и загрузку шихты.

Плавку стали ведут в рабочем пространстве (рис. 2.17), ограниченном сверху куполообразным сводом *1,* снизу сферическим подом 6 и с боков стенками *2.* Огнеупорная кладка пода и стен заключена в металлический кожух. Съемный свод набран из огнеупорных кирпичей, опирающихся на опорное кольцо. Через три симметрично расположенных в своде отверстия в рабочее пространство введены токоподводящие электроды *9,* которые с помощью специальных механизмов могут перемещаться вверх и вниз. Печь питается трехфазным током.

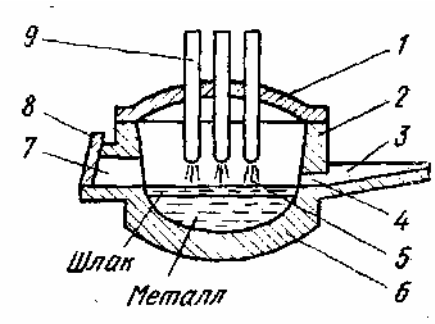


Рис. 2.17. Схема рабочего пространства дуговой электропечи

Шихтовые материалы загружают на под печи, после их расплавления в печи образуется слой металла и шлака (рис. 2.17). Плавление и нагрев осуществляются за счет тепла электрических дуг 5, возникающих между электродами и жидким металлом или металлической шихтой.

Выпуск готовой стали и шлака осуществляют через сталевыпускное отверстие *4* и желоб *3* путем наклона рабочего пространства. Рабочее окно 7, закрываемое заслонкой *8,* предназначено для контроля за ходом плавки, ремонта пода и загрузки материалов.

Шихту в современных печах загружают сверху в открываемое рабочее пространство с помощью корзины (бадьи) с открывающимся дном; лишь на отдельных ранее построенных печах небольшой емкости (<40 т) сохранилась завалка шихты мульдами через рабочее окно. В зависимости от способа открывания для загрузки сверху различают следующие разновидности печей: а) с поворотным сводом; б) с выкатным корпусом; в) с откатывающимся сводом. Эти печи отличаются компоновкой и устройством механического оборудования.

В печи с поворотным сводом (рис. 2.18, а) кожух *1* рабочего пространства укреплен на несущей качающейся люльке 9. Свод *3* подвешен к полупорталу *2,* который вместе с электродами *5* и системой их перемещения закреплен на поворотном валу *8,* также опирающемся на люльку. Для загрузки шихты свод поднимают на 150–300 мм, подтягивая к полупорталу, а электроды поднимают, выводя из рабочего пространства. Затем вращением вала *8* отворачивают свод с электродами на угол 85°, открывая тем самым рабочее пространство. Наклон печи в сторону сливного желоба *11* и рабочего окна *4* обеспечивают качанием люльки, при этом опорные сегменты перекатываются по фундаментной балке *10.*

Существует еще одна разновидность печей с поворотным сводом. У этих печей свод и электроды с поворотным валом опираются не на люльку, а на отдельный жесткий фундамент.

У печи с выкатным корпусом (рис. 2.18, б) портал *6* жестко закреплен на люльке *9,* к порталу подвешен свод *3* и на портале крепятся электроды 5 с системой их перемещения. Кожух *1* печи установлен на тележке *12,* которая с помощью ходовых колес 7 может передвигаться по рельсам, уложенным на люльке. Перед загрузкой свод поднимают, электроды выводят из рабочего пространства, после чего кожух выкатывают из-под портала в сторону рабочего окна *4.* Люлька обеспечивает наклон печи вместе с порталом.

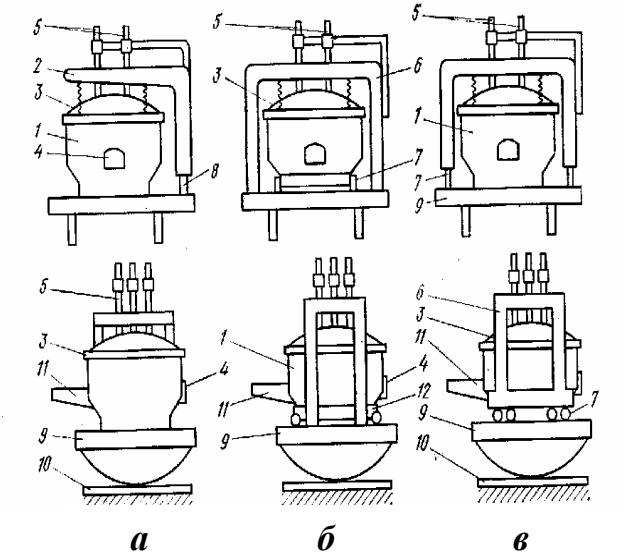


Рис. 2.18. Схемы устройства электропечей, загружаемых сверху

Распространена и другая разновидность печей с выкатным корпусом. В них портал со сводом и электродами опирается на два отдельных опорных сегмента. Кожух печи закреплен на люльке и выкатывается из-под портала вместе с люлькой. При наклоне печи люльку замковым устройством жестко соединяют с опорными сегментами портала, сегменты люльки и портала имеют одинаковый радиус кривизны, чем обеспечивается совместный синхронный наклон кожуха и портала.

В печи с откатывающимся сводом (рис. 2.17, б) портал *6* и кожух 1 опираются на общую люльку 9, причем портал установлен на ходовых колесах 7, и может перемещаться по рельсам, уложенным на люльке; к порталу крепится свод *3* с электродами. Перед загрузкой свод с электродами 5 поднимают и портал откатывается, съезжая с люльки в сторону желоба *11* или рабочего окна *4*. Качанием люльки обеспечивают наклон печи вместе с порталом; портал при наклоне жестко скрепляют с люлькой специальными упорами.

2.2.4.2. Выплавка стали в основных дуговых электропечах

Шихтовые материалы электроплавки

Основной составляющей шихты (75–100 %) электроплавки является стальной лом. Лом не должен содержать цветных металлов и должен иметь минимальное количество никеля и меди; желательно, чтобы содержание фосфора в ломе не превышало 0,05 %. При более высоком содержании фосфора продолжительность плавки возрастает. Лом не должен быть сильно окисленным (ржавым). Ржавчина – гидрат окиси железа, с ней вносится в металл много водорода. Лом должен быть тяжеловесным, чтобы обеспечивалась загрузка шихты в один прием (одной бадьей). При легковесном ломе после частичного расплавления первой порции шихты приходится вновь открывать печь и подсаживать шихту, что увеличивает продолжительность плавки.

В последние годы расширяется применение металлизованных окатышей и губчатого железа – продуктов прямого восстановления обогащенных железных руд. Они содержат 85–93 %Fe, основными примесями являются окислы железа, SiO_2 и $A1_2O_3$. Отличительная особенность этого сырья – наличие углерода от 0,2–0,5 до 2 % и очень низкое содержание серы, фосфора, никеля, меди и других примесей, обычно имеющихся в стальном ломе. Это позволяет выплавлять сталь, отличающуюся повышенной чистотой от примесей. Переплав отходов легированных сталей позволяет экономить дорогие ферросплавы. Поэтому эти отходы собирают и хранят рассортированными по химическому составу в отдельных закромах. Их используют при выплавке сталей, содержащих те же легирующие элементы, что и отходы.

Для повышения содержания углерода в шихте используют чугун, кокс и электродный бой. Основное требование к чугуну – минимальное содержание фосфора; с тем, чтобы не вносить много фосфора, в шихту малых (< 40 т) печей вводят -не более 10 % чугуна, а в большегрузных не более 25 %.

В качестве шлакообразующих в основных печах применяют известь, известняк, плавиковый шпат, боксит, шамотный бой; в кислых печах – кварцевый песок, шамотный бой, известь. В качестве окислителей используют железную руду, прокатную окалину, агломерат, железорудные окатыши, газообразный кислород. К шлакообразующим и окислителям предъявляются те же требования, что и при других сталеплавильных процессах. В частности, известь должна содержать более 90 % CaO, менее 2 % SiO_2, менее 0,1 % S и быть свежеобожженной, чтобы не вносить в металл водород. Железная руда должна содержать менее 8 % SiO_2, поскольку он понижает

основность шлака, менее 0,05 % S и менее 0,2 % P. Желательно применять руду с размером кусков 40–100 мм, поскольку такие куски легко проходят через слой шлака и непосредственно реагируют с металлом. В плавиковом шпате, применяемом для разжижения шлака, содержание CaF_2 должно превышать 85 %.

В электросталеплавильном производстве для легирования и раскисления применяются практически все известные ферросплавы и легирующие.

2.2.4.3. Выплавка стали в кислых дуговых электропечах

Электрические печи с кислой футеровкой обычно используют в литейных цехах при выплавке стали для фасонного литья. Емкость их колеблется от 0,5 до 6–10 т. Широкое распространение кислых электропечей в литейных цехах связано с тем, что кислая футеревка более термостойка, чем основная, что позволяет эксплуатировать печь с перерывами, требуемыми по условиям работы многих литейных цехов. (работа в одну или две смены).

Преимуществом кислых печей по сравнению с основными является более высокая стойкость футеровки; наряду с этим стоимость кислых огнеупоров примерно в 2,5 раза ниже стоимости основных. Поскольку при плавке стали для фасонного литья восстановительный период обычно отсутствует, длительность плавки в кислой печи меньше, чем в основной печи той же емкости; по этой причине, а также в связи с меньшей теплопроводностью кислой футеровки более низким является и расход электроэнергии.

Основным недостатком кислых печей является то, что во время плавки из металла не удаляются сера и фосфор.

Завалка и расплавление шихты. Шихту составляют таким образом, чтобы содержание углерода по расплавлении на 0,15–0,20 % превышало содержание углерода в выплавляемой стали. Для повышения содержания углерода в шихту, наряду со стальным ломом, вводят кокс, электродный бой или чугун. Поскольку фосфор и сера под кислым шлаком не удаляются, используемый стальной лом должен содержать фосфора и серы примерно на 0,01 % меньше, чем допускается в выплавляемой стали. Металлический лом не должен быть ржавым, так как окислы железа, растворяя кремнезем футеровки пода, разрушают ее. В остальном требования к шихтовым материалам и порядку загрузки их в печь такие же, как и при основном процессе.

Плавление в кислой печи длится 50–70 мин и протекает примерно так же, как и в основной печи. В период плавления происходит оки-

сление кремния, марганца, железа, углерода. Образующиеся окислы принимают участие в формировании шлака. Поскольку количество этих окислов сравнительно невелико, в печь во время плавления забрасывают шлак от предыдущей плавки, сухой песок, формовочную землю и известняк, чтобы покрыть металл шлаком и уменьшить угар составляющих шихты.

К моменту расплавления шихты шлак имеет следующий состав, %: 40–50 SiO_2; 15–30 FeO; 10–30 MnO; 2–6 $A1_2O_3$; 5–15 прочие окислы.

Окислительный период. Задачами окислительного периода при кислой плавке являются дегазация металла за счет кипения и нагрев металла.

За время периода окисляется 0,10–0,20 % углерода. Его окисление идет преимущественно за счет закиси железа, содержащейся в шлаке. Благодаря высокому содержанию FeO в шлаке окисление углерода и вызываемое им кипение ванны начинаются без присадок окислителей, когда металл будет достаточно нагрет. При необходимости для интенсификации кипения присаживают железную руду порциями не более 0,2 % от массы металла каждая. Кипение можно интенсифицировать и небольшими присадками извести. Вводимая при этом окись кальция вытесняет из содержащихся в шлаке силикатов закись железа как более слабый основной окисел и тем самым высвобождает FeO, повышая окислительную способность шлака.

По мере окисления углерода содержание закиси железа в шлаке уменьшается, а содержание SiO_2 за счет разъедания футеровки возрастает; к концу окислительного периода оно составляет 55–60 %. При высоком содержании SiO_2 в шлаке и высокой температуре начинается восстановление кремния по эндотермической реакции

$$(SiO_2) + 2\,[C] = [Si] + 2CO.$$

Содержание кремния в металле в конце окислительного периода может достигать 0,2–0,4 %.

Раскисление стали. При выплавке стали для фасонного литья восстановительный период отсутствует и сталь раскисляют осаждающим методом. Если содержание кремния в металле ниже, чем требуется в выплавляемой стали, то за 7–10 мин до выпуска в печь присаживают ферросилиций. Ферромарганец вводят либо в печь (за 3–5 мин до выпуска), либо в ковш. Алюминий для окончательного раскисления вводят в ковш.

2.2.5. Современная технология получения стали высокого качества; непрерывные процессы

Общие основы внепечного рафинирования

Современная техника предъявляет все более высокие требования к качеству стали. Для целого ряда изделий авиационной, радиоэлектронной, приборостроительной промышленности, для изготовления конструкций (например, трубопроводов, мостов и т. п.), работающих на крайнем Севере, для космической техники и т. п. требуется сталь, содержащая ничтожно малое количество газов, неметаллических включений и других нежелательных примесей, очень однородная по свойствам, с отсутствием микропор и других дефектов.

В некоторых случаях удовлетворить эти требования при обычном ведении плавки в конвертере, дуговой электропечи, мартеновской или двухванной печи невозможно.

Поэтому во всех промышленно развитых странах все большее развитие получают особые способы получения металла ответственного назначения. Эти способы основываются на использовании следующих технологических приемов: а) обработке металла вакуумом; б) продувке металла инертными газами; в) перемешивании капель металла со специально приготовленным шлаком; г) продувке металла порошкообразными материалами; д) ускоренной или направленной кристаллизации металла.

Обработка металла вакуумом влияет, как известно, на протекание тех реакций и процессов, в которых принимает участие газовая фаза. Газовая фаза образуется, в частности, при протекании реакции окисления углерода (образование CO), при nротекании процессов выделения растворенных в металле водорода и азота, а также процессов испарения примесей цветных металлов.

В стали практически всегда содержится определенное количество углерода. Равновесие реакции [C] + [O] = $CO_{газ}$; K = $\rho_{co}/\alpha_{[c]}\alpha_{[o]}$ при обработке вакуумом сдвигается вправо, кислород реагирует с углеродом, образуя окись углерода. В тех случаях, когда кислород в металле находится в составе оксидных неметаллических включений, снижение давления над расплавом приводит в результате взаимодействия с углеродом к частичному или полному разрушению этих включений:

$$(MeO) + [C] = Me + CO_{газ};\ \hat{E} = \frac{Đ_{CO}\alpha_{ie}}{\alpha_{(MeO)}\alpha_{[C]}};\quad \alpha_{(MeO)} = \frac{\rho_{Ñî}\,\alpha_{ie}}{\hat{E}\,\alpha_{[Ñ]}}$$

Более слабые включения, такие например, как MnO или $Cч_2O_3$, восстанавливаются почти нацело; для восстановления более прочных включений, таких, например, как $A1_2O_3$ или TiO_2, требуется очень глубокий вакуум.

Обработка металла вакуумом влияет и на содержание в стали водорода и азота. Выше было сказано, что содержание водорода в металле определяется при прочих равных условиях давлением водорода в газовой фазе $[H] = k\sqrt{\rho_{H_2}}$. При снижении давления над расплавом равновесие реакции $2[H] \leftrightarrows H_{2газ}$ сдвигается вправо. Водород в жидкой стали отличается большой подвижностью, коэффициет диффузии его достаточно велик ($D_H = 1{,}2 \div 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ см/с) и в результате вакуумирования значительная часть содержащегося в металле водорода быстро удаляется из металла.

Равновесие реакции $2[N] \leftrightarrows N_{2газ}$ при снижении давления также сдвигается вправо, однако азот в металле менее подвижен, коэффициент диффузии его в жидком железе на порядок меньше, чем водорода [$D_N = (1 \div 4) \cdot 10^{-4}$ см/с], в результате интенсивность очищения расплава от азота под вакуумом значительно ниже, чем водорода. Требуются более глубокий вакуум и продолжительная выдержка, чтобы достигнуть заметного очищения металла от азота.

Процесс очищения металла от водорода и азота под вакуумом ускоряется одновременно протекающим процессом выделения пузырьков окиси углерода. Эти пузырьки интенсивно перемешивают металл и сами являются маленькими «вакуумными камерами», так как в пузырьке, состоящем только из CO, парциальные давления водорода и азота равны нулю ($\rho_{H_2} = 0$ и $\rho_{N_2} = 0$). Таким образом, при обработке металла вакуумом в нем уменьшается содержание растворенных кислорода, водорода, азота и содержание оксидных неметаллических включений; в результате выделения большого количества газовых пузырьков металл перемешивается, становится однородным, происходит «гомогенизация» расплава.

Кроме того, в тех случаях, когда металл содержит в повышенных концентрациях примеси цветных металлов (свинца, сурьмы, олова, цинка и др.), заметная часть их при обработке вакуумом испаряется. Примеси цветных металлов в некоторых случаях, особенно при производстве высокопрочных сплавов, заметно ухудшают свойства ме-

талла, и обработка вакуумом является по существу единственным способом уменьшить это вредное влияние.

Необходимо иметь в виду, что при обработке вакуумом испаряются железо и полезные примеси (очень интенсивно, например, испаряется марганец), однако эти потери становятся ощутимыми лишь при очень глубоком вакууме и очень длительной выдержке.

Продувка металла инертными газами в известной мере влияет так же, как обработка вакуумом. При продувке инертными газами массу металла пронизывают тысячи пузырьков инертного газа (обычно аргона). Каждый пузырек представляет собой маленькую «вакуумную камеру», так как парциальные давления водорода и азота в таком пузырьке равны нулю. При продувке инертным газом происходит интенсивное перемешивание металла, усреднение его состава; в тех случаях, когда на поверхности металла наведен хороший шлак, перемешивание облегчает протекание процесса ассимиляции таким шлаком неметаллических включений; если этот шлак имеет высокую основность (а также малую окисленность) происходит и десульфурация металла. Когда хотят получить сталь с особо низким содержанием углерода (например, особо качественную нержавеющую сталь), кислород, подаваемый для продувки ванны, разбавляют инертным газом, при этом равновесие реакции $O_2 + 2\,[C] = 2CO_{газ}$ сдвигается вправо, так как в газовой фазе в составе продуктов реакции, кроме окислов углерода, будет находиться и инертный газ, и парциальное давление ρ_{CO} уменьшится. Масса пузырьков инертного газа сама облегчает процессы газовыделения, так как эти пузырьки являются готовыми полостями с развитой поверхностью раздела для образования новой фазы.

Необходимо иметь в виду, что продувка инертным газом сопровождается снижением температуры металла (газ нагревается и интенсивно уносит тепло), поэтому ее часто используют для регулирования температуры металла в ковше. Технически операция продувки больших масс металла инертными газами в ковше проще и дешевле, чем обработка вакуумом, поэтому там, где это возможно, продолжительная по времени продувка инертными газами, проводимая через пористые пробки в днище ковша или через полый стопор, заменяет обработку вакуумом. Во многих случаях продувку металла инертным газом проводят одновременно с обработкой вакуумом, так как вызываемое продувкой энергичное перемешивание металла ускоряет процессы вакуумирования, делает вакуумирование более эффективным. В качестве инертного газа чаще всего используют аргон. Когда это возможно, при производстве стали простых марок, невысоких температурах, аргон заменяют более дешевыми газами (азотом или даже паром).

Таким образом, при продувке металла инертными газами достигают: 1) энергичного перемешивания расплава, облегчения протекания процессов удаления в шлак нежелательных примесей; 2) усреднения состава металла; 3) уменьшения содержания газов в металле; 4) облегчения условий протекания реакции окисления углерода; 5) снижения температуры металла.

Перемешивание металла со специально приготовленным («синтетическим») шлаком позволяет интенсифицировать переход в шлак тех вредных примесей, которые удаляются в шлаковую фазу: серы, фосфора, кислорода (в виде оксидных неметаллических включений). В тех случаях, когда основная роль в удалении примеси принадлежит шлаковой фазе, скорость процесса пропорциональна величине площади межфазной поверхности. Обычно способ обработки стали синтетическим шлаком используют прежде всего для удаления серы, поэтому основой искусственно приготовляемого («синтетического») шлака является CaO; шлак предварительно расплавляют, для снижения температуры плавления в состав шлаковой смеси вводят $A1_2O_3$ или другие добавки. Поскольку в таком шлаке практически нет окислов железа, он является одновременно хорошим раскислителем. Если ставится задача очистки металла от неметаллических включений определенного состава, то соответственно подбирают состав синтетического шлака. Во всех случаях задача заключается, во-первых, в получении шлака нужного состава и, во-вторых, в разработке способа получения максимальной поверхности контакта шлаковой и металлической фаз. Естественно, что при этом должны быть обеспечены условия, необходимые для последующего отделения шлака.

Продувка металла порошкообразными материалами (или вдувание в металл порошкообразных материалов) также имеет целью обеспечить максимальный контакт вдуваемых твердых реагентов с металлом. Вместе с тем положительная сторона метода состоит в том, что реагент в металл вдувается струей газа-носителя, который сам оказывает определенное воздействие на металл. Газом-носителем может быть и окислитель (например, кислород или воздух), и восстановитель (например, природный газ), и нейтральный газ (например, аргон). Для удаления фосфора в струе кислорода в металл вдувают твердую смесь, состоящую из извести, железной руды и плавикового шпата, для удаления серы в металл вдувают в струе аргона смесь извести и плавикового шпата. Плавиковый шпат вводится в состав смесей для повышения жидкотекучести шлака. Этим способом можно вдувать в металл (в струе нейтрального или восстановительного газа) такие сильнодействующие реагенты, которые из-за больших энергий взаимодействия и соответствующего пироэффекта обычными способами вводить в ме-

талл нельзя (кальций, магний) или из-за их вредного действия опасно для здоровья (свинец, селен, теллур).

Ускоренная или направленная кристаллизация металла имеет целью улучшить структуру слитка ликвидировать или уменьшить ликвацию, центральную рыхлость и пористость и тому подобные пороки. Скорость кристаллизации слитка пропорциональна разности температур у фронта кристаллизации и на поверхности слитка. Чем больше масса слитка, тем медленнее он кристаллизуется и тем сильнее в обычных условиях развиваются ликвационные и другие неприятные явления. Искусственное охлаждение слитков (применяемое, например, при непрерывной разливке стали) ускоряет процесс кристаллизации и положительно влияет на качество слитка. Регулируя время пребывания металла в жидком состоянии в изложнице или кристаллизаторе и интенсивность охлаждения металла, можно обеспечить получение такого слитка, у которого вообще не будет центральной менее плотной и более обогащенной ликватами зоны беспорядочно ориентированных кристаллов. Обычно для интенсивного охлаждения поверхности слитка (непосредственно или через стенки кристаллизатора) пользуются водой. Эти общие положения на практике реализуют в результате использования того или иного способа и агрегата из большого многообразия их. Почти все эти способы возникли не более 30 лет тому назад. Условно их можно разбить на две большие группы: а) переплавные процессы; б) внепечная обработка стали.

2.2.6. Слитки и разливка стали

Выплавленную в сталеплавильном агрегате сталь выпускают в разливочный ковш и далее разливают в металлические формы изложницы или направляют на машины непрерывной разливки. В результате затвердевания получают стальные слитки, которые в дальнейшем подвергают обработке давлением (прокатке, ковке).

На слитки разливают большую часть стали, выплавленной во всех сталеплавильных агрегатах; лишь около 2 % всей стали идет на фасонное литье.

Разливка – важный этап сталеплавильного производства. Технология и организация разливки в значительной степени определи качество готового металла и количество отходов при дальнейшем переделе стальных слитков. Неправильно организованной разливкой можно испортить качественно выплавленную сталь. Даже незначительная небрежность в подготовке разливочного оборудования часто ведет к большим потерям металла при разливке.

Совершенствование технологии разливки может служить резервом увеличения производства стали. Достаточно сказать, что от 6 до 18 %, а иногда и до 25 % всей выплавляемой стали возвращается в переплав из-за дефектов, возникающих в процессе разливки и кристаллизации слитка.

Способы разливки стали. Разливка сифоном и сверху

Применяют два основных способа разливки стали: разливку в изложницы и непрерывную разливку. Разливку в изложницы подразделяют на разливку сверху и сифоном.

При разливке сверху (рис. 2.19) сталь непосредственно из ковша поступает в изложницы 2, устанавливаемые на чугунных плитах – поддонах *3*. После заполнения каждой изложницы стопор или шиберный затвор ковша закрывают, ковш транспортируют к следующей изложнице, вновь открывают стопор (шиберный затвор) и после заполнения сталью новой изложницы цикл повторяют.

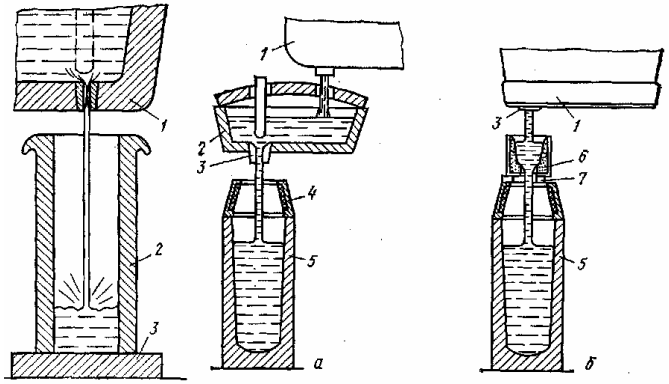


Рис. 2.19. Разливка стали сверху через промежуточный ковш (а) и промежуточную воронку (б):
1 – сталеразливочный ковш; 2 – промежуточный ковш; 3 – стакан; 4 – прибыльная надставка; 5 – изложница; 6 – промежуточная воронка; 7 – подставка

Иногда при разливке сверху применяют двухстопорные ковши; это позволяет одновременно заполнять две изложницы и сократить длительность разливки. С целью уменьшения напора струи и разбрызгивания металла на стенки изложниц разливку сверху иногда ведут через промежуточные ковши (рис. 2.19, *а)* и в отдельных случаях через промежуточные воронки (рис. 2.19, б).

При сифонной разливке, основанной на принципе сообщающихся сосудов, сталью одновременно заполняют несколько (от двух до шестидесяти) изложниц. Жидкая сталь из ковша поступает (рис. 2.20) в установленную на поддоне футерованную изнутри центровую, а из нее по футерованным каналам поддона в изложницы снизу. После наполнения всех установленных на поддоне изложниц стопор (шиберный затвор) закрывают, и ковш транспортируют к следующему поддону и т. п.

Оба способа разливки обладают рядом преимуществ и недостатков. Сифонная разливка имеет следующие преимущества перед разливкой сверху:

1) одновременная отливка нескольких слитков сокращает длительность разливки плавки и позволяет разливать в мелкие слитки плавки большой массы;

2) вследствие сокращения общей длительности разливки скорость подъема металла в изложнице может быть значительно меньше, чем при разливке сверху;

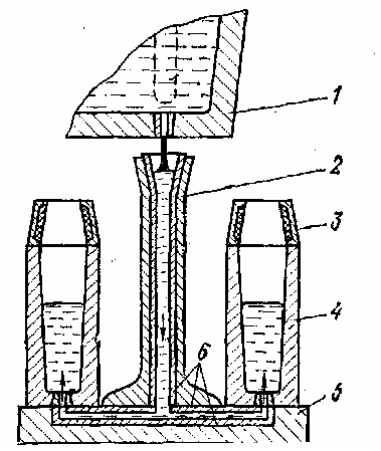


Рис. 2.20. Схема сифонной разливки стали:
1 – сталеразливочный ковш;
2 – центровая; 3 – прибыльная надставка; 4 – изложница;
5 – поддон; 6 – сифонный кирпич

3) поверхность слитка получается чистой, так как металл в изложницах поднимается спокойно без разбрызгивания;

4) повышается стойкость футеровки ковша и улучшаются условия работы стопора и шиберного затвора вследствие меньшей длительности разливки и уменьшения числа открываний и закрывания стопора или затвора;

5) во время разливки можно следить за поведением поднимающегося металла в изложнице и в соответствии с этим регулировать скорость разливки

Недостатки сифонной разливки:

1) сложность и повышенная стоимость разливки, обусловленные расходом сифонного кирпича, установкой дополнительного оборудования и значительными затратами труда на сборку поддонов и центровых;

2) дополнительные потери металла в виде литников (0,7 – 2,51 от массы разливаемой стали) и возможность потерь при прорывах металла через сифонные кирпичи;

3) необходимость нагрева металла в печи до более высокой температуры, чем при разливке сверху, так как он дополнительно охлаждается в каналах сифонного кирпича.

Преимуществами разливки сверху являются:

1) более простая подготовка оборудования к разливке и меньшая стоимость разливки;

2) отсутствие расхода металла на литники;

3) температура металла перед разливкой может быть ниже, чем при сифонной разливке.

Вместе с тем, разливке сверху присущи следующие недостатки:

1) образование плен на поверхности нижней части слитков, что является следствием разбрызгивания металла при ударе струи о дно изложницы. Застывшие на стенках изложницы и окисленные с поверхности брызги металла не растворяются в поднимающейся жидкой стали, образуя дефект поверхности – плены, которые не свариваются с металлом при прокатке, благодаря чему поверхность прокатанных заготовок приходится подвергать зачистке;

2) большая длительность разливки;

3) из-за большой длительности разливки снижается стойкость футеровки ковша и в связи с большим числом открываний и закрывание ухудшаются условия работы стопора или шиберного затвора.

Оба способа разливки широко применяют. Вопрос о том, какой них является лучшим, до сих пор не решен. Благодаря простоте и отсутствию потерь металла с литниками часто предпочитают разливку сверху. Несмотря на необходимость дополнительной зачистки поверхности проката, разливка сверху для рядовых марок является более экономичной, чем разливка сифоном. В то же время высококачественные и легированные стали, когда для уменьшения потерь дорогостоящего металла на зачистку важно получить чистую поверхность слитка, разливают главным образом сифоном. Сифонной разливкой, как правило, получают также слитки массой менее 2,5 т.

Потери металла при разливке сифоном и сверху в виде скрапа и недоливков составляют 0,6–1,9%; при разливке сифоном дополнительно теряется 0,7–2,5 % разливаемой стали в виде литников.

2.3. Производство ферросплавов

2.3.1. Применение ферросплавов и способы их производства

Ферросплавы – это сплавы железа с кремнием, марганцем, хромом, вольфрамом и другими элементами, применяемые при производстве стали для улучшения ее свойств и легирования. Вводить в сталь нужный элемент не в виде чистого металла, а в виде его сплава с железом удобнее вследствие более низкой температуры его плавления и выгоднее, так как стоимость ведущего элемента в сплаве с железом ниже по сравнению со стоимостью технически чистого металла.

Исходным сырьем для получения ферросплавов служат руды или концентраты. Для производства основных сплавов – ферросилиция, ферромарганца и феррохрома – используют руды, так как в них высоко содержание окислов элемента, подлежащего восстановлению. При производстве ферровольфрама, ферромолибдена, феррованадия, ферротитана и других сплавов руду вследствие малой концентрации в ней полезного элемента обогащают, получая концентрат с достаточно высоким содержанием окислов основного элемента.

Ферросплавы получают восстановлением окислов соответствующих металлов. Для получения любого сплава необходимо выбрать подходящий восстановитель и создать условия, обеспечивающие высокое извлечение ценного (ведущего) элемента из перерабатываемого сырья. Пользуясь законами термодинамики, можно определить химическое сродство элементов к кислороду. По возрастанию этого сродства элементы распределяются в следующий ряд: Ni, Fe, Mn, V, Cr, Si, Ti, Al, Mg, Ca. Каждый нижестоящий элемент может служить восстановителем для вышестоящего. Особое место занимает углерод, который может восстанавливать эти элементы лишь при превышении температуры выше определенных значений, возрастающих по мере увеличения химического сродства к кислороду каждого элемента, например, расчеты показывают, что для марганца эта температура составляет около 1150 °С, для кремния 1450 °С и для алюминия 1900 °С.

Восстановительные процессы облегчаются, если они проходят в присутствии железа или его окислов. Растворяя восстановленный элемент или образуя с ним химическое соединение, железо уменьшает его активность, выводит его из зоны реакции, препятствует обратной реакции – окислению.

В ряде случаев температура плавления сплава с железом ниже температуры плавления восстанавливаемого элемента, следовательно, реакция может протекать при более низкой температуре.

В зависимости от вида применяемого восстановителя различают три основных способа получения ферросплавов: углевосстановительный, силикотермический и алюминотермический. Наиболее дешевым является углерод, поэтому его используют при производстве углеродистых ферромарганца и феррохрома, а также всех сплавов с кремнием (кремний препятствует переходу углерода в сплав). Реакции восстановления металлов и их окислов углеродом эндотермичные, поэтому углевосстановительный процесс требует подвода тепла. Полнота извлечения ведущего элемента зависит от температуры и давления, при которых ведут процесс, от состава шлака и сплава.

Силикотермическим и алюминотермическим способами получают ферросплавы с пониженным или очень низким содержанием углерода: среднеуглеродистые и малоуглеродистые ферромарганец и феррохром, безуглеродистый феррохром, металлические хром и марганец, ферросплавы и лигатуры *с* титаном, ванадием, вольфрамом, молибденом, цирконием, бором и другими металлами. Когда выделяющегося при экзотермических реакциях тепла достаточно для получения металла и шлака в жидком виде, плавку проводят в обособленных очагах – футерованных шахтах. При нехватке тепла плавку проводят в дуговых печах сталеплавильного типа.

2.3.2. Ферросплавная печь

Восстановительные ферросплавные печи работают непрерывно. В работающей печи электроды погружены в твердую шихту, которую пополняют по мере ее проплавления; сплав и шлак выпускают периодически. Печи этого типа оснащены мощными трансформаторами (7,5–65 МВ·А). Печи трехфазные, стационарные или вращающиеся ранее изготовляли открытыми, а новые печи закрыты сводами.

На рис. 2.21 показан поперечный разрез плавильного отделения с открытой ферросплавной печью.

Печь 1 со сливным желобом *2* расположена на фундаменте. Электрический ток от трансформатора *14* подается по шинам короткой сети *8* к токоведущим щекам 7, а от них к электродам *6.* На уровне рабочей площадки *4* находятся загрузочные летки *5,* соединенные трубопроводом с расположенными выше печными бункерами *9.* Для перепуска наращиваемых самоспекающихся электродов используют тормозные устройства *10,* соединенные с несущими цилиндрами. Несу-

щие цилиндры вместе с электродами и токоподводящими щеками перемещаются при помощи лебедок *11*. Под рабочей площадкой находится аппарат *3* для прожигания леток.

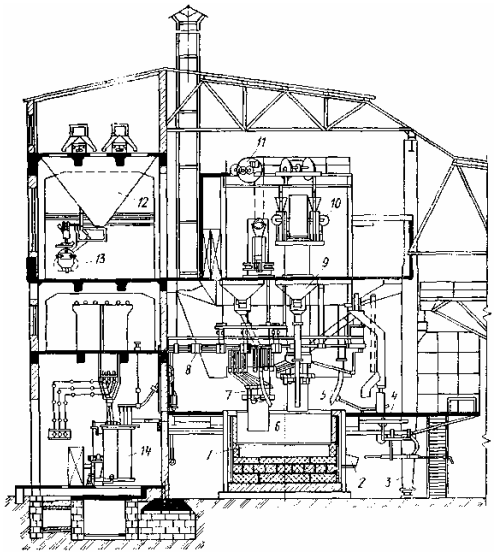


Рис. 2.21. Поперечный разрез плавильного отделения с открытой ферросплавной печью

Материалы, необходимые для выплавки ферросплавов, подготавливают на шихтовом дворе и доставляют в бункера *12,* в которых раздельно хранят примерно суточный запас каждого материала. Из бункеров при помощи питателей шихтовые материалы подают в дозировочную тележку *13,* оборудованную пружинными весами. Подвешенная к тельферу дозировочная тележка движется по монорельсу, подъезжая поочередно к бункерам с разными материалами, и забирает определенное количество каждого материала. После набора всех составляющих шихты тележка движется по круговому монорельсу и через раскрывающееся днище высыпает шихту в один из печных бункеров *9*. При выплавке ферросилиция шихта из печных бункеров по лотку 5 поступает в загрузочную машину, которая забрасывает ее к электродам. При выплавке феррохрома не предъявляют жестких требований к распределению шихты на колошнике, поэтому шихта по лоткам 5 поступает непосредственно в печь.

Кожух печи цилиндрической или прямоугольной формы выполняют из листового железа толщиной 15–30 мм и усиливают ребрами и поясами жесткости.

Материалы, применяемые для футеровки печи, выбирают в зависимости от выплавляемого сплава. Так, для выплавки кремнистых сплавов и углеродистого ферромарганца рабочее пространство печи выкладывают из угольных блоков, для выплавки углеродистого феррохрома – из магнезитового кирпича. Верх стен выкладывают шамотным кирпичом.

Общая толщина футеровки подины достигает 1,8 м (1,2 м – угольные блоки и 0,6 м – теплоизоляция). При такой толщине подины обеспечивается большая тепловая инерция и облегчаются условия сохранения устойчивой температуры в плавильной зоне печи при кратковременных простоях.

В большинстве ферросплавных печей рабочим слоем футеровки служит так называемый гарниссаж, т. е. настыль, образованная из проплавляемой руды, шлака и сплава.

Для подвода тока к электроду и удержания электрода на заданной высоте применяют электрододержатель. Он состоит из кольца, контактных щек и нажимного устройства. Кольцо состоит из двух полуколец, соединенных стальными шарнирными болтами через бронзовые втулки и шайбы; вследствие этого разрывается магнитный контур, образуемый током, проходящим по электроду.

2.3.3. Технология производства ферросилиция

Ферросилиций применяют для раскисления и легирования стали и в качестве восстановителя при производстве некоторых ферросплавов. В электрических печах выплавляют ферросилиций различных марок с содержанием кремния 18–50 % и 60–95 %. При содержании кремния в сплаве в пределах 50–60 % и при загрязнении его фосфором и алюминием сплав рассыпается в порошок с выделением ядовитых летучих соединений. Поэтому сплав такого состава заводы не выпускают.

2.3.3.1. Сырые материалы

Рудной составляющей шихты являются кварциты, содержащие ≥ 95 % SiO_2, $\leq 0{,}02$ % P_2O_5 и возможно меньше шлакообразующих примесей (глинозема). Кварцит дробят до кусков размером 25–80 мм и отмывают от глины.

В качестве восстановителя при выплавке 45– и 75 %-ного ферросилиция применяют металлургический коксик кусками размером 10–25 мм. Основные требования, предъявляемые к восстановителю: низкая зольность, высокое электросопротивление, низкое содержание летучих, прочность кусков при нагреве. Древесный уголь, нефтяной и пековый коксик содержат мало золы, но они дороги. Размеры коксика «орешка» влияют на ход процесса плавки: если в коксике много мелочи, то затрудняется выход газов. Влияние крупных кусков проявляется в увеличении электропроводности шихты, уменьшении глубины посадки электродов и производительности печи.

Для получения нужной концентрации кремния в сплаве в шихту вводят измельченную стружку углеродистых сталей. Как уже упоминалось выше, в присутствии железа облегчается ход процесса. Чугунную стружку не применяют, так как она содержит много фосфора.

Ферросилиций марок ФС45 и ФС75 выплавляют в печах мощностью 10 500–33 000 кВ·А при напряжении 145–175 В. Печи применяют стационарные и вращающиеся, в основном закрытого типа.

Подину и нижнюю часть стен печей выкладывают углеродистыми блоками, верхнюю часть стен – шамотным кирпичом. В печи делают две летки для выпуска сплава: одну рабочую и другую резервную.

Медленное (реверсивное) вращение ванны на 40–50° в обе стороны облегчает ход плавки, так как способствует разрыхлению шихты и уничтожению настыли.

2.3.3.2. Физико-химические условия процесса плавки

Условия восстановления кремния были рассмотрены в I части учебника. Кремний восстанавливается твердым углеродом по реакции

$SiO_2 + 2C = Si + 2CO – 635\ 096$ Дж.

В электропечи при избытке восстановителя образуется карбид кремния $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$.

Некоторая часть SiO_2 может быть восстановлена сначала до монооксиси SiO и тогда процесс образования карбида кремния происходит по следующей схеме:

$$SiO_2 + C = SiO + CO$$
$$SiO + 2C = SiC + CO$$

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO.$$

Наличие карбида кремния нежелательно, так как вследствие его тугоплавкости ($t_{пл}$ > 2700 °С) загромождается нижняя часть печи и снижается ее производительность. Разрушать карбид кремния можно свободным SiO_2 в присутствии железа по реакциям $2SiC + SiO_2 = 3Si + 2CO$; $Si + Fe = FeSi$.

Чем больше железа в шихте, тем при более низкой температуре происходит получение ферросилиция. Избыток углерода в шихте приводит к накоплению в ванне печи карбида кремния и ухудшению работы печи. Недостаток углерода в шихте также отрицательно влияет на процесс, вызывая кварцевание ванны печи. Поэтому необходим строгий контроль за дозировкой шихтовых материалов.

Ферросилиций содержит менее 0,1 % С, несмотря на применение углеродистого восстановителя и угольной футеровки печи. Объясняется это тем, что силициды прочнее карбидов. В присутствии кремния растворимость углерода в сплаве уменьшается. Чем больше в сплаве кремния, тем меньше сплав содержит углерода. Эта закономерность распространяется на все металлы. Ею пользуются, когда нужно получить малоуглеродистые ферросплавы.

В восстановительных условиях более 60 % фосфора из шихтовых материалов переходит в сплав. Сера целиком улетучивается. При работе на богатых кварцитах шлака образуется мало: 2–6 % массы сплава, он содержит до 40 % $A1_2O_3$.

2.3.3.3. Технология плавки

Плавку ведут непрерывно. Электроды должны быть глубоко (на 800–1500 мм) погружены в шихту (рис. 2.22). Расстояние от концов электродов до подины должно составлять 300–600 мм. При загрузке перемешанных шихтовых материалов в печь стремятся создать и поддерживать вокруг электродов шихту в виде конусов.

Газы, образующиеся в зоне реакций, стремятся подняться вверх по поверхности электродов. Назначение конусов шихты состоит в том, чтобы затруднить газам выход в этих местах, уменьшить потери тепла и кремния. Чем шире конус шихты, тем дальше от электрода выделяются языки пламени (сгорание окиси углерода в CO_2), больше активная зона печи, лучше оседает шихта и выше производительность.

В зоне дуг в шихте образуется полость («тигель») с очень высокой температурой. Стенки тигля непрерывно оплавляются, кремнезем восстанавливается, кремний растворяется в жидком железе, жидкий сплав опускается на подину, а новые порции шихты – в зону реакций.

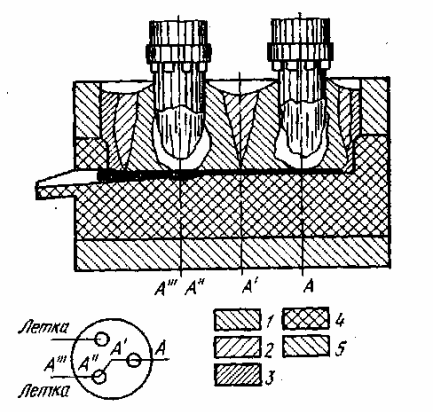


Рис. 2.22. Схематическое изображение разреза рабочего пространства печи при выплавке ферросилиция:
1 – область быстрого схода шихты; 2 – область медленного схода шихты; 3 – гарниссаж; 4 – угольная футеровка; 5 – шамот

Нормальный ход печи характеризуется медленным опусканием электродов по мере их сгорания и равномерным оседанием шихты вокруг этих электродов.

Сплав выпускают 12–15 раз в сутки. Большая цифра относится к ФС75. Сплав выпускают в ковш и разливают в плоские чугунные изложницы или в слиточки на разливочной машине. Толщина слитка не должна превышать 100–120 мм во избежание ликвации кремния.

2.3.4. Технология производства углеродистого ферромарганца

Ферромарганец применяют для раскисления и легирования. Инструментальные стали содержат до 0,4 % Mn, конструкционные – до 0,6 % Mn, стали, легированные марганцем, от 0,8 до 13 % Mn.

Углеродистый ферромарганец двух марок выплавляют в электрических печах. Ниже приведен состав ферромарганца этих марок, %;

	Mn	C	P	Si
ФМн75……	/75	≤ 7	≤ 0,45	1,0 – 2,0
ФМн78……..	/78	≤ 7	≤ 0,35	1,0 – 2,0

Марганцевые руды содержат много фосфора, поэтому и в ферромарганце содержание этого вредного элемента высокое.

2.3.4.1. Сырые материалы

Основными сырыми материалами, используемыми для выплави ферромарганца, являются марганцевые руды, коксик и стальная стружка. Описание марганцевых руд было сделано в I части пособия (см. гл. 1, § 3). Коксик применяют размером 3–15 мм. Содержание золы в нем не должно быть >12 %, влаги ≤11 %, фосфора ≤ 0,02 %. Стальную стружку применяют дробленую, малоокисленную.

2.3.4.2. Физико-химические условия процесса плавки

Основные химические реакции восстановления марганца рассмотрены в I части пособия. Следует лишь добавить, что процесс восстановления марганца из его закиси протекает не только по реакции MnO + C = Mn + CO, но также по реакции с образованием карбида марганца

$$3MnO + 4C = Mn_3C + 3CO - 780\ 800\ Дж.$$

Термодинамические расчеты показывают, что эти реакции протекают совместно.

Углеродистый ферромарганец выплавляют флюсовым или бесфлюсовым методом. Во втором случае процесс ведут без добавки извести и получают, кроме углеродистого ферромарганца, еще бесфосфористый марганцевый шлак (~50 % MnO и 0,02–0,05 % P). Такой шлак используют вместо марганцевой руды для выплавки силикомарганца или малофосфористых марганцевых сплавов.

Иногда процесс ведут с недостатком восстановителя, чтобы понизить степень восстановления марганца и таким образом обеспечить выплавку передельного малофосфористого шлака с более высоким содержанием окислов марганца. Получаемый при этом попутный металл содержит до 65 % Mn и около 2 % P. Использование попутного металла затруднено из-за высокого содержания в нем фосфора. Поэтому стремятся к получению минимального выхода такого металла и изыскивают новые способы его переработки.

При рассмотрении процессов выплавки ферросплавов необходимо учитывать, что при высокой температуре значительная часть марганца (10–12 %) испаряется и уносится из печи. Для уменьшения улета марганца плавку ведут при низком напряжении.

2.3.4.3. Технология плавки

Плавку ведут непрерывно при напряжении 120–130 В и силе тока 33–38 кА. Электроды погружают в шихту на глубину 1200–1400 мм. Вследствие глубокой посадки над зоной высоких температур находится большой слой шихты. Пройдя такое расстояние, шихтовые материалы попадают в зону прямого восстановления подготовленными, т. е. когда и летучие из них удалены и они нагреты.

Мытая марганцевая руда содержит много влаги. При влажной шихте процесс сопровождается обвалами и последующими выбросами раскаленной шихты. Сушка руды и коксика обеспечивает спокойный ход плавки, улучшаются условия труда.

Сплав и шлак выпускают приблизительно каждые 1,5 ч. При выпуске шлак отделяется от сплава. Сплав застывает в больших плоских изложницах. Передельный шлак разливают на разливочной машине. Величина кратности шлака (масса шлака/масса металла) лежит в пределах 1,0–1,2.

2.3.5. Технология производства углеродистого феррохрома

Хром входит как легирующий элемент в состав многих сталей и сплавов. Отечественная промышленность выпускает феррохром с разным содержанием углерода (от 8 до 0,02 %). Чем ниже содержание углерода в сплаве, тем больше электроэнергии и материалов затрачивается на его производство и тем дороже стоит сплав. Углеродистый феррохром выплавляют двух марок, %:

	Сг	С
ФХ800.....	/65	≤8,0
ФХ650.....	/65	≤6,5

2.3.5.1. Сырые материалы

Для выплавки феррохрома применяют хромовую руду в основном Донского месторождения (Казахстан), минералами которой являются хромшпинелиды, содержащие до 62 % Cr_2O_3, остальное FeO, MgO, $A1_2O_3$, SiO_2. К хромовым рудам предъявляют следующие наиболее важные требования; а) содержание окиси хрома не менее 40 %; б) отношение Cr_2O_3/FeO не ниже 2,5; такое соотношение обеспечивает получение сплава с 60 % Сг; в) для получения наиболее употребительного углеродистого феррохрома марки ФХ650 (с пониженным

содержанием углерода) часть хромовой руды должна быть кусковой, трудновосстановимой и содержать минимальное количество легкоплавкой пустой породы.

В качестве восстановителя применяют отсортированный коксик размером 10–25 мм, содержащий не более 0,5 % S и не более 0,04% P.

В состав хромовой руды входят окислы железа, они вносят в сплав требуемое количество железа.

2.3.5.2. Физико-химические условия процесса плавки

Восстановление окислов хрома протекает по следующим реакциям:

$^{1}/_{3}Cr_2O_3 + C = {}^{2}/_{3}Cr + CO - 270\ 100$ Дж;

$\Delta G° = 261\ 884 - 174{,}4\ T$;

$^{1}/_{3}Cr_2O_3 + {}^{9}/_{7}C = {}^{2}/_{21}Cr_7C_3 + CO - 250\ 200$ Дж;

$\Delta G° = 245\ 304 - 176{,}8\ T$.

Сопоставление величин изменения свободной энергии показывает, что термодинамически легче идет восстановление с образованием карбида хрома. Восстановленное железо растворяет карбид хрома с образованием сложного карбида $(Cr, Fe)_7C_3$, в результате чего равновесие сдвигается в сторону восстановления окиси хрома.

Восстановление руды предшествует плавлению. Оно начинается при температуре около 1150°С, продолжается с возрастающей скоростью в более горячих зонах печи и заканчивается в горне, где хром восстанавливается из окиси хрома шлака.

При восстановлении углеродом содержание его в сплаве может превышать 8 %. Для получения феррохрома марки ФХ650, содержащего менее 6,5 % С, необходимо обеспечить частичное обезуглероживание сплава по реакции

$^{1}/_{3}Cr_7C_3 + {}^{1}/_{3}Cr_2O_3 = 3Cr + CO - 350\ 000$ Дж.

Для осуществления этой реакции подбирают руду с тугоплавкой пустой породой, чтобы создать над жидким сплавом «рудный слой», богатый окислами хрома. Поскольку рудный слой очень вязкий, он не выходит из печи при выпуске сплава.

Восстановление железа из его закиси происходит с большой полнотой (до 95–97 %) одновременно с восстановлением окиси хрома. В присутствии железа температура плавления сплава снижается, вследствие чего облегчается процесс плавки.

При работе на кислых шлаках восстанавливается значительное количество кремния (до 8 %). Рудный слой обеспечивает окисление кремния до 2–3 %. Фосфор и сера вносятся в сплав главным образом коксиком, поэтому содержание этих элементов в коксике ограничивают величинами 0,04 и 0,05 % соответственно.

Температура в горне печи зависит от состава шлака. Если в нем содержится 40 % SiO_2, то температура плавления шлака составляет около 1600 °С. Если состав пустой породы не обеспечивает в шлаке 40 % SiO_2, то в состав шихты добавляют необходимое количество кварцита.

2.3.5.3. Технология плавки

Плавку ведут непрерывно при напряжении 140–160 В. Глубина посадки электродов должна быть равна 800–1000 мм. Шихта в смешанном виде поступает в печь из печных бункеров по рукавам и подвижным лоткам и распределяется равномерно по колошнику, не образуя конусов у электродов. Шихту заваливают по мере ее оседания на колошнике. Общий расход ее в течение одного часа сопоставляют с израсходованной энергией.

При нормальной работе печи по всей поверхности колошника равномерно выделяется желтое пламя. Нарушения хода печи наиболее часто обусловлены недостатком или избытком флюса (кварцита) или восстановителя. Каждое отклонение вызывается характерными причинами (глубокой или мелкой посадкой электродов, понижением или повышением кремния или углерода и др.), по которым опытный персонал может быстро восстановить нормальный ход печи.

Кратность шлака равна примерно 1. Сплав и шлак выпускают три раза за смену в ковш, в котором сплав оседает вниз, а шлак переливается через носок ковша в помещенную на параллельном пути шлаковую чашу. Сплав разливают в плоские изложницы. Чтобы облегчить разливку сплава, толщина слитков не должна превышать 200 мм.

3. ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Металлургия меди

3.1.1. Свойства меди и ее сплавов

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева медь расположена в первой группе химибческих элементов и имеет два валентных электрона. В химических соединениях она может быть одновалентной, образуя, например, закись меди Cu2O, и двухвалентной, образуя соответственно окись меди CuO.

Атомная масса меди равна 63,57. Природные изотопы меди имеют массовые числа 63 и 65. Атомный объем меди 7,11.

Плотность меди в зависимости от ее чистоты колеблется от 8,7 до 8,9. Плотность жидкой меди при температуре 1150^0С равна 8,2, а при температуре 1600^0С 7,53.

Температура плавления химически чистой меди составляет 1083 ^{0}С, температура кипения 2325^0 С, скрытая теплота плавления равна 48,9 кал/г, скрытая теплота испарения 1182 кал/г. Электрохимический эквивалент для двухвалентной меди равен 1,185 г на 1 а ч.

Чистая медь – металл относительно мягкий, легко поддается механической обработке и прокатке, обладает пластичностью и хорошо куется. Это позволяет вытягивать медь в тончайшую проволоку и прокатывать в тонкие листы.

Важнейшим свойством, которое делает медь необходимой в электротехнике, является ее электропроводность. По электропроводности среди металлов медь занимает второе место после серебра.

Удельная электропроводность меди при 20 ^{0}С равна $0{,}594 \cdot 10^{-6}$ $см^{-1}$. $Ом^{-1}$. Так как примеси понижают электропроводность меди, то в электротехнике применяется медь высокой частоты, т. е. электролитная.

Наряду с высокой электропроводностью медь обладает большой теплопроводностью. Теплопроводность меди при 20 ^{0}С составляет 0,910 кал/(см · сек · град).

Важное свойство меди – это ее способность образовывать сплавы с другими металлами.

Латуни – древнейшие и широко употребляемые в настоящее время в народном хозяйстве медные сплавы. Наиболее часто встречающиеся латунные сплавы содержат 70–55 % меди и 30–45 % цинка. Латуни такого состава имеют желтый или красновато – желтый цвет. Они хорошо прокатываются и обрабатываются штамповкой и прессованием и применяются для производства листов, полос, труб, гильз и различной арматуры (краны, вентили и т. д.). Латуни по сравнению с медью легче, механически обрабатываются и имеют лучшие механические свойства, а также сравнительно дешевы, так как цинк, добавляемый в латунь, дешевле меди.

Бронзами в настоящее время называют не только сплавы меди с оловом, но также сплавы меди с алюминием, кремнием и таким редким металлом, как бериллий. Бронзы применяют для изготовления ответственных деталей подшипников и литья изделий. Медные сплавы, содержащие небольшие добавки бериллия, превосходят по механическим свойствам многие сорта стали и имеют хорошую электропроводность.

Кроме этих сплавов, применяют сплавы меди с никелем и другими металлами. Отношение меди к никелю в монель-металле 2:1, в мельхиоре 4:1. Монель-металл применяется главным образом для изготовления монет и в денежном обращении во многих странах заменяет серебро. Мельхиор применяется для изготовления предметов домашнего обихода – ложек, вилок и т. п.

3.1.2. Сырьё для получения меди

Медной рудой называют породу, при добыче, обогащении и плавке которой можно получить достаточно дешевую медь. В XIX столетии медь выплавляли непосредственно из руды и плавку руды производили в шахтных печах. Чтобы выплавить медь, доступную по стоимости, содержание меди в руде должно было тогда быть не менее 10–25 %.

Позднее, когда были разработаны и внедрены дешевые методы переработки руды, – обогащение руды с выделением медных концентратов и плавка обогащенного продукта в отражательных печах, требования к содержанию меди в руде значительно снизились.

В настоящее время медной рудой считают ископаемую руду, в которой содержится примерно 0,6 % меди. В большинстве стран в настоящее время считают экономическим выгодным добывать руду с содержанием 0,7–2 % меди. В странах Африки – Замбии и Республике Конго (Киншаса) содержание меди в добытой руде составляет 3–5 %.

Руды делятся по содержанию меди на бедные и богатые. Бедные медные руды непосредственно плавить в плавильных печах невыгодно, их надо перед плавкой подвергать обогащению.

При обогащении руды получают концентраты, в которых содержание меди по сравнению с содержанием ее в руде увеличивается в десятки раз. Если для выплавки 1 т меди приходится непосредственно проплавлять 120–160 т бедной руды, то концентратов уже надо проплавить только 3–6 т.

Преимущественно распространены в природе сульфидные медные руды, в которых медь находится в соединении с серой. Также распространены окисленные медные руды, в которых медь находится в соединениях с кислородом. Руды самородной меди встречаются очень редко и в небольших количествах.

Практически все медные руды являются комплексными. В медно-цинковых рудах содержится цинк, частично извлекаемый при обогащении в цинковые концентраты. Из медно-никелевых руд наряду с большим количеством никеля получают медь. Примерно 20 % мирово-

го производства молибдена получают из молибденовых концентратов, которые выделяют при обогащении медных руд. Много меди производят из полиметаллических свинцово – цинковых руд.

Медные руды и концентраты африканских стран – Замбии и Республики Конго (Киншаса) содержат кобальт. Около 70 % кобальта, производимого в капиталистических странах, получают из этих руд.

В медных рудах содержится также золото, серебро, селен, теллур и другие металлы, которые при переработке этих руд в настоящее время извлекаются.

По происхождению различают первичные и вторичные минералы. Первичные минералы образовались в результате интрузии, т. е. проникновение в верхние слои земной коры расплавленной жидкой магмы при образовании рудного тела. Вторичные минералы получились из первичных под влиянием медленно протекающих процессов выветривания и выщелачивания.

К числу первичных сульфидных минералов относятся халькопирит, к вторичным – борнит и окисленные минералы (малахит, азурит, хризокола). Халькозин и ковеллин могут быть первичного и вторичного происхождения. Состав основных медных минералов приведен в табл. 3.1.

Из сульфидных минералов в месторождениях медных руд наиболее часто встречаются халькопирит и борнит; большое значение имеют также ковеллин и халькозин. Самые распространенные из окисленных минералов – малахит и хризоколла.

Сульфидные медные руды делят на две большие группы – высокосернистые и малосернистые. Основным сульфидным минералом в высокосернистых рудах является пирит FeS_2. Содержание пирита (серного колчедана) в высокосернистых рудах достигает 70–90 %. Медные руды с высоким содержанием пирита называются медноколчеданными рудами.

Таблица 3.1

Основные медные минералы

Наименование минерала	**Химическая формула**	**Содержание, %**		
		Cu	**S**	**Fe**
Сульфидные минералы				
Халькопирит	$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ или $CuFeS_2$	34,5	35,0	30,5
Борнит	$3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ или Cu_3FeS_3	55,5	28,1	16,4
Ковеллин	CuS	66,4	33,6	-
Халькозин	Cu_2S	79,8	20,2	-

Окисленные минералы				
Малахит	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	57,3	-	-
Азурит	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	55,1	-	-
Хризоколла	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	37,9	-	-
Куприт	Cu_2O	88,8	-	-

В медноколчеданных рудах наряду с пиритом и халькопиритом встречается цинковый минерал – сфалерит (ZnS).Такие руды называю медно-цинковыми колчеданными рудами.

К малосернистым рудам относят два типа руд – порфировые и пластовые. Эти типы руд содержат мало пирита и серы. Содержание серы в порфировых и пластовых рудах составляет всего 2–3 %. Пустая порода представлена силикатами с высоким содержанием кремнезема и глинозема; содержание пустой породы в порфировой руде превышает 90–95 %.

Медно-порфировые руды встречаются в виде мощных месторождений с содержанием 0,6–1,0 % меди. Медь в них представлена в основном халькопиритом. Порфировые руды залегают близко к земной поверхности; их добывают открытыми работами, дающими дешевую руду. Эти руды хорошо обогащаются. Извлечение меди при обогащении медно-порфировых руд превышает 90 %, а содержание меди в медных концентратах достигает 25–30 % и иногда более. Порфировые руды распространены в Соединенных Штатах Америки и Чили.

Пластовые руды обычно богаче порфировых и содержат до 3–5 % меди. Они хорошо добываются открытыми и подземными работами. Извлечение меди при обогащении этих руд достигает 94% и иногда выше, а содержание меди в концентратах 35–40 и иногда 53%.

Примерные химические анализы медных руд разных типов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Примерное содержание основных компонентов в медных рудах, %

Тип руды	**Cu**	**Fe**	**S**	**SiO_2**	**Al_2O3**	**Au, г/т**	**Ag, г/т**
Колчеданная	1,5-3 и более	38-42	36-44	5-10	1-2	2-5	10-50
Порфирова-	0,6-	1-3	1-2	50-80	5-15	Нет	Нет
ная	1,5	1-4	1,5-3	60-75	5-20	Следы	3-24
Пластовая	1-5						

3.1.3. Пирометаллургический способ получения меди

3.1.3.1. Обжиг руды и концентратов

Поведение компонентов при окислительном обжиге

Окислительный обжиг применяется для удаления из концентратов части содержащейся в них серы с оставлением в огарке такого количества, которое необходимо для получения штейна заданного состава при последующей плавке обожженной шихты.

Выраженное в процентах отношение выгоревшей при обжиге серы к сере, содержавшейся в материале до обжига, называется степенью десульфуризации, которая подсчитывается по формуле

$$D = 100\left(1 - q\frac{S_2}{S_1}\right),$$

где q – выход огарка (обычно 0,7 – 0,85 от общей массы шихты);

S_1– содержание серы в шихте;

S_2 – содержание серы в огарке.

Степень десульфуризации при окислительном обжиге медных концентратов колеблется в пределах 50–70 %; во многих случаях, если для образования заданного состава штейна не требуется выжигать большего количества серы, она ниже. На некоторых заводах обжиговые печи используются как аппарат для подсушивания, смешивания и нагревания шихты при низкой степени десульфуризации –15–20 %.

Процессы, происходящие в обжиговой печи, можно представить следующими основными реакциями:

1. Разложение высших сульфидов под действием высокой температуры в отсутствие кислорода;

Разложение пирита FeS_2 по реакции $FeS_2=FeS+1/2S_2$ (удаляется 50 %).

Разложение пирротина Fe_7S_8 по реакции $Fe_7S_8=FeS+1/2S_2$ (удаляется 12,5 % серы).

Разложение халькопирита $CuFeS_2$ по реакции: $2CuFeS_2=Cu_2S+2FeS+{}^1/_2\,S_2$ (удаляется 25 % серы).

Эти реакции начинаются при температуре 630 и заканчиваются при 850-1000 ºС;

2. Окисление сульфидов кислородом воздуха:

$$2FeS_2 + 5\ {}^1/_2\ O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2 + 183\ \text{ккал},$$

$2FeS+3\,^1/_2\,O_2 = Fe_2O_3+2SO_2+220$ ккал ,
$2Fe_7S_8+26\,^1/_2\,O_2 = 7Fe_2O_3+16SO_2+1680$ ккал,
$2CuFeS_2+6O_2 = Fe_2O_3+Cu_2O+4SO_2+427$ ккал,
$Cu_2S+1^1/_2\,O_2 = Cu_2O+SO_2+90{,}8$ ккал.

Сера, выделившаяся при разложении сульфидов, окисляется по реакции

$$S_2+2O_2 = 2SO_2+140 \text{ ккал.}$$

Если концентраты содержат мышьяк, то при обжиге он окисляется по реакциям

$$4As+3O_2 = 2As_2O_3$$

или

$$4As+5O_2=2As_2O_5.$$

При работе обжиговой печи без избытка воздуха протекает преимущественно реакция образования трехокиси мышьяка (As_2O_3). Она летуча и хорошо удаляется в газы. При избытке воздуха и, следовательно, избытке кислорода, в обжиговой печи образуется нелетучая пятиокись мышьяка (As_2O_5), которая остается в огарке и в последующих операциях загрязняет медь;

3. В некоторых рудах и концентратах могут содержаться карбонаты кальция ($CaCO_3$), магния ($MgCO_3$) и др.; $CaCO_3$ содержится в известняке, который добавляется в шихту как флюс. При обжиге карбонат кальция, например, разлагается по реакции

$$CaCO_3 = CaO+CO_2 - 42{,}52 \text{ ккал.}$$

По приведенным выше реакциям сульфиды меди окисляются в высший окисел меди CuO, сульфиды железа окисляются в высший окисел железа Fe_2O_3. В условиях окислительного обжига при достаточном избытке кислорода высшие окислы меди и железа устойчивы. При недостатке кислорода в обожженной шихте могут присутствовать и низшие окислы меди и железа Cu_2O, Fe_3O_4.

Главная реакция обжига сернистых медных концентратов- окисление пирита является основным источником тепла для процесса обжига . За счет теплового эффекта этой реакции, а также за счет тепловых эффектов реакций окисления других сульфидов покрываются все расходы тепла процесса обжига на нагрев шихты, удаление влаги, разложение карбонатов и на компенсацию потерь тепла печью. Практикой установлено, что окислительный обжиг медных концентратов идет

успешно без расхода постороннего топлива, при содержании серы в шихте не менее 23 %. При меньшем содержании серы обжиговую печь приходится подогревать, сжигая уголь, мазут или природный газ.

Температура обжига печи должна быть выше температуры воспламенения сульфидов. Температуры, требуемые для воспламенения некоторых сульфидов, приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Температура воспламенения сульфидов

Минерал	**В атмосфере**	**Температура воспламе-нения, °С**	**Минерал**	**В атмосфере**	**Температура воспламенения, °С**
FeS_2 (пирит)	Воздуха	360	ZnS (сфалерит)	Воздуха	615
$CuFeS_2$ (халькопирит)	Кислорода	380	PbS (галенит)	»	705
Cu_2S (халькозин)	Воздуха	435			

С повышением температуры процесс окисления ускоряется. Практически окислительный обжиг медных концентратов ведут при 700 °С.

Для протекания процесса окислительного обжига необходимо иметь в печи избыток воздуха против теоретического. Однако большой избыток может привести к отводу с отходящими газами большого количества тепла и остающегося тепла может оказаться недостаточно для протекания процесса.

3. При сравнительно невысоких температурах порядка 500-600 ºС и большом избытке воздуха образуются сульфаты, например по уравнению

$$Cu_2S+4O_2 = 2CuSO_4+Q.$$

Окись железа, образующаяся при окислении железосодержащих минералов, является хорошим катализатором, способствующим окислению SO2 : 2SO2 + O2 = $2SO_3$, который при этих температурах может реагировать с

$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3,$$
$$CuO+SO_3 = CuSO_4.$$

Образование сульфатов препятствует удалению серы при обжиге и уменьшает степень десульфуризации.

При более высоких температурах происходит разложение сульфатов по реакции: $MeSO_4=MeO+SO_3$ с образованием серного ангидрида SO_3 и соответствующего окисла металла.

Образовавшиеся сульфаты разрушаются также вследствие протекания реакции между ними и сульфидами

$$3CuSO4 + Cu_2S = 3CuO + Cu_2O + 4SO_2$$

Таким образом, видно, что высокая температура способствует разложению сульфатов и повышению степени десульфуризации.

3.1.3.2. Обжиг в печах кипящего слоя

Этот процесс основан на том, что через неподвижный слой концентратов снизу вверх через большое количество специальных отверстий-сопел в поду камеры обжига продувается под давлением воздух. При небольших скоростях газа слой концентрата неподвижен, при достижении критической скорости зерна концентрата начинают отделяться друг от друга и как бы кипеть это и есть кипящий слой. При дальнейшем увеличении скорости газов выше критической начинается бурление слоя, выбросы пыли и образование неплотной фазы. Скорость газов поэтому должна равняться критической и обеспечивать существование устойчивого кипящего слоя.

В печах кипящего слоя достигается значительное развитие удельной поверхности контакта твердой и газообразной фаз, которая измеряется сотнями тысяч квадратных метров, что является большим преимуществом этого вида обжига. Однако взаимная относительная скорость перемещения остается незначительной. Избыток воздуха для полноты протекающих реакций при этом виде обжига небольшой – 1,1–1,2 – кратный, т. е. только на 10 – 20 % больше теоретического и содержание SO_2 в газах поэтому высокое – достигает 12 – 14 %.

Высокая скорость окисления сульфидов обеспечивает выделение большого количества тепла в единицу времени и в небольшом объеме, потери тепла поверхностью печи здесь невелики, поэтому при этом виде обжига имеется значительный избыток тепла. Избыток тепла отбирают водой кессонов, погруженных в кипящий слой, и образующаяся при этом нагретая вода или пар низкого давления используется для производственных нужд. В практике при обжиге в кипящим слое применяют подачу концентратов в слой в виде пульпы, чем экономят затраты на фильтрацию концентрата после сгущения его на обогатительной фабрике. Для испарения влаги пульпы и сушки концентрата

используется избыточное тепло кипящего слоя. Недостатком обжига пульпы является высокое содержание влаги в газах и получение большого количества слабой (промывной) серной кислоты.

Установка для обжига в кипящем слое состоит из собственно печи, циклонных пылеуловителей и котла-утилизатора. Для разогрева и создания начальной температуры обжига печь имеет горелку на мазуте или природном газе. Печь для обжига в кипящем слое (рис. 3.1) состоит из реактора цилиндрической формы, пода реактора или решетки, воздухораспределительной коробки, сливного или разгрузочного порога и свода. Цилиндрическая камера и свод футерованы огнеупорным кирпичом толщиной 230-250 мм и покрыты снаружи слоем изоляционного материала. Высота цилиндрической камеры должна быть такой, чтобы частицы шихты, которые выносятся из слоя отходящими газами, успевали полностью обжигаться.

Наиболее ответственная часть печи кипящего слоя – подина. Она должна обеспечивать равномерное распределение воздуха по нижнему горизонтальному сечению печи и не допускать провала зернистого материала вниз в воздухораспределительную коробку. Подина представляет собой решетку из листовой стали, покрытую слоем огнеупорного кирпича или жароупорного бетона, с отверстиями для сопел. Отверстия для сопел располагаются по всей площади решетки в шахматном порядке с расстоянием между рядами 200–300 мм. Сопла для продувки воздуха снизу вверх представляют собой отрезки стальных труб диаметром 25–30 мм, перекрытых сверху стальными пластинками – колпачками. Под пластинками в стенках сопел сделаны отверстия, через которые воздух распределяется равномерно в слое обжигаемого материала. Трубки сопел выступают на несколько сантиметров над поверхностью футеровки подины.

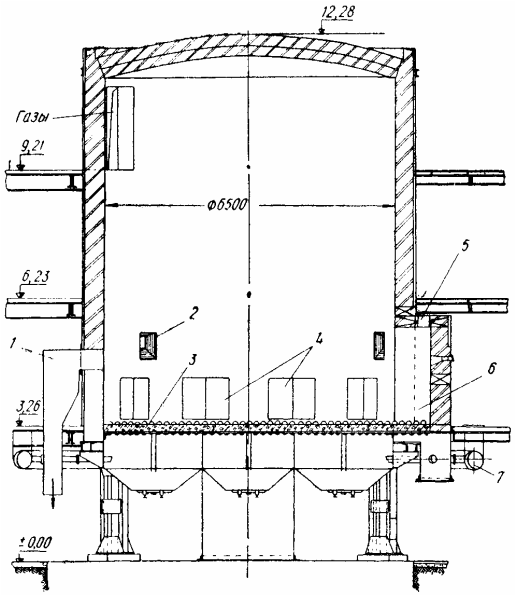


Рис. 3.1. Печь для обжига концентратов в кипящем слое:
1 – разгрузочная течка; 2 – смотровое окно; 3 – воздухораспределительные сопла; 4 – кессоны; 5 – загрузочное отверстие; 6 – загрузочная форкамера; 7 – воздушный коллектор

При обжиге в кипящем слое почти половина концентратов выдувается в виде годного огарка и улавливается в специальных пылеуловителях – обычно циклонных.

Для уменьшения выноса пыли из печи с уходящими газами в некоторых конструкциях предусмотрено увеличение диаметра верхней части камеры печи. В некоторых случаях для завершения реакций окисления во взвешенном состоянии зерен концентрата, выносимых газами из зоны кипящего слоя непрореагировавшими, высоту рабочей камеры над верхним уровнем кипящего слоя наращивают.

Обжиг в кипящем слое – прогрессивный процесс. Производительность по концентрату в несколько раз больше, чем при других способах обжига, конструкция печи простая, капитальные затраты и эксплутационные расходы невелики. Обжиг в кипящем слое поддается автоматизации. Контролируется скорость подачи воздуха, подача шихты, высота кипящего слоя и температура слоев.

3.1.3.3. Плавка медного сырья в шахтных печах

Конструкция шахтной печи медной плавки

В отличие от других шахтных печей у шахтной печи для плавки сульфидных медных руд и окускованных медных концентратов (рис.3.2) стенки сделаны из сварных кессонов. Кессоны имеют форму ящика (высота 5,0–5,5 м, ширина 750–800 мм) и изготовляются из листовой стали толщиной 10–14 мм; расстояние между стенками внутри кессона 14 мм. Кессоны установлены в один ряд от лещади до загрузочного устройства печи. Все боковые кессоны имеют по три отверстия для фурм, через которые подается воздушное дутье.

Фурмы шахтных печей для медной плавки круглые, чугунные; наружняя часть фурмы закрывается плотной крышкой с отверстием для наблюдения за состоянием фурмы и фурменной зоны печи. Фурменное отношение, т. е. отношение суммарной площади сечения всех фурм ΣS_1 к площади сечения шахтной печи в области фурм ΣS_2 равно обычно $\Sigma S_1 / \Sigma S_2 = 0,5 – 0,15$.

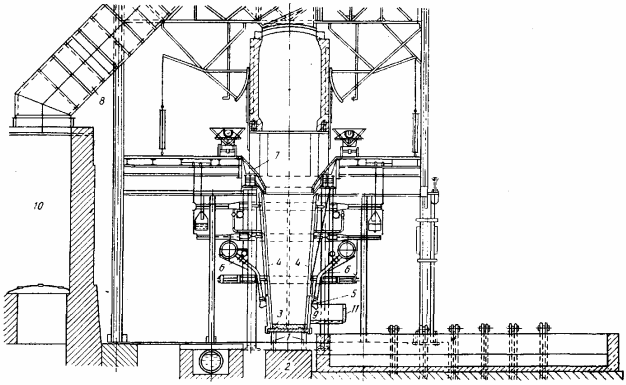


Рис.3.2. Шахтная печь для медной плавки:
1 – шатер; 2 – фундамент; 3 – лещадь горна; 4 – кессоны; 5 – фурмы; 6 – фурменные рукава; 7 – загрузочные плиты; 8 – газоотвод (гусиная шея); 9 – выпускное отверстие; 10 – пылевая камера; 11 - желоб

В металлургии меди обычно применяют прямоугольные печи сравнительно небольшой ширины, обеспечивающей хорошее проникновение воздуха в глубь печи. Ширина шахтной печи составляет 1,4–1,5 м, длина от 4 до 15 м.

Высота шахтной печи от лещади (пода) до колошника (загрузочного устройства) обычно около 7 м.

Надколошниковое устройство-шатер предназначено для организованного удаления отходящих газов представляет собой железный каркас, заполненный кладкой из шамотного кирпича. Свод шатра арочный и также из шамотного кирпича; иногда шатер охлаждается водой.

Загрузочное устройство шахтной печи состоит из отбойных чугунных плит, защищающих верхний край кессонов от истирания шихтой. Для загрузки шихты имеются дверки или заслонки по всей длине с обеих сторон печи, открывающиеся шарнирно вокруг горизонтальной оси внутрь печи. В своде шатра сделаны газоотводные отверстия и газоотводные патрубки (гусиные шеи). Для двух или большего количества шахтных печей сооружают коллектор – сборный газоход, по которому газы направляются в пылевую камеру или другое пылеулавливающее сооружение, например циклоны, а затем в дымовую трубу. Газы шахтных печей содержат большое количество SO_2 и дымовые трубы поэтому делают высокими: 150–180 м. Для выпуска штейна и шлака в шахтной печи имеется медный выпускной кессон и желоб, охлаждаемые водой.

Важной и неотъемлемой частью шахтной печи для плавки сульфидных руд и окускованных концентратов является передний горн – отстойник, в котором происходит разделение шлака и штейна по их плотности. Передний горн состоит из кожуха, футерованного магнезитовым или хромомагнезитовым кирпичом.

3.1.3.4. Конвертирование медного штейна

Конструкция конвертера

Горизонтальные конвертеры имеют большие преимущества перед применявшимися прежде вертикальными конвертерами. Большая ванна в горизонтальном конвертере способствует лучшему распределению и усвоению кварцевого флюса. В горизонтальном конвертере можно лучше регулировать поступление воздуха и обеспечивать равномерное его распределение, поэтому коэффициент использования кислорода воздуха выше. Конвертер легко удлинить, если требуется увеличить его производительность.

Горизонтальный конвертер (рис. 3.3) имеет цилиндрический сварной кожух из стальных листов, футерованный огнеупорным магнезитовым и хромомагнезитовым кирпичом. На кожухе укреплены стальные литые ободы 3, которыми конвертер опирается на стальные ролики 4, а также зубчатый обод 5, связанный через редуктор 6 с электродвигателем 7, с помощью которого поворачивается конвертер.

Новейшая конструкция поворотного механизма позволяет вращать конвертер вокруг продольной горизонтальной оси в любую сторону на 360 °С. В верхней части кожуха конвертера имеется отверстие, на которое устанавливается горловина 8 и фартук 9.

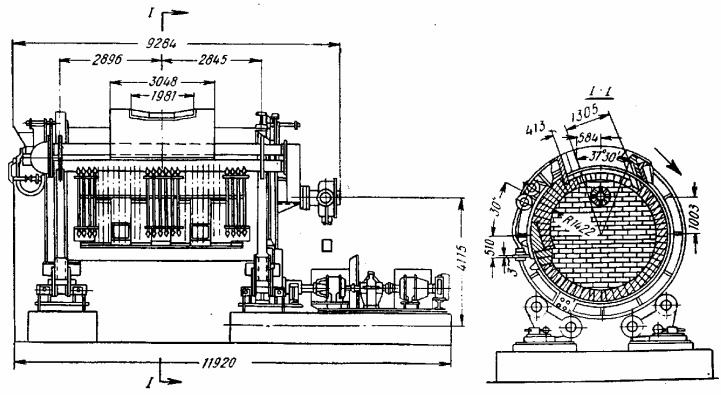


Рис. 3.3. Горизонтальный конвертер

Днище конвертера крепят к цилиндрическому кожуху конвертера балками и пружинами таким образом, чтобы они могли перемещаться при тепловом расширении огнеупорной кладки конвертера.

Емкость горизонтальных конвертеров для продувки медного штейна 40, 75 и 100 т черновой меди; размеры их соответственно равны: длина 6,1;9,15 и 10,76 м и диаметр 3,66; 4 и 4 м.

Для подачи воздуха в жидкую ванну штейна конвертер имеет фурмы 10 (рис. 33), которые вставляются в фурменные отверстия в кожухе и кладке и крепятся к кожуху по длине конвертера. Каждая фурма состоит из стальной трубки, через которую поступает воздух под давлением 1–1,2 атм, и фасонной отливки с тремя отверстиями: одного – для поступления воздуха из рукава воздухопровода, второго – для крепления фурменной трубки к отверстию в кожухе конвертера и третьего наружного – для фурмования, т. е для очистки трубок от настывающих корок штейна. Фурмы конвертера имеют запорный клапан со стальным шариком. Когда прочищают фурмы, шарик клапана отталкивают фурмовкой в верхнее гнездо, имеющееся в теле фурмы, и фурмовка свободно проходит вперед, очищая фурменную трубку от настывающего штейна. После выхода фурмовки из отверстия фурмы шарик возвращается в исходное положение и давлением воздуха запирает входное отверстие и предотвращает утечку воздуха в атмосферу.

Воздух подается к фурмам по рукавам от U-образного воздухопровода 11 (рис. 3.3), соединяющегося с общим цеховым воздухопроводом через сальниковое устройство 12.

Для прочистки фурм конвертеров применяются механические фурмовщики. Известны три типа механических фурмовщиков: фурмовщики, монтируемые непосредственно на кожухе конвертера для каждой фурмы; фурмовщики, не связанные механически с конвертером и перемещающиеся на тележке по рельсам, на фурменной площадке параллельно линии фурм; фурмовщики, состоящие из трех элементов: фурмовочной машины, отделенной от конвертера и установленной на рельсовом ходу позади конвертера, консольной площадки с контрольным щитом для управления фурмовочной машиной, удаленного от него и защищенного щитом, гидравлической насосной станции для перемещения тележки. Все фурмовочные машины имеют ломики, осуществляющие прочистку фурм механически без применения ручного труда. Требуется меньше рабочих, увеличивается на 15 % количество поступающего воздуха. Конвертер емкостью 40 т имеет 28 фурм, конвертер емкостью 75 т 43 – 50 фурм. Диаметр фурм большого конвертера делают до 52 мм, причем диаметр фурмы под горловиной сужают до 38 мм, что предотвращает выплескивание через горловину жидкой массы. Основное преимущество фурм с большим диаметром – увеличение пропускной способности конвертера по воздуху и, следовательно, повышение его производительности. При прочистке фурм большого диаметра сохраняется свободное кольцевое пространство в фурменной трубке, по которому воздух проходит в конвертер. Это устраняет заливку фурм жидкой массой при вытаскивании фурмовки. Общая площадь сечения фурм и соответственно пропускная способность конвертера по воздуху, а также производительность у 75-т конвертеров в 4 раза больше, чем у 40-т.

Наиболее сильно огнеупорная кладка изнашивается в поясе, в котором помещены фурменные трубки, от выкрашивания ее при фурмовании. Фурменный пояс поэтому выкладывают из высокопрочного термостойкого фасонного хромомагнезитового кирпича с отверстиями для фурменных трубок.

Бочку и днища конвертера футеруют обычно в 1,5–2,5 кирпича (350–460 мм). В фурменном поясе толщину футеровки увеличивают до 475 мм.

Большой срок службы при конвертировании может иметь кладка из периклазошпинелидного кирпича, применяемого в черной металлургии для футеровки конвертеров, в которых выплавляют сталь с применением кислородного дутья.

Для ускорения ремонта кладки кожух конвертера в фурменном поясе часто делают из съемных стальных плит-панелей, присоединяемых к кожуху и друг к другу болтами.

Для отвода газов, выходящих из горловины конвертера, имеется газоотводное устройство, называемое напыльником . Напыльники делают из сборных чугунных или стальных жаропрочных ребристых плит, охлаждаемых воздухом или водой. Чтобы разбавление газов атмосферным воздухом было меньше и содержание сернистого ангидрида сохранялось высоким, напыльники делают надвигающимися на горловину. Из напыльника газы поступают в сборный газоход-коллектор, затем в пылевую камеру, электрофильтр и далее в сернокислотный цех.

Принцип работы и характеристика процесса

Главная задача процесса конвертирования – отделить железо и серу и получить черновую медь, годную для дальнейшего рафинирования. В процессе конвертирования медного штейна получаются конвертерные шлаки, в которые переходит все железо штейна, и газы, с которыми удаляется вся сера штейна в виде SO_2.

Процесс конвертирования медного штейна называют иногда, по аналогии с процессом продувки жидкого чугуна на сталь, бессемерованием по имени английского инженера Г. Бессемера, разработавшего этот процесс. Продувкой медного штейна на черновую медь в конвертерах Бессемер не занимался и изобретателем этого процесса является русский инженер В.А. Семенников, проводивший первые в мире опыты по продувке медного штейна в 1866 г. на Богословском и Воткинском заводах на Урале. Удача этих опытов объясняется тем, что вместо продувки сжатым воздухом снизу вверх через отверстия в дне конвертера, как это делалось при продувке жидкого чугуна, инженер Семенников стал продувать медный штейн через отверстия сбоку конвертера. При такой продувке сжатый воздух поступал в слой жидкого штейна, а образующаяся и скапливающаяся внизу медь оставалась в жидком состоянии и не застывала, как это происходит вследствие ее большой теплопроводности при продувке снизу. Следовательно, основным отличием процесса конвертирования медного штейна от бессемерования жидкого чугуна является продувка жидкого расплава сжатым воздухом через фурмы, расположенные сбоку конвертера.

Процесс конвертирования медного штейна делится на два периода – в первом периоде окисляется сульфид железа до полного его удаления; во втором периоде окисляется сульфид меди и получается металлическая медь.

При продувке медного штейна в конвертере окисляется в первую очередь сульфид железа по реакции

$$FeS + {}^{3}/_{2}\, O_2 = FeO + SO_2.$$

Если при этом какое-то количество сульфида меди окисляется по реакции

$$Cu_2S + {}^{3}/_{2}\, O_2 = Cu_2O + SO_2,$$

то образующаяся закись меди тут же вступает в реакцию с сульфидом железа

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO.$$

К концу продувки сульфид железа полностью удаляется из штейна и в массе конвертера остается почти только сульфид меди, называемый белым матом (mattee – по-английски штейн).

Образовавшуюся в процессе конвертирования в первый период закись железа необходимо ошлаковать. Для этого в конвертер загружают кварцевый флюс. Ошлакование закиси железа происходит по реакции

$$2FeO + SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_2.$$

Окисление сульфида железа и ошлакование закиси железа выражается уравнением

$$2FeS + 3O_2 + SiO_2 = 2\, FeO \cdot SiO_2 + 2\, SO_2 + 246{,}08 \text{ ккал}.$$

Благодаря высокой температуре и тесному контакту расплавленных сульфидов с кислородом воздуха реакция окисления сульфидов железа идет с достаточно большой скоростью, обеспечивающей высокое использование кислорода воздуха.

При продувке штейна в ванне конвертера имеется большой избыток кислорода, что способствует протеканию реакции окисления сульфида железа и прямого образования магнетита

$$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2 + Q.$$

Реакция образования магнетита, как и реакция ошлакования закиси железа кремнеземом, идет с большим выделением тепла.

Если кремнезема в конвертере достаточно для ошлакования закиси железа, то образуется меньше магнетита и содержание его в конвертерном шлаке снижается. Уменьшению количества магнетита в конвертерном шлаке способствует протекающая в конвертере реакция

$$3Fe_3O_4 + FeS + 5SiO_2 = 5(2FeO \cdot SiO_2) + SO_2.$$

Во втором периоде продолжается продувка расплава воздухом, а оставшийся в расплаве сульфид меди вступает в реакцию с кислородом воздуха

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2 + 183{,}6 \text{ ккал.}$$

Получающаяся закись меди реагирует с сульфидом меди

$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2 - 27{,}7 \text{ ккал,}$$

образуя металлическую медь, которая накапливается на дне конвертера. Для совместного протекания реакций окисления сульфида меди и взаимодействия закиси меди. Cu_2O с сульфидом меди Cu_2S требуется сравнительно невысокая температура порядка 1200 °С, реакции поэтому в конвертере во втором периоде идут до конца.

В медном штейне, кроме меди, могут присутствовать другие металлы-примеси; часто присутствуют сурьма, висмут, никель, селен, теллур и т.п., а также золото и серебро. В процессе конвертирования сурьма, висмут и никель частично переходят в конвертерный шлак, но большая часть остается в черновой меди. Железо и сера удаляются полнее, но в черновой меди остается еще около 0,2 % серы в виде сульфида меди. Золото и серебро не окисляются кислородом и остаются в черновой меди почти полностью и таким образом медь является хорошим коллектором (собирателем) для благородных металлов. Так как для удаления примесей медь в конвертере стремятся передувать, то в черновой меди содержится кислород в форме закиси меди, которая хорошо (до 6 %) растворяется в меди. Следовательно, черновая медь, получаемая при продувке медного штейна в конвертере, загрязнена примесями и для их удаления ее следует подвергать рафинированию.

Основными продуктами процесса конвертирования медного штейна являются черновая медь, конвертерный шлак и газы, содержащие SO_2 и использующиеся для производства серной кислоты.

Обогащенный медью конвертерный шлак заливают в передний горн шахтной печи или пускают в оборот на отражательную плавку. Иногда медь доизвлекают из конвертерного шлака методом флотации.

При продувке медного штейна, особенно бедного, выделяется большое количество тепла, достаточное не только для поддержания температуры, необходимой для сохранения штейна и образующегося шлака в расплавленном состоянии, но и для их перегрева. Избыток тепла при конвертировании штейна используется для плавки в конвертере холодных добавок – медь и золотосодержащих руд и концентратов. Использованию конвертера в качестве плавильного агрегата для

переработки, дополнительного количества руды и концентратов в жидкой ванне без расхода топлива способствует воздух, обогащенный кислородом.

Период работы конвертера от начала загрузки до окончания разливки черновой меди часто называют операцией. Продолжительность одной операции колеблется от 16 до 24 ч и зависит от содержания меди в штейне, интенсивности продувки жидкой массы конвертера сжатым воздухом, продолжительности простоев конвертера между продувками во время заливки штейна и слива конвертерного шлака и черновой меди.

Процесс конвертирования медного штейна таким образом является периодическим процессом, связанным с простоями между операциями для подготовки конвертера к следующей операции. Это большой недостаток процесса конвертирования медного штейна, для преодоления которого разрабатывают в настоящее время процесс непрерывного конвертирования.

3.1.3.5. Электролитическое рафинирование меди

Конструкция электролитных ванн

Электролитическое рафинирование меди осуществляется электролизом в сульфатном растворе с растворимыми анодами.

Электролитная ванна имеет прямоугольное сечение в плане и изготовляется из железобетона. Ванна снабжена трубопроводом для подвода электролита, устройством для подвода и отвода тока. Между дном ванны и железобетоном опорных колон уложены электроизоляционные плитки из стекла или диабаза.

Электролит – раствор, в котором происходит процесс электролиза – содержит обычно 170–200 г/л медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (35–50 г/л ионов Cu^{2+}) и 135–200 г/л серной кислоты. Поэтому ванну изнутри покрывают кислотоупорным слоем.

Обычно ванны футеруют рольным свинцом или винипластом. Преимущества винипласта – он неэлектропроводен, что сильно уменьшает утечку тока и повышает коэффициент его использования. Большой недостаток винипласта – его сравнительная хрупкость, что приводит к повреждениям при обрыве анодов в ванне и их падении. Срок службы винипластовой футеровки меньше, чем свинцовой, и применяется она при недостатке свинца. В настоящее время на зарубежных заводах отказались от винипластовой футеровки и вернулись к применению для этой цели рольного свинца. Для увеличения жестко-

сти листов свинца в свинец добавляют 3–6 % сурьмы, а в последнее время стали добавлять 0,06 % меди. По данным канадских заводов железобетонные ванны, футерованные рольным свинцом, прослужили 28 лет при незначительных мелких ремонтах.

Анодами служат медные пластины, отлитые из анодной меди огневого рафинирования (рис. 3.4). Анод имеет ушки, одно из которых укладывают на шину токоподвода. Толщина анода 35 – 40 мм, масса 270 – 320 кг.

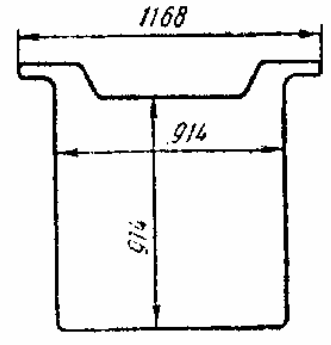


Рис. 3.4. Анод из меди огневого рафинирования

Катодами служат тонкие пластины из чистой меди, называемые основами и заготавливаемые в отдельных электролитных ваннах. К катодной пластине приделаны ушки в виде петель, которые надеваются на медные штанги, укладываемые одним концом на шину. Катоды делают несколько больше анодов для обеспечения более равномерного распределения тока по поверхности катода. Это устраняет образование на краях катода местных утолщений и наростов в виде шишек и дендритов.

Аноды и катоды завешивают в ванну попеременно, как это схематически показано на рис. 3.5. При этом все аноды опираются ушками на токоподводящую шину, уложенную на одном борту ванны по ее длинной стороне, а все катодные штанги опираются на другую шину, расположенную на противоположном борту ванны. Таким образом, все аноды и катоды одной ванны включены параллельно в электрическую цепь.

Размеры ванны зависят от количества заведенных в нее электродов (анодов и катодов) и от расстояния между ними. Если в ванне 34 анода и 35 катодов, то внутренне размеры ванны примерно равны 4000 х 1000 х 1200 мм.

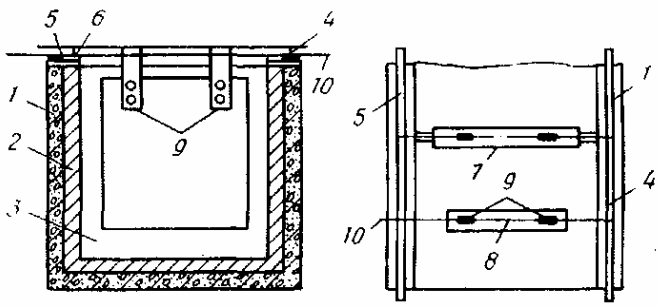


Рис. 3.5. Схема электролитной ванны:
1 – корпус ванны; 2 – кислотоупорный слой; 3 – электролит; 4 – анодная шина; 5 – катодная шина; 6 – опорный изолятор; 7 – анод; 8 – катодный лист; 9 – ушки катода; 10 – катодная штанга

Выбор размеров ванны определяет расстояние между электродами. Оптимальное, оправданное практикой, расстояние между осями одноименных электродов составляет 100–110 мм. При расстоянии 100 мм толщина слоя раствора между анодом и катодом равна 28 мм, что является минимальным для избежания коротких замыканий. Ванны электролиза меди питаются постоянным током. Преобразователями переменного тока в постоянный служат выпрямители тока. Прежде для преобразования переменного тока в постоянный применяли моторгенераторы и ртутные выпрямители. В последние годы стали использовать более экономичные малогабаритные полупроводниковые кремниевые выпрямители. Они занимают мало места и имеют более высокий коэффициент использования тока (98–99 %). Выпрямители тока устанавливают в отдельном помещении, примыкающем к отделению электролиза меди. Рабочее напряжение выпрямителей тока 250–300 в.

Ванны в цехе электролиза меди располагают сериями – рядами. Если имеется 1780 ванн, можно иметь в цехе 6 рядов по 290 ванн или 8 рядов по 220 ванн. Серии ванн располагают с учетом питания их током.

Чтобы обеспечить требуемую силу тока, ряд ванн включают в электрическую цепь последовательно. Такая система включения ванн называется системой мультипл. Если напряжение от выпрямителя тока равно 240 в (принимается, что падение напряжения в шинах, по которым ток поступает на ванны, равно 10 в), а напряжение на ванне равно 0,30 в, то число ванн, питающихся током от одного выпрямителя, равно 240:0,30=800 ванн. Если тщательно вести процесс электролиза и обеспечивать уход за контактами и шинами и лучше регулировать состав раствора, то напряжение на ванне может быть уменьшено. На ряде заводов напряжение на ванне не превыша-

ет 0,2–0,25 в. При напряжении на ванне 0,25 в число ванн в одной серии будет 240: 0,25 = 960 ванн.

3.1.4. Гидрометаллургический способ получения меди

Гидрометаллургические процессы переработки медных руд применяются преимущественно к рудам, в которых преобладают окисленные медные минералы, а в пустой породе отсутствуют минералы, которые растворяются вместе с медью и значительно увеличивают расход растворителя. Методами гидрометаллургии успешно извлекают медь из рудных отвалов и бедных медью пород.

Гидрометаллургические методы используют для переработки сульфидных руд и концентратов при условии предварительного их сульфатизирующего обжига или комплексного извлечения всех ценных составляющих. Для медных руд, содержащих одновременно сульфидные и окисленные минералы меди, иногда применяют комбинированные методы – выщелачивание с последующей флотацией.

В последние годы нашел применение способ обогащения медных руд, сочетающий обжиг с флотацией.

Гидрометаллургия меди сравнительно широко распространена в некоторых штатах США с мягкими климатическими условиями и в Перу. Общая мощность гидрометаллургических заводов и установок в капиталистических странах составляет 950 тыс. т меди в год. В том числе в США 270 тыс. т.

Выщелачивание металлов из руды и концентратов и осаждение их из растворов зависит от кислотности или щелочности растворов, или от концентрации ионов водорода. Зная концентрацию ионов водорода, при которой растворяется или осаждается данный металл или его окислы, можно выборочно (селективно) растворить или осадить его в присутствии других металлов (рис. 3.6). Диссоциация воды на ионы выражается уравнением $H_2O = H^+ + OH^-$, причем концентрация ионов водорода H^+ и ионов гидроксила OH^- в воде одинакова и равна 10^{-7} нормальности. Растворы, в которых концентрации водородных и гидроксильных ионов одинаковы и равны 10^{-7}, называются нейтральными.

Известно, произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила при неизменной температуре есть величина постоянная. Для нейтрального раствора и воды это произведение равно

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

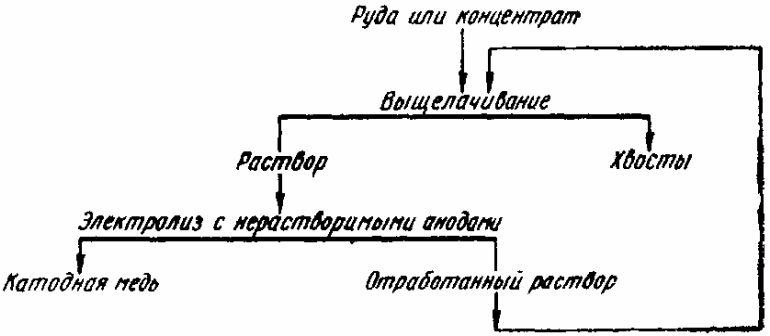


Рис. 3.6. Схема извлечения меди электролизом
с нерастворимым анодом

Если в нейтральный раствор добавляют кислоту, то концентрация ионов водорода возрастает и, наоборот, если добавлять в нейтральный раствор основания, то увеличится концентрация ионов гидроксила, а концентрация ионов водорода уменьшится. Соответственно, в кислом растворе концентрация ионов водорода больше 10^{-7}, в щелочном – меньше 10^{-7}.

Если к чистой воде (нейтральному раствору) добавить кислоту и увеличить концентрацию ионов водорода, например, до 10^{-3}, то концентрация ионов гидроксила в образующемся растворе уменьшится до $10^{-14} : 10^{-3} = 10^{-11}$ и, наоборот, если к чистой воде добавить ионы гидроксила и уменьшить концентрацию ионов водорода, например, до 10^{-9}, то концентрация ионов гидроксила увеличится до 10^{-5}.

Для удобства концентрацию ионов водорода обозначают знаком $pH = -\lg(H^+)$. Так, вместо 10^{-7}, 10^{-3}, 10^{-9}, 10^{-11} и т. д. берут логарифм этой величины с обратным знаком и выражается pH=7, pH=3, pH=9, pH=11 и т. д., где pH=3 – концентрация ионов водорода, равная 10^{-3}, и тому подобное. Таким образом, в кислых растворах pH меньше 7, в щелочных больше 7.

3.1.4.1. Технологические схемы с выщелачиванием в сернокислых растворах

Рассмотрим важнейшие технологические схемы, включающие операции выщелачивания или флотацию промпродуктов.

Выщелачивание (растворение) окисленных медных минералов в сернокислом растворе с получением цементной меди показано следующей схемой.

Выщелачивание в растворе серной кислоты	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + CO_2 + 3H_2O$ (малахит)
Цементация железа	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + 3H_2O + SiO_2$ (хризокола)
Цементная медь	$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$

В процессе выщелачивания медь из рудных минералов переходит в раствор, затем ее осаждают (цементируют) металлическим железом. Руду, направляемую на выщелачивание, надо дробить до 10–12 мм. Руда не должна содержать карбонатов кальция и магния, так как при выщелачивании кальций и магний реагируют с серной кислотой

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2;$$
$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O + CO_2$$

и повышают ее расход. Кроме того, образующийся при этом гипс Ca$04 • 2HзO схватывается и превращает кеки выщелачивания в монолит, трудно удаляемый из выщелачивательных баков и трубопроводов. Нежелательно также высокое содержание железа в руде, так как оно, хотя и медленно, растворяется по реакции $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + (n+3)H_2O$, и также увеличивает расход серной кислоты.

Пустая порода руды должна содержать преимущественно кремнезем, нерастворимый в серной кислоте. Кеки при повышенном содержании кремнезема хорошо удаляются из выщелачивательного оборудования.

В процессе выщелачивания золото и серебро практически не переходят в раствор, так как они нерастворимы в серной кислоте. Это большой недостаток гидрометаллургических методов переработки медных руд и концентратов. Поэтому этими методами можно перерабатывать медное сырье с незначительным содержанием драгоценных металлов.

Если в руде вместе с окисленными содержатся сульфидные медные минералы, то их извлечение возможно с одновременным окислением серы по реакции $CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$.

Для этого необходимо двухвалентное железо, присутствующее в растворе, аэрацией (продувкой) воздухом окислить в трехвалентное железо

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Если в руде или концентратах отсутствуют сульфидные минералы меди, то превращение двухвалентного железа в растворе в трехвалентное нежелательно, так как возможна реакция

$$Fe_2(SO_4)_3 + Cu = CuSO_4 + 2FeSO_4$$

и медь, осажденная из раствора, будет снова растворяться. Может также протекать реакция $Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4$, что ведет к повышенному расходу железа.

Поэтому при цементации меди из раствора железом перемешивание раствора воздухом нежелательно и для ускорения реакции осаждения меди применяют механическое перемешивание раствора или просачивание (перколяция) его сверху вниз или снизу вверх.

За рубежом широко применяется выщелачивание меди из бедных рудничных отвалов. В штате Юта (США), например, производство цементной меди из бедных рудничных отвалов намечено увеличить до 72 тыс. т в год.

Положительные результаты выщелачивания меди из рудничных отвалов обуславливаются относительно малыми капиталовложениями, низкими эксплуатационными расходами и простотой технологии. Растворы при выщелачивании меди в бедных рудничных отвалах подаются кислотоупорными насосами по трубопроводам, орошающим отвалы сверху.

На рудничных отвалах компании Багдад Копер магистральные трубопроводы для раствора изготовлены из нержавеющей стали и футерованы пластмассой, распределительные трубопроводы сделаны из полиэтилена; они имеют отверстия диаметром 6,3 мм для разбрызгивания раствора. Для переноски больших трубопроводов применяются специальные краны.

В процессе выщелачивания из рудничных отвалов протекает реакция окисления пирита с образованием хороших растворителей меди – сульфата трехвалентного железа и серной кислоты:

$$4FeS_2+15O_2+2H_2O=2Fe_2(SO_4)_3+2H_2SO_4$$

Халькопирит и халькозин растворяются по следующим реакциям с окислением серы

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 = CuSO_4 + 2H_2SO_4 + 5FeSO_4;$$
$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S.$$

В двух первых реакциях образуется серная кислота, которая используется при выщелачивании окисленных минералов, содержащихся в рудничных отвалах. Все реакции приводят к образованию в растворе сернокислой меди $CuSO_4$. Медь при переработке рудничных отвалов осаждают преимущественно цементацией железом (железный скрап, стружка, губчатое железо); наиболее распространенным источником железа для цементации меди из растворов являются банки из-под консервов.

Для цементации меди применяются цементаторы в виде больших бассейнов (длина до 40 м, ширина 6 м и глубина более 1 м).

На руднике Рей в штате Юта для цементации меди применяют опрокидные конусы емкостью 49 $м^3$, частично заполненные губчатым железом; насыщенный раствор после выщелачивания подают снизу вверх. Конусный цементатор – компактная установка, обеспечивающая низкий расход железа. Растворы, содержащие медь, поступают в цементаторы под напором, проникая во всю массу железа. Это ускоряет реакцию цементации, обеспечивает быстрое осаждение меди и удаление цементной меди с поверхности железного скрапа, поверхность железа непрерывно обнажается, улучшая контакт железа с раствором. Смываемый осадок меди проходит через сито из нержавеющей стали и скапливается на ложном дне чана, откуда цементную медь выгружают периодическим открыванием пневматического клапана.

Цементная медь из конусного цементатора отличается высоким качеством содержание в ней меди достигает 90–95 %). Извлечение меди из раствора достигает 95 % и в среднем выше на 3,4 % по сравнению с обычным цементированием. Расход железа на 1 т меди уменьшился на 0,95 т, или на 35 %.

Извлечь медь из раствора можно не только цементацией, но и электролизом с нерастворимыми анодами с получением катодной меди (рис. 3.6).

Раствор, обедненный медью и обогащенный серной кислотой, возвращают в голову процесса на выщелачивание свежих порций руды или концентратов. Из этого следует, что при электролитическом осаждении меди кислота регенерируется и расходуется только для восполнения потерь от испарения и утечек по разным причинам.

Выщелачивание бедных руд и медных отвалов широко применяется в зарубежных странах, особенно в США, на юго-западе которых в штатах Аризона, Невада и др. имеются благоприятные для этого климатические условия (длительное жаркое лето и теплая зима) и большие запасы рудничных отвалов и окисленных руд. В настоящее время способами кучного выщелачивания за рубежом получают 370 тыс. т меди и в дальнейшем намечено увеличение до 700 тыс. т меди в год. Большие работы по кучному выщелачиванию меди осуществляет в США компания «Кеннекот Копер Корпорейшн».

Компания «Американ Смелтинг энд Рифайнинг» (АСА РКО) организовала кучное выщелачивание меди из отвалов трех карьеров рудника Сильвер Белл в штате Аризона. Основной процесс выщелачивания начинается с закачивания слабокислого раствора и распределения его по всей поверхности выщелачиваемого отвала. Затем раствор просачивается вниз сквозь породу отвала, растворяя соли меди. Медный раствор, вытекающий из отвала, сдерживают плотинами (используют для этого три естественных каньона), откуда перекачивают в цементационные желоба, в которых медь цементируют железным скрапом. Раствор из желобов возвращают в хранилище чистого отработанного раствора, откуда насосом качают на выщелачиваемый отвал. Пресную воду для восполнения потерь вследствие впитывания, фильтрации и просачивания добавляют в остаточный раствор цементационных желобов. Расход кислоты на 1 кг осажденной меди 0,4 кг, расход железа 1,52 кг, количество человеко-смен в неделю 20. Концентрацию водородных ионов выщелачивающего раствора поддерживают в пределах 2,3–2,4.

Интересный эксперимент осуществила компания «Кеннекот Коппер Корпорейшн» на месторождении Саффорд в штате Аризона (разведанные запасы 2 млрд. т руды, содержание меди 0,41 %). В скважине диаметром 504 мм и глубиной 366 м взорвано ядерное устройство и образована подземная опрокинутая воронка (камера) с разрушенной и раздробленной рудой. Сверху вниз пройдены скважины, через которые дренирует подаваемый сверху слабый сернокислый раствор. Содержащий медь раствор собирается в пройденной горизонтальной подземной выработке-штреке, откуда его качают насосами по вертикальной шахте на цементационную установку, оборудованную конусными цементаторами. Обезмеженный сернокислый раствор возвращают обратно в скважины воронки.

Кучное выщелачивание в нашей стране еще не получило широкого применения. Ведутся исследования и проектные разработки для осуществления этого процесса на породных отвалах Алмалыкского, Коунрадского и Джезказганского открытых рудников, а также других месторождениях.

3.2. МЕТАЛЛУРГИЯ СВИНЦА

3.2.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СВИНЦА

Физические свойства. Свинец – тяжелый цветной металл синевато серого цвета, свежий излом его имеет сильный металлический блеск. Подобно большинству металлов, свинец кристаллизуется в правильной системе, давая кубы и октаэдры несовершенной формы.

Чистый свинец очень мягок и легко чертится ногтем. Его твердость зависит от способа охлаждения и присутствия примесей. Медленно охлажденный свинец более мягок, чем быстро охлажденный.

Примеси очень сильно изменяют механические и физико-химические свойства свинца. Некоторые присадки значительно улучшают механические свойства (прочность, твердость, сопротивление ползучести) при сохранении высокой стойкости против коррозии.

Свинец – очень пластичный металл, легко поддается ковке и прокатке в тончайшую фольгу. Благодаря исключительной мягкости и ковкости он легко выдавливается в сплошные и пустотелые цилиндры при температуре ниже его точки плавления. Но вместе с тем свинец обладает настолько малой тягучестью, что вытянуть из него тонкую проволоку почти невозможно, вследствие чего проволоку выдавливают и прессуют так же, как изготовляют свинцовые трубы.

Свинец хорошо поддается обработке, обладает хорошими литейными свойствами, но низкая механическая прочность и относительно высокая ползучесть ограничивают его применение как конструкционного материала.

Свинец легко сплавляется с некоторыми металлами, давая простые и сложные сплавы. Основные свинцовые сплавы – подшипниковые (баббиты), деформируемые (для кабельных оболочек), типографские сплавы и припои. Свинцовые баббиты содержат, кроме основной составляющей – свинца, натрий, кальций и другие элементы. Оловянные баббиты, кроме свинца и олова, содержат медь, сурьму, кадмий, никель, теллур и другие.

Свинцовые натриекальциевые баббиты обладают хорошими механическими антифрикционными свойствами, что позволяет применять их для заливки подшипников.

В состав деформируемых свинцовых сплавов в качестве добавок входят олово, медь, теллур и сурьма.

Типографские сплавы на свинцовой основе содержат сурьму, олово и медь.

Для характеристики физических свойств свинца приведены неко-

торые цифровые данные, заимствованные из литературы.

Температура плавления свинца 327 °С; температура кипения 1750 °С. Объемная масса твердого свинца колеблется в пределах 11,273–11,48 г/см^2.

Свинец очень жидкотекучий металл, его вязкость лишь в 2 раза больше, чем воды. Свинец плохой проводник электрического тока, по отношению к серебру его проводимость составляет меньше 0,1.

Химические свойства. Свинец – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева. Порядковый номер его 82. Атомный вес 207,21. Валентность 2 и 4. В совершенно сухом воздухе свинец химически не изменяется. Во влажном и содержащем углекислый газ воздухе свинец тускнеет, покрываясь пленкой закиси Pb_2O, которая медленно превращается в основной карбонат $3PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Расплавленный свинец в присутствии воздуха медленно окисляется до закиси, которая при повышении температуры превращается в окись PbO (глет).

При продолжительном нагревании расплавленного свинца в атмосфере воздуха в интервале от 330 до 450^{0}С образующийся глет превращается в трехокись свинца Pb_2O_3. Как Pb_2O_3, так и Pb_3O_4 при повышении температуры разлагаются.

Диссоциация Pb_3O_4 протекает по реакции

$$Pb_3O_4 \leftrightarrow 3PbO + ½O_2.$$

Зависимость между давлением *p* диссоциации Pb_3O_4 и температурой выражается следующими цифрами:

Температура, ^{0}С	450	500	550	600
Давление, *н/м*^{2}	$1{,}33 \cdot 10^3$	$6{,}9 \cdot 10^3$	$30 \cdot 10^3$	$110 \cdot 10^3$

Все окислы свинца, кроме окиси PbO, при повышенных температурах нестойки и диссоциируют на PbO и O_2.

Углекислый газ оказывает на свинец незначительное окисляющее действие.

Чистая вода реагирует со свинцом лишь в присутствии кислорода и при продолжительном воздействии образует рыхлый гидрат окиси свинца.

Соляная и серная кислоты действуют только на поверхность свинца, т.к. образующийся хлористый ($PbCl_2$) и сернокислый ($PbSO_4$) свинец почти нерастворимы и предохраняют лежащий под ними слой металла от дальнейшего действия кислот. Концентрированная серная кислота растворяет свинец лишь при температуре выше 200^{0}С. Кроме того, свинец химически стоек по отношению к следующим веществам:

смесям серной и азотной кислот, нитрозам, щелочам, аммиаку и аммиачным солям, хлору и хлорсодержащим растворам, плавиковой кислоте и ее солям, большинству органических кислот, цианистому калию, фосфорному ангидриду, расплавленной буре и маслам.

Лучший растворитель свинца - азотная кислота.

Применение свинца. Свинец обладает рядом ценнейших свойств, обеспечивающих применение его в самых различных областях промышленности.

Очень большой потребитель свинца – аккумуляторная промышленность. Из свинца изготовляют пластины аккумуляторов, решетки которых делают из свинцово-сурьмяного сплава и заполняют смесью свинца и глета. Потребность в свинцовых аккумуляторах непрерывно возрастает в связи с ростом выпуска автомобилей и тракторов.

В электротехнической промышленности свинец используют в производстве кабелей для покрытия их коррозионностойкой оболочкой.

Свинец применяют для изготовления химических соединений (белила, сурик, глет, нитрид) и для химического аппарато- и машиностроения. В больших количествах расходуют свинец в производстве серной кислоты, белильных солей, искусственного шелка, целлюлозы и др. Широко используют свинец при производстве связанного азота, квасцов, в жировой и мыловаренной промышленности.

В металлургическом производстве свинец используют на многих гидрометаллургических установках, при электролитическом рафинировании и для аппаратов пылеулавливания.

Широко применяют сплавы свинца с другими металлами, входящими в большую группу бронз, латуней, баббитов и припоев. Эти сплавы используют для подшипников в машиностроении и в электротехнике. Большое значение имеет типографский сплав.

Свинец лучше других материалов способен поглощать гамма лучи, благодаря чему применяется при использовании атомной энергии.

Свинец применяют также в современной военной технике.

Применение тетраэтила свинца как добавки к бензину для уменьшения его взрывоопасности (антидетонация) и для улучшения его качества – также крупные статьи расхода свинца.

В современной технике имеется тенденция заменять свинец другими материалами. Для покрытия кабелей вместо свинца в возрастающих количествах применяются алюминиевые и пластикатные полиэтиленовые оболочки.

Свинцовые пигментные продукты успешно заменяют пигментами на основе титана.

Свинец, расходуемый на антикоррозионные покрытия, в ряде случаев может быть заменен синтетическими химическими материалами. Свинцовую фольгу успешно заменяют алюминиевой. Внедрение в полиграфической промышленности цинковых сплавов вместо свинцово-сурьмяных также должно сократить расход свинца.

3.2.2. Руды и концентраты

Самородный свинец, так же как и цинк, в природе не найден.

Монометаллические свинцовые и цинковые руды встречаются очень редко. Наибольшее распространение имеют свинцово-цинковые руды, реже встречаются медно-свинцовые. Часто руды, кроме свинца и цинка, содержат медь, золото, серебро, кадмий и другие металлы. Такие руды называются полиметаллическими.

В полиметаллических рудах присутствуют минералы многих металлов, что обусловливает крайнюю сложность минералогического состава этих руд.

Главнейшие минералы свинца представлены в табл. 3.4.

Кадмий часто присутствует в полиметаллических рудах в виде минерала гренокита CdS. Но во многих случаях кадмий находится в цинковой обманке в виде тончайшей механической или изоморфной примеси сульфида.

Железо и избыток серы, не связанный с сульфидами цветных металлов, нередко присутствуют в полиметаллических рудах в виде пирита. Это существенно усложняет процесс обогащения; при значительных количествах пирит извлекают в отдельный концентрат.

Золото составляет существенную часть некоторых алтайских руд, оно присутствует в самородном виде.

Сурьма присутствует в полиметаллических рудах в форме комплексных сульфоантимонитов свинца и серебра (бурнонит, буланжерит, пираргирит).

Мышьяк входит в состав комплексных сульфоарсенитов свинца и серебра и арсенитов свинца (миметизит, бэдантит). В рудах некоторых полиметаллических месторождений Нерчинского и Карамазарского районов мышьяк присутствует в форме арсенопиритов.

Руды классифицируют: на 1) сернистые или сульфидные руды, в которых свинец и цинк содержатся в сульфидной форме, и 2) окисленные руды, содержащие окислы металлов. Наиболее распространены в природе сульфидные руды, в которых свинец находится главным образом в виде галенита (свинцового блеска) PbS, а цинк – в виде цинковой

обманки (сфалерита) ZnS. Это – первичные руды. Сфалерита обычно содержится в рудах в 1,5 – 2 раза больше, чем галенита.

В окисленных рудах свинец находится обычно в виде церуссита $PbCO_3$, а цинк – в виде смитсонита $ZnCO_3$ и каламина $H_2Zn_2SiO_5$. Окисленные руды называют карбонатными.

Таблица 3.4

Главнейшие минералы свинца

Минерал	Химическая формула	Содержание свинца, %	Твердость, кг/мм^2	Плотность, г/см^3	Цвет
Галенит свинцовый блеск)	**PbS**	86,6	2,5	7,4 -7,6	Темно-серый с металлическим блеском
Буланжерит	$3PbS{\cdot}Sb_2S_3$	58,8	-	-	-
Бурнонит	$2PbS{\cdot}Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$	42,40	-	-	-
Джемсонит	$2PbS{\cdot}Sb_2S_3$	50,65	-	-	-
Церуссит (белая свинцовая руда)	$PbCO_3$	77,55	3 - 3,5	4,66 - 6,57	Белый, серый
Англезит	$PbSO_4$	68,30	3,0	6,2 - 6,35	Белый
Фосгенит (роговая свинцовая руда)	$PbCl_2{\cdot}PbCO_3$	76,0	-	-	-
Пироморфит (зеленая свинцовая руда, пестрая, бурая руда)	$3Pb_3(PO_4)_2{\cdot}PbCl_2$	76,37	3,5 - 4,0	6,9 - 7,0	Коричневый, зеленый, желтый
Миметизит	$3Pb_3(AsO_4)_2{\cdot}PbCl_2$	69,61	3,5 - 4,0	7,2	Желтый, зеленый
Крокоит (красная свинцовая руда)	$PbCrO_4$	64,10	-	-	-
Вульфенит (желтая свинцовая руда)	$PbMoO_4$	58,38	3,0	6,7 - 7,0	Желтый, белый, серый
Ванадинит	$3Pb_3(VO_4)_2{\cdot}PbCl_2$	73,15	-	-	-
Стольцит	$PbWO_4$	45,50	-	-	-

Оба минерала – $PbCO_3$ и $ZnCO_3$ – вторичного происхождения и образуются в результате длительного процесса выветривания соответствующих сульфидов. Церуссит – главный минерал зоны окисления полиметаллических руд – нередко образует богатые промышленные скопления (Ачисай). Англезит распространен меньше церуссита, т.к. он менее стоек, чем церуссит, и переходит в него.

Окисленные руды встречаются преимущественно в верхних, окисленных, зонах месторождений. Эти более доступные для эксплуатации части месторождений к настоящему времени уже почти везде

выработаны. Современная свинцово-цинковая промышленность перерабатывает почти исключительно сульфидные руды.

В качестве примеров сульфидных свинцово-цинковых руд СНГ могут служить руды месторождений Садонского, Буронского, Сихотэ-Алиньского, Салаирского. Уральские месторождения (Карпушинское, им. III Интернационала) заключают в себе медно-цинковые руды. Руды Лениногорского и Зыряновского месторождений содержат свинец, цинк, медь, золото, серебро, кадмий и другие металлы. Это – характерные полиметаллические руды.

Примером окисленных свинцово-цинковых руд могут служить руды Ачисайкого месторождения.

В СНГ имеются многочисленные крупные месторождения свинцово-цинковых руд, частью разрабатывающиеся, частью разведанные и подготовленные к вскрытию. По запасам свинца и цинка в недрах земли СНГ занимает одно из первых мест в мире.

Состав свинцово-цинковых руд приведен в табл. 3.5. Вследствие выработки более богатых руд свинцово-цинковая промышленность вынуждена постепенно снижать промышленный минимум содержания свинца и цинка в руде.

Свинцовые и цинковые руды из-за невысокого содержания в них извлекаемых металлов, как правило, непосредственно в металлургическую переработку не поступают. Их предварительно обогащают.

Таблица 3.5

Состав свинцово-цинковых руд

Руда	Химический состав, %			Руда	Химический состав, %		
	Pb	Zn	Cu		Pb	Zn	Cu
1	2,10	7,02	2,13	7	1,75	2,90	0,352
2	0,71	2,97	0,10	8	1,73	6,24	1,495
3	1,99	3,65	-	9	1,85	3,72	-
4	2,18	4,79	-	10	1,55	1,884	-
5	1,86	3,60	-	11	1,12	4,1	-
6	1,11	2,32	0,236	12	3,59	3,17	-

Для обогащения полиметаллических руд, содержащих, кроме свинца, и другие ценные цветные металлы, применяют обычно методы селективной или коллективной флотации с последующей селекцией. Цель селективной флотации – разделение рудных минералов с получением по возможности монометаллических концентратов. Селективную

флотацию широко применяют при обогащении, значение ее в технике очень велико.

Для полиметаллических крупновкрапленных руд или руд, добываемых системами с повышенным коэффициентом разубоживания, успешно применяют схемы с предварительным выделением пустой породы обогащением в тяжелых суспензиях. Предварительное гравитационное обогащение приобретает особенно большое значение, если необходимо повысить производительность по руде без больших капитальных затрат на реконструкцию или расширение фабрики.

Свинцово-цинковые руды СНГ относительно тонко вкраплены, с более низким содержанием металлов и относительно высоким содержанием меди и пирита, частично охвачены процессами окисления. Тем не менее, показатели обогащения примерно такие же, как и на заграничных заводах.

Флотация при обработке руд цветных металлов достигла значительных успехов по степени извлечения металлов и по степени их концентрации. Благодаря флотации на металлургические заводы поступают сравнительно богатые и чистые свинцовые и цинковые концентраты.

В табл. 3.6 приведен состав отечественных свинцовых концентратов различного качества: от самых бедных до самых богатых и чистых. На зарубежных заводах перерабатываются почти исключительно богатые (50-80 % Pb) и чистые (по меди и цинку) концентраты. Только на трех заводах – Эль-Пасо (США), в Окере (ФРГ) и Маунт Иза (Австралия) – перерабатывают свинцовые концентраты низкого качества.

При сравнении технических показателей работы заводов, перерабатывающих различное по качеству сырье, необходимо вносить поправки на качество сырья. Механическое сопоставление технических показателей заводов, работающих в разных условиях, может привести к ошибочным выводам относительно уровня техники.

Свинцовые концентраты перерабатывают на современных заводах либо по методу реакционной плавки (в горнах, электропечах, коротко-барабанных печах), либо по методу восстановительной плавки. Каждый из этих металлургических процессов предъявляет разные требования к качеству свинцовых концентратов.

Таблица 3.6

Состав свинцовых концентратов

Концентраты	Химический состав, %												
	Pb	**Zn**	**Cu**	**Fe**	**S**	**Cd**	**Bi**	**As**	**Sb**	**CaO**	**MgO**	**SiO_2**	**Al_2O_3**
А	78,0	2,6	0,8	1,8	14,9	-	-	-	-	0,3	0,1	0,8	0,1
Б	75,7	2,71	0,22	5,13	16,98	0,007	0,09	0,059	0,038	-	-	-	-
В	59,5	5,84	0,26	4,13	14,89	0,024	0,003	0,004	0,03	-	-	-	-
Г	64,8	5,43	1,71	7,27	18,39	0,033	0,028	0,098	0,024	-	-	-	-
Д	61,1	6,32	0,27	4,14	15,46	0,068	0,002	0,63	0,057	-	-	-	-
Е	55,6	9,4	0,33	6,71	19,14	0,03	0,002	0,014	0,009	-	-	-	-
Ж	50,5	8,0	1,6	15,54	24,7	0,029	0,08	0,12	0,028	-	-	-	-
З	43,5	8,42	0,52	4,5	17,7	-	0,03	-	-	4,4	1,3	3,0	4,5
И	43,3	10,9	2,8	6,8	16,9	-	0,07	-	-	2,9	2,1	6,7	1,2
К	38,8	4,7	0,2	15,2	20,0	-	0,008	-	-	3,2	1,5	1,3	-
Л	40,0	13,0	4,1	9,75	18,0	-	-	-	-	1,2	0,7	6,8	1,6
М	36,3	14,0	4,5	-	-	0,047	0,04	0,27	0,19	-	-	-	-

3.2.3. АГЛОМЕРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Сульфидные свинцовые концентраты состоят из сульфидных минералов свинца и других минералов, а также из минералов пустой породы. В них имеются иногда в значительных количествах включения мышьяковистых и сурьмянистых минералов. В результате проведения агломерирующего обжига сульфидные, мышьяковистые и сурьмянистые соединения металлов превращаются в оксиды, силикаты, ферриты.

Свинцовые сульфидные концентраты являются продуктом обогащения полиметаллических руд. При обогащении такие руды подвер-

гаются очень тонкому измельчению для возможности разделения присутствующих в руде минералов. Поэтому свинцовый концентрат, полученный с обогатительных фабрик, является очень мелким материалом, отдельные частицы которого составляют доли миллиметров. Такой материал плавить в шахтной печи невозможно, т.к. он обладает плохой газопроницаемостью и при необходимом для плавки воздушном режиме значительная часть материала перейдет во взвешенное состояние в газовом потоке и будет вынесена из печи в пылеуловительную систему.

Плавить же обожженный на порошок свинцовый концентрат в отражательной печи также нельзя, ибо это приведет к большим потерям свинца с газами и шлаком.

Поэтому при проведении окислительного обжига свинцового концентрата процесс обжига ведут так, чтобы получить кусковый материал с ничтожным содержанием серы, мышьяка, сурьмы, стараясь последние перевести в газовую фазу.

Получить обожженный «намертво» продукт в виде агломерата – задача сложная, требующая создания определенного режима работы агрегата, в котором осуществляется процесс агломерирующего обжига свинцового концентрата. Агломерация шихты считается достигнутой, когда частицы ее будут сцементированы образовавшимися сплавами силикатов и ферритов свинца. Полное сплавление шихты вредно, т.к. при последующей плавке в шахтной печи отдельные куски шихты не будут обладать достаточной пористостью, вследствие чего восстановительные процессы внутри этих кусков будут протекать очень медленно, что приведет к большим потерям свинца со шлаком.

К полученному при агломерирующем обжиге свинцовому агломерату предъявляются следующие требования:

- агломерат должен быть прочным;
- обладать хорошей пористостью;
- содержать мало серы, если не требуется ее оставлять в агломерате для обеспечения определенного выхода штейна при плавке;
- соответствовать расчетному химическому составу шихты для шахтной плавки.

Одной из важнейших операций при проведении агломерирующего обжига свинцовых концентратов является подготовка шихты по крупности и химическому составу, от тщательности проведения которой зависят результаты работы спекательных машин и шахтных печей.

3.2.4. Восстановительная плавка агломерата в шахтных печах

Главными составляющими агломерата, поступающего на плавку в шахтных печах, являются оксид свинца, силикаты и ферриты свинца, а также частично свинец в виде сульфида сульфата, металлического. Цинк, медь присутствуют в основном в виде свободного оксида или связанного в силикатную, ферритную формы, а также частично в виде сульфатов.

Цель шахтной плавки – получить максимальное количество свинца в виде металла, в котором сконцентрированы золото и серебро, и отвального шлака, в котором растворены компоненты пустой породы агломерата.

При наличии в агломерате достаточного количества меди и серы получают при плавке штейн, а в некоторых случаях – шпейзу.

Кроме агломерата, плавке подвергают различные оборотные материалы свинцового производства (печные выломки, оборотные шлаки и др.). Оборотные материалы цинкового производства (раймовка, цинковые и свинцовые кеки и др.) часто вводят в шихту агломерирующего обжига. Флюсы в шихту плавки, как правило, не добавляют, т.к. при обжиге получают самоплавкий агломерат, их добавляют лишь в отдельных случаях для корректировки шихты.

Топливом для шахтной плавки служит кокс.

Шихта и кокс, загруженные в печь, опускаются в течение нескольких часов от колошника (места загрузки) до пояса фурм навстречу потоку нагретых газов (противоток). За время пребывания в печи шихта подвергается физическим и химическим изменениям, в результате которых получаются упомянутые жидкие продукты плавки и газы.

Жидкие продукты плавки собираются во внутреннем горне печи, где отстаиваются по удельному весу. Черновой свинец выпускают из внутреннего горна и направляют на рафинирование. Шлак со штейном выпускают в наружный отстойник, из которого штейн идет на дальнейшую переработку; шлак, если богатый по цинку, также перерабатывают.

Запыленные печные газы направляют в пылеуловительные устройства, после чего очищенные газы выбрасывают в атмосферу, а пыль поступает на переработку.

Восстановительная плавка может быть осуществлена в любом металлургическом агрегате. Однако в шахтной печи легче создать и регулировать восстановительную атмосферу.

3.2.5. Рафинирование чернового свинца

Черновой свинец, полученный одним из рассмотренных способов переработки свинцовых материалов, является сложным сплавом, содержащим благородные металлы, медь, олово, сурьму, мышьяк, висмут, цинк и др. Общее количество этих металлов в черновом свинце сравнительно небольшое (2–8 %). Однако ценность некоторых из них, например, благородных металлов, весьма часто превышает ценность чернового свинца, вследствие чего извлечение их из чернового свинца составляет одну из основных задач в металлургии свинца. Другие металлы, присутствующие в свинце, несмотря на их малое содержание в сплаве, сильно изменяют свойства свинца, делая его непригодным для употребления в промышленности. Кроме этого, эти металлы вредно влияют на процессы выделения из свинца благородных металлов.

Рафинирование свинца очень сложный и дорогой процесс, основанный на использовании довольно тонкой химической технологии. В процессе рафинирования чернового свинца проводят ряд операций, порядок осуществления которых зависит от свойств примесей и образующихся соединений. Наиболее рациональная схема рафинирования чернового свинца – пирометаллургическая, включающая следующие операции:

1) обезмеживание – охлаждают расплав с последующим сульфиди-рованием отликвированной меди и переводом ее в штейн, окончательную очистку проводят обработкой расплава элементарной серой;

2) обестеллуривание – с помощью натрия в присутствии едкого натра;

3) щелочное рафинирование (смягчение свинца) – окислением кисло-родом воздуха и селитрой в расплаве едкого натра удаляют олово, мышьяк и сурьму;

4) обессеребрение – с помощью цинка (свинец при этом загрязняется цинком) удаляют серебро и золото;

5) обесцинкование – одним из следующих способов: окислением воздухом, в щелочном расплаве, отгонкой в вакууме, хлорированием; на отечественных заводах эту операцию совмещают с операцией качественного рафинирования;

6) обезвисмучивание – с помощью кальция, магния и сурьмы, свинец при этом загрязняется этими реагентами;

7) качественное рафинирование – окислением в присутствии едкого натра и селитры либо хлорированием удаляют кальций, магний, сурьму, иногда цинк.

На каждой операции рафинирования образуются съемы (промежуточные продукты), в которые переходят примеси и часть свинца. Съемы подвергают самостоятельной переработке.

Конечная степень очистки от основных примесей регламентируется. На свинцовых заводах получают свинец марок С0 (99,992 % Pb), С1 (99,985 % Pb), С2 (99,95 % Pb) и С3 (99,90 % Pb), широко применяемых в различных отраслях промышленности. Необходимое количество особо чистого свинца марки С00 (99,99852 % Pb), С000 (99,99954 % Pb) для нужд радиоэлектронной техники и для использования в новых областях науки и техники получают по специальной технологии.

3.3. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА

3.3.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИНКА

Цинк – двухвалентный металл синевато-белого цвета. По существующей классификации его относят к тяжелым цветным металлам.

Тип структуры А3. Пространственная группа D^4_{6h} (гексагональная плотная упаковка).

Многочисленные указания на фазовые аллотропные превращения цинка (модификации α, β, γ) не подтвердились в более поздних работах. Очевидно, чистый цинк существует только в одной кристаллической модификации.

Плотность охлажденного в тигле металла составляет 7,132 *г/см*^{3} и при прокатке возрастает до 7,14 *г/см*^{3}.

Плотность газообразного цинка при давлениях меньше 1 *ат* можно считать близкой к плотности одноатомного идеального газа.

Температуру плавления цинка обычно принимают равной 419,5 °С.

Поверхностное натяжение жидкого цинка меняется от 785 *дин/см* при 510 °С до 761 *дин/см* при 640 °С.

Температуру кипения цинка измеряли многие авторы. Наиболее достоверна цифра 906 °С.

Цинк – легкоплавкий металл с низкой температурой кипения. Чем выше температура отливки и медленнее охлаждение, тем сильнее выражено кристаллическое строение цинка.

Холодный цинк ломок и плохо прокатывается. При 100–150 °С цинк становится пластичным и из него можно прокатывать листы толщиной в сотые доли миллиметра. При температуре 250 °С цинк теряет свои пластические свойства.

В сухом воздухе цинк не изменяется. В воде или влажном воздухе поверхность цинка покрывается пленкой из карбоната и гидроокиси $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

Крупнейшие потребители цинка – США, Великобритания, Германия, Япония, Франция и Бельгия. В капиталистических странах от 30 до 50 % всего цинка расходуется на оцинкование, в США около 38 % Zn идет на сплавы под давлением; в Великобритании на эти цели расходуется 18 %, а в Японии – около 15 %. Большое количество цинка расходуется на производство латуни и бронзы.

Расплавленный цинк образует с железом химические соединения, сохраняющиеся и в твердом состоянии. Этим свойством пользуются для покрытия стальных изделий защитным цинковым слоем, наносимым методами гальванизации, горячего цинкования и шерардизации. В США для этой цели расходуется более 330 тыс. *т* цинка в год (36 % общего потребления), а в Великобритании около 90 тыс. *т* в год. Оцинковывают листы, трубы, проволоку, гвозди, баковую аппаратуру, фермы мостов и перекрытий и многие другие изделия.

Цинк образует сплавы со многими цветными металлами. Сплав цинка с медью – латунь находит самое широкое применение в технике. Для получения латуни в США потребляют более 100 тыс. *т* цинка. Такое же количество цинка расходуют для производства латуни в Великобритании, что составляет более 30 % общего потребления этого металла.

Наиболее широко используют латуни, содержащие до 50 % Zn. Сплавы, содержащие до 80–90 % Cu, называются патронными латунями, а с 59 % Cu –мунцевой латунью. Латуни, содержащие менее 59 % Cu, используются как припой.

Сплав цинка с медью и оловом называется бронзой. Различные сорта бронз широко применяют в машиностроении. Сплавы цинка с медью и никелем называются мельхиором и нейзильбером. Цинк используется также для производства типографских сплавов.

В последнее время очень широкое применение нашло литье цинка под давлением. В США, например, для этой цели расходуется в год более 350 тыс. *т* цинка (более 38 % общего расхода). Низкая температура плавления и хорошие литейные качества позволяют при таком способе литья получать изделия высокой прочности, с хорошим качеством поверхности, почти не требующей дополнительной обработки. Изделия, полученные литьем под давлением, широко используются в авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности. В среднем в одной автомашине содержится около 25 *кг* цинковых деталей, отлитых под давлением. Цинковый прокат в США используют главным образом для производства сухих батарей и типографских плит, в Европе – в строительстве (покрытие крыш, изготовление желобов и водосточных труб).

Ранее цинк широко применяли для производства белой краски – цинковых белил. И сейчас для этой цели в США и Великобритании расходуется около 10 % всего потребляемого цинка, однако, особенно в США, для этой цели все более широко применяют титановые белила.

Цинк используют для обессеребрения свинца и очистки сульфатных цинковых растворов. Его применяют для производства ряда медикаментов, а также в химической промышленности.

Окись цинка широко используют при производстве резины и ее обработке. Она улучшает качество резиновых шин и ряда других резиновых изделий. Широко используют чистый цинковый купорос при производстве корда – основы шин.

В США в последние годы цинк стали довольно широко применять при исследовании космического пространства. Наиболее интересны следующие области: цинк используют в качестве покрытия стартовых конструкций, применяемых для запуска ракет. Огромное количество тепла, выделяющееся при сгорании топлива в ракете, частично поглощается при испарении цинкового покрытия, чем предохраняются от разрушения металлические части стартовых конструкций.

Краска, приготовленная из сульфида цинка, оказалась наилучшей для покрытия космических кораблей, так как она отличается низким отношением поглощения солнечной энергии к инфракрасному излучению и обладает наилучшими отражательными свойствами. Очень важным свойством обладает сульфид цинка, вспыхивающий под воздействием α-, β-, γ- лучей, что позволяет использовать его для обнаружения всех трех типов радиации.

Цинк употребляют в так называемых стабилизирующих устройствах, которые корректируют отклонение спутников при движении в космосе. Цинковые соединения широко используют в качестве источников энергии в космических кораблях – цинк-серебряных окисных батарей. Мощность этих батарей в 5–6 раз больше, чем мощность лучших батарей других типов.

Цинк применяют также в термических батареях непрерывного питания, в частности, в цинк-кислородных батареях, где источником тепла служит цинк, а окислителем – сжатый воздух.

Соединения цинка, в частности его антимонид, используют в качестве интерметаллических полупроводников в приборах для превращения электрической энергии в тепловую. Антимонид цинка применяют также для точечного охлаждения детекторных приборов, компонентов электроники и самопишущих приборов при изучении космоса.

Потребление цинка увеличивается, несмотря на широкое внедрение пластмасс, алюминия, нержавеющей стали и т. д.

3.3.2. Цинковые минералы, руды и концентраты

Самородного цинка в природе не найдено. В рудах цинк представлен окисленными и сернистыми минералами, в связи с чем цинковые руды подразделяются на сульфидные и окисленные в зависимости от того, какие минералы содержатся в руде в превалирующем количестве.

В сульфидных рудах цинк присутствует главным образом в виде сфалерита, содержащего 67,1 % Zn и 32,9 % S. Чистый сфалерит – желтого цвета, но примеси железа придают ему темно–бурый и черный цвет. Часто руды содержат и другую разновидность сульфида цинка – минерал вюртцит. Очень часто сульфидные цинковые минералы ассоциированы с сульфидами железа в виде марматита или христофита.

Большинство цинковых концентратов содержит 50–55 % Zn и 30–32 % S, т.е. 80–85 % ZnS. Не вызывает технологических трудностей содержание в концентрате 4–8 % Fe и 2–3 % SiO_2. Более высокое содержание этих примесей ведет к снижению извлечения цинка при переработке концентратов гидрометаллургическим способом и вызывает известные затруднения в производстве. Те или иные количества кадмия, меди, свинца и редких элементов в концентратах предопределяют иногда схему их переработки. При современных способах металлургического передела все они извлекаются в полупродукты, подвергаемые дальнейшей переработке.

3.3.3. Способы получения цинка

3.3.3.1. Пирометаллургические способы получения цинка

Обычно в результате выветривания горных пород верхняя часть рудных месторождений, особенно выходящих на поверхность или близких к ней, окисляется. Так, и в цинковых месторождениях верхняя их часть представлена смитсонитом – карбонатом цинка.

При нагревании смитсонита до 700–900 °С он диссоциирует с образованием окиси цинка, а при нагревании до более высокой температуры окись цинка в присутствии восстановителя восстанавливается до металла. Нагревание окиси цинка при отсутствии восстановителя даже при очень высокой температуре не ведет к ее изменениям, так как равновесное значение упругости кислорода при разложении по реакции $ZnO = Zn + 0{,}5O_2$ ничтожно мало. Цинк кипит при темпера-

туре 906°С и поэтому в момент восстановления при 1000–1100 °С удаляется в виде паров и отделяется таким образом от компонентов пустой породы. В дальнейшем пары при охлаждении конденсируются в жидкий металл.

Столь своеобразные свойства цинка определили историю развития и технологию его производства.

В 1739 г. в Англии был запатентован дистилляционный метод. Он основывался на переработке смитсонитовых руд, которые смешивали с углем и загружали в глиняную реторту, нагреваемую до 1200–1300 °С. Устье реторты соединяли с глиняным конденсатором, в котором получали жидкий металлический цинк. Довольно широкое распространение этого метода объяснялось его простотой и наличием в прошлом веке относительно больших запасов окисленных руд. С развитием дистилляционного метода улучшалась технология изготовления реторт для шихты и увеличивался размер дистилляционных печей, которые делали вначале на 2–4 реторты, а в последующем – на 400–600 реторт.

По мере выработки запасов окисленных руд возрастало количество сульфидных руд, которые довольно быстро стали практически единственным источником получения цинка. Эти руды сравнительно легко обогащаются флотацией с получением концентратов, содержащих около 50 % Zn и 30 % S, т. е. содержат около 80 % ZnS.

Металлический цинк можно получать из его сульфида восстановлением различными восстановителями, но реакция восстановления сульфида цинка начинается практически только при 1200–1300 °С, когда основная масса концентрата уже расплавилась и сульфид цинка переходит в расплав, из которого извлечь его очень трудно. Задача восстановления цинка значительно облегчается, если ZnS предварительно перевести в ZnO, т. е. если сначала сульфидный цинковый концентрат обжечь. И если в конце прошлого века предварительный обжиг концентратов применяли в сравнительно небольшом объеме, в настоящее время он – обязательная и необходимая операция, предшествующая дистилляции. Принципиальная схема пирометаллургического способа получения цинка приведена на рис. 3.7.

Шихту в ретортах постепенно нагревали до высокой температуры (1250 –1300 °С) и окись цинка при этом восстанавливали по реакциям

$$ZnO + C = Zn + CO,\ ZnO + CO = Zn + CO_2.$$

Двуокись углерода, полученная по второй реакции, раскисляется по реакции $CO_2 + C = 2CO$, в результате чего в реторте в тече-

ние всего процесса дистилляции поддерживается восстановительная атмосфера.

Сконденсированный цинк периодически вычерпывают из конденсатора и очищают от примесей рафинированием.

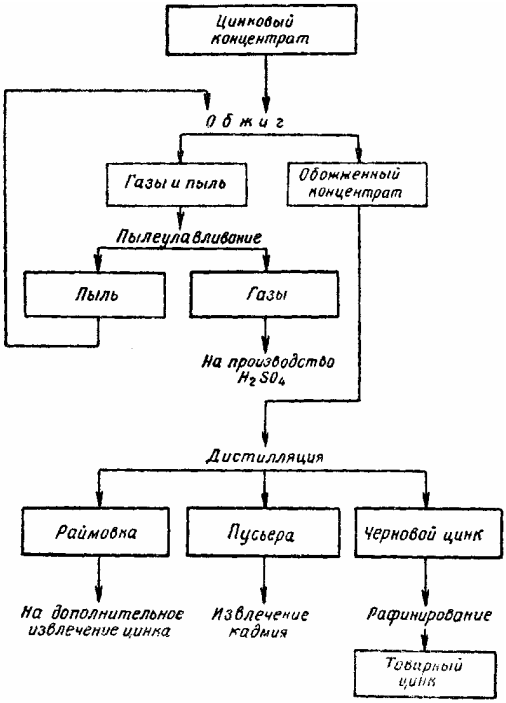


Рис. 3.7. Принципиальная схема пирометаллургического способа получения цинка

Дистилляционный процесс производят периодически (обычно по суточному графику), он связан с применением тяжелого физического ручного труда при загрузке в реторты шихты и разгрузке остатков

дистилляции – раймовки. Получаемый цинк содержит много примесей свинца, кадмия и других металлов. Для изготовления реторт требуется много высококачественной глины, а при дистилляции расходуется много угля, служащего восстановителем и тугоплавкой добавкой в шихту, препятствующей сплавлению отдельных размягчающихся частиц. В последующем этот уголь затрудняет переработку раймовки для извлечения из нее меди и остатков цинка. Схема блока реторта-конденсатор показана на рис. 3.8.

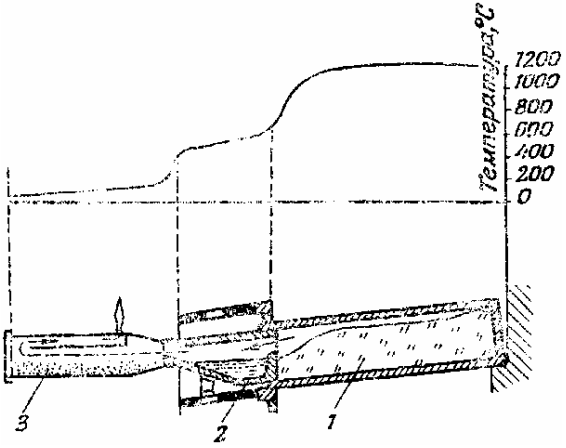


Рис. 3.8. Схема блока реторты – конденсатора для дистилляции цинка:
1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 - алонж

Все эти недостатки предопределили поиски другого процесса, построенного на иных принципах. Таким процессом оказался гидрометаллургический процесс переработки концентратов, который получил применение в двадцатых годах нынешнего века. Этот процесс будет описан ниже.

Однако преимущества пирометаллургического способа, связанные с низкой температурой кипения цинка, определили значительное его развитие за последние 40 лет.

На смену периодическому процессу дистилляции в горизонтальных ретортах пришел процесс дистилляции в вертикальных ретортах. Применение вертикальных реторт заметно улучшило условия труда при получении цинка и позволило сделать его непрерывным.

В дальнейшем были освоены вертикальные реторты, обогреваемые электрическим током, проходящим через шихту, служащую телом сопротивления.

И первоначальный процесс в горизонтальных ретортах, и дистилляция в вертикальных ретортах, обогреваемых газом и электричеством, предусматривали нагрев шихты без ее расплавления и разгрузку остатков дистилляции в твердом виде.

Был освоен также процесс плавки цинксодержащей шихты в руднотермических электропечах, позволяющий перерабатывать самые низкосортные концентраты. Наконец, в последние годы освоен и находит широкое применение процесс плавки цинково-свинцовых концентратов в шахтной печи с прямой конденсацией цинка в жидкий металл. Шахтные печи позволяют получать до 100–150 *т* цинка в сутки в одном агрегате, полностью механизированы, в значительной степени автоматизированы и сильно отличаются от дистилляционной печи с горизонтальными ретортами. Но и в вертикальных ретортах, и в шахтных печах сохраняется первоначальный пирометаллургический принцип – возгонка цинка из окиси в момент его восстановления и конденсация паров в жидкий металл.

Усовершенствуется и процесс получения цинка в горизонтальных ретортах. Появились механизмы для загрузки и разгрузки реторт, индивидуальные конденсаторы сменились общим для всех реторт, появились и другие усовершенствования, которые позволяют в настоящее время эксплуатировать дистилляционные печи с горизонтальными ретортами с достаточно высокими технико-экономическими показателями, конкурирующими с новыми способами.

Во всех случаях получаемый пирометаллургическим способом цинк содержит большое количество металлов–примесей, возгоняемых вместе с ним при дистилляции или попадающих в конденсат с механически уносимой из шихты пылью. Поэтому дистилляционный цинк нуждается в рафинировании от этих примесей.

Иногда рафинирование цинка достигается простой ликвацией. В случае необходимости получения более чистого металла его подвергают ректификации, в последнее время все шире применяют химические методы рафинирования.

В настоящее время около половины добываемого в мире цинка получают пирометаллургическим способом.

3.3.3.2. Гидрометаллургический способ получения цинка

Принципиальная схема гидрометаллургического процесса приведена на рис. 3.9.

По этому способу цинк выщелачивается из предварительно обожженного концентрата раствором серной кислоты.

Обжигают цинковые концентраты перед выщелачиванием различными способами. В начале века это делали в подовых печах с ручным и механическим перегребанием, на смену им пришли многоподовые печи с механическим перегребанием, а в настоящее время цинковые концентраты обжигают во взвешенном состоянии или кипящем слое.

Обжиг проводят таким образом, чтобы огарок не спекся, частицы его существенно не укрупнились и сохранили максимальную поверхность, так как это облегчает последующее его выщелачивание.

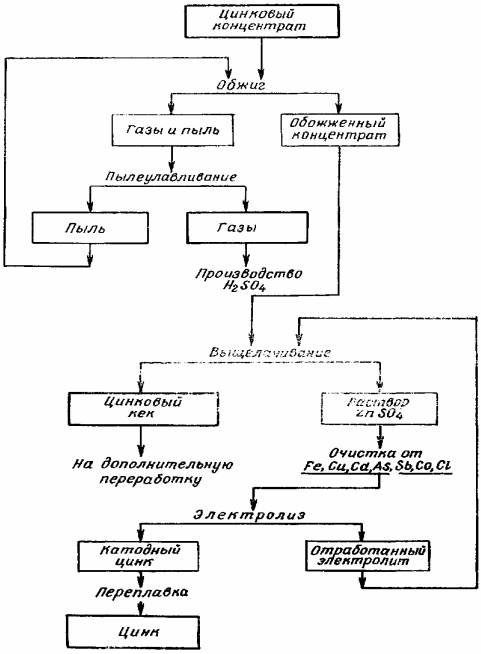


Рис. 3.9. Принципиальная схема гидрометаллургического способа получения цинка

Обжиговые газы повсеместно используют для производства серной кислоты, которая стала постоянным спутником цинкового производства.

При выщелачивании цинк переходит в раствор в виде сернокислого цинка по реакции

$$ZnO + H_2S0_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

Кек, получаемый после выщелачивания концентрата и обычно содержащий много цинка, перерабатывают для его доизвлечения.

Помимо цинка при выщелачивании частично растворяются содержащиеся в концентрате примеси (медь, кадмий, кобальт и др.). Поэтому раствор очищают от них рядом операций.

Полученный при этом медно-кадмиевый кек направляют на кадмиевое производство. После выделения кадмия остаток направляют в медное производство, а для извлечения из кеков кобальта предложены различные методы их переработки.

Водный раствор сернокислого цинка, очищенный от примесей, поступает на электролиз в ванны со свинцовыми анодами и алюминиевыми катодами. Процесс электролиза протекает по реакции

$$ZnSO_4 + H_2O = Zn + H_2SO_4 + 0{,}5O_2.$$

Цинк осаждается на катоде, а у анода регенерируется серная кислота, используемая для выщелачивания новых порций обожженного концентрата. Катодный осадок цинка переплавляют и разливают по изложницам.

Гидрометаллургический процесс появился в начале нашего века. В России близ города Кельцы небольшая промышленная установка была построена инженером Лащинским еще в 1909 г. Она успешно работала до 1911 г. и только в результате финансовых затруднений и полного отсутствия поддержки со стороны царского правительства Лащинский вынужден был прекратить свои опыты. На всемирной Парижской выставке 1904 г. Ашкрофт демонстрировал цинковые катоды, полученные электролизом, но первые крупные промышленные установки были пущены в США только в 1915 г.

Первые попытки освоения гидрометаллургического процесса были неудачны главным образом в связи со стремлением применить его к сложным по составу рудам и концентратам. И только после того, как были получены достаточно богатые и относительно чистые от примесей концентраты, гидрометаллургический процесс дал высокие технологические показатели, обеспечившие широкое его развитие.

Это развитие было стимулировано также начавшейся первой мировой войной, в период которой резко возросла потребность в чистом цинке. К 1930 – 1935 гг. гидрометаллургическим способом получалось около 50 % мировой добычи цинка и за последние 30 лет соотношение между цинком, получаемым пиро- и гидрометаллургическим способами, почти не меняется, оставаясь на уровне 1 : 1 .

Помимо того, что гидрометаллургический способ позволяет получать чистый цинк, этим способом удается более полно извлечь содержащиеся в концентрате медь, кадмий, кобальт, а также редкие и рассеянные элементы. Этот способ стараются применять к комплексным концентратам, содержащим ценные примеси кадмия и редких элементов.

В то же время гидрометаллургический способ связан с большим расходом электроэнергии. При выщелачивании и очистке от примесей концентратов, содержащих много кремнезема, а также свинца и меди, встречаются значительные трудности, снижающие его технико–экономические показатели, а строительство цинкэлектролитных заводов связано с большими удельными капитальными затратами. На выбор способа производства влияет также и структура потребления цинка, поскольку значительная его доля расходуется на оцинкование железа, для которого не требуется цинк высокой чистоты, и металл дистилляционных марок вполне удовлетворяет этим целям.

За 50 лет применения в промышленности отдельные стадии гидрометаллургического способа непрерывно совершенствовались, хотя и сохранились все первоначально определившиеся переделы. Вариантов гидрометаллургической схемы меньше, чем пирометаллургической.

В настоящее время выбор той или иной схемы при сооружении новых заводов или реконструкции действующих определяется конкретными экономическими условиями данного района или завода, например стоимостью электроэнергии и штыба или отсевов кокса, потреблением металла, наличием вспомогательных материалов, характером сырья и т. д.

3.3.3.2.1. Обжиг цинковых концентратов в кипящем слое

Высокая производительность гетерогенных процессов достигается при правильном выборе размера реагирующих твердых частиц, тщательном перемешивании их с газом и высокой концентрации этих частиц в газе.

Эти условия наиболее полно реализуются в процессах, осуществляемых в кипящем (или псевдоожиженном) слое.

Псевдоожижением называется такое состояние слоя твердого зернистого материала, продуваемого восходящим потоком газа, при котором статическое давление слоя уравновешивается гидродинамическим давлением газового потока.

Кипящий слой образуется при таком режиме псевдоожижения, при котором часть газа проходит через слой в виде пузырей или ядер, обеспечивающих интенсивное перемешивание всего слоя.

При малой скорости газа, проходящего через слой сыпучего материала, лежащего на газопроницаемой поверхности, газ фильтруется через поры между частицами и не вызывает при этом каких-либо физических изменений слоя. Слой остается неподвижным и объем его не изменяется. Такой слой называется фильтрующим.

С увеличением скорости газового потока сопротивление слоя растет вследствие трения газа о поверхность зерен и при прохождении газовых струй по каналам различного сечения, образующимся между зернами.

Когда скорость газа, пронизывающего слой, достигает некоторой определенной величины, называемой минимальной критической скорстью газа $w_{мин}$, возрастает объем слоя и он начинает «кипеть». С дальнейшим повышением скорости газового потока немного увеличивается высота слоя зернистого материала, но сопротивление его остается практически постоянным. Характер перепада давления в зависимости от скорости движения газа иллюстрируется на рис. 3.10. При повышении скорости газа потеря напора увеличивается от *А* до *Б* экспоненциально, при этом показатель степени изменяется от 1 до 2 в зависимости от величины критерия Рейнольдса. Эта часть кривой соответствует газодинамическому режиму, свойственному фильтрующему слою. В точке *Б* происходит перелом, указывающий, что потеря напора в слое остается постоянной. При этом объем слоя увеличивается на 5 – 10 %. Прямая *БВ* соответствует газодинамическому режиму в области псевдоожижения.

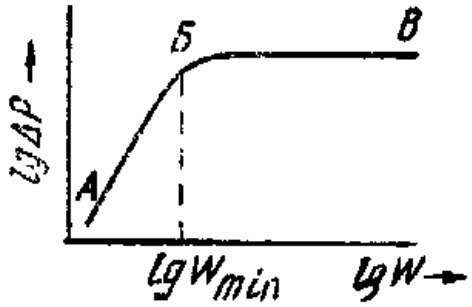


Рис. 3.10. Перепад давления в слое в зависимости от скорости движения газа

Точка *Б,* соответствующая мини-мальной критической скорости потока газа, может быть определена опытным путем или расчетом по известным формулам с точностью ±10 ÷ 20 %.

При достижении критической скорости свойства сыпучего слоя качественно изменяются: он становится похожим на вязкую жидкость, т. е. переходит в псевдоожиженное состояние. Слой становится легкоподвижным и подобно жидкости способен перетекать от верхнего уровня к нижнему, имеет горизонтальную поверхность, течет по трубам, перетекает через пороги и т. д. При более интенсивном продувании газа через слой зернистого материала зерна в слое, подобно пузырькам газа в кипящей жидкости, интенсивно перемешиваются и наблюдается ясно выраженная граница раздела между уровнем кипящего слоя и находящегося над ним газа.

В связи с перечисленными свойствами обжигаемого слоя способ называется обжигом в кипящем слое или обжигом в псевдоожиженном слое.

При увеличении скорости потока газа сверх критической величины начинается бурление и выбросы пыли. При последующем повышении скорости газа до критического значения максимальной скорости псевдоожижения весь слой переходит во взвешенное состояние. Эта скорость может быть в 30–50 раз больше минимальной критической скорости псевдоожижения. Таким образом, кипящий слой является промежуточным состоянием зернистого материала между фильтрующим, неподвижным и взвешенным слоями, характеризуемым свободным витанием частиц.

Если бы в концентрате все частицы были одинакового размера или близки по размерам, т. е. если бы он был монодисперсен, можно было бы найти такую скорость дутья, при которой слой активно кипит при весьма малом выносе частиц пыли. Но так как реальные концентраты полидисперсны и содержащиеся в них частицы отличаются по размерам в десятки и сотни раз, идеального кипящего слоя создать никогда не удается и при рабочей скорости газа, обеспечивающей кипение слоя, значительное количество мелких частиц удаляется из него, переходит во взвешенное состояние и уносится с газовым потоком.

Это обстоятельство усугубляется тем, что рост интенсивности газового потока выше минимальной критической скорости псевдоожижения приводит к образованию каналов в слое и проскоку через них газовых пузырей, что способствует еще большей неоднородности аэросмеси в слое. С увеличением размера частиц тенденция к образованию проскоков возрастает. При размере частиц меньше 0,05 *мм* неоднородность слоя также склонна к увеличению вследствие способно-

сти таких малых частиц слипаться под действием электростатических сил. Такие слипшиеся конгломераты становятся газонепроницаемы и ведут себя как крупные частицы. Поэтому кипящий слой можно рассматривать как двухфазную систему, в которой одна фаза – плотная состоит из однородной смеси газа и твердых зерен, а другая представляет крупные газовые пузыри, движущиеся в этой плотной массе.

Газовые пузыри барботируют слой и весьма энергично перемешивают зерна и газ. При этом более мелкие зерна быстро проходят путь от загрузки к выгрузке, другие, более крупные, дольше циркулируют в слое. Интенсивность перемешивания увеличивается пропорционально скорости потока и диаметру зерен.

Перемешивание газа в кипящем слое примерно в 1000 раз интенсивнее, чем в фильтрующем слое.

Среднее время пребывания τ_m твердых зерен в кипящем слое может быть определено по формуле

$$\tau_m = \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{q}(1-\varphi)},$$

где Q – масса кипящего слоя в ванне печи, *кг;* q – загрузка сырья в печь, *кг/ч;* φ – доля мелких фракций, уносимых газами.

В случаях обжига цинковой обманки в производственных условиях рабочая скорость дутья колеблется в пределах 0,09–0,14 *м/сек* и обычно превышает скорость витания мелких зерен, которые поэтому уносятся из слоя.

Кажущаяся вязкость кипящего слоя зависит от вязкости газа и пористости слоя и колеблется при 20 °С от 4 до 100 *спз,* в то время как для воды эта величина равна 1, глицерина 15 и оливкового масла 80.

В кипящем слое наблюдаются большие перепады давления и степени его расширения. По величине этого перепада обычно судят о состоянии и характере процесса кипения в слое.

Теплопередача в кипящем слое чрезвычайно высока. Опытами установлено, что при одинаковой скорости потока газа, рассчитанной на свободное сечение трубки, общий коэффициент теплопередачи, *ккал/(м^2·ч·град),* составил: в свободном от зерен потоке 14, в потоке, проходящем через неподвижный слой, 44, в потоке, проходящем через кипящий слой, 180.

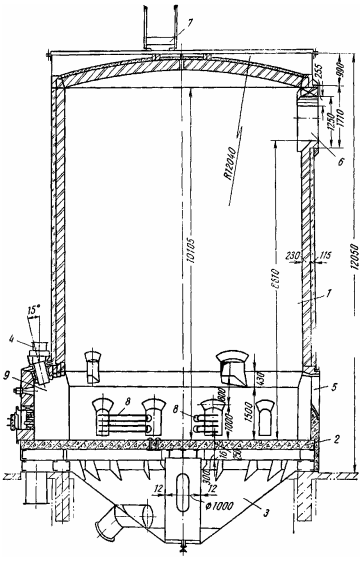
Подобно печам для обжига во взвешенном состоянии, первые печи для обжига в кипящем слое были созданы путем реконструкции круглых печей с механическим перегребанием типа Веджа или Герсгофа.

Печь для обжига в кипящем слое (рис. 3.11) обычно представляет собой цилиндрическую шахту, выложенную в плотном железном кожухе и футерованную огнеупорным кирпичом. Стенки нижней части шахты, в которой происходит обжиг, иногда кессонированы. На приведенном рис. 3.11 тепло слоя отводится змеевиками. Под печи делают из жароупорного бетона, в который заделаны при бетонировании стальные трубки воздухораспределительных сопел, приваренные к стальному днищу, подстилающему бетон. Подину делают сплошной или состоящей из отдельных секций. Воздух в печь подается под подину и проходит через отверстия в соплах в рабочее пространство печи, пронизывая находящийся над подиной слой материала. Этот слой движется по поду от одного конца печи к другому и «вытекает» через разгрузочное отверстие.

Концентрат со склада транспортируют в сушильное отделение, где обычно в трубчатых печах подсушивают до содержания влаги 7–8 %, при которых он приобретаетает необходимую для транспортировки сыпучесть, но еще не пылит.

Так как при подсушке концентрат комкуется, его перед обжигом измельчают. На отечественных заводах для этой цели успешно применяют дисковые дробилки (или, как их называют, рыхлители), схема которых приведена на рис. 3.12.

Дисковая дробилка состоит из двух вращающихся в противоположных направлениях барабанов с насаженными на них чугунными или стальными дисками диаметром 600 *мм*. Диски одного барабана входят в промежутки между дисками другого на глубину 130 *мм*. Зазор между дисками 25–27 *мм*. Барабаны вращаются со скоростью 750 *об/мин*. Концентрат загружается сверху, проходит между дисками и разгружается снизу. При этом полностью разрушаются содержащиеся в нем комки. Степень измельчения можно регулировать, меняя расстояние между дисками. Производительность дробилок достигает 40–50 *т* концентрата в час.



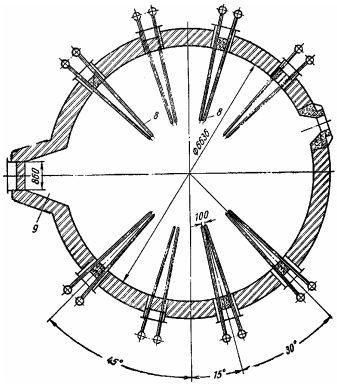


Рис. 3.11. Печь для обжига цинковых концентратов в кипящем слое: 1–шахта печи; 2–подина печи; 3–воздушная коробка; 4–отверстие для загрузки сырого концентрата; 5–разгрузочное отверстие; 6–отверстие для отвода газов; 7– площадка для обслуживания; 8–змеевик; 9–форкамера

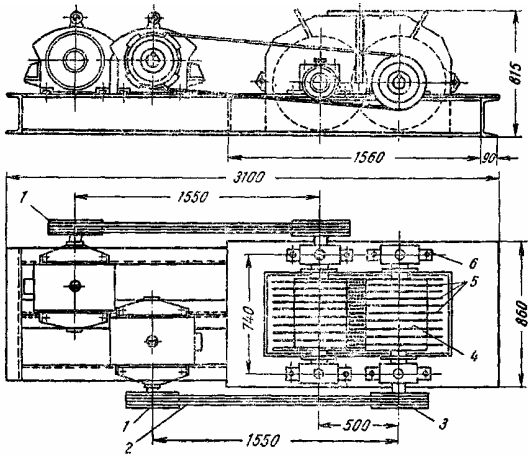


Рис. 3.12. Дисковая дробилка:
1–шкив двигателя; 2–текстропы; 3–шкив дробилки; 4–вал; 5–диски; 6–подшипники

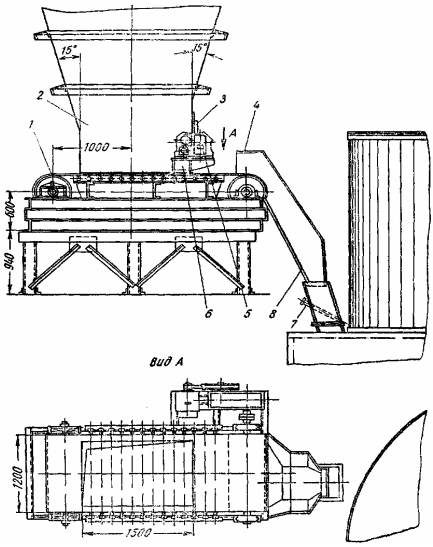


Рис. 3.13.Узел загрузки печи кипящего слоя:
1 – ленточный питатель В-1200; 2 – загрузочный блок; 3 – шибер бункера; 4 – загрузочная воронка ленточного питателя; 5 – электрический исполнительный механизм; 6 – кронштейн; 7 – пневмогидравлический затвор; 8 – загрузочная течка

Измельченный концентрат с помощью тарельчатого или ленточного питателя загружается в печь. Питатель (рис. 3.13) имеет регулируемое число оборотов.

3.3.3.2.2. Выщелачивание обожжённого цинкового концентрата

Общие сведения

Гидрометаллургический способ получения цинка включает следующие основные процессы: обжиг цинковых концентратов, выщелачивание обожженного концентрата в отработанном электролите и очистку раствора, электролитическое выделение цинка из раствора в ваннах с нерастворимыми анодами, переплавку катодноосажденного цинка (см. схему рис. 3.9). Особенности способа, обеспечивающие ему широкое распространение, следующие:

1. Перевод железа при обжиге цинковых концентратов в соединения, нерастворимые в слабой серной кислоте;

2. Самоочистка раствора сульфата цинка от гидролизующих примесей при выщелачивании обожженного концентрата, содержащего свободную окись цинка;

3. Использование в качестве основного реагента для очистки цинковой пыли;

4. Замкнутость схемы – реагент, необходимый для перевода соединений цинка из обожженного концентрата в раствор, регенерируется при электроосаждении цинка на нерастворимом аноде;

5. Высокая чистота получаемого металла;

6. Попутное извлечение из сырья, кроме цинка, других полезных компонентов: серы, кадмия, меди, свинца, редких, рассеянных, благородных металлов и др.;

7. Возможность полной механизации и автоматизации технологических процессов.

Цель первой операции гидрометаллургического цикла – выщелачивание – возможно более полное извлечение в раствор цинка и некоторых сопутствующих ему ценных компонентов при минимальном загрязнении раствора примесями, вредными для последующих операций отделения твердого от жидкого и электроосаждения цинка. В соответствии с этой основной задачей на цинкэлектролитных заводах решают вопросы о требуемом качестве сырья, о характере и режиме его обжига, о схеме и режиме выщелачивания, а также в известной степени и об аппаратурном оформлении процесса.

Обожженный цинковый концентрат содержит свободную окись цинка и некоторое количество соединений цинка, обладающих меньшей скоростью растворения в кислоте, чем окись цинка. Скорость выщелачивания обожженного цинкового концентрата при перемешивании с растворителем в основном определяется величиной поверхности твердой фазы и концентрацией серной кислоты в растворе.

Чем мельче зерна обожженного концентрата, тем быстрее проходит процесс выщелачивания. Поэтому практически процессу выщелачивания всегда предшествует классификация обожженного концентрата, т. е. выделение из него крупных частиц, так называемых песков, которые либо измельчают, либо выщелачивают в отдельном цикле при высокой остаточной концентрации серной кислоты.

В зависимости от применяемой на заводе схемы выщелачивания обожженного концентрата, непрерывной или периодической выбирают и способы классификации. При непрерывной схеме выщелачивания может быть применена сухая и мокрая классификация

обожженного концентрата, при периодической схеме выщелачивания применение мокрой классификация невозможно.

При промышленном осуществлении процесса выщелачивания стремятся приблизиться к принципу противотока, использовав его преимущества – наиболее полно перевести в раствор цинк и в то же время нацело использовать растворяющий реагент – серную кислоту. В связи с этим процесс выщелачивания разделяют на две стадии: нейтральную и кислую. Растворителем служит отработанный электролит цеха электролиза, содержащий 100–150 *г/л* свободной серной кислоты.

На кислой стадии наряду с выщелачиванием цинка протекают основные реакции перехода в раствор примесей. Выщелачивание заканчивают при 2–3 *г/л* кислоты. На нейтральной стадии выщелачивания раствор, содержащий кислоту, цинк и загрязняющие его примеси, приводят в контакт с избытком обожженного концентрата, при этом избыточная кислота раствора нейтрализуется окисью цинка до pH = 5,2 ÷5,4, и примеси железа, мышьяка, сурьмы, кремнезема и др. гидролитически осаждаются.

При проектировании и строительстве нового цинкового завода выбирают ту или иную технологическую схему. Исследовательские работы, предварительно проведенные с концентратом, который будут перерабатывать на этом заводе по разным схемам, позволяют сделать сравнение и выбрать наилучшую схему.

Теория процесса выщелачивания

Знание теории процесса выщелачивания позволит получить ответы на два основных вопроса: возможно ли в принципе протекание процесса и с какой скоростью он будет протекать.

Для ответа на первый вопрос используют методы химической термодинамики: возможность взаимодействия реагента с тем или иным минералом определяется знаком изменения изобарно-изотермического потенциала. Если реакция идет с уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы, то она может протекать самопроизвольно. При этом чем больше убыль изобарного потенциала, тем более легко и полностью будет протекать реакция. Но если реакция сопровождается ростом изобарного потенциала, то она самопроизвольно не идет, т. е. реагент не выщелачивает интересующий нас компонент. Эти положения могут быть иллюстрированы таблицей, в которой приведены стандартные изобарно-изотермические потенциалы (ΔZ^o) реакции взаимодействия некоторых соединении цинка, меди и кадмия с раствором серной кислоты (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Возможность протекания реакций взаимодействия некоторых соединений цинка, серной кислоты, меди и кадмия с раствором

Реакция	ΔZ°_{298} *ккал/моль*	Возможность протекания реакции
$ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 + S$	+ 3,20	Не протекает
$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$	- 24,85	Протекает
$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$	- 44,21	»
$Cu_2S + 2\ H_2SO_4 = 2\ CuSO_4 + 2\ H_2 + S$	+ 32,4	Не протекает
$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$	- 20,39	Протекает
$CdO + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O$	- 34,79	»

Из табл. 3.7 следует, что окислы металлов цинка, меди, кадмия легко растворимы в серной кислоте, в то время как сульфиды этих металлов в нормальных условиях не растворяются.

Ответ на второй вопрос дает кинетика процесса. Растворение любого твердого вещества – процесс гетерогенный и, следовательно, скорость его должна определяться законами кинетики гетерогенных процессов. При прочих равных условиях скорость процесса выщелачивания пропорциональна поверхности соприкосновения твердой фазы с жидкостью.

Процесс растворения состоит из трех стадий. Первая из них – стадия переноса реагирующих частиц растворителя к поверхности, на которой происходит взаимодействие.

Вторая стадия – собственно взаимодействие твердой поверхности с частицами реагента. Третья стадия состоит в отводе продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Согласно представлениям, развитым более полувека тому назад А. Н. Щукаревым, Нернстом, Бруннером и др., скорость самого процесса растворения всегда очень велика. Скорость же диффузионных процессов много меньше, поэтому у поверхности растворяющегося тела имеется слой насыщенного раствора.

Диффузия частиц растворителя и отвод растворенного вещества от поверхности происходит с конечной скоростью через пленку неподвижной жидкости толщиной около 20–40 *мкм*.

Эта теория дает только качественное представление о характере происходящих явлений. В отдельных конкретных случаях в нее должны быть внесены коррективы в двух направлениях: во-первых, природа пограничного слоя жидкости на границе раздела фаз зависит

от характера движения жидкости относительно поверхности твердого тела; во-вторых, скорость процесса растворения, если он сопровождается химической реакцией, не всегда намного выше скорости диффузии. В некоторых случаях скорость химической реакции бывает меньше скорости диффузии или соизмерима с ней. Если жидкость движется относительно поверхности твердого тела, то, согласно современным представлениям, только непосредственно прилегающий к поверхности слой жидкости молекулярной толщины неподвижен. Все остальные слои жидкости движутся. Это в равной степени относится и к ламинарному (послойному) движению потока, и к турбулентному (хаотическому). При турбулентном движении пограничный слой меньше, чем при ламинарном.

Согласно теории физико-химической гидродинамики, предложенной В. Г. Левичем, диффузия частиц вещества из раствора к поверхности твердого тела осуществляется двояким образом: во-первых, при разности концентрации возникает молекулярная диффузия; во-вторых, частицы вещества, растворенного в жидкости, увлекаются ею в процессе движения и переносятся вместе с ней. Совокупность обоих процессов называется конвективной диффузией. Скорость молекулярной диффузии много меньше, чем конвекция. Поэтому при ламинарном потоке в пограничном слое только в самых близлежащих к поверхности слоях жидкости, которые двигаются очень медленно, вещество переносится диффузией. В остальной части пограничной зоны перенос осуществляется в основном конвекцией, и здесь концентрация реагента практически такая же, как в толще раствора.

Скорость потока диффузии в диффузионном слое определяется уравнением

$$\frac{-dC}{dt} = \frac{\Delta}{\delta_{д}}(\tilde{N} - \tilde{N}_0),$$

где Δ – коэффициент диффузии; C – концентрация реагента в толще раствора; C_0 – концентрация реагента у поверхности твердого тела; $\delta_д$ – толщина диффузионного слоя. Это уравнение справедливо и при турбулентном потоке жидкости.

Если в раствор переходит основная масса твердой фазы, как при выщелачивании обожженных цинковых концентратов, то растворение идет практически только с поверхности зерен. Растворитель омывает зёрна твердой фазы, и скорость процесса выщелачивания будет определяться условиями конвекции раствора и скоростью процесса растворения.

Для вывода уравнения скорости выщелачивания необходимо знать механизм процесса в каждом конкретном случае. В общем виде уравнение скорости выщелачивания может быть представлено формулой

$$\frac{-dC}{dt} = \frac{K_1 S \Delta}{K_1 \delta_{ä} \Delta} \tilde{N},$$

где K_1 – константа; S – поверхность раздела фаз; Δ – коэффициент диффузии; C – концентрация реагента; $\delta_{ä}$ – толщина диффузионного слоя.

Этому уравнению подчиняется большое число гетерогенных реакций выщелачивания. Если диффузия к поверхности велика, то в знаменателе уравнения $K_1\delta_Д < \Delta$ величиной $K_1\delta_Д$ можно пренебречь. Тогда уравнение превратится в чистое уравнение первого порядка. Это означает, что при достаточно большом потоке диффузии и малом значении константы скорости реакции K_1 скорость процесса целиком контролируется скоростью самой реакции. Наоборот, если $K_1\delta_Д > \Delta$, то мы получим уравнение диффузии, т. е. процесс целиком контролируется скоростью диффузии.

Схема непрерывного выщелачивания

Большинство отечественных заводов и ряд предприятий за рубежом, в том числе крупнейшие в мире заводы в Трейле (Канада), Грейт-Фоллсе и Анаконде (США) работают по непрерывной схеме. Обычно при этом применяют двухстадийное противоточное выщелачивание.

Основная цель нейтрального цикла – нейтрализовать кислоту и довести растворы до pH = 5,2 ÷.5,4, т. е. создать условия, оптимальные для протекания процессов очистки раствора. Обожженный концентрат после сухой классификации или верхний слив нейтральных конусных классификаторов, содержащий твердые частицы размером не более 0,15 *мм*, поступает в серию последовательно установленных баков обычно с пневматическим перемешиванием. Пульпа из баков самотеком поступает в сгустители, где она отстаивается. В нейтральной ветви выщелачивания идут реакции растворения сульфата цинка и окиси цинка, гидролиз и соосаждение примесей, коагуляция кремневой кислоты.

В конце процесса выщелачивания свободная серная кислота нейтрализуется почти полностью, pH раствора повышается до 5,2 ÷ 5,4. При этих

значениях pH наиболее успешно проходит процесс отстаивания пульпы и осветления раствора. Скорость отстаивания зависит от продолжительности перемешивания после достижения нужного pH. Передержка пульпы в баках с перемешиванием ухудшает отстаивание. Для ускорения осветления раствора применяют некоторые органические поверхностно активные вещества – флокулянты. В последние годы для этой цели успешно применяют полиакриламид. Производительность сгустителей составляет 2,5–3,0 $м^3$ осветленного раствора в сутки с 1 $м^2$ площади отстаивания.

Верхний слив сгустителей нейтральней ветви (ВСНС) направляют на очистку от меди, кадмия, кобальта и других примесей. Сгущенную нейтральную пульпу с отношением ж : т = 2 ÷ 3 : 1, содержащую 25–30 % цинка в твердом, часть которого находится в виде свободной окиси цинка, направляют в кислую ветвь.

Назначение кислого цикла – перевести максимальное количество цинка в раствор при минимальном извлечении примесей, освободиться частично от некоторых примесей (Fe, As, Sb, SiO_2) и произвести глубокое окисление оставшихся в растворе мышьяка и германия, с тем чтобы подготовить их полное удаление в последующем нейтральном цикле. Имеет место равновесие в балансе примесей : в кислой ветви переходит в раствор не больше примесей, чем осаждается в нейтральном цикле. Если это равновесие нарушается, то в растворе накапливаются кремнезем, железо и др. и процесс расстраивается.

Кислое выщелачивание проводят следующим образом: сгущенную нейтральную пульпу закачивают в первый бак, туда же подают отработанный электролит и кислый верхний слив из классификационного отделения, кислотность здесь поддерживают в пределах 5–10 *г/л* H_2SO_4. Отсюда пульпа последовательно перетекает через 4–5 баков, в последнем баке кислотность составляет 1–3 *г/л* H_2S0_4.

Из последнего бака пульпу с отношением ж : т = 10 ÷ 12:1 направляют в сгустители. В сгустителях кислой ветви наряду с процессом отстаивания продолжается дальнейшее растворение окислов цинка, нейтрализация кислоты и осаждение примесей. При этом pH нижнего слива сгустителей повышается до 4,0–4,5. Сгущенную пульпу направляют в бункера рамных вакуум-фильтров. После фильтрования на рамном вакуум-фильтре кек репульпируют и пульпу направляют на вторую стадию фильтрации, которую осуществляют па дисковых вакуум-фильтрах. Фильтрат с рамных и дисковых фильтров и верхний слив кислых сгустителей (ВСКС), подкрепленный отработанным электролитом до концентрации 20–40 *г/л* H_2SO_4, направляют в окислительный бак с перемешиванием, куда также вводят MnO_2 для перевода двухвалентного железа в

трехвалентное. Содержание двухвалентного железа после окисления пиролюзитом составляет 30–50 *мг/л.*

Из окислительного бака раствор направляют на смыв обожженного концентрата.

В табл. 3.8 приведены анализы продуктов, получаемых на разных переделах схемы.

Таблица 3.8

Химический состав обожженного концентрата и продуктов его переработки по непрерывной двухстадийной схеме выщелачивания

Продукт	Содержание, %													
	$Zn_{об}$	Zn_{H2SO4}	Zn_{H2O}	Cu	Pb	Cd	Fe	As	Sb	SiO_2	Co	Ni	$S_{об}$	S_S
Цинковый концентрат,%	50,0	-	-	1,3	0,5	0,16	9,0	0,08	0,005	3,0	0,002	-	33	33
Обожженный концентрат,%	58,0	54,7	0,2	1,4	0,5	0,14	9,6	-	-	3,3	0,002	-	0,9	0,3
Пески (кислые),%	10,7	5,4	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Цинковый кек,%	24,0	3,0	7,0	2,0	1,34	0,23	24,7	-	-	-	-	-	-	-
ВСНС,*г/л*	143	-	-	1,5	-	0,3	0,07	0,0005	0,0003	-	0,007	0,002	-	-
ВСКС, *г/л*	140	-	-	-	-	-	1,5	0,7	0,3	2,0	0,007	0,002	-	-

3.3.3.2.3. Очистка раствора сульфата цинка от примесей

Общие сведения

Раствор сернокислого цинка, направляемый в цех электролиза, должен быть очищен от примесей.

Присутствующие в растворе примеси в зависимости от способа выведения можно разделить на группы:

1. Железо, алюминий, медь, мышьяк, сурьма, германий, индий, галлий, кремнезем;
2. Медь, кадмий, никель, таллий;
3. Кобальт, хлор, фтор;
4. Калий, натрий, магний, марганец.

Примеси первой группы удаляются из раствора гидролизом, соосаждением, адсорбцией и коагуляцией. Гидролитическая очистка происходит при нейтральном выщелачивании обожженного концентрата и сгущении нейтральной пульпы.

Очистка от примесей второй группы – цементационная, основана на электрохимическом вытеснении электроположительных металлов-примесей более электроотрицательным металлическим цинком. Примеси третьей группы удаляют с помощью некоторых реагентов, образующих с этими примесями труднорастворимые соединения.

Примеси четвертой группы накапливаются в растворе цинкэлектролитного производства. Для освобождения раствора от этих примесей часть раствора выводят из производственного цикла, используя содержащийся в нем цинк.

Гидролитическая очистка

При осаждении из раствора труднорастворимых соединений очередность их выделения в осадок определяется величиной изобарного потенциала процесса. В первую очередь в осадок будут переходить те металлы, образование труднорастворимых соединений которых сопровождается максимальным уменьшением изобарного потенциала. Чем больше абсолютная величина стандартного изобарного потенциала реакции образования труднорастворимого соединения, тем (в степенной зависимости) меньше величина произведения растворимости, т. е. тем меньше растворимость образующихся соединений.

В табл. 3.9 приведен рассчитанный на основании данных термодинамических таблиц стандартный ряд pH гидратообразования, отнесенный к растворам с активностью осаждающихся катионов, равной единице, и связанные с ним величины.

При осаждении из раствора сульфата цинка гидроокисей прежде всего начнут осаждаться те металлы, pH гидратообразования и, следовательно, растворимость которых меньше.

pH гидратообразования зависит также от концентрации катиона в растворе н температуры. На рис. 3.14 показано влияние концентрации металлов на pH осаждения его гидроокиси, согласно исследованию Б.В. Громова. Как видно из данных табл. 3.8 и рис. 3.14, нейтральная пульпа при содержании в жидкой ее части 100 – 120 *г/л* цинка имеет pH = 5,5 ÷ 5,9; при этом железо трехвалентное, мышьяк, сурьма, олово, алюминий имеют pH меньше этой величины и будут выделяться в осадок.

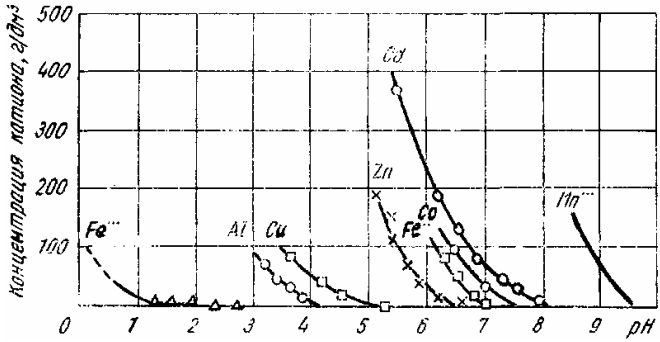


Рис. 3.14. Влияние концентрации катиона в растворе на pH осаждения гидроокисей металлов

Железо в кислом растворе находится в форме сульфата закиси $FeS0_4$ и сульфата окиси $Fe_2(SO_4)_3$. Вследствие присутствия в кислой пульпе восстановителей содержание трехвалентного железа всегда меньше, чем двухвалентного. Как следует из данных табл. 3.9, двухвалентное железо при нейтральном выщелачивании не будет гидролизовать, так как pH = 6,7.

Для полноты осаждения его необходимо окислить до трехвалентного, которое гидролизует по реакции

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O = 2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2SO_4.$$

В действительности в условиях нейтрального выщелачивания обожженного концентрата осаждаются основные сульфаты железа типа $Fe(OH)SO_4$, так как гидроокиси в чистом виде осаждаются только из очень разбавленных растворов.

В кислой среде железо можно окислить двуокисью марганца (пиролюзитом) по реакции

$$2\ FeSO_4 + MnO_2 + 2\ H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + H_2O.$$

Практически окисление железа проводят в окислительном баке, в который направляют растворы из кислого сгустителя (ВСКС), из цеха переработки вельц-окислов, из кадмиевого цеха. Тонкоизмельченная марганцевая руда, содержащая пиролюзит, - активный окислитель.

Используют как окислитель также марганцевый шлам с анодов из ванн электроосаждения цинка.

Таблица 3.9

Равновесные значения pH образования гидратов окислов некоторых металлов и связанные с ними величины

Схема реакции гидролиза	ΔZ^0 образования		Произведение растворимости *Пр*	Растворимость *моль/л*	pH гидратообразования
	гидратов *ккал/моль*	Окислов *ккал 2-экв*			
$Mg^{2+} + 2H_20 = Mg(OH)_2 + 2H^+$	–15,38	– 7,7	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	8,4
$Ni^{2+} + 2H_20 = Ni(OH)_2 + 2H^+$	–18,90	– 9,4	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	7,1
$Cd^{2+} + 2H_20 = Cd(OH)_2 + 2H^+$	–19,01	– 9,5	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	7,0
$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$	–20,18	–10,1	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	6,7
$Co^{2+} + 2H_2O = Co(OH)_2 + 2H^+$	–20,93	–10,4	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	6,4
$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H^+$	–22,29	–11,1	$4.5 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	5,9
$Cu^{2+} + 2\ H_2O = Cu(OH)_2 + 2H^+$	–26,24	–13,1	$5,6 \cdot 10^{-20}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	4,5
$Al^{3+} + 3H_2O = A1(OH)_3 + 3H^+$	– 44,66	–14,9	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$2.9 \cdot 10^{-9}$	3,1
$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	–51,01	–17,0	$4.0 \cdot 10^{-38}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	1,6
$Sn^{2+} + 2H_2O = Sn(OH)_2 + 2H^+$	–34,52	–17,2	$5,0 \cdot 10^{-26}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	1,4
$Sb^{3+} + 3H_2O = Sb(OH)_3 + 3H^+$	–52,49	–15,5	$4,0 \cdot 10^{-42}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	1,2

Исследованиями Л. С. Гецкина показано, что железо может быть окислено кислородом воздуха. В чистом растворе сульфата цинка окисление железа кислородом идет очень медленно. Присутствующие в растворе ионы меди являются катализатором, сильно ускоряющим процесс окисления железа. При нейтральном выщелачивании ионы двухвалентной меди также окисляют железо.

А. П. Снурников установил, что медь в зависимости от кислотности ведет себя либо как окислитель, либо как восстановитель. Взаимодействие этих компонентов может быть представлено реакцией

$$Fe^{2+} + Cu^{2+} = Fe^{3+} + Cu^{+}.$$

При pH > 2,5 ионы двухвалентной меди окисляют закисное железо, а при pH < 2,5 ионы одновалентной меди восстанавливают трехвалентное железо до двухвалентного; это происходит на стадии кислого выщелачивания сгущенной нейтральной пульпы.

Различное направление реакции объясняется изменением величины окислительно- восстановительного потенциала системы Fe^{2+} | Fe^{3+} и Cu^{2+} | Cu^{+} в связи с образованием твердых фаз при нейтрализации раствора.

Гидролиз ионов меди происходит по реакции

$$CuSO_4 + 2\ H_2O = Cu\ (OH)_2 + H_2SO_4.$$

Скорость гидролиза меди лимитируется скоростью нейтрализации выделяющейся при этом кислоты. При малом избытке нейтрализующего вещества или его низкой реакционной способности замедленная нейтрализация образовавшейся кислоты приводит к снижению pH раствора и вследствие этого ухудшению гидролитической очистки раствора от других примесей.

В связи с этим при переработке концентратов с высоким содержанием меди очистка раствора от примесей затруднена.

Алюминий в процессе нейтрального выщелачивания ведет себя подобно трехвалентному железу, т. е. гидролизует с большой полнотой при pH = 3,1 ÷ 4,0.

Мышьяк и сурьма при нейтрализации раствора в присутствии железа гидролизуют и выпадают в осадок. Осаждение мышьяка и сурьмы возможно также в результате образования ими химических соединений с железом, цинком, кадмием. Исследованиями А. Л. Цефта с сотрудниками было показано, что при взаимодействии мышьяка с железом образуются арсенаты и арсениты.

Наименее растворимое соединение – арсенат железа– образуется при pH = 1,8 ÷ 2,0 по реакции

$$Fe_2\ (SO_4)_3 + H_2AsO_4 = 2\ FeAsO_4 + 3\ H_2SO_4.$$

Мышьяк выделяется наиболее успешно, если он и железо находятся в высшей валентности. Арсенаты цинка образуются при более высоком значении pH – 5,0 5,5.

В процессе нейтрального выщелачивания в присутствии железа сурьма выделяется в осадок.

Как и в случае с мышьяком, сурьма удаляется наиболее полно, если она содержится в растворе в пятивалентной форме. Исследованиями Е. А. Давыдовской показано, что пятивалентная сурьма удаляется нацело при соотношении Fe : Sb = 10 : 1, а трехвалентная –только при отношении 20 : 1. При низком содержании мышьяка и сурьмы, составляющим несколько миллиграммов в литре раствора, соосаждение их с основными сульфатами железа происходит путем адсорбции и хемосорбции. Поэтому для полноты удаления этих примесей при гидролитической очистке раствора сульфата цинка необходим большой избыток ионов трехвалентного железа. Вместе с тем, при высоком содержании железа вследствие образования при нейтрализации объемистых осадков – основных сульфатов железа – затрудняются процессы отстаивания и фильтрации пульпы. Поэтому содержание железа в кислом растворе не должно превышать 1,5–2,0 *г/л.*

При гидролитической очистке раствора в осадок удаляются германий, индий, галлий, теллур. Осаждение происходит более полно в присутствии железа. Механизм осаждения изучен недостаточно. Высказано предположение, что германий удаляется, адсорбируясь на основных солях железа при pH выше 2,5.

Повышение pH в процессе нейтрального выщелачивания приводит к коагуляции кремнекислоты, переходу золя в гель и к укрупнению коллоидных частиц. Начало коагуляции зависит от концентрации кремнезема в кислом растворе. По данным А. Д. Маянц, гель кремнекислоты образуется при следующих значениях pH:

Содержание SiO_2, *г/л*.	12,0	8,0	2,0–2,5	1,0–2,0
pH начала коагуляции	3,5–3,6	4,1–4,2	4,7–4,8	5,0–5,1

Если нейтрализация произошла недостаточно полно, то высокое остаточное содержание кремнекислоты осложняет проведение последующей операции очистки раствора от меди и кадмия цинковой пылью, так как эта кремнекислота выпадает в осадок на фильтровальной ткани и прекращает процесс фильтрации раствора после очистки.

Как уже было указано, гидролитическая очистка раствора сульфата цинка происходит при нейтрализации раствора избытком обожженного концентрата на стадии нейтрального выщелачивания. При этом остаточное содержание примесей в растворе составляет, *мг/л:* 2– 10 Fe^{3+}; 40–50 Fe^{2+}; 0,3–0,6 As; 0,2–0,3 Sb; 0,1 Ge; 200–300 SiO_2; 500–1000 Cu.

При высоком содержании в исходном растворе мышьяка, сурьмы, германия иногда не удается достигнуть при очистке в одну стадию полноты освобождения раствора от этих примесей. Это бывает, на-

пример, при переработке различных пылей и возгонов с высоким содержанием примесей. В этом случае приходится проводить вторично гидролитическую очистку раствора, вводя дополнительное количество трехвалентного железа.

Очистка раствора методом цементации

В основе процесса цементации примесей из раствора сульфата цинка металлическим цинком лежит электрохимическая реакция

$$Me^{2+} + Zn = Me + Zn^{2+}.$$

При этом металл-примесь переходит из ионного состояния в металлическое, а цинк – из металлического в ионное. Реакция цементации протекает в том случае, когда она сопровождается убылью термодинамического изобарного потенциала. Это происходит, если вытесняемый металл обладает более положительным электрохимическим потенциалом, чем цинк. При избытке цинка процесс цементации будет идти до тех пор, пока не наступит равновесие, определяемое равенством изобарных потенциалов или, что то же самое, равенством электрохимических обратимых потенциалов обоих металлов.

В табл. 3.10 приведены данные, характеризующие стандартные потенциалы металлического цинка и некоторых примесей, содержащихся в растворе, и отношение активностей этих металлов в растворе в равновесном состоянии. Из данных табл. 3.10 видно, что имеется термодинамическая возможность почти нацело удалить цементацией цинком из раствора медь, кадмий, никель, железо. Однако в действительности термодинамическое равновесие не всегда достигается. Медь и кадмий выделяются из раствора легко, никель осаждается труднее, а железо практически не выделяется цинком из раствора.

Таблица 3.10

Отношение активностей ионов вытесняемого металла и цинка в состоянии равновесия

Вытесняемый металл	**Стандартный потенциал металла, *в***		a_{Me} / a_{Zn}
	цинка	**вытесняемого**	
Медь	– 0,763	+ 0,34	$1{,}0 \cdot 10^{-38}$
Никель	– 0,763	– 0,23	$5{,}0 \cdot 10^{-19}$
Кадмий	– 0,763	– 0,40	$3{,}2 \cdot 10^{-13}$
Железо	– 0,763	– 0,44	$8{,}0 \cdot 10^{-12}$

Согласно общепринятому взгляду, цементация – это процесс, протекающий в короткозамкнутом элементе с анодом – цинком и катодом – осаждаемым металлом. В отличие от коррозионного процесса, цементация протекает при сравнительно большой скорости и скорость ее не постоянна, а убывает со временем. Вследствие явления поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода более положительным, что влечет уменьшение силы тока гальванического элемента. Следовательно, полнота реакции цементации определяется величиной поляризации электродов во время протекания процесса. Все факторы, благоприятствующие увеличению разности потенциалов анодного и катодного участков, повышают полноту выделения из раствора примесей металлическим цинком. Установлено, что определяющий процесс при цементации примесей металлическим цинком– катодная поляризация.

Практически на большинстве заводов очистку проводят только от меди и кадмия цинковой пылью. Существуют два способа получения цинковой пыли. Первый способ – конденсация паров дистилляционного цинка в ректификационных колонках при низких температурах позволяет получать тонкую и активную цинковую пыль, технология – довольно сложная и трудоемкая. При втором способе цинковую пыль получают, распыляя струю расплавленного электролитного цинка струей сжатого воздуха под давлением 4–6,5 *ат.* С целью улучшения конструкции форсунки для распыления жидкого цинка была разработана конструкция вихревого ультразвукового распылителя. При использовании этой форсунки получается тонкодисперсная пыль, близкая по крупности к ректификационной.

Раствор очищают в одну или две стадии в периодически или непрерывно действующих баках с механическим перемешиванием.

Химические методы очистки раствора

Раствор очищают от кобальта осаждением его альфа-нитрозо-бета-нафтолом $C_{10}H_4NO(OH)$ или ксантогенатом $C_2H_5OCS_2K$. На зарубежных заводах, как правило, применяют первый способ (заводы Рисдон, Трейл, Флин-Флон). Реагентами служат бета-нафтол и нитрит натрия. Эти реагенты образуют в растворе альфа-нитрозо-бета-нафтол, дающий нерастворимые соединения не только с кобальтом, но также с железом, медью и кадмием. Поэтому для уменьшения расхода

реагентов операцию очистки раствора проводят после удаления из него других примесей .

Раствор очищают следующим способом: в заполненный раствором бак с мешалкой вводят серную кислоту до содержания 0,1–0,3 *г/л* H_2SO_4 и реагенты: бета-нафтол в едком натре и нитрит натрия. Раствор перемешивают 2 – 4 ч при температуре 40–50 °С. При этом осаждается малорастворимое соединение альфа-нитрозо-бета-нафтол кобальта. На 1 вес. ч. кобальта расходуется вес. ч. : 10,5 бета-нафтола, 6,7 нитрита натрия, 3,2 каустической соды, 13,0 извести. Перед фильтрацией пульпу нейтрализуют известью до pH = 5,4. Избыток реагентов вредно отражается на процессе электроосаждения цинка. Поэтому в последнее время способ усовершенствован дополнительным пропусканием раствора через слой сорбента для поглощения остатков реагента. Па заводе Файнцинк (Германия) для этой цели применяют ионообменную смолу вофатит Е.

Опыты, проведенные на одном из отечественных заводов, показали, что для этой цели с успехом может быть использован активированный уголь. Остаточное содержание кобальта после очистки составляет 1 – 2 *мг/л.* Обычно очищают не весь раствор, а такую его часть, чтобы содержание кобальта в растворе, направляемом на электроосаждение цинка, составляло 3 – 4 *мг/л.*

На всех отечественных заводах применяют очистку раствора от кобальта с помощью этилового ксантогената калия или натрия. Имеются две точки зрения на механизм реакции взаимодействия кобальта с ксантогенатом калия: одни исследователи считают, что осаждение кобальта ксантогенатами протекает только с образованием трехвалентного ксантогената кобальта, другие считают, что для этого процесса характерно образование двухвалентного ксантогената кобальта. Большинство исследователей придерживается той точки зрения, что при осаждении кобальта из раствора с повышенным pH = 4,8 ÷ 5,2 и при избытке ксантогената образуется трехвалентный этилксантогенат кобальта по реакциям:

$$2\,(C_2H_5OCS_2K) + 2\,Co^{2+} = (C_2H_5OCS_2)_2\,Co + 2K^+ ,$$

$$4\,(C_2H_5OCS_2K) + 2\,Cu^{2+} \rightarrow Cu_2(C_2H_5OCS_2)_2 + (C_2H_5OCS_2)_2 + 4\,K^+,$$

$$2\,Co\,(C_2H_5OCS_2)_2 + (C_2H_5OCS_2)_2 \rightarrow 2\,Co\,(C_2H_5OCS_2)_3.$$

Большой избыток ксантогената калия в растворе, высокое значение pH и присутствие окислителей создают благоприятные условия для окисления ксантогената и образования в растворе диксантогената $(C_2H_5OCS_2)_2$, который является окислителем двухвалентного ксантогената кобальта.

Поскольку для осаждения кобальта важно присутствие диксантогената, для образования которого необходимы окислители, то в промышленных условиях при осаждении кобальта из цинкового электролита, кроме большого избытка ксантогената, вводят ионы меди, перманганат или другие окислители.

3.3.3.2.4. Электроосаждение цинка

Общие сведения

Цинк – один из наиболее электроотрицательных тяжелых металлов. Его стандартный потенциал равен –0,762 *в,* а водорода +0,0 *в*, т. е. $E_{H2} > E_{Zn}$. В силу этого электроосаждение цинка – один из самых неустойчивых электрохимических процессов. Преимущественное выделение более отрицательного цинка перед водородом возможно благодаря высокому перенапряжению водорода на цинке. Поэтому в процессе электроосаждения необходимо соблюдать условия, обеспечивающие сохранение высокого перенапряжения водорода на цинке. Все факторы, снижающие перенапряжение водорода, способствуют его разряду, коррозии цинка и в конечном итоге приводят к снижению выхода по току и расстройству процесса электроосаждения цинка.

Особое влияние на перенапряжение водорода оказывают плотность тока, температура, состояние поверхности катодно осажденного цинка, состав электролита и присутствие различных примесей в нем. Изучению влияния этих факторов на процесс электроосаждения цинка посвящено много работ.

Практически электроосаждение цинка осуществляют в ящичных ваннах с нерастворимым свинцовым или свинцово-серебряным анодом. В ванну непрерывно подают очищенный нейтральный раствор сернокислого цинка и выводят отработанный электролит. Цинк осаждается на матрицы из алюминия, с которых его периодически один раз в сутки снимают вручную; листы катодного цинка переплавляют в индукционных печах под слоем хлористого аммония, расплавленный металл разливают в изложницы. Многочисленные попытки создать новую конструкцию непрерывно работающего электролизера с механическим съемом катодно осажденного цинка не увенчались успехом

Электрохимические свойства цинка

При электроосаждении цинка из водного раствора его сернокислой соли, содержащего свободную серную кислоту и примеси, возможно протекание следующих электрохимических реакций:

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn,$$
$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2,$$
$$Me^{2+} + 2e \rightarrow Me,$$
$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}.$$

В зависимости от потенциала катода, состава электролита и условий электроосаждения протекает та или иная электрохимическая реакция. Потенциал разряда ионов на катоде выражается формулой Нернста

$$E = E_0 + RT/nF \cdot \ln a + \eta,$$

где E_0 – нормальный потенциал иона;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

F – константа Фарадея; n – число зарядов иона;

a – активность иона, равная произведению концентрации на коэффициент активности f;

η – поляризация.

Для ионов цинка и водорода потенциалы разряда их могут быть представлены следующими выражениями:

$$E_{Zn} = -0{,}762 + 0{,}029 \lg f_{Zn} C_{Zn} - \eta_{Zn},$$
$$E_{н} = +0{,}058 \lg f_{H} C_{н} - \eta_{H}.$$

Экспериментально установлено, что разряд ионов водорода на цинковом катоде сопровождается высоким перенапряжением, около 1 *в*, в то время как поляризация разряда ионов цинка составляет всего десятки милливольт.

Это означает, что при активности ионов цинка и водорода, равных единце ($a_н = a_{Zn} = 1$), т. е. при сравнительно близких концентрациях обоих ионов, потенциал разряда ионов водорода будет более отрицателен, чем ионов цинка.

При катодной поляризации скорость разряда ионов цинка заметно выше скорости разряда ионов водорода, поэтому даже при высокой кислотности электролита и при значительных плотностях тока сила тока разряда ионов цинка больше силы тока разряда ионов водорода, что определяет высокие выходы по току для цинка. Все

факторы, снижающие перенапряжение водорода на цинке, меняют положение в сторону, невыгодную для электроосаждения цинка. Скорость разряда ионов водорода возрастает, а скорость разряда ионов цинка мало меняется, что приводит к возрастанию совместного выделения водорода и снижению выхода цинка по току.

Перенапряжение водорода на цинке зависит от ряда факторов: плотности тока на катоде, температуры электролита, содержания примесей и поверхностно активных добавок, состояния катодной поверхности и др. Теория перенапряжения водорода изложена в специальных работах. Здесь же рассмотрим влияние отдельных факторов на величину перенапряжения водорода на цинке. Связь величины перенапряжения водорода с плотностью тока выражается уравнением Тафеля $-\eta = a + b\lg i$.

Константа *a,* т. е. величина перенапряжения водорода при плотности тока, равной единице ($i = 1$ *а/см*^{2}*),* зависит от природы металла электрода, от состояния его поверхности, состава раствора и температуры. Константа *b* практически не зависит от природы материала и состава поверхности. Наиболее надежные значения константы *a* и *b* для реакции выделения водорода на цинке при температуре 20 °С составляют $a = 1{,}24$ *в,* $b = 0{,}118$ *в*.

3.4. МЕТАЛЛУРГИЯ АЛЮМИНИЯ

3.4.1. Свойства алюминия и области его применения

Алюминий – химический элемент третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 13, атомная масса 26,98. Устойчивых изотопов алюминий не имеет.

Химические свойства

Алюминий имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. На третьем (внешнем) энергетическом уровне атома алюминия находится три электрона, и в химических соединениях алюминий обычно трехвалентен. Из трех валентных электронов два расположены на s-подуровне и один на p-подуровне ($3s^2 3p^1$). Так как один p-электрон с ядром атома связан слабее, чем два спаренных s-электрона, то в определенных условиях, теряя p-электрон, атом алюминия становится одновалентным ионом, образуя соединения низшей валентности (субсоединения).

Кристаллизуется алюминий в гранецентрированной кубической решетке.

Алюминий химически активен. Уже в обычных условиях он взаимодействует с кислородом воздуха, покрываясь очень тонкой и прочной пленкой окиси Al_2O_3. Эта пленка защищает алюминий от дальнейшего окисления и обусловливает его довольно высокую коррозионную стойкость, а также ослабляет металлический блеск. В присутствии примесей ртути, натрия, магния и некоторых других прочность окисной пленки и ее защитное действие сильно понижаются.

В мелкораздробленном состоянии при нагревании на воздухе алюминий воспламеняется и сгорает с выделением большого количества тепла (~400 ккал/г-атом). С серой алюминий реагирует также при нагревании, образуя сульфид алюминия Al_2S_3. С хлором и жидким бромом он реагирует при обычной температуре, а с иодом – при нагревании или в присутствии воды, играющей роль катализатора.

В атмосфере фтора при комнатной температуре алюминий покрывается пленкой AlF_3, которая препятствует дальнейшей реакции; при темно-красном калении взаимодействие алюминия с фтором протекает очень энергично.

С азотом алюминий взаимодействует при нагревании выше 800° С, образуя нитрид алюминия AlN. Взаимодействие алюминия с углеродом начинается при 650° С, но протекает энергично при температуре около 1400° С с образованием карбида алюминия Al_4C_3.

Нормальный электродный потенциал алюминия в кислой среде – 1,66 В, в щелочной – 3,25 В.

Будучи амфотерным, алюминий растворяется в соляной кислоте и в растворах щелочей. В серной кислоте и разбавленной азотной кислоте алюминий растворяется медленно; в концентрированной азотной кислоте, в органических кислотах и в воде алюминий устойчив.

Применение алюминия

Как мы видим, алюминий обладает целым рядом свойств, которые выгодно отличают его от других металлов. Это небольшая плотность, хорошая пластичность и достаточная механическая прочность, высокие тепло- и электропроводность. Алюминий нетоксичен, немагничен и коррозионностойкий к ряду химических веществ. Благодаря этим свойствам он нашел исключительно широкое применение в самых различных отраслях современной техники. Этому способствует также относительно невысокая стоимость алюминия по сравнению с другими цветными металлами. Значительная часть

алюминия используется в виде сплавов с кремнием, медью, магнием, цинком, никелем, титаном и другими металлами. Промышленные алюминиевые сплавы обычно содержат не менее двух-трех легирующих элементов, которые вводятся в алюминий главным образом для повышения механической прочности.

Алюминиевые сплавы делятся на деформируемые и литейные. Деформируемые сплавы подвергают горячей и холодной обработке давлением, поэтому они должны обладать высокой пластичностью. Из деформируемых сплавов широкое применение нашли дуралюмины – сплавы алюминия с медью, магнием и марганцем. Имея небольшую плотность, дуралюмины по механическим свойствам приближаются к мягким сортам стали. Из литейных сплавов получают фасонные отливки различной конфигурации, для чего сплав заливают в металлические или песчаные формы. Широко известны литейные сплавы на основе алюминия – силумины, в которых основной легирующей добавкой является кремний (до 13 %). Наиболее ценными свойствами всех алюминиевых сплавов являются малая плотность (2,65–2,8), высокая удельная прочность (отношение предела прочности к плотности) и удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии.

В настоящее время алюминий и его сплавы используются практически во всех отраслях современной техники. Важнейшие потребители алюминия и его сплавов – авиационная и автомобильная промышленности, железнодорожный и водный транспорт, машиностроение, электротехническая промышленность и приборостроение, промышленное и гражданское строительство, химическая промышленность, производство предметов народного потребления.

Применение алюминия и его сплавов во всех видах транспорта, и в первую очередь воздушного, позволило решить задачу уменьшения собственной («мертвой») массы транспортных средств и резко увеличить эффективность их использования. Из алюминия и его сплавов изготовляют авиаконструкции, моторы, блоки, головки цилиндров, картеры, коробки передач, насосы и другие детали. Алюминием и его сплавами отделывают железнодорожные вагоны, в судостроении алюминиевые сплавы используют для изготовления корпусов судов, дымовых труб, спасательных лодок, радарных мачт, трапов и др.

Широко применяются алюминий и его сплавы в электротехнической промышленности для изготовления кабелей, шинопроводов, конденсаторов, выпрямителей переменного тока.

В приборостроении алюминий и его сплавы используются для изготовления кино- и фотоаппаратуры, радиотелефонной аппаратуры, различных контрольно-измерительных приборов.

Благодаря высокой коррозионной стойкости и нетоксичности алюминий широко применяют при изготовлении аппаратуры для производства и хранения крепкой азотной кислоты, органических веществ и пищевых продуктов. Алюминиевая фольга для упаковки пищевых продуктов, будучи более прочной и дешевой, полностью вытеснила оловянную.

Алюминий высокой чистоты широко используется в новых отраслях техники – ядерной энергетике, электронике, радиолокации, а также для защиты металлических поверхностей от действия различных химических веществ и атмосферной коррозии.

В металлургической промышленности алюминий применяют в качестве восстановителя при получении ряда металлов (хрома, кальция, марганца и др.) алюминотермическими способами, для раскисления стали, сварки стальных деталей.

В последнее время алюминий и его сплавы широко применяются в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц и др.

По масштабам производства и значению в народном хозяйстве алюминий прочно занял первое место среди других цветных металлов.

3.4.2. Распространение алюминия в природе

Алюминий – один из наиболее распространенных элементов в природе: по содержанию в земной коре (7,45 %) он уступает только кислороду и кремнию.

Вследствие высокой химической активности алюминий в природе встречается только в связанном виде. Число минералов, содержащих алюминий, очень велико: по данным академика А. Е. Ферсмана, их насчитывается около 250. Ниже приведены наиболее часто встречающиеся в природе такие минералы и содержание в них $A1_2O_3$, %:

Корунд $A1_2O_3$	100,0
Диаспор, бемит $A1_2O_3 \cdot H_2O$	85,0
Шпинель $Al_2O_3 \cdot MgO$	71,0
Гидраргиллит (гиббсит) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65,4
Кианит, андалузит, силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63,0
Каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Алунит $K_2SO_4 \cdot A1_2(SO_4)_3 \cdot 4AI(OH)_3$	37,0
Нефелин $((Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32,3 - 35,9
Лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	23,5
Альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	19,3

Ортоклаз $K_2O \cdot A!_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18,4
Серицит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_3 \cdot 2H_2O$	38,4

Наиболее распространены из содержащих алюминий минералов алюмосиликаты: полевые шпаты (ортоклаз, альбит), нефелин, минералы группы силлиманита, лейцит и др. Эти алюмосиликаты имеют первичное происхождение, являясь главной составляющей многих вулканических пород. Первичное происхождение имеют также химические соединения окиси алюминия с окислами других металлов (шпинели) и корунд. Прозрачные разновидности корунда, окрашенные окислами других металлов, являются драгоценными камнями (рубин, сапфир).

В результате выветривания горных пород первичного происхождения образовались многочисленные вторичные породы, которые характеризуются более высоким содержанием окиси алюминия. В составе этих вторичных пород алюминий находится в виде гидроокисей (бокситы), каолинита (глины, каолины, глинистые сланцы), алунита (алунитовые породы).

Из алюминиевой руды, как правило, сначала извлекают техническую окись алюминия (глинозем), из которой затем получают алюминий. Далеко не все горные породы, содержащие алюминий, могут быть использованы для получения глинозема. Возможность использования горной породы в качестве алюминиевой руды определяется технико-экономической целесообразностью переработки этой породы известными способами. В настоящее время к алюминиевым рудам можно отнести бокситы, нефелиновые и алунитовые породы, каолины, кианитовые породы и серициты. Сырьем для получения глинозема также могут быть высокоглиноземистые золы, образующиеся при сжигании углей, металлургические шлаки, отходы обогащения углей.

3.4.3. Классификация способов производства глинозема

Глинозем получают в промышленности различными способами в зависимости от состава и свойств исходного сырья. Эти способы можно подразделить на щелочные, кислотные и комбинированные кислотно-щелочные. В настоящее время практически весь глинозем получают щелочными способами, которые в свою очередь можно подразделить на гидрохимические, термические и комбинированные щелочные.

Наиболее широкое применение нашел в промышленности щелочной гидрохимический способ Байера. Способом Байера перерабатывают высококачественные бокситы с низким содержанием кремнезема. Боксит обрабатывают щелочным раствором, при этом образуется растворимый в воде

алюминат натрия. Из раствора алюмината после отделения его от нерастворимых соединений железа, кремния и др. выделяют гидроокись алюминия. Щелочной гидрохимический способ применим также для переработки восстановленной алунитовой руды.

К термическим относятся следующие способы производства глинозема: щелочного спекания, восстановительная плавка, бесщелочного спекания. По способу щелочного спекания окись алюминия переводят в щелочной алюминат спеканием руды с необходимыми добавками. Полученный твердый алюминат переводят в раствор. При бесщелочном спекании окись алюминия руды переводят в алюминат кальция. Полученный алюмокальциевый спек перерабатывают на глинозем. Восстановительная плавка основана на восстановлении в электропечи или в доменной печи окислов железа и части других окислов руды с получением в качестве побочного продукта ферросилиция или чугуна и шлака, в который переходит окись алюминия в виде алюмината кальция. Из шлака далее получают глинозем. Термические способы производства глинозема разработаны применительно к самым различным видам сырья.

Комбинированный щелочной способ производства глинозема может быть осуществлен по двум схемам – параллельной и последовательной. Параллельная схема обычно предусматривает параллельную переработку двух типов боксита: высококачественного - способом Байера и худшего качества – способом щелочного спекания. Такое сочетание двух схем в одном производстве позволяет улучшить его технико-экономические показатели. Последовательная схема разработана для переработки низкокачественных бокситов, из которых сначала часть глинозема извлекают методом Байера, а затем оставшийся шлам перерабатывают методом щелочного спекания.

В кислотных способах обработкой алюминиевой руды кислотой (H_2SO_4, HC1, HNO_3) получают раствор алюминиевой соли, из которой выделяют глинозем. Комбинированные кислотно-щелочные способы включают в себя две ветви – кислотную и щелочную. В кислотной ветви получают «сырую» окись алюминия, т.е. глинозем, загрязненный примесями. «Сырую» окись перерабатывают на чистый глинозем щелочным способом.

Как мы дальше увидим, кислотные и комбинированные кислотно-щелочные способы имеют существенные недостатки и в настоящее время практически не применяются. Однако интерес к этим способам не ослабевает, и работа над их усовершенствованием непрерывно продолжается.

3.4.3.1. Получение глинозема по способу Байера

Общая схема процесса

Способ Байера наиболее распространен в мировой алюминиевой промышленности. Этим способом обычно перерабатывают высокосортные тригидратные и моногидратные бокситы с относительно невысоким содержанием растворимого в щелочном растворе кремнезема. Примерная технологическая схема производства глинозема по способу Байера показана на рис. 3.15.

Затем выщелачивают, чтобы перевести окись алюминия в раствор. Полученная в результате выщелачивания пульпа состоит из раствора алюмината натрия и нерастворимого остатка боксита – красного шлама. Шлам отделяют от алюминатного раствора отстаиванием (сгущением), после чего промывают водой и направляют в отвал, а промывные воды используют для разбавления пульпы.

Алюминатный раствор для более полного отделения от него частиц шлама фильтруют. Чистый алюминатный раствор поступает на разложение (декомпозицию), что достигается длительным перемешиванием алюминатного раствора со значительным количеством затравочной гидроокиси алюминия. Полученная в результате декомпозиции гидратная пульпа состоит из выпавшей в осадок гидроокиси алюминия и маточного щелочного раствора.

Гидроокись алюминия отделяют от маточного раствора сгущением; часть полученной гидроокиси алюминия возвращают в виде затравки в следующие порции раствора, идущего на декомпозицию, остальную гидроокись после фильтрации и промывки прокаливают (кальцинируют) при высокой температуре. В результате прокаливания гидроокись алюминия обезвоживается и превращается в глинозем.

Маточный щелочной раствор упаривают, чтобы повысить его концентрацию, и используют для выщелачивания новых порций боксита. При выпаривании маточного раствора из него обычно выпадает некоторое количество кристаллической соды. Выкристаллизовавшуюся соду отделяют от раствора, а чтобы снова перевести в щелочь, обрабатывают гашеной известью (каустифицируют).

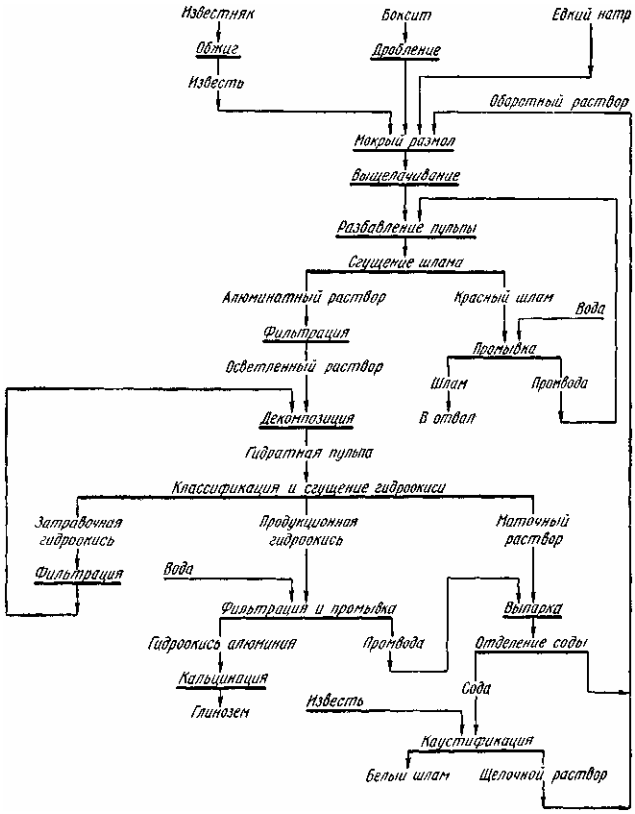


Рис. 3.15. Схема производства глинозема по способу Байера

В основе способа Байера лежит химическая реакция:

$$Al(OH)_3 + NaOH \leftrightarrow NaAlO_2 + 2H_2O.$$

В условиях выщелачивания равновесие этой реакции сдвинуто вправо, т.е. гидроокись алюминия из боксита переходит в раствор в виде алюмината натрия. В условиях декомпозиции равновесие сдвигается в обратную сторону, т.е. происходит гидролиз алюминатного раствора с выделением в осадок кристаллической гидроокиси алюминия. Затраченная при выщелачивании щелочь освобождается при декомпозиции и возвращается в

голову процесса – на выщелачивание новых порций боксита. Таким образом, в способе Байера цикл по щелочи замкнут.

3.4.3.2. Получение глинозема из бокситов щелочным способом

Технологическая схема процесса

Щелочной способ спекания применяется для переработки бокситов с повышенным содержанием кремнезема, кремневый модуль которых обычно не превышает 5.

В основе этого способа лежит спекание боксита с содой и известняком. При спекании в результате взаимодействия глинозема боксита с содой образуется алюминат натрия, а кремнезем связывается с окисью кальция в нерастворимый двухкальциевый силикат. Из полученного спека алюминат натрия выщелачивают водой. Щелочной способ спекания может быть осуществлен с применением как сухого, так и мокрого спекания шихты. Сухое спекание по сравнению с мокрым имеет ряд существенных недостатков и в настоящее время не применяется. Примерная технологическая схема способа с использованием мокрого спекания показана на рис. 3.16.

Исходные материалы – боксит и известняк – после дробления поступают в мельницы, где размалываются в среде маточного раствора, содержащего оборотную соду. В мельницы поступает также свежая сода для возмещения потерь ее в процессе и белый шлам, остающийся после обескремнивания алюминатного раствора. Перед подачей в мельницы компоненты шихты дозируют в нужном соотношении; в случае необходимости окончательно корректируют шихту после помола путем смешивания шихт различного состава.

Откорректированную шихту (пульпу) спекают при 1150-1250° С. Полученный спек дробят и выщелачивают. При выщелачивании алюминат натрия переходит в раствор; одновременно в раствор переходит некоторое количество кремнезема. Нерастворившаяся часть спека (красный шлам) идет в отвал, а алюминатный раствор – на обескремнивание. При обескремнивании кремнезем выделяют в осадок. Этот осадок (белый шлам) наряду с кремнеземом содержит глинозем и щелочь, поэтому его возвращают на приготовление шихты для спекания.

Из обескремненного раствора выделяют гидроокись алюминия. Для этого применяют карбонизацию (обработку раствора газами, содержащими CO_2), которая позволяет одновременно получить маточный содовый раствор.

Выпавшую в осадок гидроокись алюминия отделяют от содового раствора, промывают и кальцинируют. Маточный содовый раствор с промыв-

ными водами от промывки гидроокиси возвращают на приготовление шихты. Для повышения концентрации его обычно упаривают.

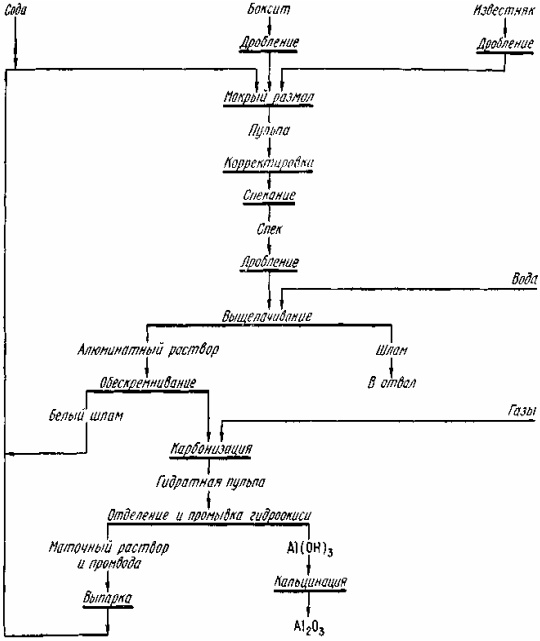


Рис.3.16. Схема производства глинозема из бокситов щелочным способом спекания

3.4.4. Получение фтористых солей

Алюминиевая промышленность является крупным потребителем фтористых солей - криолита и фтористого алюминия. Криолит при электролитическом получении алюминия служит расплавленной средой (растворителем) для глинозема, а фтористый алюминий необходим для корректировки состава криолитоглиноземного расплава (электролита).

3.4.4.1. Производство искусственного криолита

Исходным сырьем для получения фтористых солей служат плавиковый шпат CaF_2 и отходящие газы суперфосфатного производства.

Из плавикового шпата криолит может быть получен кислотным и щелочным методами. В нашей стране криолит получают только кислотным способом, технологическая схема которого показана на рис. 3.17.

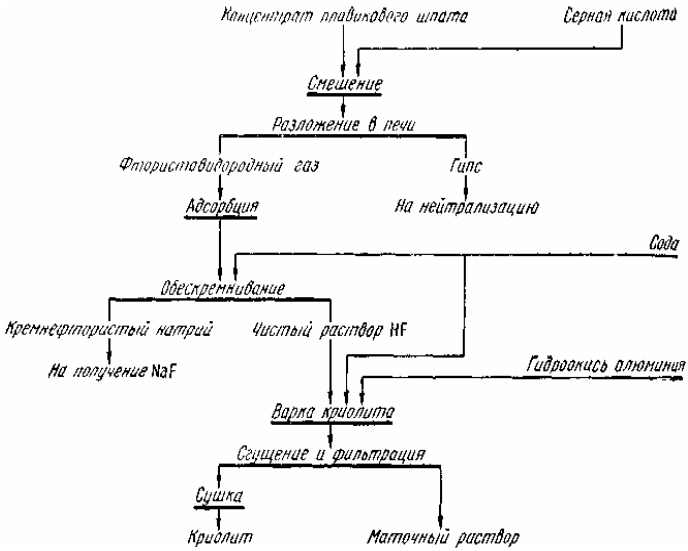


Рис. 3.17. Схема получения криолита кислотным способом

3.4.4.2. Получение плавиковой кислоты

Для получения фтористых солей для алюминиевой промышленности используют флотационный концентрат плавикового шпата, содержащий не менее 90 % CaF_2.

Концентрат плавикового шпата смешивают в необходимом соотношении с концентрированной серной кислотой (92,5–95 % H_2SO_4) и подают на разложение в трубчатую вращающуюся печь. В результате разложения CaF_2 образуется фтористый водород и гипс по реакции

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

В концентрате плавикового шпата всегда содержится некоторое количество кремнезема (до 3 %), который взаимодействует с HF с образованием газообразного четырехфтористого кремния

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

В дальнейшем с понижением температуры (в газоходах, поглотительных башнях) SiF_4 взаимодействует с HF с образованием кремнефтористоводородной

кислоты

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6.$$

Последние две реакции приводят к снижению выхода плавиковой кислоты и загрязнению ее кремнефтористоводородной кислотой.

Для разложения плавикового шпата применяются реакционные печи с внутренним и наружным обогревом. В отечественной практике применяют печи с внутренним обогревом, которые имеют более высокую производительность, больший срок службы и требуют меньшего расхода топлива. Однако в этих печах фтористый водород разбавляется топочными газами (до 26–28 % HF). В печах с наружным обогревом содержание HF во фтористоводородном газе достигает 98 %. Многолетняя практика показала явные преимущества печей с внутренним обогревом перед печами с наружным обогревом.

Реакционная печь с внутренним обогревом представляет собой стальной вращающийся барабан, футерованный кислотоупорным кирпичом и угольными блоками. Топочные газы из печи вместе с образовавшимся фтористым водородом поступают на адсорбцию. Перед адсорбцией газы проходят через осадительную камеру и «сухую» башню с угольной насадкой, где они очищаются от пыли и паров серной кислоты.

Адсорбция осуществляется в поглотительных башнях (адсорберах), каждая из которых представляет собой стальной цилиндр, гуммированный изнутри и футерованный угольными плитами. Поглотительные башни заполнены насадкой, состоящей из угольно-графитовых колец. Адсорберы соединены последовательно и работают по принципу противотока: последний по ходу газов адсорбер орошается водой, а продукционная кислота выводится из первого адсорбера. Поглощение HF сопровождается выделением тепла, что снижает интенсивность поглощения. Поэтому для поддержания нормального температурного режима промежуточные растворы HF перед поступлением на орошение охлаждаются в специальных холодильниках. Продукционная плавиковая кислота содержит не менее 30 % HF и до 5 % H_2SiF_6.

Образующийся при разложении плавикового шпата гипс является отходом производства. Он содержит 80–85 % $CaSO_4$, 10–15 % H_2SO_4 и

2–5 % CaF_2. После нейтрализации известью гипс с помощью гидротранспорта удаляется на шламовое поле.

Присутствие в плавиковой кислоте значительных количеств H_2SiF_6 делает ее непригодной для непосредственного получения чистых фтористых солей. Для очистки от кремнезема в раствор плавиковой кислоты вводят рассчитанное количество соды. При этом образуется кремнефтористый натрий, выпадающий в осадок

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 + CO_2 + H_2O.$$

Осадок Na_2SiF_6 отделяют от раствора плавиковой кислоты и обрабатывают содой для получения фтористого натрия

$$Na_2SiF_6 + 2Na_2CO_3 = 6NaF + SiO_2 + 2CO_2.$$

Фтористый натрий используют для получения криолита.

Очищенная плавиковая кислота содержит не менее 24–25 % HF, 0,6–1 % H_2SiF_6 и не более 1,5 % H_2SO_4. На получение 1 т плавиковой кислоты (в пересчете на 100 %-ную) расходуется примерно 2,2 т 100 %-ного плавикового шпата и 3,4 т 100 %-ной серной кислоты.

3.4.4.3. Получение криолита

Для получения (варки) криолита в раствор чистой плавиковой кислоты вводят рассчитанные количества гидроокиси алюминия и соды. Варку ведут в две стадии. Сначала в плавиковой кислоте растворяют гидроокись алюминия, получая фторалюминиевую кислоту

$$6HF + A1(OH)_3 = H_3A1F_6 + 3H_2O.$$

Затем фторалюминиевую кислоту нейтрализуют содой

$$2H_3AlF_6 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Образующийся при этом криолит выпадает в осадок.

При варке идут также побочные реакции, приводящие к потерям фтора и загрязнению криолита примесями

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 + H_2O + CO_2,$$
$$H_2SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2,$$
$$12HF + 2Fe(OH)_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3FeF_6 + 3CO_2 + 9H_2O.$$

Так как в щелочной среде кремнефтористый натрий и железный криолит Na_3FeF_6 разлагаются с выделением в осадок SiO_2 и $Fe(OH)_3$, то нейтрализацию плавиковой кислоты при варке ведут не до конца, оставляя маточный раствор слегка кислым.

Варка криолита осуществляется как непрерывный процесс на установке, состоящей из нескольких последовательно соединенных реакторов. Реактор представляет собой бак с мешалкой, гуммированный изнутри и футерованный угольными плитами. Плавиковая кислота и гидроокись алюминия в виде пульпы подается в 1-й реактор, а во 2-й и 3-й реакторы поступает содовый раствор. Обогащенный фтористый натрий (в случае его использования) подается во 2-й реактор. Варку ведут при температуре около 90°С.

Выпавший в осадок криолит отделяется от маточного раствора в сгустителях, после чего фильтруется и промывается на барабанных вакуум-фильтрах. Отфильтрованную пасту криолита, содержащую 24 – 28 % влаги, сушат в барабанных сушилках с внутренним обогревом. Высушенный криолит камерными насосами транспортируется в бункера готовой продукции.

На 1 т криолита расходуется примерно 650 кг 100 %-ной плавиковой кислоты, 340 кг гидроокиси алюминия (в пересчете на $A1_2O_3$) и 600 кг соды.

3.4.4.4. Получение фтористого алюминия и фтористого натрия

Фтористый алюминий получают нейтрализацией плавиковой кислоты гидроокисью алюминия

$$3HF + A1(OH)_3 = A1F_3 + 3H_2O.$$

При варке фтористого алюминия имеют место побочные реакции. Находящиеся в плавиковой кислоте NaF и Na_2SiF_6 взаимодействуют с $A1F_3$, с образованием криолита. При избытке $A1(OH)_3$ кремнефтористый натрий разлагается по реакции

$$3Na_2SiF_6 + 4A1(OH)_3 = 2Na_3AlF_6 + 2AlF_3 + 3SiO_2 + 6H_2O.$$

Для предупреждения загрязнения фтористого алюминия кремнеземом процесс ведут в кислой среде. Образующийся фтористый алюминий кристаллизуется в виде $A1F_3 + 3H_2O$.

Варку и кристаллизацию фтористого алюминия осуществляют в реакторах с мешалками. В реактор закачивают необходимое количество плавиковой кислоты, после чего вводят в виде пульпы гидроокись алюминия. Реакция образования $A1F_3$ экзотермическая; выделяющегося по этой реакции тепла почти достаточно для поддержания необходимой температуры (90–95° С). Кристаллизацию $A1F_3 \cdot 3H_2O$ ведут при непрекращающемся вращении мешалки; продолжительность кристаллизации 1–1,5 ч.

Полученная в результате кристаллизации пульпа содержит 70–80 % влаги; пульпу фильтруют на барабанном вакуум-фильтре, затем пасту $A1F_3 \cdot 3H_2O$ обезвоживают в барабанной сушилке. Удаление кристаллизационной воды из $A1F_3 \cdot 3H_2O$ происходит при 350–400° С. При дальнейшем повышении температуры обезвоживание сопровождается разложением $A1F_3$ по реакции

$$2A1F_3 + 3H_2O = A1_2O_3 + 6HF.$$

Поэтому полностью удалить воду не удается, и кальцинированный продукт содержит до 6 % H_2O.

На получение 1 т фтористого алюминия расходуется примерно 700 кг 100 %-ной плавиковой кислоты и 640 кг гидроокиси алюминия (в пересчете па $A1_2O_3$).

В зарубежной практике применяют «сухой» способ получения фтористого алюминия, заключающийся в непосредственной обработке гидроокиси алюминия или глинозема газообразным фтористым водородом.

Для получения фтористого натрия в реактор с плавиковой кислотой вводят для ее нейтрализации раствор соды, в результате чего в осадок выпадает NaF:

$$2HF + Na_2CO_3 = 2NaF + H_2O + CO_2.$$

3.4.5. Получение электродов

Алюминиевая промышленность является крупным потребителем угольных электродов, которые служат для подвода тока к электролиту в электролизерах или к шихте в электропечах. Электроды работают в очень жестких эксплуатационных условиях и должны удовлетворять следующим основным требованиям: 1) выдерживать высокую температуру; 2) иметь хорошую электропроводность и достаточную меха-

ническую прочность; 3) обладать химической стойкостью против действия расплавленных фтористых солей и других веществ; 4) содержать минимальное количество примесей, ухудшающих качество получаемой продукции; 5) быть достаточно дешевыми.

Из углеродистых материалов изготовляются также блоки и плиты для футеровки электролизеров, электропечей и другого металлургического оборудования.

3.4.5.1. Сырьё для производства углеродистых изделий

Для получения углеродистых изделий применяют твердые углеродистые материалы, составляющие основу электрода, и связывающие углеродистые вещества, заполняющие промежутки между зернами твердых углеродистых материалов. При обжиге изделий связующие вещества коксуются и прочно связывают зерна твердых углеродистых материалов между собой.

В качестве углеродистых материалов используют антрацит, термоантрацит, литейный, нефтяной и пековый коксы, в качестве связующего – каменноугольный пек.

Антрацит в отличие от других ископаемых углей имеет более высокое содержание углерода (92–96 % в горючей массе), небольшой выход летучих веществ (3–8 %), большое сопротивление раздавливанию(250–300 кгс/см^2), а также малую гигроскопичность и высокую термическую стойкость.

Термоантрацит получают термической обработкой антрацита при 1100–1200^0 С. В результате такой обработки в антраците повышается содержание углерода (до 96–98 %), снижается содержание летучих веществ (до 0,3–0,8 %), повышается термическая стойкость и механическая прочность.

Антрацит и термоантрацит широко используется для производства катодных блоков, футеровочных плит, подовой массы и цилиндрических электродов. Наличие даже в летучих сортах антрацита и термоантрацита относительно больших количеств (3–5 %) золы не позволяют использовать их для производства анодов.

Литейный каменноугольный кокс получается при нагреве некоторых углей в коксовых печах до 900–1050^0 С. Он характеризуется малым содержанием летучих веществ (0,7–1,2 %) и серы (до 1,2 %). Зольность кокса обычно не превышает 10–11 %. Как и антрацит, литейный кокс используется в производстве катодных блоков, плит и цилиндрических электродов.

Пековый кокс – продукт разложения каменноугольного пека. Он содержит 96,5–97,5 % углерода, до 0,8 % летучих и до 0,7 % серы. Содержание золы в пековом коксе не превышает 0,5 %. Пековый кокс является чистым углеродистым материалом и применяется для производства анодов и анодной массы.

Нефтяной кокс – продукт коксования тяжелых нефтяных остатков, получаемых при переработки нефти. Он содержит 90–95 % углерода, до 10 % летучих веществ, до 1,5 % серы и не более 0,8 % золы. Нефтяной кокс как и пековый, является чистым углеродистым продуктом и применяется для производства анодов, анодной массы и электродов, подлежащих графитированию.

Каменноугольный пек получают из каменноугольной смолы путем отгонки из них легколетучих фракций. В зависимости от полноты отгонки этих фракций получают пек с различной температурой размягчения.

Для производства анодов и анодной массы обычно применяют средний пек с температурой размягчения 65–75° С. Содержание золы в пеке не более 0,3 %, содержание влаги в твердом состоянии не более 4 %, в жидком не более 0,5 %, выход летучих веществ 60–65 %.

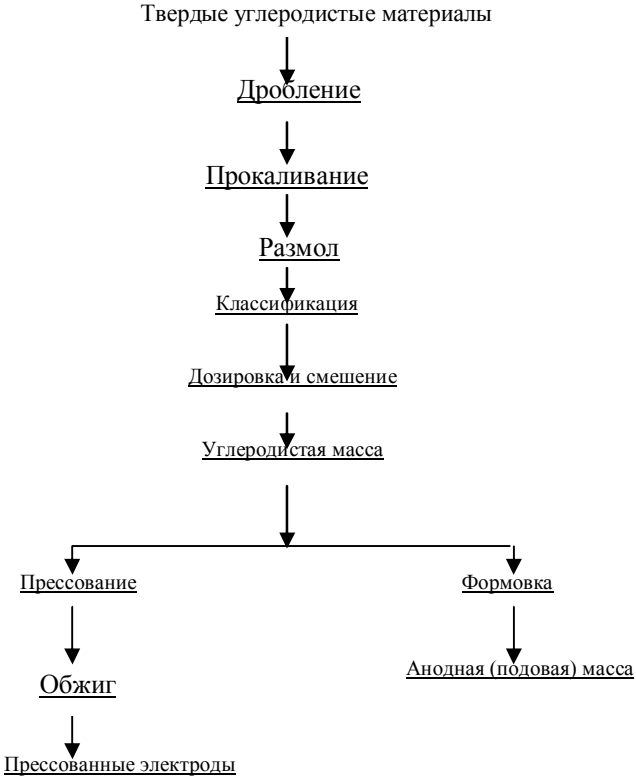
3.4.5.2. Производство угольных электродов

Технологическая схема производства электродных изделий показана на рис. 3.18. Анодную и подовые массы обычно получают непосредственно на алюминиевых заводах, а прессованные обожженные изделия – на специализированных (электродных) заводах.

Поступающие на завод углеродистые материалы разгружают и хранят раздельно по видам. Твердые углеродистые материалы дробят, а затем прокаливают при 1200–1400 ^{o}С для удаления летучих веществ из углеродистого материала и его усадки. Это необходимо сделать до обжига, чтобы избежать появления трещин в готовых изделиях. Кроме того, в результате прокаливания понижается реакционная способность углеродистого материала к кислороду воздуха, повышаются его электропроводность и механическая прочность. Содержание летучих веществ в прокаленном материале не превышает 0,15–0,2 %. Для прокаливания твердых углеродистых материалов применяют трубчатые вращающиеся и ретортные печи.

В трубчатых вращающихся печах топочные газы непосредственно соприкасаются с прокаливаемым материалом. Необходимое для прокаливания тепло выделяется в основном при сгорании летучих веществ и частично при сжигании мазута или газообразного топлива.

Прокаленный материал из печи поступает в барабанный холодильник, где охлаждается до температуры не выше 100 °С. Трубчатые вращающиеся печи просты по устройству и в эксплуатации. Основной их недостаток – большой угар материала при прокаливании, дости-



гающий, например, при прокаливании нефтяного кокса 19 %.

Рис. 3.18. Схема производства электродных изделий.

Для прокаливания твердых углеродистых материалов применяют трубчатые.

В ретортных печах материал нагревается через стенки реторт без доступа воздуха. Материал поступает в вертикальные реторты сверху и, перемещаясь вниз, проходит зоны подогрева, прокалки и охлаждения. В качестве топлива используются выделяющиеся при прокалке летучие, которые сжигаются с помощью горелок. Для достижения не-

обходимой температуры к летучим подмешивают газообразное топливо. Ретортные печи позволяют получать равномерно прокаленный углеродистый материал при небольшом его угаре. Основные недостатки ретортных печей: большие капитальные затраты на их содержание и сложность эксплуатации.

Прокаленный пековый кокс, используемый для получения анодной массы, имеет истинную плотность 1,99–2,03 г/см^3 и удельное электросопротивление в порошке не более 650 Ом·мм^2/м.

Прокаленные твердые углеродистые материалы измельчают и классифицируют по крупности на несколько фракций. Применение углеродистых частиц различной крупности позволяет получить электроды необходимой пористости и механической прочности. Для каждого вида электродных изделий оптимальный грануляционный состав находят опытным путем. Для анодной массы, например, применяется следующий грануляционный состав сухой шихты:

Фракция, мм	+6	-6+1	-1+0,16	-0,16
Содержание, %	≤3	38±3	по разности	43±0,3

Вид твердых углеродистых материалов, используемых для получения электродных изделий, зависит от назначения этих изделий. Анодную массу изготовляют из прокаленных пекового и нефтяного коксов или из их смеси. Сухую шихту для прошивных катодных блоков и боковых плит составляют из термоантрацита или антрацита, графита, угольного боя и литейного кокса. Для изготовления подовой антрацитовой массы используют термоантрацит или антрацит, литейный кокс и графит.

Прокаленный материал измельчают в несколько приемов. Для дробления его до крупности 25 мм обычно применяют валковые и молотковые дробилки, для тонкого измельчения – шаровые мельницы сухого помола. Измельченный углеродистый материал рассеивают на грохотах на фракции нужной крупности, которые поступают в сортовые бункера и далее на дозировку и смешение в соответствии с принятым грануляционным составом.

Поступающий на завод каменноугольный пек хранится в пекоплавителях, где происходит его нагрев до нужной температуры и обезвоживание.

Цель смешения твердых углеродистых материалов со связующим – получение тестообразной углеродистой массы, в которой каждое твердое зерно должно быть покрыто тонкой пленкой связующего. Для

смешения применяют смесительные машины периодического и непрерывного действия.

Смесительная машина периодического действия состоит из стальной чаши с крышкой и паровой рубашкой. Внутри смесителя имеются две Z-образные лопасти, вращающиеся в противоположные стороны. Твердые углеродистые материалы загружают в предварительно нагретый смеситель и перемешивают. Затем в смеситель подают связующее в расплавленном состоянии и сухую шихту перемешивают со связующим до получения однородной массы.

В смесителе непрерывного действия сухая шихта с расплавленным связующим перемешивается и одновременно перемещается с помощью вращающихся шнеков, находящихся внутри металлического кожуха с паровой рубашкой. Перемешанная масса непрерывно выгружается из смесителя через фильеру. Перед смешением со связующим сухая шихта перемешивается и подогревается в смесителе-подогревателе до температуры не ниже 80^0С.

Необходимое количество связующего зависит от вида твердых углеродистых материалов, их грануляционного состава, а также от назначения углеродистой массы. В углеродистую массу, предназначенную для изготовления прессованных изделий, вводят примерно 20–22 % связующего, а анодную массу – 27–31 %.

Готовые анодную и подовую массы формуют в брикеты или транспортируют непосредственно в электролизный цех в специальных кабелях в расплавленном состоянии. Углеродистая масса, предназначенная для изготовления изделий, поступает на прессование.

Прессованные электроды получают двумя способами: прессованием способом штамповки на анодных прессах и прессованием способом прошивки на прошивных прессах. По первому способу углеродистую массу прессуют при помощи поршня, входящего в замкнутую матрицу. Отпрессованный электрод выталкивается из матрицы другим поршнем. По способу прошивки массу продавливают через мундштук, имеющий форму и размеры поперечного сечения электродного изделия. Мундштук для прессования катодных блоков имеет специальную насадку, что позволяет получать блоки с готовым пазом.

При прессовании массы удаляется заключенный в ней воздух, твердые углеродистые частицы сближаются и пустоты между ними заполняются связующим. Масса приобретает большую плотность, которая сохраняется и после прекращения давления.

Удельное давление при прессовании не должно превышать значений, при которых происходит разрушение твердых зерен углеродистых материалов, и обычно составляет 200–400 кгс/см^2.

Прессованные, но не обожженные электроды, называют «зелеными». Их выдерживают не менее 24 ч на воздухе, что необходимо для снятия внутренних напряжений, возникающих в электродах в процессе прессования. Обжиг зеленых электродов состоит в их постепенном нагреве без доступа воздуха до 1300–1400 ^{0}C, выдержке при этой температуре и медленном охлаждении. При обжиге происходит удаление летучих веществ и коксование связующего. Образующийся кокс прочно связывает зерна твердых углеродистых материалов между собой. Электрод становится механически прочным, возрастают его электропроводность и истинная плотность.

Большая скорость подъема температуры при обжиге может вызвать образование трещин в электроде и его деформацию. Особенно медленным должен быть подъем температуры при нагреве изделий до 800^{0}C, когда происходит удаление летучих веществ из связующего и его коксование. Охлаждение обожженных электродов должно быть также достаточно медленным, чтобы не произошло растрескивание электродов вследствие уменьшения их объема. Общая продолжительность обжига, включая нагрев и охлаждение электродов, составляет от 15 до 30 сут. Она зависит прежде всего от размеров обжигаемых изделий и для каждого вида изделий находится опытным путем. Обжиг осуществляется обычно в камерных печах.

В ряде случаев применяют графитированные электроды, например в качестве катодов в электролизерах для электролитического рафинирования алюминия. Такие электроды получают из угольных электродов путем их нагрева до температуры порядка 2500 ^{0}C. При нагреве до такой температуры так называемый аморфный углерод превращается в кристаллический графит. Присутствующие в электроде минеральные примеси образуют карбиды, которые при высокой температуре диссоциируют, при этом кремний, железо и другие металлы удаляются в парообразном состоянии.

В результате графитирования в 4–5 раз снижается электрическое сопротивление электродов, в 8–10 раз уменьшается содержание в них золы, возрастают пористость и истинная плотность и уменьшается механическая прочность.

Графитирование осуществляется в электрических печах сопротивления, в которых рабочим сопротивлением являются сами графитированные электроды. Силу тока при графитировании изменяют от нескольких тысяч ампер в начале процесса до 20 000 А и даже выше в конце графитации. Полная продолжительность

графитирования, включая процессы загрузки и разгрузки, составляет примерно 180 ч.

3.4.6. Теоретические основы электролиза криолито-глинозёмного расплава

3.4.6.1. Состав электролита

Алюминий обладает высокой химической активностью и большой энергией образования соединений. В электрохимическом ряду напряжений алюминий занимает место среди наиболее электроотрицательных металлов. Высокий отрицательный потенциал алюминия делает невозможным выделение его электролизом из водных растворов, т. к. при этом на катоде в первую очередь будет выделяться водород. Этот же фактор создает большие ограничения в выборе расплавленных электролитов для осуществления процесса электролиза алюминия. Электролит для процесса электролиза алюминия не должен содержать ионов металлов более положительных, чем алюминий, и в то же время обладать достаточно хорошей растворимостью его соединений. Рассматривая электрохимический ряд напряжений, легко убедиться, что в состав такого электролита, кроме соединений алюминия, могут входить лишь соединения щелочных или щелочноземельных металлов.

До настоящего времени единственным применяющимся в крупномасштабном промышленном производстве способом получения металлического алюминия является электролитическое разложение его окиси, растворенной в расплавленном криолите Na_3AlF_6 или $3NaF{\cdot}AlF_3$.

С 1886 г., когда Эру во Франции и Холл в Америке практически одновременно предложили использовать в качестве электролита для электролиза алюминия криолито-глиноземный расплав, электролит принципиально не изменился. Все многочисленные попытки изыскания лучшего состава электролита для процесса электролиза алюминия до настоящего времени не увенчались успехом.

Применяемый в настоящее время для электролиза алюминия промышленный электролит в основном состоит из обогащенного фтористым алюминием криолито-глиноземного расплава, свойства которого улучшены добавками различных химических соединений, причем

сумма этих добавок, как правило, не превышает 8–10 %. Наибольшее распространение в качестве добавок к промышленному электролиту получили следующие соединения: CaF_2, LiF, MgF_2, NaCl. Основные назначения добавок – снижение температуры плавления электролита, увеличение электропроводности, а также улучшение других его свойств. Однако все добавки приводят в той или иной степени к снижению растворимости глинозема в электролите, что ограничивает их содержание в промышленном электролите.

В промышленных электролитах практически всегда содержится 2–3 % CaF_2, поступающего в виде примеси с сырьем. Кроме того, с исходными материалами в электролит поступают следующие примеси: Fe_2O_3, SiO_2, P_2O_5, V_2O_5, SO_4^{2-}, CuO и др. Следует помнить, что металлы, имеющие более электроположительный потенциал, чем потенциал алюминия, в процессе электролиза переходят в его состав, снижая качество. Поэтому к степени чистоты сырья для производства алюминия всегда предъявляются повышенные требования.

В практике электролиза алюминия принято выражать состав электролита его молекулярным отношением $NaF:AlF_3$, так называемым криолитовым отношением. Следовательно, для криолита молекулярное отношение равняется 3. При избытке в составе электролита фтористого алюминия криолитовое отношение будет меньше трех (кислые электролиты), а при избытке фтористого натрия – больше трех (щелочные электролиты).

Ниже приведено содержание основных компонентов в кислых промышленных электролитах различного состава, % (по массе):

Криолит	75 - 90
Фтористый алюминий (AlF_3)	5 - 12
Фтористый кальций (CaF_2)	2 - 10
Глинозем (Al_2O_3)	1 - 10
Криолитовое отношение ($NaF:AlF_3$)	2,5 - 2,9

3.4.6.2. Процессы, протекающие у электродов

Участие ионов в электродных процессах не следует смешивать с участием их в переносе тока. При электролизе криолито – глиноземных расплавов ток переносится всеми ионами: Al^{3+}, Na^+, AlO^+, Ca^+, Mg^{2+}, Li^+, AlF_6^{3-}, AlF_4^-, F^-, AlO_2^-, AlO_3^{3-} и, возможно, другими. Разряжаются на электродах ионы, обладающие наиболее положительным (катионы) или наиболее отрицательным (анионы) потенциалом разря-

да. В соответствии с величинами потенциалов разряда в процессе электролиза криолито-глиноземных расплавов на электродах должны разряжаться ионы Al^{3+} и O^{2-}.

Основным процессом на катоде является восстановление ионов трехвалентного алюминия

$$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al.$$

Наряду с основным процессом возможен неполный разряд ионов алюминия с образованием субиона

$$Al^{3+} + 2e \rightarrow Al^{+}.$$

Разряд одновалентных ионов алюминия происходит с выделением металла

$$Al^{+} + e \rightarrow Al.$$

Процессы диффузии и конвекция электролита, а также окисление анодными газами уменьшают концентрацию Al^{+} в прикатодном слое, способствуя образованию субиона. В конечном итоге эти процессы приводят к увеличению потерь тока на разряд Al^{3+} до Al^{+}.

Установлено, что в криолитовом расплаве алюминий более электроположителен, чем натрий. Однако при относительно большой концентрации ионов натрия и высокой температуре электролита на катоде может происходить разряд ионов натрия с образованием металла или полувалентных ионов

$$Na^{+} + e \rightarrow Na \quad \text{или} \quad 2Na^{+} + e \rightarrow Na_2^{+}.$$

Эти процессы также снижают выход металла, т.к. при их протекании ток расходуется бесполезно.

На аноде основным процессом является разряд кислородсодержащих ионов с образованием CO и CO_2.

Первичным анодным газом при электролизе криолито-глиноземных расплавов с угольным анодом является CO_2. Но анализ состава анодных газов показывает, что они содержат до 60 % окиси углерода. Это обусловлено протеканием вторичных реакций

$$2Al + 3CO_2 = Al_2O_3 + 3CO;$$
$$3Al^{+} + 3CO_2 = Al_2O_3 + 3CO + Al^{3+};$$
$$2Na_2^{+} + CO_2 = Na_2O + CO + 2Na^{+};$$
$$C + CO_2 = 2CO.$$

Основные потери электрического тока, а следовательно, и снижение производительности процесса при электролизе алюминия происходят из-за протекания трех первых реакций.

Современное представление о механизме явлений в анодном процессе при применении угольного анода исходит из того, что процесс горения состоит из стадий химической адсорбции кислорода на угле, образования промежуточных углерод-кислородных соединений типа C_xO_y, распада последних на CO и CO_2 и десорбции этих газов с поверхности анода.

Общим для всех углеродистых материалов, независимо от технологии их изготовления, является то, что они кристаллизуются в форме гексагональных решеток, в узлах которых расположены атомы углерода. Активность различных точек на поверхности кокса угольного анода далеко не одинакова. Места с наибольшим нарушением правильности решетки наиболее химически активны, и в этих местах происходит хемосорбция кислорода; на наименее активных участках наблюдается физическая адсорбция.

Хемосорбированный кислород частично раздвигает слои решетки графита. В таких условиях нельзя говорить о каком-либо определенном составе углерод-кислородных соединений. В общем виде их можно обозначить как C_xO_y, имея в виду, что соотношение индексов *x* и *y* является функцией времени, температуры, природы угольного электрода, плотности тока и некоторых других факторов.

В этих соединениях связи кислорода с углеродистой решеткой во времени перераспределяются, и процесс завершается формированием и десорбцией газообразных окислов углерода.

При повышении плотности тока или при снижении концентрации кислородсодержащих ионов анод может запассивироваться до потенциала, достаточного для разряда фторсодержащих ионов. Тогда наряду с основным процессом на аноде начнется их разряд

$$4F^- + C \rightarrow CF_4 + 4e$$

или

$$4AlF_6^{3-} + 3C \rightarrow 4AlF_3 + 3CF_4 + 12e.$$

Эти процессы наблюдаются во время возникновения *анодного эффекта*, который характеризуется практически мгновенным ростом напряжения от 4,1–4,3 В при нормальном состоянии процесса электролиза до 35–60 В. При этом на границе соприкосновения анода с электролитом возникают мельчайшие искровые разряды. Возникновение

анодного эффекта связанно со снижением концентрации глинозема, т. к. при растворении его в электролите анодный эффект прекращается.

При анодном эффекте в отходящих газах концентрация CF_4 доходит до 30 %. Отмечено, что с увеличением напряжения анодного эффекта концентрация фтористого углерода возрастает.

Однозначного объяснения причин возникновения анодного эффекта и механизма этого процесса при электролизе криолито-глиноземных расплавов до настоящего времени не найдено. Для объяснения причин анодного эффекта существуют две гипотезы.

Согласно первой из них, причиной анодного эффекта служит ухудшение смачиваемости анода расплавленным электролитом вследствие уменьшения концентрации поверхностно активной окиси алюминия. Вторая гипотеза основывается на разряде ионов фтора на аноде с образованием CF_4 и C_2F_6, т. к. начало выделения этих соединений совпадает с моментом возникновения анодного эффекта. Выделение на аноде соединений фтора приводит к изменению поверхности угольного анода и резкому повышению сопротивления на границе анод – электролит.

Ни одна из этих гипотез не объясняет до конца всех явлений, связанных с возникновением анодного эффекта. Например, трудно объяснить скачкообразный переход от нормального течения процесса электролиза к анодному эффекту; совсем необъяснимо с точки зрения первой гипотезы отсутствие анодного эффекта при электролизе криолито-глиноземных расплавов с платиновым анодом даже при плотности тока выше 40 А/см^2; вторая гипотеза не объясняет, в чем состоит изменение поверхности анода при разряде ионов фтора.

Рассматривая процессы, протекающие на электродах при электролизе криолито-глиноземных расплавов, можно констатировать, что единственным расходуемым при электролизе компонентом электролита является глинозем. Заметный разряд других ионов, таких как Na^+ и F^-, а следовательно, и значительный расход их, может происходить только в исключительных случаях – при отклонениях от нормальных условий протекания процесса. К нарушениям нормальных условий электролиза можно отнести: повышение температуры и напряжения процесса, значительные отклонения от оптимального состава электролита, продолжительные анодные эффекты.

Большое влияние на эффективность процесса электролиза оказывает взаимодействие алюминия с криолито-глиноземным расплавом и связанные с этим потери катодного металла. Это взаимодействие происходит в результате химических реакций металла с расплавом с образованием соединений низшей степени окисления – субсоединений.

Под растворимостью металла в расплавленной соли обычно понимают количество металла, которое при данной температуре переходит в солевой расплав, находящийся в равновесии с жидким металлом. Характер взаимодействия расплавленных солей с металлом зависит от активности присутствующих в расплаве компонентов. Различают два типа взаимодействия металла с расплавленными солями.

Первый тип – металл взаимодействует со своей солью или смесью солей, в которой присутствует его катион. При этом в результате реакции образуются субсоединения. В случае взаимодействия алюминия с криолито-глиноземным расплавом протекает реакция

$$AlF_3 + 2Al \leftrightarrow 3AlF.$$

Второй тип – металл взаимодействует с расплавленной солью другого металла. Для криолито-глиноземного расплава такое взаимодействие выражается реакцией

$$3NaF + Al \leftrightarrow 3Na\ AlF_3.$$

Очевидно, что при избытке NaF выше вероятность протекания второй реакции, а при избытке AlF_3 – первой. Доказано, что протекание как первой, так и второй реакции облегчается в присутствии углерода. Влияние графита можно объяснить тем, что в условиях электролиза он связывает выделяющийся натрий в соединение типа NaC_x. Минимум потерь алюминия при этом отмечается в расплаве с криолитовым отношением около 2,0.

Растворимость алюминия в криолито-глиноземном расплаве составляет десятые доли грамма на 100 г расплава, однако потери металла при электролизе значительны, т.к. растворенный металл непрерывно окисляется анодными газами и равновесие приведенных реакций сдвигается вправо.

Так как давление насыщенного пара алюминия незначительно (10^{-2} мм рт. ст. при 1470 °С), физический приход алюминия в расплав с образованием атомарного раствора, тонкой дисперсии или так называемого металлического тумана вряд ли представляет собой большое значение при растворении в расплаве.

Некоторое количество алюминия попадает в расплав в результате отрыва отдельных частиц катодного металла под действием гидродинамических усилий.

Основную массу катодного алюминия, растворяющегося в расплаве, поставляет реакция разложения субфторида

$$3AlF = AlF_3 + 2Al.$$

Физический приход металла в солевую фазу с образованием раствора в большой степени возможен для натрия из-за высокого давления насыщенного пара.

Таким образом, механизм потерь металла при электролизе криолито-глиноземных расплавов представляется как четырехстадийный процесс:

1) реакция взаимодействия на границе металл-электролит;
2) молекулярная диффузия продуктов взаимодействия через прикатодный слой;
3) конвективный перенос через толщу электролита;
4) взаимодействие продуктов растворения с анодными газами.

Исследованиями влияния различных факторов на потерю алюминия при электролизе криолито-глиноземных расплавов установлено, что с ростом температуры процесса растворимость алюминия и, следовательно, потери его возрастают. В присутствии добавок фторидов кальция и магния к электролиту потери алюминия уменьшаются. Здесь наряду с уменьшением растворимости алюминия в расплаве играет роль и увеличение его вязкости под влиянием фторидов, что затрудняет перенос растворенного металла к поверхности расплава и уменьшает его окисление анодными газами. Добавка NaCl к электролиту несколько увеличивает потери алюминия.

Растворимость алюминия в электролите уменьшается с повышением поверхностного натяжения на границе металл-электролит.

3.4.6.3. Параметры, характеризующие процесс электролиза

Количество алюминия, выделяющееся при электролизе криолито-глиноземных расплавов, в соответствии с законами Фарадея определяется зависимостью

$$m = \frac{0{,}336It}{1000},$$

где m – количество алюминия, выделяющееся при электролизе, кг; 0,336 (точнее 0,33577) – электрохимический эквивалент алюминия, г/(А·ч);

I – сила тока, А;

t – время протекания процесса, ч.

Выход по току – коэффициент полезного использования тока; определяется как отношение количества алюминия, практически нара-

ботанного в процессе электролиза, к количеству алюминия, которое должно было выделиться в соответствии с законами Фарадея. Обычно выход по току ($\eta_т$) выражается в процентах и характеризуется зависимостью

$$\eta_Т = \frac{P}{m} \cdot 100,$$

где P – количество алюминия, практически наработанного в процессе электролиза (производительность электролизера), кг;

m – количество алюминия, которое должно было выделиться в соответствии с законами Фарадея.

Подставив в это выражение значение m, получим

$$\eta_Т = \frac{P \cdot 1000 \cdot 100}{0{,}336\, It}.$$

Отсюда производительность электролизера, кг

$$P = \frac{0{,}336\, It\eta_Т}{1000 \cdot 100}.$$

Величина выхода по току зависит от многих переменных факторов. До настоящего времени не удалось разработать достаточно надежного и простого метода непосредственного измерения выхода по току на промышленном электролизере. Для определения выхода по току за определенный промежуток времени необходимо знать количество металла в электролизере на начало и конец измеряемого периода.

Выход по энергии или удельный расход электроэнергии определяется расходом электроэнергии на единицу массы алюминия W, кВт · ч/т:

$$W = \frac{IU_{CP}t}{P},$$

где I – сила тока, А;

$U_{ср}$ – среднее напряжение электролизера, В;

P – производительность электролизера, т.

Подставляя значение P и производя соответствующие упрощения, получаем выражение удельного расхода электроэнергии

$$W = \frac{U_{CP} \cdot 10^5}{0{,}336\, \eta_Т}.$$

В практике часто пользуются обратной величиной, называемой выходом и выражаемой в граммах на киловатт-час (условно она называется также выходом по энергии). Эта величина выражает количество алюминия, выделяемого 1 кВт · ч электроэнергии постоянного тока, г/кВт · ч:

$$\eta_{\acute{Y}} = \frac{1}{W} = \frac{0{,}336\,\eta_{\text{Т}}}{U_{CP}} \cdot 10^{-5}.$$

На промышленных элекролизерах в зависимости от их конструктивных особенностей и условий технологического режима выход составляет от 60 до 70 г/кВт · ч.

Чем выше выход по току, тем ниже среднее напряжение элекролизера, тем эффективней расходуется электрическая энергия при производстве алюминия.

3.4.7. Конструкция алюминиевых электролизеров

3.4.7.1. Общая характеристика алюминиевых электролизов

Электролизные ванны 80-х годов прошлого столетия и электролизеры, применявшиеся в промышленности вплоть до конца 20-х начала 30-х гг. XX столетия, были малой мощности (до 10 кА), с блочными предварительно обожженными анодами периодического действия. Анодная плотность тока на таких электролизерах составляла 6,5–1,4 А/см^2, а расход электроэнергии на производство алюминия 80–25 тыс. кВт · ч/т. С 30-х гг. XX столетия начинается новый этап развития конструкции электролизных ванн.

Еще в начале 20-х гг. в электрометаллургии начали внедряться непрерывные сомообжигающиеся электроды (по патенту Зодерберга), были сделаны первые попытки использовать принцип устройства таких электродов в алюминиевой промышленности. Однако устройство непрерывных самообжигающихся анодов с токоподводом по принципу непрерывных самообжигающихся электродов электропечей (посредством прижимных контактных плит) не дало желаемых результатов в алюминиевой промышленности. Значительное падение напряжения в прижимном контакте, которое не имело решающего значения в условиях работы электродов в электропечах, крайне неблагоприятно при эксплуатации алюминиевых электролизеров.

В различных странах, в том числе Советском Союзе, были проведены большие экспериментальные работы по изысканию конструкции непрерывного электрода (анода) для нужд алюминиевой промышленности.

В результате появилась система токоподвода при помощи штырей, забиваемых в неспеченную зону тела анода сбоку, так называемая система бокового токоподвода к самообжигающимся анодам. Эта система начала внедряться в промышленность с начала 30-х гг. и, постепенно совершенствуясь, стала конкурировать с системой обожженных анодов. Совершенствование элктролизеров с непрерывными самообжигающимися анодами и боковым токоподводом связано, прежде всего, с увеличением единичной мощности (силы тока) электролизеров и с отказом от первоначальных двух- и трехэлектродных конструкций в пользу сохранившейся до настоящего времени одноэлектродной конструкции анодной системы, что обеспечило широкое применение электролизеров этого типа в производстве алюминия вплоть до 50-х гг.

На рис. 3.19 схематично представлена конструкция современного электролизера этого типа. В настоящее время работают промышленные серии электролизеров с самообжигающимися анодами и боковым токоподводом на силу тока от 60 до 140 кА. Анодная плотность тока электролизеров этой системы составляет 0,7–1,0 А/см^2, расход электроэнергии от 22,0 до 14,5 тыс. кВт-ч/т. На начало 1975 г. около 20 % алюминия производилось электролизерами этой конструкции.

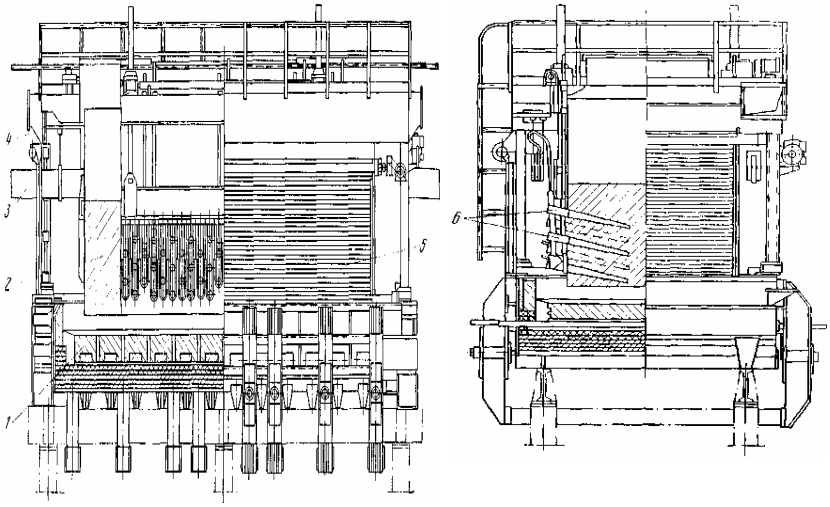


Рис. 3.19. Схема конструкции электролизера с самообжигающимся анодом и боковым токоподводом:
1 – катодное устройство; 2 – анодное устройство; 3 – анодная ошиновка; 4 – механизм перемещения анода; 5 – укрытие шторного типа;

6 – токоподводящие штыри

Переход на электролизеры с самообжигающимися анодами способствовал ускорению и удешевлению производства алюминия, так как из технологической схемы были исключены дорогостоящие переделы прессования и обжига анодов.

Переход на применение электролизеров повышенной мощности (свыше 100 кА) с непрерывными самообжигающимися анодами привел к разработке другой системы токоподвода – при помощи штырей, запекаемых в анод сверху. Электролизеры с такой системой анодного устройства, известные под названием электролизеров с верхним токоподводом, стали широко применяться в промышленности с 50-х гг. XX века. Эта система позволила увеличить единичную мощность электролизеров и значительно упростить их обслуживание, что обеспечило рост производительности труда.

На рис. 3.20 дана схема современной конструкции электролизера с самообжигающимся анодом и верхним токоподводом. С 50-х до 70-х гг. подавляющее большинство вновь вводимых электролизных корпусов в алюминиевой промышленности оборудовалось электролизерами этого типа. Единичная мощность таких электролизеров составляла от 100 до 165 кА, плотность тока 0,6–0,75 А/см^2, расход электроэнергии 15,5–13,5кВт-ч/т. К началу 1975 г. до 36 % алюминия производилось электролизерами с верхним токоподводом.

Наряду с развитием и внедрением систем электролизеров с непрерывными самообжигающимися анодами постоянно продолжались работы в направлении модернизации и совершенствования системы предварительно обожженных анодов. Этому способствовало развитие автоматизированного производства крупногабаритных анодных блоков, позволившее снизить стоимость и улучшить качество анодов. В результате создания автоматизированных линий монтажа и демонтажа анодов, а также создания механизмов для обслуживания анодного узла значительно сократились трудовые затраты при работе на электролизерах с обожженными анодами. Главное же в конструкции таких электролизеров – дальнейшее увеличение единичной мощности при резком сокращении вредных выделений в атмосферу, особенно канцерогенных веществ, образующихся в результате коксования самобжигающихся анодов.

Возросшие требования к улучшению условий труда и охране природы сделали конструкцию электролизеров с предварительно обожженными анодами наиболее перспективной.

В настоящее время работают серии электролиза на силу тока от 100 до 225 кА, оборудованные электролизерами с предварительно обожженными анодами. Имеются опытные электролизеры на силу тока свыше 260 кА, при этом плотность тока в анодном массиве составляет 0,65–0,75 А/см^2, а расход электроэнергии 13,2–14,5 кВт·ч/т. На рис. 3.21 представлена схема современной конструкции электролизера с самообжигающимися анодами. Начиная с середины 70-х годов, большинство вновь вводимых электролизных корпусов оборудуется электролизерами этого типа.

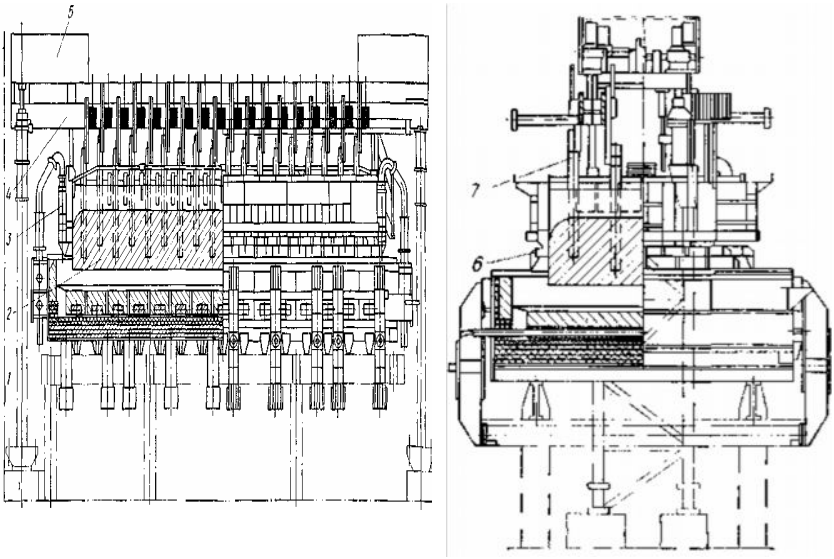


Рис. 3.20. Схема конструкции электролизера с самообжигающимся анодом и верхним токоподводом:
1 – катодное устройство; 2 – анодное устройство; 3 – горелка газосборной системы; 4 – анодная ошинковка; 5 – механизмы перемещения анодного устройства; 6 – газосборный колокол; 7 – токоподводящие штыри

Рассматривая совершенствование конструкции алюминиевых электро-лизеров за весь период развития алюминиевой промышленности, можно сделать основной вывод, что доминирующим на всех его этапах является рост единичной мощности агрегата при одновременном сокращении трудозатрат на его обслуживание, снижении расхода электроэнергии, улучшении условий труда и

уменьшении вредных промышленных выбросов в окружающую среду. При выборе той или иной конструкции электролизеров для нового алюминиевого завода в первую очередь учитывают эти факторы.

Рассматривая различные системы конструкций электролизеров, легко убедиться, что все они практически состоят из аналогичных узлов: катодного и анодного устройства, системы газоулавливания и системы ошиновки.

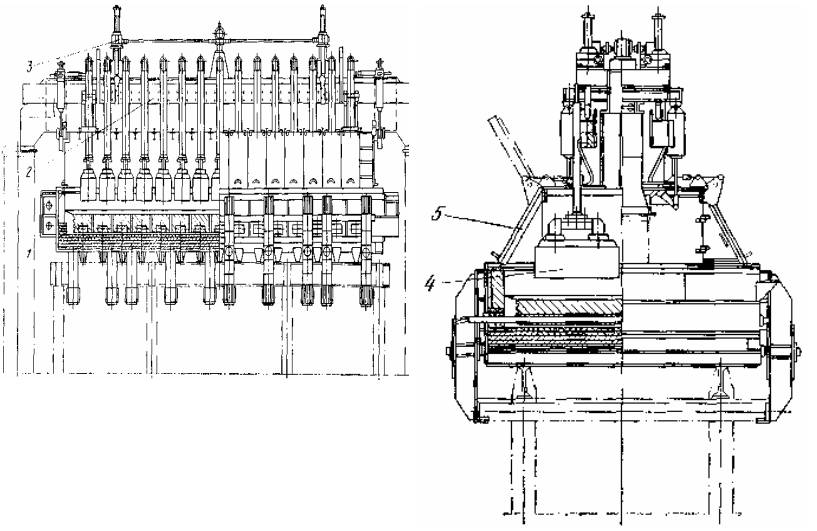


Рис. 3.21. Схема конструкции электролизера с предварительно обожжёнными анодами:
1 – катодное устройство; 2 – анодная ошинковка; 3 – механизмы перемещения анодного устройства; 4 – анодный блок; 5 – газосборное укрытие

В процессе развития электролитического производства алюминия с увеличением единичной мощности электролизеров увеличивались его размеры и улучшались конструкционные элементы: катодное и анодное устройство, система газоулавливания, токоподвод (ошиновка), а также конструкция подъемных механизмов и другие конструктивные узлы.

Современные алюминиевые электролизеры по конструкции катодного устройства разделяются на электролизеры с днищем и без днища, с набивной и блочной подиной; по способу токоподвода – с

односторонней и двусторонней схемой ошиновки; по способу улавливания газов – на электролизеры открытого типа, с колокольным газоотсосом и укрытого типа.

К неудовлетворительным свойствам всех существующих конструкций алюминиевых электролизеров следует отнести недостаточно высокий коэффициент использования электроэнергии, непродолжительный срок их службы и недостаточную эффективность улавливания отходящих газов.

Дальнейшее совершенствование конструкции электролизеров должно идти в сторону увеличения его единичной мощности, механизации и автоматизации всех операций обслуживания, полного улавливания всех отходящих газов с последующей регенерацией их ценных компонентов.

3.4.7.2. Извлечение металла из электролизера

Как известно, образующийся в процессе электролиза алюминий скапливается в шахте ванны под слоем электролита. Для поддержания нормального технологического режима и превращения алюминия в товарную продукцию его периодически извлекают (выливают) из электролизера. Современные электролизеры средней мощности нарабатывают в сутки 550–700 кг алюминия, а большой мощности – до 1200 кг. В зависимости от принятой технологии и с учетом трудовых затрат выливку алюминия из ванн можно осуществлять по различным графикам. В отечественной промышленности наибольшее распространение получил график, предусматривающий выливку из ванн алюминия через двое суток; в отдельных случаях выливку ведут ежедневно.

Выливку металла из ванн осуществляют под разрежением специальными вакуумными ковшами (рис. 3.22), которые транспортируются при помощи электромостовых кранов или специальными самоходными машинами.

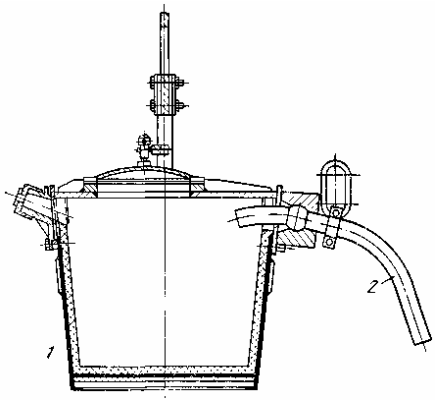


Рис. 3.22. Вакуум-ковш для выливки алюминия:
1– *ковш; 2– заборная труба*

К стальному корпусу вакуумного ковша, футерованному огнеупорным кирпичом, при помощи фланцевых соединений монтируется съемная заборная труба из чугуна. На верхней крышке ковша имеется герметизированный люк для извлечения застывшего расплава при чистке ковша.

С противоположной от заборной трубы стороны в корпусе ковша предусмотрено смотровое отверстие для наблюдения за ходом наполнения вакуум-ковша. После монтажа футеровки вакуум-ковш тщательно просушивают, а перед началом выливки прогревают.

Для создания в ковше разрежения применяются различные схемы. Наибольшее распространение получили схемы централизованного создания вакуума в специально оборудованных высокопроизводительными вакуум-насосами отделениях электролизного цеха. В этом случае от вакуумных станций во все корпуса проводят трубопроводы, называемые вакуум-линиями. При помощи гибкого шланга вакуум-ковш подключают к такой линии и в него засасывается металл. Существуют схемы, при которых разрежение создается установленными на каждом ковше вихревыми насосами. Для этого применяют линии сжатого воздуха, имеющиеся в корпусах, а на вакуум-ковше устанавливают эжектор.

Выливку металла из электролизера осуществляют через пробиваемое в корке электролита отверстие – «летку»; место для выливки металла для каждого электролизера строго постоянно. В этом месте форма настыли поддерживается в состоянии, позволяющем беспрепятственно выливать металл. Для уменьшения вероятности заплавления конца заборной трубы вакуум – ковша подина ванны в районе «летки» перед выливкой очищается от осадка.

Операции выливки металла выполняют в следующей последовательности. К подготовленному для выливки электролизеру транспортируют полностью смонтированный вакуум – ковш и его заборную трубу опускают под слой электролита на глубину не менее 100 мм. При этом внимательно следят, чтобы конец трубы не коснулся подины ванны. Затем уплотняют смотровое отверстие и одновременно подключают ковш к системе, создающей внутри него разрежение. За счет

созданного в ковше разрежения металл всасывается в ковш. За поступлением в ковш металла следят через смотровое отверстие.

По мере уменьшения алюминия в электролизере на нем возрастает напряжение вследствие роста сопротивления увеличивающегося междуполюсного зазора. Поэтому одновременно с выливкой опускают анод с таким расчетом, чтобы напряжение все время не превышало нормального значения более чем на 0,2 В. Во время выливки внимательно следят, чтобы анод опускался равномерно по всей шахте ванны. Не допускается зависание анода на корке электролита и касание его заборной трубы, что может привести к ее прогоранию.

Количество вылитого металла из ванны определяют через смотровое окно по заполнению ковша, объем которого известен. Для более точного определения вылитого металла применяют специальные устройства, позволяющие взвешивать ковш во время выливки. После окончания выливки «летку» и обрушившиеся места корки электролита заделывают глиноземом, на электролизере устанавливают нормальное рабочее напряжение. Вакуум – ковш с металлом транспортируют либо к месту переливки металла в литейные ковши открытого типа, либо в приемную печь литейного отделения.

3.4.8. Электролизный цех

Современный цех электролиза представляет собой территориально и административно обособленную хозрасчетную единицу с полным циклом производства – от приемных складов сырья до складов товарной продукции, основу которого составляет одна или несколько серий последовательно соединенных электролизных ванн.

Электролизеры серии располагаются в одном или нескольких промышленных корпусах. В состав электролизного цеха входят также литейное отделение и различные вспомогательные службы, обеспечивающие нормальную эксплуатацию серий электролиза. На заводах, назначение которых только производство алюминия, применяется бесцеховая структура управления. В этом случае понятия «электролизный цех» и «алюминиевый завод» идентичны. На комплексных алюминиевых заводах, производящих, кроме алюминия, другую продукцию, например глинозем, анодную массу или обожженные аноды, прокат и прессованные изделия, производство алюминия выделяется в цех электролиза.

На крупных алюминиевых заводах для лучшего управления прцессами производства создается несколько цехов электролиза. В каждый электролизный цех входят здания и сооружения различного

назначения. При выборе их компоновки определяющим является расположение корпусов электролиза – всегда вдоль направления господствующего в течение года ветра. Это необходимо для создания наилучшей естественной аэрации на территории вокруг зданий электролизного цеха. На производстве алюминия затрачивается большое количество электрической энергии, поэтому цехи электролиза строятся в непосредственной близости к крупным электростанциям.

3.5. МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

3.5.1. Общие сведения

По внешнему виду титан очень похож на сталь; он хорошо обрабатывается резанием и давлением, куется, полируется и долго сохраняет блеск.

Титан отличается очень высокой химической стойкостью. Во влажном воздухе, в морской воде и даже в азотной кислоте он противостоит коррозии не хуже нержавеющей стали. При этом нужно отметить, что в соляной кислоте он устойчивее, чем нержавеющие и кислотоупорные стали.

Титан имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную с гексагональной решеткой (до температуры 882 ^{o}C) и высокотемпературную с объемноцентрированной кубической решеткой (выше 882 ^{o}C). Он плавится при температуре 1660 ^{o}C; его плотность равна 4,5 $г/см^3$, т. е. он почти вдвое легче железа.

Титан расположен в IV группе периодической системы, имеет восемь изотопов.

По степени распространенности в земной коре титан занимает девятое место. Из множества минералов, содержащих титан, промышленное значение имеют рутил – двуокись титана TiO_2, белый порошок, широко используемый в качестве краски (титановых белил), и ильменит $FeTiO_3$. Природный рутил содержит до 10 % примесей, в основном окислов железа и других металлов, которые окрашивают его в различные цвета – от красного до синеватого. Несложным обогащением рутиловых руд удается получать концентраты, содержащие до 95 % двуокиси титана TiO_2.

Ильменит встречается в природе значительно чаще рутила в виде россыпей в смесях с различными окислами железа. Он образует руды, называемые титаномагнетитами, в которых содержание

титана достигает 20 %. Титаномагнетиты различаются по крупности кристаллов ильменита, а также по характеру связи их с окислами железа. Крупновкрапленный ильменит легко отделяется от последних магнитной сепарацией – основным способом обогащения для этих руд. От силикатов и других сравнительно легких немагнитных минералов ильменит отделяют гравитационными способами обогащения.

3.5.2. Применение титана

Такие свойства титана и его сплавов, как сочетание высокой прочности с химической стойкостью при нормальной и повышенных температурах, делают их незаменимыми в современной авиационной и ракетной технике.

В самолетостроении титан применяют для изготовления деталей двигателя: для реактивных труб и сопел, кожухов камер сгорания, капотов, роторов турбин и др. Кроме того, титан широко используется как конструкционный материал для изготовления деталей силового каркаса и т. д. Использование титановых сплавов позволяет существенно снизить вес современного пассажирского самолета.

Широкое применение титан и его сплавы нашли в ракетостроении для изготовления баллонов, находящихся под давлением, для корпусов двигателей ракет, различных емкостей для жидкого водорода и т. д.

В связи с освоением сварки толстых листов титана можно ожидать использования сплавов титана в кораблестроении. Ценными свойствами титана, определяющими применение титана в этой области, являются высокая удельная прочность (отношение прочности к удельному весу материала) и отличная коррозионная стойкость в морской воде.

Титан находит применение в производстве артиллерийского вооружения и танков. Широко используется титан в химическом машиностроении и строительстве. Из титана изготавливают лопасти и корпуса центробежных насосов для перекачивания растворов хлоридов, солевых растворов, горячей азотной кислоты, различных органических кислот и т. д. Высокая удельная прочность титана сделала его незаменимым при изготовлении из него роторов высокоскоростных центрифуг, для которых уменьшение массы вращающихся деталей имеет особо важное значение.

Из титана изготавливают медицинский инструмент, а также внутренние протезы (например, при сложных переломах заменяют тазобедренный сустав титановым протезом, разработанным профессором К.М. Сивашом).

К перспективным областям применения титана следует отнести железнодорожный и автомобильный транспорт, изготовление паровых и газовых турбин, где его применение сдерживается из-за еще достаточно высокой стоимости титановых сплавов.

Для существенного снижения цены на титановые сплавы необходимо еще более усовершенствовать технологию его получения.

3.5.3. Способы получения титана

Получение титана можно рассмотреть на примере переработки ильменитового концентрата.

Ильменит можно подвергать восстановительной плавке, получая при этом для черной металлургии ферротитан, содержащий до 18 % титана.

Обычно ильменитовый концентрат в виде ильменито-угольных брикетов плавят в электрических печах с закрытым колошником. В результате восстановительной плавки получают малоуглеродистый легированный чугун и высокотитанистый шлак с содержанием 80 % и более двуокиси титана TiO_2. Этот шлак служит сырьем для получения четыреххлористого титана. Измельченный шлак смешивают с углем и каменноугольным пеком, а затем брикетируют. Брикеты нагревают без доступа воздуха при температуре 800 ^oC. При этом коксование пека способствует упрочнению брикетов. Полученные таким образом пористые брикеты подвергаются хлорированию в шахтных электрических печах.

В качестве исходного сырья для получения четыреххлористого титана, помимо титансодержащего шлака, можно использовать техническую двуокись титана, рутиловые, ильменитовые и другие титановые концентраты.

При хлорировании в результате химических реакций выделяются газы, которые содержат летучие хлориды ($TiCl_4$, $FeCl_3$, $SiCl_4$), избыток хлора и др. Из печи газы направляются в специальную осадительную камеру, где вместе с оседающей пылью конденсируются различные твердые хлориды. Далее газы проходят в башни с насадкой, которые орошаются холодным жидким четыреххлористым титаном $TiCl_4$. Здесь происходит конденсация летучих хлоридов, при этом сжиженный четыреххлористый титан $TiCl_4$ сливается в сгуститель, где оседают ос-

татки твердых частиц, которые образуют отвальный шлам. Часть полученного технического четыреххлористого титана после охлаждения в холодильнике возвращают в башни с насадкой на орошение, остальную часть после фильтрования через пористую керамику или активированный уголь направляют на дальнейшую очистку.

Технический четыреххлористый титан $TiCl_4$ очищают от примесей способом так называемой ректификации, основанной на различии в температурах кипения хлоридов, например, четыреххлористый титан кипит при температуре 136 °С, а хлорид железа при 319 °С и т. д. При испарении смеси жидких веществ пары всегда обогащаются легко кипящим компонентом. Если эти пары сконденсировать, получается новая жидкость с температурой кипения более низкой, чем исходная. Повторяя испарение и конденсацию несколько раз, можно сконденсировать из паров чистый компонент, кипящий при более низкой температуре.

Перед ректификацией технический четыреххлористый титан пропускают через нагретую до температуры 100 °С медную стружку с целью частичного восстановления железа и ванадия и связывания избыточного газообразного хлора.

Ректификацию технического четыреххлористого титана проводят в аппарате, называемом ректификационной колонной, собранной из так называемых тарелок (рис. 3.23). Разделяемую смесь помещают в нижнюю обогреваемую часть колонны, где она нагревается до кипения. Пары смеси поднимают по колонне, охлаждаются и конденсируются на тарелках, превращаясь в жидкость. Заполнив тарелку до уровня перелива, жидкость стекает вниз, при этом труднокипящие компоненты смеси сливаются обратно в куб. Снизу вверх по колонне на каждой следующей тарелке содержание низкокипящего компонента в жидкости возрастает. На самой верхней тарелке содержится почти чистая жидкость, ее пары отводятся в конденсатор, где получают очищенный продукт, содержащий железа, кремния и ванадия не более 0,01 % каждого. Очищенный четыреххлористый титан восстанавливается магнием в специальном аппарате по реакции, протекающей интенсивно уже при температуре 800–900 °С: $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$.

При этом получается безводный хлористый магний $MgCl_2$, пригодный для получения из него электролизом чистого магния. Выделяемый при электролизе магния хлор идет для производства четыреххлористого титана $TiCl_4$. Поэтому обычно комбинируют производства магния и титана, т. к. они взаимно снабжают друг друга необходимыми реагентами.

Восстановление четыреххлористого титана $TiCl_4$ магнием происходит при температурах, значительно ниже температуры плавления

титана, поэтому титан в данном случае получается в виде спеченных кристаллов, которые называют губкой. Губку после дистилляции в вакууме или после выщелачивания водой хлористого магния переплавляют в среде аргона.

Рутил, т. е. двуокись титана, можно восстановить металлическим кальцием, получив титановую губку при температуре около 1000 °С. Получаемую при этом окись кальция выщелачивают из губки разбавленной соляной кислотой.

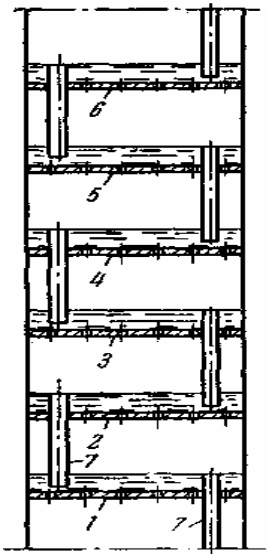


Рис. 3.23. Схема реакфикационной колонны:
1–6 – тарелки;
7 – переливные трубы

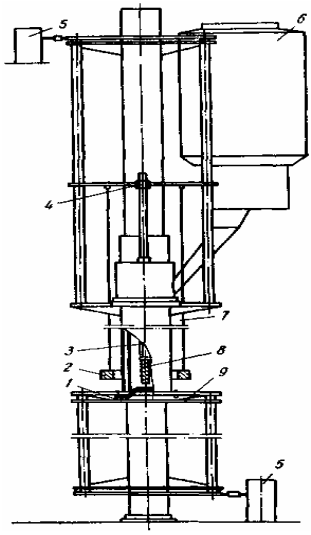


Рис. 3.24. Универсальная дуговая печь:
1 – поддон; 2 – соленоид; 3 – держатель электрода; 4 – механизм для перемещения электрода; 5 – приводные станции; 6 – бункер для титановой губки; 7 – медная изложница, охлаждаемая водой; 8 – электрод; 9 – механизм для опускания поддона

С целью получения слитков титана губку переплавляют в вакууме или в атмосфере инертного газа в специальной дуговой или индукционной электрической печи. Плавка в индукционной печи применяется редко. Известны два способа плавки титана в дуговой электрической печи – с не расходуемым электродом и с расходуемым титановым электродом. Чтобы исключить загрязнение титана от материала тигля, плавка ведется в медной изложнице, которая охлаждается водой. За-

твердевая около холодных стенок изложницы, титан образует корку и препятствует сплавлению с медью. Дно изложницы служит одним полюсом для возбуждения электрической дуги постоянного тока, другим полюсом служит электрод из графита или титана, который опускается в печь сверху. Титановый электрод при возбуждении дуги сам плавится и поэтому называется расходуемым. Расходуемые электроды получают из титановой губки спеканием ее в электрической дуговой печи или прессованием на прессах.

Универсальная дуговая печь для плавки с графитовым или титановым расходуемым электродом приведена на рис. 3.24. Она снабжена специальным устройством для вертикального перемещения электрода и опускания дна медной изложницы, что необходимо для получения длинных цилиндрических слитков титана. При плавке слитки как бы вытягивают из печи. Вокруг изложницы на уровне горения дуги устанавливают соленоид (виток кабеля, по которому пропускают постоянный ток). Создаваемое соленоидом магнитное поле способствует удлинению дуги.

При выплавке сплавов на основе титана легирующие добавки, например, алюминий, марганец, хром и др. примешивают к губке и вместе с ней дважды переплавляют. При вторичной плавке легирующие элементы равномерно распределяются во всем объеме слитка.

Чистота титана, который обычно получается переплавкой губки, составляет 99,6–99,7 %. Однако для некоторых отраслей народного хозяйства требуется более чистый металл, содержащий 99,9 % и более чистого титана.

Титан повышенной чистоты получают в небольших количествах путем переработки губки иодидным способом, который основан на использовании обратимой химической реакции взаимодействия титана с йодом

$$Ti + 2I_2 \leftrightarrow TiI_4.$$

При температурах 175–200 ^{o}C реакция протекает с образованием четырехиодистого титана, а при температурах 1300–1400 ^{o}C реакция протекает налево, т.е. с разложением четырехиодистого титана.

Губку и титановую стружку загружают в кольцевое пространство между стенкой реторты и молибденовой сеткой специального аппарата (рис. 3.25). На держателях, изготовленных из молибдена, зигзагообразно закрепляется пруток диаметром 3–4 мм из чистого титана, который при пропускании через него электрического тока накаливается до температуры 1300–1400^{0}C. После создания в кольцевом пространстве реторты вакуума, ее помещают в термостат с температурой 175–200^{0}C,

при этом внутри нее автоматически разбивается ампула с йодом. Пары йода заполняют все пространство реторты и взаимодействуют с губкой и стружкой, образуя пары четырехиодистого титана TiI_4, которые на накаленном прутке разлагаются, образуя кристаллы чистого титана.

3.6. Металлургия магния

3.6.1. Общие сведения

Магний – металл серебристо-белого цвета, входит во II группу периодической системы Д.И. Менделеева. Он имеет три устойчивых изотопа. Магний – легкий металл, плотность его при 20 ^oC равна 1,74 *г/см*^{3}, т. е. на 30 % меньше, чем у алюминия. Температура плавления его почти такая же, как у алюминия (651^{0}C), но по прочности в горячекатаном состоянии он почти в два раза превосходит алюминий.

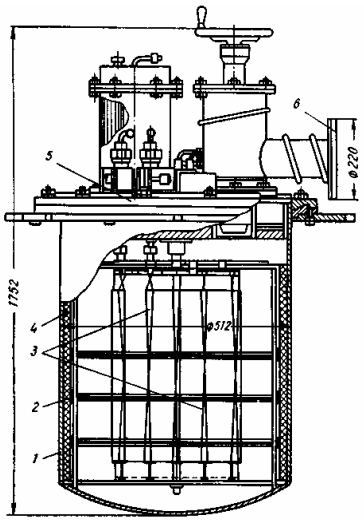


Рис. 3.25. Металлический аппарат для получения йодного титана:
1 – стенка реторты; 2 – молибденовая сетка; 3 – проволока из титана; 4 – титановая губка; 5 – крышка; 6 – патрубок к вакуумной системе

Магний – распространенный элемент в природе. По запасам в земной коре (2,4 %) он уступает только алюминию и железу.

Существенная доля запасов магния приходится на воду морей и океанов, содержащую в среднем до 0,5 % солей магния. Однако из-за малой концентрации добыча его из морской воды обходится дорого.

Известно около 200 минералов магния. Наиболее распространенными промышленными рудами являются: карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), содержащий 8,8 % металлического магния; магнезит ($MgCO_3$), в котором – около 40 % окиси магния MgO; доломит ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), количество окиси магния в котором составляет 21,7 %; бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), содержащий 11,9 % металлического магния и др. В СССР около 80 % магния получают из карналлита и 20 % из магнезита.

3.6.2. Применение магния

Основной областью применения магния является приготовление легких сплавов. Сначала это были сплавы магния с алюминием (3–11 %) и цинком (4–5 %), а потом появились и другие.

Широкое практическое применение магний получил в период второй мировой войны. Использование магния в самолетостроении существенно облегчало вес конструкций.

Магний легок, прочен, обладает достаточной коррозионной стойкостью. Этот металл имеет высокое сопротивление вибрационным воздействиям, поэтому его широко применяют в производстве авиационных, автомобильных и других двигателей, в производстве авиационных конструкций и ракетной техники.

В настоящее время в результате легирования сплавов и применения более чистого металла свойства магниевых сплавов значительно повысились. Оказалось, что резкое понижение коррозионной стойкости магниевых сплавов вызывает железо и никель. Магниевый сплав, в котором железа содержится менее 0,02 %, обладает в промышленной атмосфере такой же коррозионной стойкостью, как и малоуглеродистая сталь. Добавки до 0,02 % бериллия исключили опасность возгорания магния при плавке и позволили повысить его коррозионную стойкость. Присадки около 0,2 % церия повышают пластичность сплавов. Легирование магния торием, иттрием и неодимом в пределах 2–3 % подняло верхний температурный предел работы деталей из его сплавов со 150 до 375 ^{o}C при длительной и кратковременной эксплуатации, что позволило использовать эти сплавы в ракетной технике и сверхзвуковой авиации.

Высокая способность магния возгораться на воздухе используется при производстве зажигательных и осветительных ракет.

Магний применяют для восстановления из окислов и хлоридов трудно восстановимых элементов, таких как титан, бериллий и др.

3.6.3. Получение магния

В настоящее время способом электролиза расплавленного хлорида $MgCl_2$ или расплава хлорида $MgCl_2$ и хлористого калия KCl производят основное количество металлического магния (в мировой практике и в нашей стране). Схема применяемой для электролиза ванны показана на рис. 3.26.

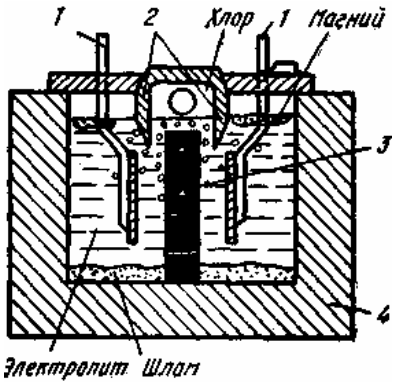


Рис. 3.26. Схема ванны для электролиза магния:
1– стальные катоды; 2– диафрагмы; 3 – графитовый анод; 4 – ванна

В середине ванны установлен графитовый анод, по бокам – два стальных катода. Хлористый магний плавится при температуре 718 ^{o}C. Ионы магния разряжаются на катоде. Магний выделяется в жидком виде и всплывает на поверхность электролита. Хлор выделяется на аноде, пузырьки его также всплывают. Чтобы не допустить их соединения, т.к. магний сгорает в хлоре, в ванне установлены специальные керамические перегородки - диафрагмы.

Для производства магния этим способом нужен безводный хлорид магния, который не содержит остаточной воды, сульфата и железа. Безводный хлористый магний получают или обезвоживанием, т.е. сушкой с последующей переплавкой природных солей, например бишофита или карналлита, или хлорированием магнезита. Электролитический способ получения магния - трудоемкий процесс. Поэтому в последние годы все шире применяют металлотермию – способы вос-

становления окиси магния восстановителями при высоких температурах в вакууме.

При металлотермических способах получения магния из обожженного магнезита или доломита в качестве восстановителей используют кремний (силикотермия), алюминий (алюмотермия). Иногда для восстановления применяют сплав – силикоалюминий, в этом случае восстановителем служит и кремний, и алюминий. При карбидотермических процессах для восстановления окиси магния используют карбиды металлов (соединения с углеродом). Наиболее часто для этих целей применяют карбид кальция CaC_2. Магний получают также восстановлением окиси магния углеродом (углетермический способ).

Восстановление магния углетермическим способом ведут в специальных закрытых дуговых печах при температуре около 2000 °С в атмосфере водорода. Предварительно окись магния смешивают с мелким нефтяным коксом и брикетируют, затем брикеты нагревают без доступа воздуха в среде водорода в электрической печи. При высокой температуре окись магния восстанавливается углеродом по реакции

$$MgO + C \rightarrow Mg + CO.$$

При этом магний получается в виде паров, смешанных с окисью углерода. Указанная газовая смесь резко охлаждается еще в печи (с 2000 до 200–250 °С). В холодильнике, охлаждаемом водой, температура смеси снижается до 120 °С, и магний из газовой смеси конденсируется в мельчайшую пыль, которую невозможно переплавить. Полученную пыль брикетируют, затем из брикетов магний возгоняют в вакууме в ретортных печах. Возгоны магния извлекают из конденсатора, плавят и отливают в чушки.

Для получения магния углетермическим способом требуется сложная и дорогая аппаратура, кроме того, этот способ взрывоопасен (пыль магния склонна к самовозгоранию). Вследствие указанного углетермический способ пока применяют редко.

Технологическая схема получения магния металлотермическими способами состоит из следующих основных операций: обжиг исходного сырья – измельчение обожженных продуктов и восстановителя – смешивание компонентов шихты – брикетирование смеси – восстановление в ретортных печах в вакууме.

Восстановление магния силикотермическим способом требует температуру 1200 °С. По этому способу восстановителем окиси магния в вакууме могут служить сплавы кремния с железом или сплавы кремния с алюминием.

Восстановление ведут в герметичных стальных ретортах из нержавеющей стали под вакуумом. Реторты соединяют с кристаллизаторами. Нагревают их с помощью электрического тока или газа до температуры около 1170 ^{0}C. В вакууме магний восстанавливается, испаряется и конденсируется – охлаждается на стенках кристаллизатора. Полученные возгоны металла отправляют на переплавку. Этот способ также сложен и дорог из-за недолговечности реторт. В нашей стране этот способ пока не используется.

В магнии, полученном электролизом или термическим восстановлением, может присутствовать до 5 % различных примесей, которые удаляют, переплавляя металл в электрических печах сопротивления с флюсом, предохраняющим его от окисления кислородом воздуха.

Флюсами служат легкоплавкие смеси солей хлоридов и фторидов, расплавы которых хорошо смачивают магний. Жидкий металл в тигельной печи при температуре 710–720 ^{o}C перемешивают с флюсом и выдерживают 10–15 мин. Неметаллические включения при этом сплавляются с флюсом и, всплывая, удаляются с ним из металла, после чего металл разливают в чушки.

Поверхность чушек очищают от загрязнений, промывают сначала слабым раствором щелочи при 60–70 ^{o}C, а потом в холодной проточной воде.

Для образования плотной защитной пленки, предохраняющей от коррозии при хранении, чушки погружают в ванну с горячим раствором хромпика K_2CrO_4, а затем сушат и смазывают жиром или парафином.

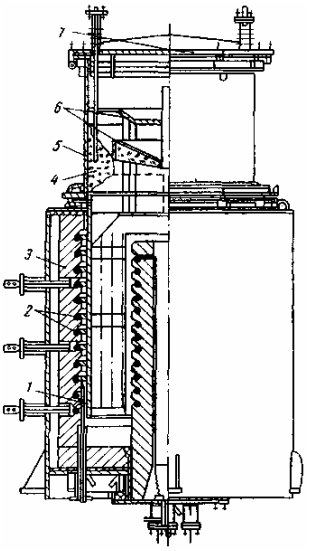


Рис. 3.27. Вакуумная печь для рафинирования магния возгонкой:
1 – испаритель (нижняя часть реторты); 2 – нагреватели; 3 – футеровка;

4 – кристаллы магния; 5 – конденсатор (верхняя часть реторты); 6 – экраны; 7 – крышка реторты

Для получения магния высокой степени чистоты используют способ возгонки его в вакууме. Этот способ очистки позволяет отделить металл от большинства примесей (железа, меди, кремния, алюминия). Применяемая для этого печь (рис. 3.27) представляет собой стальную реторту, обогреваемую с помощью электричества до температуры 600 °С, при которой магний воз-гоняется в вакууме, а примеси нет. Возгонка 250 кг металла длится около 18 ч в вакууме 0,05–0,07 мм рт. ст. Пары магния, охлаждаются в конденсаторе, образуют кристаллы металла высокой степени чистоты.

3.7. Металлургия благородных металлов

Группу благородных металлов составляют золото, серебро, платина и её спутники – палладий, иридий, радий, осмий и рутений.

Малые содержания в земной коре и большие затраты энергии и материалов при извлечении благородных металлов обусловили высокую их стоимость. Благодаря своей химической стойкости и неизменяемости в массе и внешнем виде золото и серебро с развитием товарного хозяйства приобрели значение меновых эквивалентов и меры стоимости, выполняя функции денег. По мере усложнения и расширения товарооборота серебро было вытеснено более дорогим и более удобным для этого золотом.

Многообразие процессов извлечения благородных металлов (обогащение, гидрометаллургия, пирометаллургия) при ограниченном объёме учебного пособия не позволяет в равной мере подробно излагать все технологии. Поэтому некоторые процессы излагаются менее детально или исключаются вообще в предположении, что они уже знакомы студентам при изучении технологий получения других металлов.

3.7.1. Физические и химические свойства золота и серебра

Золото

Золото – тягучий и ковкий металл специфического желтого «золотистого» цвета, имеет гранецентрированную кубическую решетку, a = 4,0704 $\AA$; серебро также очень мягкий металл, но отличается от золота «серебристым» цветом, имеет гранецентрированную кубическую решетку, a = 4,0772 $\AA$. Многие физические свойства золота и серебра

довольно близки. Близость размеров кристаллических решеток позволяет получать их сплавы в виде непрерывного ряда твердых растворов.

Золото и серебро имеют несколько искусственных радиоактивных изотопов.

По химическим свойствам золото и серебро существенно различаются, хотя находятся в одной группе и подгруппе Периодической системы. Наиболее удаленный от ядра восемнадцатиэлектронный слой при известных условиях способен к частичной потере электронов. Последнее обусловливает возможность существования наряду с одновалентными ионами серебра также соединений золота, характеризующихся более высокой валентностью.

Золото химически малоактивно. Вследствие очень большого сродства к электрону оно является самым благородным металлом. Даже при высоких температурах золото не взаимодействует с кислородом, водородом, азотом и углеродом. В химических соединениях золото одновалентно и трехвалентно. Однако соединения золота непрочны и легко восстанавливаются до металла.

Электродный потенциал золота в водных растворах для реакции $Au = Au^{+} + e$; $\varphi_{o} = 1.68$ *в*, для реакции $Au = Au^{3+} + 3e$; $\varphi_{o} = 1{,}50$ *в*. Поэтому золото не растворяется ни в щелочах, ни в таких кислотах, как серная, азотная, соляная, плавиковая, а также в органических кислотах. Но золото растворяется в смесях кислот соляной и азотной, серной с марганцевой, серной с азотной. Хорошо растворяет золото царская водка

$$Au + HNO_3 + 4HC1 = HAuCl_4 + NO + 2H_2O.$$

Из раствора золота в царской водке после осторожного выпаривания выделяются желтые кристаллы золотохлористоводородной кислоты $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$.

Золото также растворяется в водных растворах цианидов (Na, K, Ca) при доступе кислорода (воздуха) или в присутствии других окислителей

$$2Au + 4KCN + H_2O + {}^{1}/_{2}O_2 = 2KAu\,(CN)_{2+} - 2KOH.$$

На воздухе золото не окисляется и приобретает лишь тончайший адсорбционный слой кислорода, устанавливаемый специальными оптическими исследованиями. Окислы золота Au_2O и Au_2O_3 могут быть получены косвенным путем при нагревании соответствующих гидроокисей AuOH и $Au\,(OH)_3$. Последние в свою очередь образуются дей-

ствием на хлориды золота карбонатов щелочных металлов или гидроокиси магния.

Серебро

Химические свойства серебра, как уже было сказано, отличаются от свойств золота. В соединениях серебро обычно одновалентно, однако известны соединения двух- и трехвалентного серебра. С водородом и азотом серебро непосредственно не взаимодействует. При комнатной температуре во влажном чистом воздухе серебро адсорбирует кислород с образованием пленки окисла толщиной до 12 $\AA$. При повышенной температуре пленка утолщается. Растворимость кислорода в твердом серебре пропорциональна квадратному корню от давления. Вблизи 400 °С наблюдается минимум растворимости, объясняемый тем, что кислород растворяется в серебре в форме Ag_2O, легко диссоциирующей. При давлении 414 *ат* в системе Ag – O_2 при 507 °С имеется эвтектика, соответствующая 51 % Ag_2O. При плавлении серебро поглощает значительное количество кислорода. При охлаждении серебра кислород выделяется, пузырьки газа, проходя через еще жидкую массу серебра, образуют на его поверхности маленькие кратеры.

Серебро легко растворяется в азотной кислоте и в кипящей концентрированной серной кислоте, мелкодисперсное серебро растворяется в разбавленной серной кислоте в присутствии кислорода. Растворению серебра в царской водке препятствует образование защитной пленки AgCl. Органические кислоты и щелочи не действуют на серебро. Нитраты, сульфаты, тиосульфаты металлов и хлориды металлов в расплавленном состоянии реагируют с серебром особенно в присутствии окислов тяжелых металлов. Соли серебра малорастворимы, за исключением нитрата, фторида и перхлората. Растворимые соли серебра бесцветны и ядовиты. Бромид и иодит серебра – светло-желтой окраски, окислы – черно-бурого, хроматы – красно-бурого цвета. Большинство солей серебра светочувствительны, т. е. восстанавливаются под действием света, особенно в присутствии органических примесей.

Серебро растворяется в горячей концентрированной серной кислоте с образованием сульфата и сернистого ангидрида

$$2Ag + 2H_2S0_4 = Ag_2S0_4 + 2H_20 + SO_2.$$

3.7.2. Гравитационные методы извлечения золота

Извлечение золота из россыпных месторождений

Уже в глубокой древности человек обнаружил, что высокая плотность зерен самородных благородных металлов способствует их отделению от более легких зерен пустой породы и концентрации в некоторых участках земной коры. Копируя и совершенствуя эти природные процессы, люди создали достаточно эффективные приемы так называемого гравитационного обогащения.

Первая и относительно энергоемкая операция при разработке россыпных месторождений – это его вскрытие путем механизированного удаления прикрывающих россыпь наносов. Второй этап – добыча золотоносных песков с последующим обогащением их.

Схемы обогащения песков россыпей, включающие в себя процессы дезинтеграции материала и собственно обогащения, обычно устанавливаются с учетом категории размываемости водой добытой горной массы, а также характера и крупности частиц золота и шлихового материала, содержащегося в россыпи.

Степень размываемости («мывкости») песков зависит от содержания в них глины. Обычно россыпи классифицируются следующим образом:

1) легкомывкие (3–10 % первичных шламов);
2) среднемывкие (10–30 % шламов);
3) трудномывкие (30–60 % шламов);
4) весьма трудномывкие (60–80 % первичных шламов-глин).

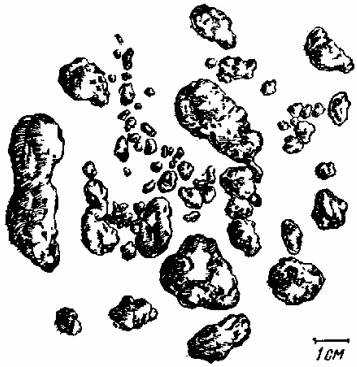


Рис. 3.28. Россыпное золото (по А. О. Минееву)

В соответствии с категорией россыпи подбирают аппаратуру для диспергации добытого материала, отделения крупной гали и глинистых илов, удаляемых в отвал. При выборе аппаратуры для концентрации золота решающим фактором является крупность золота, содержа-

щегося в россыпи. Некоторое представление могут дать гранулометрические характеристики. Форма частиц россыпного золота показана на фотографиях (рис. 3.28). Зернистую песковую части россыпи обогащают в отсадочных машинах, на шлюзах и иногда в заключении на концентрационных столах. Работа этих аппаратов известна из курса «Обогащение полезных ископаемых». Полученный концентрат для извлечения золота перетирают с ртутью – амальгамируют, а оставшийся шлих передают на операцию доводки. Все вышеуказанные операции можно проводить на специальных стационарных промывающих установках, иногда перемещаемых с одной россыпи на другую по мере отработки первой, или дражным способом, когда все операции добычи и обогащения сконцентрированы на плавучей добывающей и обогащающей установке – драге (рис. 3.29) или на так называемых гидравликах, когда добыча, размывка, транспорт и обогащение материала осуществляются за счет подаваемой под напором воды. Обогащение песков на современной драге показано на рис. 3.30. Как указывалось ранее, весьма значительная доля золота в нашей стране добывается из россыпных месторождений.

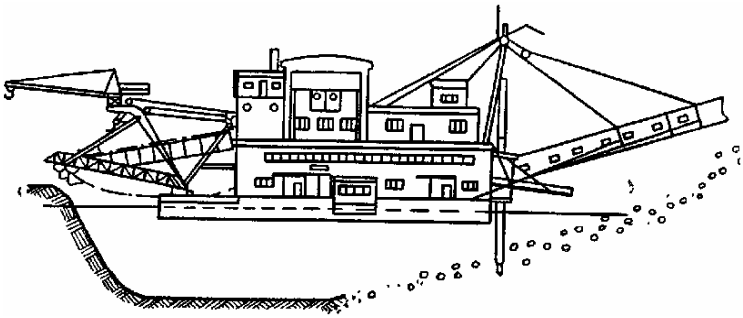


Рис. 3.29. Схема расположения драги в водном бассейне

Гравитационные методы обогащения коренных золотосодержащих руд

При извлечении золота из коренных руд гравитационное обогащение в настоящее время имеет существенное значение.

В подавляющем большинстве золотосодержащих руд имеется то или иное количество крупного золота (+246, *мм* и крупнее), которое плохо извлекается не только флотационным обогащением, но и при гидрометаллургической переработке. Поэтому предварительное выде-

ление его гравитационным обогащением в начале технологического процесса может избавить от лишних потерь золота. Кроме того, извлечение свободного золота в начале процесса обработки золотых руд позволяет быстрее реализовать эту часть металла и снизить потери недорастворенного и неотмытого золота.

В современной практике извлечения золота из руд коренных месторождений применяют следующие аппараты для гравитационного обогащения: гидравлические ловушки, отсадочные машины, шлюзы с мягким, т.е. матерчатым (ворсистым) или резиновым покрытием, концентрационные столы. В последнее время на зарубежных предприятиях испытывают трубные (барабанные) концентраторы, дающие хорошие показатели.

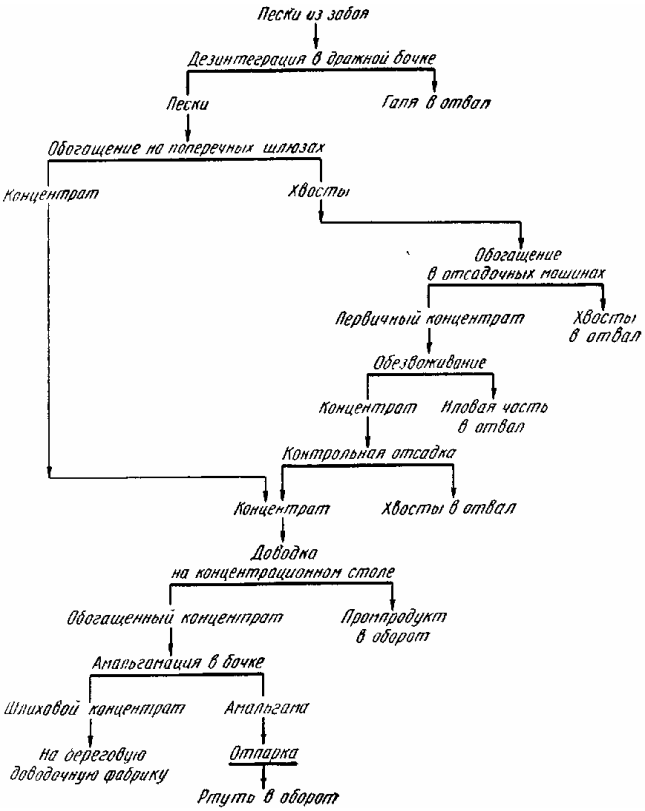


Рис. 3.30. Схема обогащения россыпей на 250-л драге

В СНГ также успешно испытываются барабанные концентраторы. Одновременно дали хорошие показатели по извлечению крупного золота гидроциклоны специальной конструкции.

3.7.3. Цианирование золотосодержащих руд

Рассмотренные выше методы гравитационного обогащения и амальгамации позволяют извлекать из руд только относительно крупное золото. Однако подавляющее большинство золотосодержащих руд наряду с крупным золотом содержит значительное, а иногда и преобладающее количество мелкого золота, практически неизвлекаемого этими методами, вследствие чего хвосты гравитационного обогащения и амальгамации, как правило, содержат значительное количество золота, представленного мелкими золотинами. Основным методом извлечения мелкого золота является процесс цианирования.

Сущность этого процесса заключается в выщелачивании благородных металлов с помощью разбавленных растворов цианистых солей щелочных или щелочноземельных металлов [KCN, NaCN, Ca $(CN)_2$]. Полученные золотосодержащие растворы отделяют от твердой фазы (отвальных хвостов) сгущением или фильтрацией и направляют на осаждение благородных металлов металлическим цинком. Осадок благородных металлов после соответствующей обработки отправляют на аффинаж для получения чистых золота и серебра.

Методы цианирования

Цианистый процесс был внедрен в гидрометаллургию в конце XIX века, когда обогатительной и гидрометаллургической аппаратуры еще не существовало. Стоимость тонкого измельчения в то время была высока, не были разработаны приёмы непрерывного выщелачивания, обезвоживания и фильтрации больших масс тонкоизмельченного материала. Поэтому в первый период внедрения цианистого процесса использовали установки для обработки грубозернистого материала методом просачивания. Такой прием обработки не допускал присутствия в материале глины, илов и вообще тонкоизмельченного материала. Вследствие этого перед гидрометаллургической обработкой просачиванием необходимо было отделить илистую часть материала классификацией (отмучиванием). Полученную же зернистую часть (пески, эфеля) обрабатывали ме-

тодом просачивания в чанах. Отделенный тонкоизмельченный материал (ил) складировали для обработки в последующем.

В результате совершенствования аппаратуры для выщелачивания (создания чанов с перемешиванием пульпы) был внедрен в практику и широко распространился процесс так называемого раздельного цианирования песков и илов. По этой схеме зернистую фракцию (пески) обрабатывали методом просачивания (перколяцией), иловую фракцию – методом перемешивания (агитацией).

С развитием техники измельчения, сгущения и фильтрования и с переходом к обработке руд с тонковкрапленным золотом стали подвергать тонкому измельчению всю массу руды и выщелачивать всю пульпу в чанах с интенсивным перемешиванием по полному иловому процессу. В некоторых случаях (при тонковкрапленном золоте) при обработке по схеме полного илового процесса всю руду подвергают весьма тонкому измельчению до –0,074 *мм* и даже – 0,043 *мм.* Но если характер вкрапленности золота не требует такого измельчения, то цианируют пульпу с грубо измельченным материалом, например до – 0,3 *мм.*

В настоящее время большинство золотоизвлекательных фабрик работает с применением выщелачивания при перемешивании пульпы. Однако и выщелачивание зернистой фракции руды методом просачивания сохранилось на некоторых предприятиях, например выщелачивают пески просачиванием в настоящее время на Кочкарском заводе, где и стоимость переработки и потери золота при выщелачивании просачиванием ниже по сравнению с иловым процессом. В ЮАР выщелачивание просачиванием применяют на двух заводах, в США – на фабрике Хоумстейк, в Австралии – на фабрике Голден Ридж.

В последнее время в зарубежной литературе появились сообщения о том, что в США и ЮАР ведутся исследования и даются рекомендации по кучному выщелачиванию и обработке просачиванием в чанах бедных руд (0,6–2,5 *г/т)* и отвальных хвостов.

Выщелачивание просачиванием раствора применяется для обработки руд, легко доступных проникновению цианистых растворов к частицам золота при относительно крупном помоле.

Такое измельчение руды позволяет осуществлять просачивание растворов через значительный слой руды. Для этого способа обработки руд один из главных показателей – общее количество растворов, просачивающихся через песок в течение определенного времени (т. е. скорость просачивания), которое зависит от гранулометрической характеристики обрабатываемого материала и способа его загрузки в чан. Скорость просачивания обычно измеряется в сантиметрах в час. Хорошей скоростью

просачивания считается 5 *см/ч.* Скорость просачивания в общем виде может быть охарактеризована уравнением Дарси

$$Q = \frac{-KAp}{\mu h},$$

где Q – скорость просачивания;

K – константа проницаемости постели;

A – площадь сечения столба загрузки;

p – падение давления при протекании через постель;

h – высота столба загрузки (постели);

μ – вязкость раствора.

Константа проницаемости просачиваемых материалов изменяется в весьма широких пределах, что практически затрудняет применение формулы Дарси для аналитического расчета скорости выщелачивания. В каждом отдельном случае ее следует определять экспериментально.

Для условий пропитывания кусков руды выщелачивающим раствором весьма существенное значение имеет структура отдельных кусков руды (трещины, капиллярные каналы). Наряду с этим существенное значение для просачивания раствора имеет характер взаимного расположения кусков или частиц обрабатываемого материала при укладке в чан. Взаимное расположение частиц и их ассортимент по крупности (гранулометрическая характеристика) определяют количество и размер межчастичных пор, доступных заполнению раствором, а следовательно, и условия просачивания раствора.

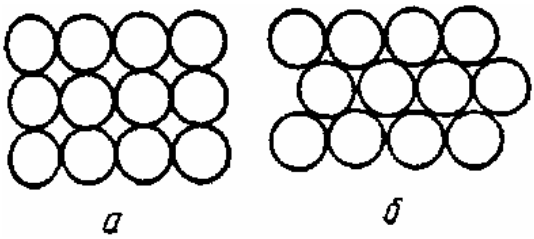


Рис. 3.31. Укладка шарообразных частиц:
а – кубическая, пористость 47,64 %; б – ромбическая, пористость 25,96 %

Для наглядной геометрической характеристики расположения частиц обычно вводится представление об элементарных ячейках, определяющих расположение частиц. Форма этих ячеек характеризуется

сечением по плоскостям, проведенным через центры частиц, которые условно приняты шарообразной, формы и одинакового размера (рис. 3.31). Объем пор будет наибольшим в случае кубического расположения частиц и составит 47,64 % от общего объема; при ромбоэдрическом расположении объем составит 25,96 %. Определение пористости загрузки зернистого материала важно для практической оценки количества раствора, вмещающегося при пропитывании измельченной руды.

Зная плотность материала и пористость, нетрудно найти количество воды или цианистого раствора, необходимое для заполнения пор и для вытеснения при последующей промывке (M_c). Так, для ромбоэдрического расположения частиц пористость ~26 % и при плотности материала 2,7 получаем количество раствора, заполняющего поры $M_c = \frac{26 \cdot 100}{74 \cdot 2{,}7} = 13{,}1$ % от массы твердого.

В случае кубического расположения частиц пористость будет ~ 47,5% и $M_c = \frac{47{,}5 \cdot 100}{52{,}5 \cdot 2{,}7} = 38{,}5$ %.

Проникновение растворителя в поры и каналы руды связано с движением жидкости по этим каналам и с диффузией, как самого растворителя, так и продуктов взаимодействия реагентов с минералами. При этом значительную роль играют капиллярные явления, основанные на смачивании частиц руды раствором. Пропитывание породы раствором зависит от того, насколько гидрофильна ее поверхность. Поэтому для проникновения раствора большое значение имеет воздействие реагентов, приводящее к фиксации на минеральной поверхности активных веществ. Образование последними гидрофильной пленки способствует смачиванию минеральной поверхности раствором и проникновению его во все поры, трещины и капиллярные каналы.

Гидрофильные поверхностно активные вещества оказывают положительное действие в различных процессах выщелачивания, особенно при выщелачивании крупнокускового материала. Пустоты в выщелачиваемой руде образованы изломами в плоскостях расслоения пород, мелкими порами, которые могут образовывать капиллярные каналы. В однородных породах пропитывание распространяется во всех направлениях примерно с одинаковой скоростью.

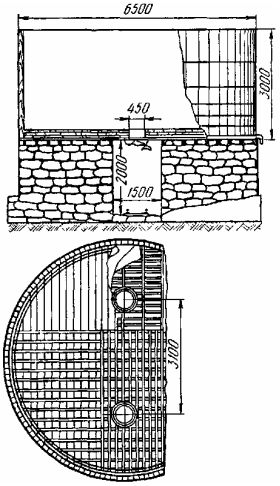


Рис. 3.32. Чан для цианирования просачиванием

В трещиноватых породах оно распространяется в начале по основным каналам, а затем раствор поступает в каналы меньшего сечения и в поры. Этот вторичный процесс протекает значительно медленнее, вследствие чего куски руды выщелачиваются и промываются неравномерно.

Успех выщелачивания определяется также растворимостью в выщелачивающем растворе газов, заключенных в пустотах, порах, капиллярах и адсорбированных поверхностью минералов. Растворение газа, содержащегося в каналах и порах руды, может значительно ускорить пропитывание материала растворами. Цианирование методом просачивания (перколляция) осуществляется в чанах, имеющих фильтрующее днище (рис. 3.32).

3.7.4. Осаждение благородных металлов из цианистых растворов

Для выделения золота и серебра из цианистых растворов могут быть использованы следующие способы осаждения: цинком, алюминием, ионообменными смолами, древесными или активированными углями и экстракцией.

Наибольшее распространение в практике золотоизвлекательных предприятий получил первый способ. Осаждение алюминием в течение некоторого времени применяли при цианировании серебряных руд. Ионообменные смолы находят пока небольшое применение в золотоизвлекательной промышленности. Однако способ имеет большое

будущее и со временем роль его, по-видимому, значительно возрастет. Применение древесного и активированного углей еще не вышло за рамки опытных и небольших промышленных установок. Экстракционный метод находится пока в стадии изучения.

3.7.4.1. Осаждение цинком

Физико-химические основы процесса

Теоретические основы процесса цементации благородных металлов цинком были разработаны зарубежными и отечественными учеными. Из отечественных ученых надо особо отметить И.Н. Плаксина, Н.А. Суворовскую,

О.К. Будникову, И.А. Каковского и др.

В ряду напряжений металлов в цианистых растворах (табл. 3.11) потенциал цинка значительно отрицательнее потенциалов золота и серебра. Поэтому металлический цинк легко вытесняет благородные металлы из цианистых растворов

$$2Au(CN)_2^- + Zn = 2Au + Zn(CN)_4^{2-},$$

$$2Ag(CN)_2^- + Zn = 2Ag + Zn(CN)_4^{2-}.$$

Константа равновесия реакции с Au равна $1{,}0 \cdot 10^{23}$, а реакции с Ag $1{,}4 \cdot 10^{32}$. Следовательно, в термодинамическом отношении золото и серебро могут быть осаждены практически полностью.

Наряду с основными реакциями во время процесса цементации в значительной степени протекают также побочные реакции.

Будучи сильным восстановителем цинк может восстанавливать молекулы воды с выделением газообразного водорода

$$2H_2O = H_2 + 2OH^- - 2e;\ \varphi_o = -0{,}83\text{в}.$$

Таблица 3.11

Ряд напряжений металлов в цианистых растворах

Процесс	φ_o, *в*	**Процесс**	φ_o, *в*

$Fe + 6CN^- = Fe(CN)_6^{4-} + 2e$	~ –1,5	$Pd + 4CN^- = Pd(CN)_4^{2-} + 2e$	–0,71
$Zn + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-} + 2e$	–1,26	$Pt + 4CN^- = Pt(CN)_4^{2-} + 2e$	~ –0,60
$Cu + 3CN^- = Cu(CN)_3^{2-} + e$	–1,15	$Au + 2CN^- = Au(CN)_2^- + e$	–0,54
$Ni + 4CN^- = Ni(CN)_4^{2-} + 2e$	–1,08	$Hg + 4CN^- = Hg(CN)_4^{2-} + 2e$	–0,37
$Cd + 4CN^- = Cd(CN)_4^{2-} + 2e$	–0,95	$Ag + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + e$	–0,31
$Cu + 2CN^- = Cu(CN)_2^- + e$	–0,87		

В цианистых растворах, поступающих на осаждение благородных металлов, всегда присутствует некоторое количество растворенного кислорода. Обладая высоким окислительным потенциалом, кислород восстанавливается цинком с образованием гидроксильных ионов

$$O_2 + 2H_3O = 4OH^- - 4e;\ \varphi_o = +0{,}40\ в.$$

Поэтому значительная часть металлического цинка при цементации расходуется бесполезно

$$Zn + 4CN^- + 2H_2O = Zn(CN)_4^{2-} + H_2 + 2OH^-,$$

$$2Zn + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 2Zn(CN)_4^{2-} + 4OH^-.$$

Теоретический расход цинка на осаждение золота по реакции составляет 0,19 г на 1 *г* золота. Практически же вследствие окисления цинка его расход в десятки раз выше.

Согласно современным представлениям, процесс цементации является электрохимическим и может быть уподоблен работе гальванического микроэлемента. При погружении металлического цинка в цианистый раствор между цинком и раствором начинается обмен ионами, в результате которого на анодных участках цинка происходит его ионизация, а на катодных — восстановление золота, кислорода и

воды. Электроны при этом перетекают по металлу от анодных участков к катодным.

Практика процесса

На золотоизвлекательных предприятиях нашли применение два способа осаждения благородных металлов цинком: осаждение цинковой стружкой и осаждение цинковой пылью. Независимо от способа осаждения цианистые растворы, поступающие на цементацию, проходят предварительную операцию осветления.

Осветление цианистых растворов. Растворы, поступающие на осаждение цинком, должны быть абсолютно прозрачны, так как взвешенные частицы, оседая на поверхности цинка, предотвращают его контакт с раствором и препятствуют осаждению золота. Кроме того, взвешенные частицы загрязняют золотой осадок, что усложняет его последующую обработку. Поэтому золотосодержащие растворы, выходящие из сгустителей и фильтров и содержащие некоторое количество тонких взвешенных частиц, подвергают осветлению.

Для осветления растворов применяют песковые фильтры, рамные вакуум-фильтры, рамные фильтрпрессы, мешочные фильтры и т. д.

Наиболее прост по устройству песковый фильтр. Он представляет собой чан с ложным днищем (подобно перколяционным чанам), покрытым тканью, поверх которой насыпают слой песка толщиной 30 *см.* Фильтруясь через слой песка, раствор освобождается от твердых частиц. Периодически верхний слой песка заменяют свежим. Производительность песковых фильтров составляет 1–3 $м^3$ раствора на 1 $м^2$ площади фильтрации в сутки. В отдельных случаях при слабозагрязненных растворах она повышается до 10 $м^3/(м^2 \cdot сутки)$. Песковые фильтры занимают большую площадь и требуют периодической чистки. Из-за этих недостатков песковые фильтры применяются мало и только на предприятиях небольшого масштаба.

На современных предприятиях среднего и крупного масштаба наибольшее распространение для осветления цианистых растворов получили рамные вакуум-фильтры. Они состоят из вакуум-рам (стр. 157), устанавливаемых в чанах круглой формы (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Характеристика рамных вакуум-фильтров для осветления цианистых растворов с двадцатью рамами

Площадь фильтрации, *м²*	**Производительность по раствору, *м³/сутки***	**Размеры рам, *м***	**Размеры чана, *м***		**Масса металлических частей без чана, *т***
			диаметр	**высота**	
90	250	1,5 X 1,5	2,5	2	0,5
180	500	1,5 X 3	4,0	3	1,4

3.7.4.2. ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЕМ

Так же как и цинк, алюминий способен вытеснять благородные металлы из цианистых растворов. Однако в отличие от цинка алюминий не образует комплексных соединений с ионами CN^-, и окисление его протекает с образованием алюминат-ионов AlO_2^-:

$$Al + 4OH^- = AlO_2^- + 2H_2O + 3e; \quad \varphi_o = -2{,}42\ в.$$

Поэтому цементация благородных металлов алюминием сопровождается регенерацией цианида

$$3Ag(CN)_2^- + Al + 4OH^- = 3Ag + AlO_2^- + 6CN^- + 2H_20.$$

Осаждение алюминиевой пылью применяли в течение некоторого времени при извлечении серебра цианированием. При цианировании серебряных руд, содержащих сотни граммов металла на тонну руды, расход цианида на растворение серебра составляет значительную величину. Поэтому возможность регенерации цианида при осаждении алюминием имеет в этом случае существенное значение.

Золото осаждается алюминием значительно хуже, чем серебро. Полное осаждение золота достигается только в том случае, если в цианистом растворе присутствует достаточное количество серебра (не менее 60 *г* на 1 *м³* раствора). Из-за медленного смачивания алюминиевой пыли цианистым раствором осаждение алюминием протекает медленнее по сравнению с осаждением цинковой пылью и требует более длительного контакта раствора с осадителем. Поэтому при осаждении алюминиевой пылью осадитель перемешивают с раствором в течение времени, достаточного для достижения необходимой полноты осаждения. Получаемый осадок содержит до 85% благородных металлов и при плавке с флюсами дает высокопробный слиток.

При осаждении алюминием в цианистых растворах не должно быть извести, так как в присутствии ионов Ca^{2+} образуется нераство-

римый алюминат кальция $2AlO_2^- + Ca^{2+} \rightarrow CaO{\cdot}Al_2O_3$, который переходит в осадок и затрудняет его плавку. Для удаления извести в цианистые растворы перед осаждением добавляют соду. Образующемуся осадку карбоната кальция дают отстояться, а свободный от извести раствор направляют на осаждение. Из-за недостатков (низкая скорость осаждения, необходимость удаления извести) способ осаждения алюминием не получил широкого практического применения.

3.7.4.3. Осаждение с помощью ионитов

Ионитами называют нерастворимые твердые высокомолекулярные вещества, которые благодаря наличию в них ионогенных групп способны поглощать из растворов электролитов положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентные количества других ионов, имеющих заряд того же знака.

Ионообменными свойствами обладают очень многие природные и искусственные соединения. Однако по практическому значению первое место занимают иониты на основе синтетических смол – ионообменные смолы.

Согласно Б.Н. Ласкорину, макромолекула ионообменных смол состоит из гибких переплетающихся нитей полимерных молекул, углеводородные цепи которых имеют поперечные связи – мостики, образующие матрицу смолы (рис. 3.33). Матрица несет неподвижно закрепленные на ней заряженные группы – фиксированные ионы. Заряд фиксированных ионов нейтрализуется распределенными внутри смолы подвижными ионами противоположного знака, так называемыми противоионами. Вследствие своей подвижности

противоионы могут вступать в реакцию обмена с ионами того же знака, находящимися в растворе. Матрица ионита с фиксированными отрицательными ионами представляет собой полианион, а с фиксированными положительными ионами – поликатион. Если фиксированные ионы несут отрицательный заряд, ионит способен к обмену катионов и называется катионитом; в случае положительного заряда фиксированных ионов ионит способен к обмену анионов и называется анионитом.

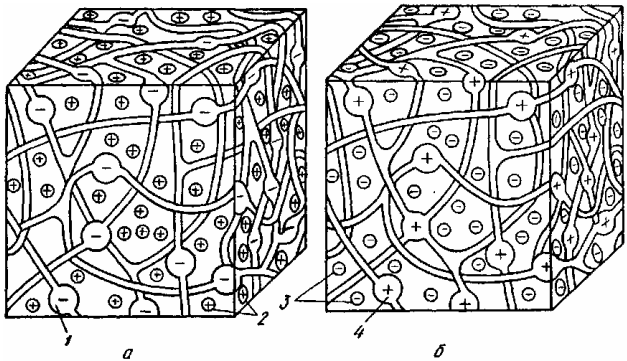


Рис. 3.33. Пространственные модели катионита (а) и анионита (б):
1, 4 – матрица с фиксированными ионами; 2, 3 – противоионы

При контактировании с растворами электролитов катиониты обменивают обычно находящийся в их структуре противоион водорода на эквивалентное количество другого катиона, находящегося в растворе

$$H\overline{R} + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows \overline{NaR} + H^+ + Cl^-.$$

Аналогично аниониты при контактировании с растворами электролитов обменивают находящийся в их структуре противоион гидроксила на эквивалентное количество другого аниона, присутствующего в растворе

$$\overline{ROH} + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows \overline{RCl} + Na^+ + OH^-.$$

В этих уравнениях R обозначает каркас ионита, являющийся полианионом в случае катионита и поликатионом в случае анионита (фаза ионита отмечена чертой).

Значительно на ионообменные свойства смолы влияет природа фиксированного иона. Наиболее часто в качестве фиксированных ионов служат следующие:

у катионитов $-SO_3^-$, $-COO^-$ $-PO_3^{2-}$, O^-, $-\langle\bigcirc\rangle-O^-$;

у анионитов $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv N^+$, $\equiv S^+$.

В зависимости от константы диссоциации ионогенной группы, содержащей в качестве противоиона ион водорода или гидроксильной группы, ионообменные смолы делятся на сильно- и слабокислотные катиониты и сильно- и слабоосновные аниониты.

Например, такие ионогенные группы, как – SO_3H или $\equiv NOH$, практически полностью диссоциируют в водных растворах. Поэтому

катиониты, содержащие группы $–SO_3H$, являются сильнокислотными, а аниониты, содержащие группу $\equiv NOH$, – сильноосновными. Наоборот, катиониты, содержащие слабодиссоциирующую группу – COOH, являются слабокислотными, а аниониты с фиксированным ионом – NH_3^+, который в нейтральной и щелочной среде теряет протон и образует незаряженную аминогруппу $–NH_2$, – слабоосновными.

Сильнокислотные и сильноосновные иониты легко обменивают свои ионы в широком интервале pH, т. е. в щелочной, нейтральной и кислой среде. Слабокислотные катиониты проявляют ионообменные свойства только в щелочном и отчасти нейтральном растворах, а слабоосновные аниониты – в кислом и отчасти нейтральном растворах.

В настоящее время синтезированы ионообменные смолы, содержащие одновременно две или более группы различной химической природы. Такие иониты носят название би- или полифункциональных. Они могут иметь как смешанные сильно- и слабоосновные свойства, так и «амфотерные», т. е. проявлять катионо- или анионообменные свойства в зависимости от величины pH раствора.

В последние годы все большее распространение получают ионообменные смолы с ярко выраженными физическими порами. Такие иониты называют макропористыми. По сравнению с обычными ионитами (гелеобразной структуры) макропористые иониты имеют значительно более высокие кинетические характеристики.

Иониты применяют не только в виде кислот и оснований, но и в виде солей. Выпускаемые промышленностью катиониты в качестве противоионов содержат обычно ионы H^+ или Na^+, а аниониты – ионы $Cl^–$ и реже $OH^–$.

Одна из наиболее важных характеристик ионита – его обменная емкость. Под обменной емкостью понимают обычно общее количество данного металла, сорбированное единицей веса воздушно-сухого ионита или единицей объема смолы в набухшем состоянии. Емкость смол сильно зависит от конкретных условий, в которых протекает ионообменный процесс.

Чаще всего ионообменные смолы получают по реакциям полимеризации, используя в качестве исходных мономеров стирол и дивинилбензол. Ионогенные группы вводят в исходные мономеры перед полимеризацией или в уже готовую матрицу.

Дивинилбензол играет роль мостикообразователя. Поэтому с повышением его содержания прочность ионообменных смол повышается. Однако одновременно уменьшается емкость ионита. Кроме того, при увеличении содержания дивинилбензола смолы теряют спо-

собность к набуханию, т. е. увеличению объема при погружении в воду или раствор электролита. Вследствие этого затрудняется проникновение электролита внутрь смолы, что может привести к прекращению реакции ионного обмена. Поэтому обычно применяемые смолы содержат 6–12 % дивинилбензола.

Так как благородные металлы в цианистых растворах находятся в виде комплексных анионов, очевидно, что для их сорбции должны быть использованы аниониты.

Сорбция благородных металлов из цианистых растворов может быть представлена следующими реакциями

$$\left.\begin{aligned}\overline{RCl} + Au(CN)_2^- &= \overline{RAu(CN)}_2 + Cl^-\\ \overline{RCl} + Ag(CN)_2^- &= \overline{RAg(CN)}_2 + Cl^-\end{aligned}\right\}.$$

Помимо золота и серебра, на ионите в заметных количествах сорбируются анионы цианида и гидроксила

$$\left.\begin{aligned}\overline{RCl} + CN^- &= \overline{RCN} + Cl^-\\ \overline{RCl} + OH^- &= \overline{ROH} + Cl^-\end{aligned}\right\},$$

а также многочисленные примеси, всегда присутствующие в рабочих цианистых растворах

$$\left.\begin{aligned}\overline{RCl} + Cu(CN)_2^- &= \overline{RCu(CN)}_2 + Cl^-\\ \overline{2RCl} + Zn(CN)_4^{2-} &= \overline{R_2Zn(CN)}_4 + 2Cl^-\\ \overline{4RCl} + Fe(CN)_6^{4-} &= \overline{R_4Fe(CN)}_6 + 4Cl^-\\ \overline{RCl} + CNS^- &= \overline{RCNS} + Cl^- \text{è} \quad \text{ò.ä.}\end{aligned}\right\}.$$

В результате протекания этих побочных реакций часть активных групп ионита оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость смолы по благородным металлам. Поэтому при сорбции золота и серебра из промышленных цианистых растворов емкость ионита, как правило, значительно ниже, чем для чистых растворов.

3.7.4.4. Осаждение древесными и активированными углями

Обладая высокоразвитой поверхностью, древесные и активированные угли [2] способны адсорбировать благородные металлы из цианистых растворов.

Несмотря на значительное количество выполненных исследований, механизм осаждения благородных металлов на угле в известной мере остается невыясненным. В настоящее время существуют три основных теории, объясняющих это явление.

Первая из них рассматривает адсорбционные процессы на угле как процессы физической адсорбции. Еще в 1927 г. Гросс и Скотт нашли, что при контакте цианистого раствора с углем последний адсорбирует, помимо анионного комплекса золота $Au(CN)_2^-$, также ионы кальция. Ионы щелочных металлов остаются в растворе, где одновременно накапливаются также бикарбонатионы HCO_3^-. Для объяснения этих явлений Гросс и Скотт предположили, что в угле в тех или иных количествах всегда содержится двуокись углерода, которая в присутствии воды образует угольную кислоту. В соответствии с этим адсорбция золота углем, по Гроссу и Скотту, может быть выражена следующей реакцией:

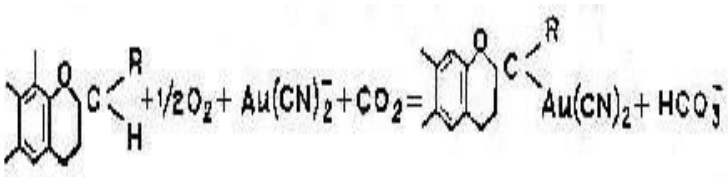
$$2Au(CN)_2^- + Ca^{2+} + 2OH^- + 2CO_2 = Ca[Au(CN)_2]_2 + 2HCO_3^-.$$

Результаты Гросса и Скотта можно объяснить физической адсорбцией ионов кальция углем, благодаря чему последний приобретает положительный заряд и адсорбирует отрицательно заряженные комплексные анионы золота $Au(CN)_2^-$.

Согласно второй теории, в состав угля, помимо двуокиси углерода, входят также циклические карбонильные соединения. При окислении этих соединений кислородом на поверхности угля образуются положительно заряженные центры, которые и сорбируют отрицательно заряженные анионы золота. Так, по Гартену и Вейсу адсорбция золота на угле протекает следующим образом:

---

[2] Активированные угли готовят путем нагрева без доступа воздуха растительного органического сырья (древесины, каменного угля, косточек персиков и абрикосов, скорлупы грецких и кокосовых орехов и т.д.) с последующей специальной обработкой (активацией) для удаления смол, углеводородов и неорганических примесей. Приготовленные таким образом активированные угли имеют огромное количество пор и высокоразвитую поверхность и способны сорбировать многие вещества.



Третья теория, развитая академиком А. Н. Фрумкиным с сотрудниками, объясняет механизм адсорбционных процессов на угле с позиций электрохимии. Согласно этой теории, кислород восстанавливается на угле с образованием перекиси водорода и гидроксильных ионов

$$O_2 + 2H_2O + 2e = H_2O_2 + 2OH^- .$$

Вследствие поглощения электронов по этой реакции уголь приобретает положительный заряд и потому адсорбирует отрицательно заряженные комплексные анионы золота. В пользу этой теории свидетельствуют следующие экспериментально установленные факты: в отсутствие кислорода адсорбция на угле не протекает; в водной суспензии угля в присутствии кислорода образуется перекись водорода.

Подобно ионообменным смолам, древесные и активированные угли можно применять для осаждения благородных металлов из осветленных цианистых растворов и непосредственно из пульп.

Осаждение из осветленных растворов с помощью древесного угля применяли на некоторых золотоизвлекательных предприятиях в самом начале развития цианистого процесса, когда метод осаждения цинком еще не был окончательно разработан. Вскоре, однако, в силу своих недостатков (высокий расход, низкое качество получаемых осадков) древесный уголь как осадитель благородных металлов был полностью вытеснен цинком. В годы первой мировой войны в связи с нехваткой цинка осаждение древесным углем снова получило некоторое распространение на золотоизвлекательных фабриках. Осаждение проводили на рамных вакуум-фильтрах, фильтруя цианистые золотосодержащие растворы через слой измельченного угля, предварительно наращенный на поверхности фильтровальных рам. Угольный осадок, содержащий золото и серебро, сжигали и полученную золу плавили с флюсами на черновой металл. В последующие годы технологию подобного типа как у нас, так и за рубежом применяли на целом ряде небольших промышленных установок для извлечения золота из сточ-

ных вод цианистых и обогатительных * фабрик.

Значительно больший интерес представляет возможность использования угля для осаждения благородных металлов непосредственно из пульп подобно рассмотренному выше процессу с применением ионитов. Для осаждения золота и серебра из цианистых пульп можно применять как мелкозернистый (–0,1 *мм),* так и крупнозернистый уголь (0,6–2,0 *мм).* Процесс заключается в перемешивании угля с цианистой пульпой (после или одновременно с выщелачиванием) с последующим отделением насыщенного сорбента. В случае применения мелкозернистого угля его отделяют от пульпы флотацией с переводом сорбента во флотоконцентрат. Крупнозернистый уголь отделяют от пульпы грохочением.

Достоинство мелкозернистых углей – это их хорошие кинетические свойства (быстрая сорбция золота и серебра), обусловленные большой удельной поверхностью угля. Однако получаемый флотационный концентрат содержит значительное количество рудных частиц, что снижает содержание в нем благородных металлов и затрудняет регенерацию угля.

Поэтому переработка угольного золотосодержащего концентрата заключается в его сжигании с последующей плавкой золы на пирометаллургическом заводе. Мелкозернистый уголь в течение некоторого времени применяли на ряде фабрик США для извлечения золота из пульп при цианировании глинистых руд и хвостов амальгамации из отвалов. В настоящее время этот способ применяют очень редко.

Крупнозернистый уголь по сравнению с мелкозернистым имеет ряд существенных преимуществ. Применение крупнозернистого угля позволяет сравнительно просто организовать противоточное движение пульпы и сорбента и тем самым повысить емкость угля по благородным металлам. Выделение крупнозернистого угля из пульпы грохочением дает возможность получать богатый по золоту и серебру продукт, почти не содержащий рудных частиц. Тем самым создаются условия для регенерации сорбента и его многократного использования. Для сорбции на крупнозернистом угле применимы те же аппараты, что и для сорбции на ионообменных смолах.

Переработку насыщенного угля можно производить путем сжи-

* При флотационном обогащении полиметаллических руд, содержащих золото, в качестве депрессора некоторых сульфидных минералов иногда применяют цианид. Вследствие этого часть золота при флотации переходит в жидкую фазу пульпы и теряется со сточными водами.

гания его с последующей плавкой золы на черновой металл или десорбцией благородных металлов с помощью различных растворителей. Последний вариант позволяет регенерировать уголь и поэтому более рационален. Десорбентами золота могут служить сернистый натрий, щелочи, горячие цианистые растворы, жидкий (безводный) аммиак и некоторые другие соединения.

В практическом отношении наибольшее значение имеют жидкий аммиак и цианистые растворы.

На рис. 3.34 показана разработанная в ЦНИГРИ схема осаждения золота из пульп активированным углем с регенерацией сорбента жидким аммиаком. Испытания этой технологии были проведены на полупромышленной установке комбината Балейзолото. Частично процианированная пульпа с содержанием твердого 33–35 % (92 % класса – 0,074 *мм)* из пульпоприемника поступает на барабанный грохот для отделения щепы и далее в восемь последовательно соединенных пачуков для сорбционного выщелачивания при противоточном движении пульпы и сорбента. Передвижение пульпы по аппаратам осуществляется самотеком за счет каскадного расположения пачуков. Для предотвращения переноса угля вместе с потоком пульпы пачуки имеют сетчатые дренажные устройства. Активированный уголь крупностью +1,5 *мм* поступает в последний пачук и перемещается в направлении, противоположном движению пульпы с помощью дополнительных аэролифтов, установленных в каждом аппарате. Единовременная загрузка угля в пачуках составляет 15 *кг* на 1 $м^3$ пульпы. Обеззолоченная пульпа, выходящая из последнего аппарата, содержит 0,01–0,05 $г/м^3$ растворенного золота и направляется в отвал. Насыщенный уголь с содержанием золота 3–8 *кг/т* разгружается с помощью аэролифта из первого пачука, его отделяют от пульпы и промывают на барабанных грохотах и направляют на десорбцию, заключающуюся в 10–12-кратной обработке угля жидким аммиаком при давлении 8–10 *ат* в течение 15–20 *мин.* При этом 97 % Аи переходит в аммиачный раствор в виде комплекса $NH_4Au(CN)_2$.

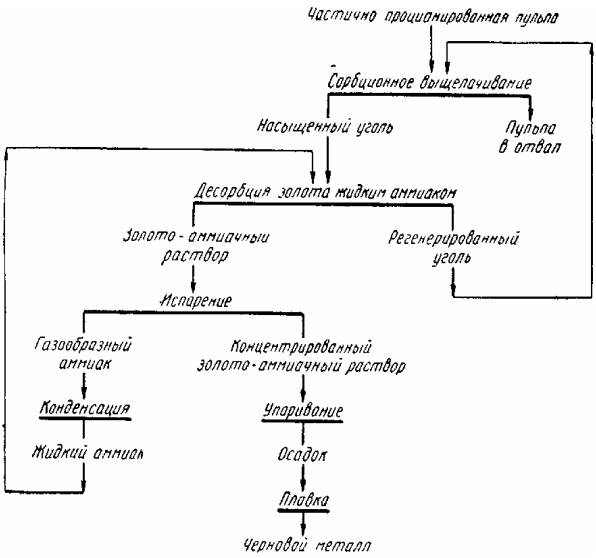


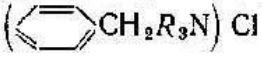
Рис. 3.34. Схема осаждения золота из пульпы активирован-ным углем с регенерацией сорбента жидким аммиаком

Золотоаммиачный раствор очищают от взвешенных частиц и подают в испаритель, где основная масса аммиака отгоняется в виде газа. Концентрированный золотоаммиачный раствор, содержащий около 5 *г/л* золота, выпаривают досуха с получением осадка, содержащего 33–35 % золота и 12–15 % серебра. Осадок в смеси с флюсами плавят на металл. Газообразный аммиак из испарителя сжижается и поступает в оборот. Уголь после десорбции обрабатывают 0,2-ным раствором соляной кислоты (для отмывки солей кальция), промывают водой, а затем просеивают для отделения мелкой фракции, негодной для дальнейшего использования. Крупную фракцию угля с помощью вибропитателя подают в аппараты сорбционного выщелачивания.

3.7.4.5. Экстракция

Экстракционный метод выделения благородных металлов из цианистых растворов заключается в том, что золотосодержащий цианистый раствор приводят в контакт с несмешивающейся с ним органической жидкостью (экстрагентом), которая коллектирует в себе благородные металлы. В результате экстракции получают два про-

дукта – органическую фазу (экстракт), содержащую благородные металлы, и водную фазу (рафинат), которую можно направлять в отвал или на извлечение других ценных компонентов (если они присутствуют в цианистом растворе). Органическую фазу, насыщенную благородными металлами, подвергают реэкстракции, т. е. обработке водным раствором реэкстрагента. В результате реэкстракции органическая фаза регенерируется и вновь поступает на экстракцию, а благородные металлы концентрируются в водной фазе (реэкстракте), объем которой во много раз меньше объема исходного цианистого раствора. Общая степень концентрации благородных металлов в процессе экстракции – реэкстракции достигает 500 и даже 1000.

Так как благородные металлы находятся в цианистом растворе в форме комплексных анионов, в качестве экстрагента следует использовать трудно-растворимые в воде органические соединения, обладающие в щелочных цианистых растворах анионообменными свойствами. Этим условиям отвечают, например, такие четвертичные амонитные соли, как триалкилбензиламмонийхлорид  (сокращенно ТАБАХ), триалкилметиламмонийхлорид $(CH_3R_3N)\ Cl$ (TAMAX), тетрааалкиламмонийхлорид $(R_4N)\ C1$ (ТААХ). В этих формулах $R = C_nH_{2n+1}$, где $n = 8 \div 10$.

Для экстракции эти соединения применяют в виде 5–10 %-ного раствора в каком-либо инертном разбавителе (например, керосине или дизельном топливе с добавкой высокомолекулярных спиртов).

Экстракция золота из цианистого раствора протекает по реакции (органическая фаза отмечена чертой)

$$\overline{(R_3C_7H_7N)Cl} + Au(CN)_2^- = \overline{(R_3C_7H_7N)Au(CN)_2} + Cl^-.$$

Аналогично, но менее полно протекает экстракция анионных комплексов серебра, меди и цинка. Для наибольшего извлечения золота и максимального насыщения экстрагента обычно осуществляют противоточное движение водной и органической фаз.

На рис. 3.35 изображен один из наиболее распространенных экстракционных аппаратов – смесительно-отстойный экстрактор ящичного типа. Экстрактор состоит из нескольких отделений, каждое из которых разделено на две камеры – смесительную 1 и отстойную *2*. В смесительной камере расположена турбинная мешалка *3,* вращающаяся со скоростью 400–600 *об/мин*.

Турбинка перемешивает водную и органическую фазы и одновременно служит для транспортировки водного раствора. Через жалюзи *4* эмульсия попадает в отстойную камеру 2, где происходит расслаивание эмульсии. Более тяжелая водная фаза скапливается в нижней части отстойной камеры, более легкая органическая фаза – в верхней части. По переточному окну 5 органическая фаза попадает в смесительную камеру предыдущей стадии, а водная – по переточному окну 6 в смесительную камеру последующей стадии.

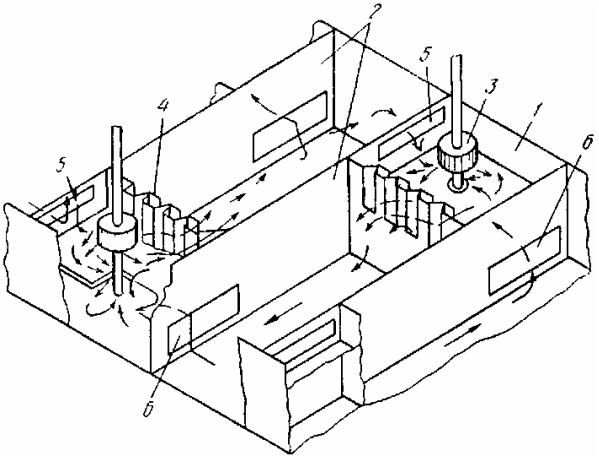


Рис. 3.35. Смесительно-отстойный экстрактор ящичного типа

Золото можно реэкстрагировать кислыми растворами тиомочевины, содержащими 8 % CS $(NH_2)_2$ и 5–10 % H_2SO_4, или 25–35 %-ным раствором роданистого натрия.

В первом случае реэкстракция протекает за счет связывания золота в прочный комплекс катионного типа, который экстрагируется органической фазой

$$\overline{(R_3C_7H_7N)Au(CN)_2} + 2CS(NH_2)_2 + 2HCl = \overline{(R_3C_7H_7N)Cl} + \\ + Au[CS(NH_2)_2]_2Cl + 2HCN.$$

Во втором случае имеет место обмен анионами

$$\overline{(R_3C_7H_7N)Au(CN)_2} + CNS^- = \overline{(R_3C_7H_7N)CNS} + Au(CN)_2^- .$$

Изменяя концентрацию реэкстрагента, можно сконцентрировать серебро и неблагородные металлы в одном реэкстракте, а золото – в другом.

В процессе реэкстракции органическую фазу регенерируют и вновь направляют на экстракцию. Небольшое количество богатого золотом реэкстракта подвергают электролизу с нерастворимыми анодами. Полученный при этом катодный осадок содержит 90–95 % благородных металлов при извлечении в него золота 98–99 % (от содержащегося в исходном цианистом растворе).

Схема цепи аппаратов экстракционного извлечения золота показана на рис. 3.36.

Экстракционный процесс выгодно отличается своей непрерывностью, небольшим количеством операций, возможностью механизации и автоматизации, получением благородных металлов в виде очень богатых продуктов. Однако в настоящее время процесс еще недостаточно изучен и пока не может конкурировать с процессом осаждения золота цинком.

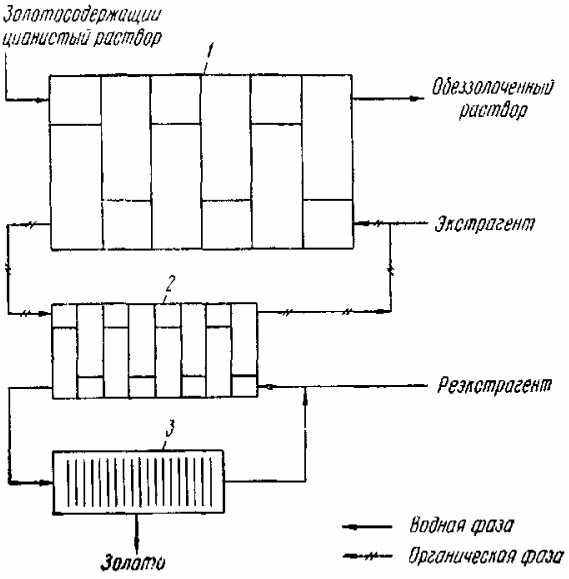


Рис. 3.36. Схема цепи аппаратов экстракционного извлечения золота:
1– экстрактор; 2– реэкстрактор; 3– электролизер

3.7.5. Аффинаж золота и серебра

Сырьё и подготовка его к аффинажу

Цель аффинажа – разделить благородные металлы и получить их в чистом виде.

Аффинаж золота и серебра осуществляют на специализированных аффинажных заводах. Поступающее на аффинаж сырье отличается большим разнообразием. Сюда относятся шлиховое самородное золото, черновое золото после отпарки амальгамы, сплавы, получаемые в результате плавки обработанных золото-цинковых осадков и медеэлектролитных шламов, сплавы, получаемые на свинцово-цинковых заводах, бытовой лом и т. д.

Перечисленные материалы имеют сложный химический состав. Помимо золота и серебра они содержат в качестве примесей медь, свинец, мышьяк, сурьму, олово, висмут и другие элементы. Содержание примесей колеблется в широких пределах – от десятых долей пробы до 200 проб и выше. В некоторых видах сырья в заметных количествах присутствуют платиновые металлы.

Составы некоторых продуктов, поступающих на аффинаж, приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.13

Состав серебрянозолотых сплавов

Наименование материала	**Содержание, проб**			
	Au	**Ag**	**Pt**	**Pd**
Сплавы медеэлектролитных заводов	20 – 100	850 – 950	0 – 1,5	0 – 3
Сплавы свинцово-цинковых заводов	1 – 35	950 – 995 500 – 850	0 – 0,01	0 – 0,1
Лом и монета	0,1 – 1			

Поступающие на аффинаж материалы подвергают приемной плавке с целью получения однородного по химическому составу сплава, опробования, частичного удаления нежелательных примесей и получения нужной формы сплава для его последующей переработки. Приемную плавку осуществляют в электрических индукционных печах.

Золотосеребряные сплавы вследствие содержания в них цинка, свинца, меди и примесей других неблагородных металлов, а также металлов платиновой группы склонны к ликвации, что затрудняет их опробование. Основные факторы, определяющие неоднородность золотосеребряных слитков, – форма и толщина изложницы, размер слитка, температура расплавления и отливки сплава.

Для правильного опробования сложных по составу сплавов следует отбирать пробу из расплавленного металла после снятия шлаковой покрышки непосредственно из печи, где происходит перемешивание металла током высокой частоты. Небольшую пробу отливают в изложницу в виде тонкого слитка.

Быстрое охлаждение такого слитка обеспечивает достаточную однородность сплава. Пробу для анализа отбирают в виде стружки или опилок. В процессе приемной плавки для сведения к минимуму потерь благородных металлов избегают излишнего перегрева металла и создают шлаковую покрышку. Высокопробное серебро, для которого характерно разбрызгивание при остывании вследствие выделения поглощенного кислорода, плавят под слоем тонкоизмельченного угля, создающего восстановительную атмосферу.

Серебро разливают в изложницы при температуре 1040–1060° С. Для получения легкоплавких и жидкотекучих шлаков, а также для исключения химического взаимодействия с ними благородных металлов при плавке шлихового самородного и чернового золота в качестве флюсов применяют буру и соду (1,5–3 % от массы загруженного металла).

При переплавке ртутьсодержащего материала (с остаточным содержанием ртути 0,05–0,1%) с выделяющимися парами ртути механически увлекаются благородные металлы. Пары ртути улавливают в

специальной конденсационной системе. Собранная ртуть содержит 0,04–0,12 % золота и 0,004–0,02 % серебра.

Хлорный процесс

Сущность этого метода заключается в продувании газообразного хлора через расплавленный рафинируемый металл. Хлор в первую очередь взаимодействует с неблагородными металлами и серебром; золото и металлы платиновой группы реагируют в последнюю очередь.

Образующиеся расплавленные хлориды неблагородных металлов и серебра не растворяются в металлическом золоте и, имея меньшую плотность, всплывают на поверхность. Отделение хлоридов от золота не представляет труда. Часть хлоридов неблагородных металлов переходит в газовую фазу.

Примерное представление о порядке образования хлоридов можно составить на основе величин изменения изобарно-изотермического потенциала реакций образования хлоридов, приведенных ниже:

	ΔZ^{o}_{298}, *ккал*		ΔZ^{o}_{298}, *ккал*
$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$	– 88,3	$^2/_3Fe + Cl_2 = {}^2/_3FeCl_3$	–53,6
$Pb + Cl_2 = PbC1_2$	–75,0	$2Ag + Cl_2 = 2AgCl$	–52,4
$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	–72,2	$2Au + Cl_2 = 2AuCl$	–8,4
$2Cu + Cl_2 = 2CuCl$	– 56,4	$^2/_3Au + Cl_2 = {}^2/_3AuCl_3$	–7,7

Как видно из этих данных, в первую очередь следует ожидать образования хлоридов неблагородных металлов, затем – серебра и в последнюю очередь золота.

Хлорный процесс ведут в графитовых тиглях с корундовой футеровкой в индукционной электрической печи. Емкость тигля зависит от масштаба производства и может достигать 470 *кг* (по золоту). Для образования тонкого слоя шлака в тигель загружают смесь буры и кварца. Через крышку тигля в расплав вводят трубку из огнеупорного материала (кварца, фарфора, шамота), по которой подают газообразный хлор. Процесс ведут при температуре 1150° С. Подачу газа регулируют таким образом, чтобы не было бурления расплава. Шлак периодически удаляют и заменяют свежей порцией буры и кварца.

На рис. 3.37 показано изменение содержания примесей в рафинируемом золоте в процессе хлорирования. Как видно из этих данных, в реальных условиях хлорного процесса порядок перехода примесей в

хлориды в общем такой же, как это следует из термодинамических расчетов*.

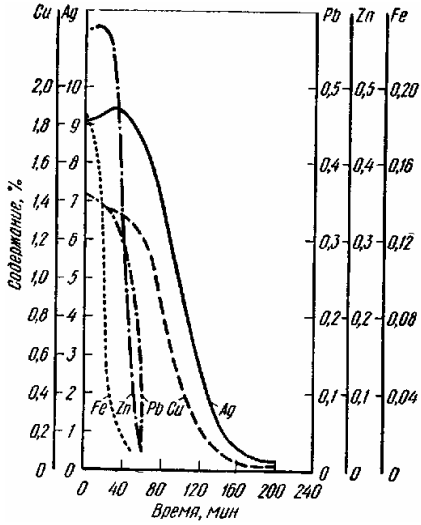


Рис. 3.37. Изменение содержания примесей в золоте при хлорировании

К концу процесса абсорбция хлора расплавом замедляется, поэтому скорость подачи хлора уменьшают. Конец процесса определяют по желтому налету золота на трубке, подводящей хлор, в крышке тигля. По окончании хлорирования шлак снимают, и очищенное золото переводят в миксер для разливки в слитки. Продолжительность процесса колеблется от 1 до 3 *ч*. Полученное золото имеет обычно 994–996-ю пробу.

Снятые хлориды содержат довольно значительное количество запутавшихся в них корольков золота. Для извлечения золота хлориды переплавляют в тиглях с добавкой 7 % соды. При этом часть серебра восстанавливается и, опускаясь на дно, увлекает большую часть золота, находящегося в хлоридах. При необходимости операцию повторяют несколько раз. Полученный серебрянозолотой сплав снова поступает на хлорирование вместе с новой партией золота. Хлориды служат сырьем для получения серебра.

---

* Некоторое повышение содержания серебра и цинка в золоте в начальный период процесса объясняется добавкой оборотного шлака, содержащего эти металлы.

$$2AgCl + Na_2CO_3 = 2Ag + 2NaCl + CO_2 + {}^1/_2O_2$$

По одному из вариантов измельченные хлориды помещают в мешки из фильтровальной ткани и загружают в ванну, в которой находятся куски листового железа. Ванну заполняют слабым раствором серной кислоты и нагревают паром до 90–100 °С. Медь при этом цементируется на железе и осыпается на дно ванны. Серебро восстанавливается непосредственно в мешках. Длительность процесса составляет 1–2 суток. Восстановленное серебро промывают и плавят в слитки 994–996-й пробы. Возможны и другие методы переработки хлоридов, в частности переплавка их с содой с получением металлического серебра.

Аффинаж хлорированием дешевле электролитического процесса и пригоден для рафинирования золота любой чистоты. Основной недостаток его – получение недостаточно чистого золота, обычно 994–996-й пробы. К числу недостатков этого способа также следует отнести существенные потери серебра и платиновых металлов, если они присутствуют в исходном металле, которые остаются в очищенном золоте.

В настоящее время хлорный процесс широко применяется в ЮАР. Металл, поступающий на афинаж, содержит 88 % золота 9 % серебра, небольшое количество цинка, меди, железа и других примесей. Очищенное золото (чистотой 995–996 пробы) используется в качестве валютного металла. Основная примесь в нем – серебро.

Аффинаж электролизом

Электролиз серебра

Электрические методы аффинажа наиболее совершенны и позволяют получать металлы высокой чистоты.

При электролизе серебра в качестве растворимого анода используют рафинируемый серебряный сплав. Электролитом служит водный раствор азотнокислого серебра с добавкой небольшого количества азотной кислоты.

Схематически процесс электролитического рафинирования серебра можно представить следующим образом:

Ag (катод) | $AgNO_3$, HNO_3, H_2O, примеси | Ag с примесями (анод).

Ионный состав электролита обусловлен процессами электролитической диссоциации

$$\left.\begin{array}{l} AgNO_3 \leftrightarrows Ag^+ + NO_3^-, \\ HNO_3 \leftrightarrows H^+ + NO_3^-. \end{array}\right\}$$

В процессе электролиза на катоде могут протекать следующие процессы восстановления:

$$\left.\begin{array}{l} Ag^+ + e \rightarrow Ag, \\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2(\text{ãàç}), \\ 2NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow N_2O(\text{ãàç}) + 5H_2O, \\ NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO(\text{ãàç}) + 2H_2O \end{array}\right\}$$

На аноде возможно протекание следующих окислительных процессов:

$$\left.\begin{array}{l} Ag - e \rightarrow Ag^+, \\ 2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2, \\ 4NO_3^- - 4e \rightarrow 2N_2O_5(\text{ãàç}) + O_2, \\ N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2H^+ + 2NO_3^-. \end{array}\right\}$$

Серебро является одним из наиболее электроположительных металлов; его стандартный электродный потенциал равен +0,799 *в.* Скорость разряда ионов серебра весьма велика. Поэтому даже при высоких плотностях тока разряд подавляющего большинства примесей на катоде практически исключен. Так, выделение водорода на катоде теоретически возможно только в сильно разбавленных электролитах, которые практически не применяются. Одно из немногих исключений составляют анионы NO_3^-. Потенциалы восстановления анионов NO_3^- положительны и возрастают с повышением концентрации ионов водорода. Однако при нормальном ведении процесса электролиза скорость разряда анионов NO_3^- невелика, и потери тока на его восстановление незначительны. Таким образом, основным катодным процессом является разряд катионов серебра.

На аноде растворяется серебро, а также те примеси, потенциал которых более электроотрицателен, чем потенциал серебра. Примеси с более электроположительным потенциалом выпадают в шлам. Выделение кислорода на аноде практически невозможно, так как стандарт-

ный потенциал кислорода (+1,23 *в)* значительно выше стандартного потенциала серебра. По этой же причине на аноде не окисляются анионы NO_3^- .

Электролиз золота

Аффинаж золота электролизом позволяет получать металл высокой чистоты.

В качестве анодов при электролизе золота используют рафинируемый золотой сплав, содержащий в качестве примесей серебро, платиновые металлы и некоторые неблагородные металлы. Электролитом служит водный раствор хлорного золота с добавкой соляной кислоты. Таким образом, при электролизе золота имеет место следующая электрохимическая система:

Au (катод) | $AuC1_3$, HC1, H_20, примеси | Au с примесями (анод).

В присутствии соляной кислоты хлорное золото образует золотохлористоводородную кислоту

$$AuC1_3 + HC1 = HAuC1_4,$$

диссоциирующую с образованием комплексного аниона золота

$$HAuCl_4 \leftrightarrows H^+ + AuCl_4^- .$$

В свою очередь анион $AuCl_4^-$ частично диссоциирует с образованием катионов Au^{3+}:

$$AuCl_4^- \leftrightarrows Au^{3+} + 4Cl^- .$$

Константа диссоциации этого комплекса

$$K_{ä} = \frac{[Au^{3+}][Cl^-]^4}{[AuCl_4^-]} = 5 \cdot 10^{-22}$$

очень мала, поэтому можно считать, что практически все золото в электролите присутствует в виде аниона $AuCl_4^-$.

Основной катодный процесс, протекающий при электролизе золота, состоит в восстановлении анионов Au до металлического золота

$$AuCl_4^- + 3e \rightarrow Au + 4Cl^- .$$

Стандартный потенциал этого процесса равен +0,99 *в,* поэтому конкурирующий с ним процесс восстановления водорода практически исключен.

На аноде происходит растворение рафинируемого сплава с переходом золота в раствор

$$Au + 4Cl^- - 3e \rightarrow AuCl_4^- ,$$

т. к. стандартные потенциалы хлора и кислорода значительно электроположительнее, чем потенциал золота

$$\left.\begin{array}{ll} 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2(\text{ãàç}), & \varphi_o = +1{,}36\ \text{â}, \\ 2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2(\text{ãàç}), & \varphi_o = +1{,}23\ \text{â} \end{array}\right\},$$

выделение их на аноде в нормальных условиях электролиза невозможно. Однако характерная и весьма важная особенность анодного поведения золота – его склонность к пассивированию. При переходе золота в пассивное состояние растворение анода прекращается, потенциал его смещается в положительную сторону и достигает такой величины, при которой становится возможным выделение газообразного хлора*.

Явление пассивирования крайне нежелательно, так как на аноде вместо полезного процесса растворения золота происходит вредный процесс – окисление хлора, приводящее к обеднению электролита золотом и отравлению атмосферы цеха.

Кислотные методы аффинажа

Эти методы заключаются в обработке сплавов благородных металлов различными кислотами. При этом примеси и один из благородных металлов переходят в раствор, а второй остается в нерастворимом

* Хотя потенциал кислорода электроотрицательнее потенциала хлора, при пассивировании золотого анода на нем выделяется хлор, так как перенапряжение его на золоте меньше, чем перенапряжение кислорода.

остатке.

Способ очистки при помощи азотной кислоты основан на избирательном растворении серебра. Для полного разделения металлов необходимо, чтобы содержание серебра в сплаве по меньшей мере в два (а лучше в три) раза превышало содержание золота. При этом условии обработка сплава горячей азотной кислотой позволяет нацело перевести серебро в раствор, а золото оставить в нерастворимом остатке. Такие примеси, как медь, свинец, платина и палладий, также переходят в раствор. Если в сплаве присутствуют олово, сурьма или мышьяк, то его следует предварительно переплавить с селитрой или подвергнуть купелированию для отделения этих элементов.

Перешедшее в раствор серебро осаждают в виде хлорида, восстанавливают металлическим железом или цинком и переплавляют в слитки. Золотой остаток промывают, сушат и плавят в слитки. Проба золота может быть доведена до 998-й.

Вместо азотной кислоты для растворения сплавов можно использовать концентрированную серную кислоту (способ д'Арсе). Как и в предыдущем методе, содержание серебра в исходном сплаве должно примерно втрое превышать содержание золота. Содержание меди должно быть не более 7,5 %.

Иначе разварка сплава затрудняется, так как на его поверхности отлагается сульфат меди, мало растворимый в концентрированной серной кислоте. По этой же причине содержание свинца в сплаве не должно превышать 0,25 %. Если содержание неблагородных металлов выше этих пределов, пробу металла предварительно повышают, применяя плавку с селитрой или купелирование.

Гранулированный или отлитый в тонкие пластины сплав загружают в чугунные котлы и заливают концентрированной серной кислотой. При нагревании серебро, медь и другие неблагородные металлы переходят в раствор

$$\left.\begin{aligned} 2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2, \\ Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \end{aligned}\right\}$$

Золото остается в нерастворимом остатке.

По окончании процесса сернокислый раствор сливают, а оставшийся золотой осадок для окончательной очистки обрабатывают новой порцией концентрированной серной кислоты.

Полученное в результате этих операций золото промывают, сушат и переплавляют в слитки 996–999-й пробы. Из сернокислого раствора, содержащего серебро, медь и небольшое количество других металлов, с помощью металлической меди при нагревании осаждают серебро.

В некоторых случаях для использования свободной серной кислоты из горячих растворов охлаждением выкристаллизовывают сернокислое серебро. Маточный раствор сливают и, добавив свежую серную кислоту, применяют для разваривания новой порции сплава. Кристаллы сернокислого серебра растворяют в горячей воде и восстанавливают железом. Восстановленное серебро тщательно промывают горячей водой, сушат и плавят в слитки 980–990-й пробы.

Способ очистки при помощи царской водки применим лишь к сплавам, содержащим небольшое количество серебра. Подлежащий очистке гранулированный сплав обрабатывают при нагревании царской водкой. Золото переходит в раствор, образуя золотохлористоводородную кислоту, а серебро в форме хлорида остается в нерастворимом остатке. Из осадка хлористого серебра получают металлическое серебро, пользуясь каким-либо рассмотренным выше способом. Золотосодержащий раствор сливают, выпаривают досуха для удаления азотной кислоты, соли растворяют в воде, полученный раствор отфильтровывают и с помощью восстановителей (например, щавелевой кислоты или железного купороса) осаждают из него металлическое золото. После промывки золото сплавляют в слитки 998 –999-й пробы.

Кислотные методы аффинажа громоздки, дороги и не позволяют получать благородные металлы той степени чистоты, которая необходима для современной промышленности. Из-за этих недостатков кислотные методы в настоящее время применяются ограниченно. Иногда их используют для предварительного разделения благородных металлов перед окончательным их электролитическим методом.

Унос драгоценных металлов с отходящими газами литейных и электролизных цехов и очистка газов

В процессе аффинажа благородных металлов производится плавка сырья, аффинированного золота и серебра и ряда полупродуктов, к которым относятся: анодный шлам, цементное золото, восстановленное и цементное серебро, остатки анодов золотого и серебряного электролиза и т. д.

Драгоценные металлы уносятся с отходящими газами плавильных цехов вследствие механического выноса частиц шихты и летучести драгоценных металлов при высоких температурах.

Механический унос шихты с отходящими газами неизбежен, особенно при плавке сыпучих материалов.

Унос вследствие летучести при плавке материалов также неиз-

бежен и зависит от температуры плавления, величины поверхности испарения, состава сплава и характера примесей, а также от характера и состава атмосферы плавки. Летучесть увеличивается при образовании летучих соединений благородных металлов: окиси серебра, хлорного золота, селенидов и теллуридов золота и серебра, а также с уменьшением поверхностного натяжения расплавленных металлов вследствие растворения в них других металлов и газов.

С целью уменьшения пыле- и газообразования и сокращения уноса драгоценных металлов при плавке необходимо:

1) все материалы, содержащие драгоценные металлы, плавить в электропечах;

2) сыпучие материалы плавить под покрышкой, состоящей из флюсующих материалов (соды и буры);

3) при плавке поддерживать минимально необходимую температуру;

4) перед плавкой сыпучих материалов, содержащих летучие соединения, предварительно удалять их выщелачиванием.

Запыленность газов при плавке материалов, содержащих драгоценные металлы, в индукционных и электродуговых печах иллюстрируется табл. 3.14.

Пыль отходящих газов литейных цехов содержит 0,15–0,3 % золота и 2–4 % серебра и улавливается в трубчатых электрофильтрах, работающих по сухой схеме. Коэффициент полезного действия электрофильтров по золоту 95–98 % и по серебру 94–96 %. При хорошем состоянии электрофильтров и при поступлении газов, не содержащих сажи, степень улавливания может достичь 98–99% как по золоту, так и по серебру. Присутствие в газах сажи снижает степень улавливания до 70–80 %. Степень улавливания по золоту обычно на 1–2 % выше, чем по серебру.

В электролизных цехах ведут электролиз золота и серебра, приготовляют золотой и серебряный электролиты, выпаривают растворы, прокаливают азотнокислые соли и др. При протекании гидрометаллургических и электрохимических процессов при повышенных температурах выделяется значительное количество газов, а также образуются мельчайшие брызги, возгоны и туманы растворов, содержащие драгоценные металлы. Концентрация драгоценных металлов в отсасываемых вытяжными вентиляторами газах серебряного электролиза выражается следующими цифрами: 0,01–0,02 *мг/м*^{3} золота и 0,54–1,51 *мг/м*^{3} серебра. В отходящих газах золотого электролиза содержится 0,04–0,11 *мг/м*^{3} золота и 0,006–0,01 *мг/м*^{3} серебра.

Таблица 3.14

Запыленность газов индукционных и электродуговых печей

Плавильный агрегат	**Материал плавки**	**Запыленность газа, *г/м³***
Индукционная электропечь	Слитки лигатурного золота	0,005 – 0,037
	Восстановленное серебро	0,050 – 0,163
	Остатки анодов золотого электролиза	0,010 – 0,034
	Лигатурное золото с повышенным содержанием свинца	0,101 – 0,154
	Аффинированное золото	0,005 – 0,012
	Сплавы лигатурного серебра, содержащие до 3 проб теллура и селена	0,020 – 0,026
	Лигатурные сплавы медеэлектролитных заводов	0,006 – 0,012
	Лигатурные сплавы свинцово-цинковых заводов	0,006 – 0,007
	Аффинированное серебро в брикетах	0,013 – 0,076
	Самородное шлиховое золото	0,022 – 0,097
	Шлиховое амальгамированное золото	0,084 – 0,101
Электродуговая печь	Цементное золото	0,171 – 0,405
	Концентрат, полученный при гидрометаллургической переработке соров	0,173 – 0,394

Для улавливания драгоценных металлов из отходящих газов электролизных цехов применяют фильтры, в которых фильтрующим материалом служит стекловата. Степень улавливания ватных фильтров в зависимости от концентрации металла в поступающих газах колеблется от 80 до 95 %. Чем выше концентрация драгоценных металлов в газах, тем выше степень улавливания ватного фильтра.

Периодически по мере насыщения стеклянной ваты пылью ее заменяют. Отработанную вату из фильтра электролиза золота выщелачивают царской водкой, промывают водой, сушат и плавят. Отработанную вату из фильтра электролиза серебра промывают горячей водой, сушат и плавят. Растворы после выщелачивания и промывки опробуют на содержание драгоценных металлов.

Безвозвратные потери благородных металлов при аффинаже

В процессе аффинажа золота и серебра неизбежны безвозвратные потери благородных металлов из-за невозможности абсолютной очистки отходящих газов и сбрасываемых растворов цехов, а также в связи с выбросом растворов и газов, содержащих незначительные количества драгоценных металлов, очистка которых экономически невыгодна. При переработке сырья, содержащего благородные металлы, безвозвратные потери должны быть минимальными. Для снижения безвозвратных потерь необходимо:

1) знать все источники безвозвратных потерь и причины их возникновения;

2) систематически учитывать и контролировать основные каналы потерь;

3) повышать степень очистки отходящих газов и сбрасываемых растворов;

4) допускать сброс растворов технологических цехов только после подтверждения полного отсутствия в них драгоценных металлов.

Безвозвратные потери зависят от количества и характера перерабатываемого сырья и правильности ведения технологического процесса. В среднем они составляют 0,002–0,003 % по золоту и 0,004 % по серебру.

3.8. Металлургия редких металлов

3.8.1. Особенности технологии производства редких металлов из рудного сырья

Технологические методы, применяемые в металлургии редких металлов, имеют ряд особенностей, которые определяются характером сырья, физико-химическими свойствами металлов и требованиями, предъявляемыми к промышленной продукции.

1. Рудное сырье, содержащее редкие металлы, как правило, является бедным. Поэтому особое значение приобретает обогащение руд. Руды редких металлов часто имеют сложный состав. Примером могут служить руды: вольфрамо-молибденовые; титано-ниобиево-танталовые, содержащие также редкоземельные металлы; урано-ванадиевые; литиево-цезиевые; вольфрамо-оловянные; циркониево-ниобиевые и ряд других руд. Кроме того, некоторые редкие металлы, как упоминалось выше, часто содержатся в виде незначительной примеси в рудах и промышленных отходах цветной и черной металлургии, а также отходах химических производств. В этой свя-

зи комплексная переработка сырья с извлечением всех ценных составляющих приобретает весьма важное значение.

2. При сложности состава исходного сырья промышленность предъявляет весьма высокие требования к чистоте металлов. Допустимые примеси в готовой продукции часто определяются сотыми, тысячными, а иногда и десятитысячными и менее долями процента. В ряде случаев задача усложняется необходимостью осуществить разделение весьма близких по свойствам элементов (например, разделение гафния и циркония, ниобия и тантала, получение в чистом виде отдельных редкоземельных металлов).

Поэтому в технологии переработки сырья особую роль играют процессы отделения примесей и получения соединений высокой чистоты.

3. Ни один редкий металл не выплавляется непосредственно из сырья. Первоначально из рудного концентрата получают чистые химические соединения, служащие исходными материалами для производства металла. Переработка рудного концентрата обычно состоит из трех основных стадий:

а) разложения концентрата;

б) получения чистых химических соединений (окислов, солей),

в) получения металла из химического соединения.

Цель первой стадии – разрушение минерала, отделение извлекаемого металла от основной массы сопровождающих элементов и концентрирование его в растворе или осадке. Это достигается или при помощи пирометаллургических процессов (обжиг, сплавление, возгонка и др.), или гидрометаллургическим путем (обработка кислотами, растворами щелочей и др.).

Во второй стадии, состоящей в выделении и очистке химических соединений, преобладают химические процессы в водных растворах (осаждение, кристаллизация, экстракция, ионный обмен и др.). Иногда для получения чистых соединений используют и пирометаллургические процессы (возгонка хлоридов или окислов, ректификация).

В третьей стадии – получение чистых редких металлов – используют разнообразные, преимущественно пирометаллургические, процессы восстановления химических соединений. По способам восстановления редкие металлы могут быть разделены на три группы (табл. 3.11).

Как видно из табл. 3.11 только четыре металла (галлий, индий, таллий и рений) могут быть выделены непосредственно из водных растворов их солей, остальные металлы получают пирометаллургическими методами.

Тугоплавкие металлы большей частью сначала получают в виде порошка или пористой массы – губки. Последние затем превращают в

компактные металлы дуговой или электронно-лучевой плавкой в охлаждаемом медном тигле или методом порошковой металлургии. Получение ряда редких металлов в чистом виде стало возможно в результате развития вакуумной техники.

Таблица 3.11

Способы получения редких металлов

Способ восстановления	**Металл**
Выделение из водного раствора путем цементации или электролиза	Галлий, индий, таллий, рений
Восстановление окислов или солей водородом, окисью углерода или углеродом при повышенных температурах	Вольфрам, молибден, рений, германий
Восстановление окислов или солей металлами (металлотермия) или электролиз в расплавленных средах	Тантал, ниобий, ванадий, титан, цирконий, литий, бериллий, редкоземельные металлы, торий, уран

3.8.2. Вольфрам

3.8.2.1. Общие сведения о вольфраме

Элемент вольфрам был открыт в 1781 г. шведским химиком К.В. Шееле при разложении кислотой минерала тунг-стена («тяжелый камень»), впоследствии названного шеелитом. Спустя два года, в 1783 г., вольфрамовая кислота была выделена из другого минерала вольфрама – вольфрамита. В этом же году впервые был получен порошок вольфрама восстановлением трехокиси вольфрама углеродом.

Лишь примерно сто лет спустя после открытия вольфрам приобрел большое промышленное значение. В 50-х г.г. 19-го было обнаружено влияние добавок вольфрама на свойства стали, но широко применять вольфрамовые стали начали в конце XIX – начале XX веков.

Изобретение быстрорежущей стали, которая впервые демонстрировалась на всемирной выставке в 1900 г., способствовало большому техническому прогрессу в области повышения производительности обработки металлов резанием. Вольфрам стал одним из важнейших легирующих металлов. С этого времени начинается интенсивное развитие вольфрамодобывающей промышленности.

Использование вольфрама для изготовления вольфрамовых нитей в электрических лампочках накаливания было предложено и впервые осуществлено русским изобретателем А. Н. Ладыгиным (1900 г.). Применение вольфрама в этой области, а затем в радиоэлектронике

стало возможным лишь после разработки Кулиджем в 1909 г. промышленного способа производства ковкого металла. В 1927–1928 гг. были разработаны металлокерамические твердые сплавы, основным компонентом которых служит карбид вольфрама. Эти сплавы, превосходящие по производительности лучшие инструментальные сплавы, играют важную роль в современной технике.

Свойства вольфрама

Вольфрам относится к VI группе периодической системы. По внешнему виду компактный вольфрам похож на сталь.

По температуре плавления вольфрам превосходит все элементы, кроме углерода. Металл отличается высокой точкой кипения, малой скоростью испарения при высоких температурах и малым термическим коэффициентом расширения. Удельное электросопротивление вольфрама примерно втрое выше электросопротивления меди.

Механические свойства вольфрама в значительной степени зависят от предшествующей механической и термической обработки. Вольфрам на холоде не поддается механической обработке; ковку, прокатку и волочение ведут при нагревании.

Физические и механические свойства вольфрама приведены ниже.

Атомный номер	74
Атомный вес	183,92
Плотность, *г/см*^{3}	19,3
Тип и параметр решетки.....	Объемноцентрированный куб; $a = 3{,}1647$ Å
Температура плавления, °С.....	3395 ± 15
Температура кипения, °С	5930
Теплота плавления, *кал/г*	61
Теплота испарения, *кал/г*	1183
Удельная теплоемкость, *кал/г·°С,* при температуре, °С:	
18	0,031
1000	0,0365
1400	0 043
2100	0,048
Теплопроводность, *кал/см·сек·°С,* при температуре, °С:	

20	0,31
827	0,28
1727	0,24
Коэффициент линейного расширения (0 – 500° С) кованых прутков.....	$4,98–10^6$
Удельное электросопротивление, *ом·см·10⁶,* при температуре, °С:	
20	5,5
300	27,14
1200	40,0
2000	66 0
2430	81,1
3030	103,3
Работа выхода электронов, *эв*	4,55
Мощность энергии, излучаемой поверхностью, *вт/см²,* при температуре, °С:	
800	0,9
1600	18,0
2200	64,0
2700	153,0
3030	255,0
Сечение захвата тепловых нейтронов, барны[1]	19,2
Твердость *НВ, кг/мм²*:	
спеченный штабик	200–230
кованый штабик	350–400
Предел прочности при растяжении, *кг/мм²*:	
спеченный штабик	13
кованый штабик	35–150
проволока неотожженная	180– 415
проволока отожженная	
Модуль упругости (для проволоки), *кг/ мм²*	35000–38000

Вольфрам на воздухе стоек. Заметное окисление его начинается при 400–500 °С (на поверхности металла появляются цвета побежало-

[1] Барн равен 10^{-24} см²

сти), при более высокой температуре происходит интенсивное окисление до желтой трехокиси.

С водородом вольфрам не взаимодействует до температуры плавления. Азот реагирует с вольфрамом лишь выше 2000 °С, образуя нитрид вольфрама WN_2.

Пары воды интенсивно окисляют вольфрам при температуре красного каления (600–700 °С) с образованием WO_3 по реакции

$$W + 3H_2O \leftrightarrows WO_3 + 3H_2.$$

Твердый углерод и углеродсодержащие газы (CO, CH_4, C_2H_2 и др.) при 800–1000 °С реагируют с вольфрамом, образуя карбиды вольфрама WC и W_2C. Даже небольшие примеси карбидов в металле вызывают его хрупкость и сильно понижают электропроводность.

Вольфрам при обычной температуре стоек против действия соляной, серной, азотной и плавиковой кислот всех концентраций, а также царской водки. При нагревании до 80–100 °С металл устойчив в плавиковой кислоте, весьма слабо взаимодействует с соляной и серной кислотами, несколько заметнее он разъедается азотной кислотой и царской водкой. В смеси плавиковой и азотной кислот вольфрам быстро растворяется.

Растворы щелочей на холоду не действуют на вольфрам, расплавленные щелочи при доступе воздуха окисляют его, образуя вольфраматы. В присутствии окислителей ($NaNO_3$, $NaNO_2$, $KClO_3$, PbO_2) этот процесс протекает весьма интенсивно.

3.8.2.2. Руды и месторождения вольфрама, их обогащение

Вольфрамовые руды обычно бедны по содержанию вольфрама. Наиболее богатые из них содержат 0,5–2 % WO_3. Вместе с минералами вольфрама в рудах встречаются молибденит, касситерит, пирит, арсенопирит, халькопирит и другие минералы. Особенно часто вольфрамит ассоциируется с оловом.

По минералогическому составу различают два типа месторождений – вольфрамитовые и шеелитовые, а по форме рудных образований – жильный и контактовый типы.

В жильных месторождениях вольфрамовые минералы большей частью залегают в кварцевых жилах небольшой мощности (0,3–1 *м).* Содержание WO_3 в рудах этого типа колеблется от 0,4 до 2 %. Контактовый тип месторождений связан с зонами контакта гранитных пород с известняками. Характерны залежи шеелитоносного скарна (окварцо-

ванные известняки). Часто вместе с шеелитом присутствуют минералы молибдена – молибденит (MoS_2) и повеллит ($CaMoO_4$). Руды этого типа распространены на территории СНГ, США и Канаде.

При выветривании жильных месторождений вольфрамит и шеелит, являющиеся устойчивыми минералами, накапливаются, образуя россыпи. В последних вольфрамит часто сочетается с касситеритом.

Месторождения вольфрама образуют прерывистое кольцо вокруг побережья Тихого океана: Бирма, Китай, Корея, США, Мексика, Боливия, Аргентина, Австралия.

В СНГ имеются и эксплуатируются месторождения в ряде районов Урала, Алтая, Кавказа, Средней Азии, Забайкалья и Дальнего Востока.

Обогащение вольфрамовых руд

Задача обогащения – получение рудных концентратов, поступающих затем на выплавку ферровольфрама или химико-металлургическую переработку. Стандартные концентраты содержат 55–60 % WO_3- и лимитируемое количество примесей (табл. 3.12).

Степень обогащения, т. е. отношение содержания вольфрама в концентрате к содержанию его в руде, колеблется в зависимости от содержания вольфрама в руде от 30 до 120. При обогащении вольфрамовых руд применяют различные способы: гравитационное обогащение, флотацию, магнитную и электростатическую сепарацию и методы химического обогащения.

Таблица 3.12

Технические условия на некоторые типы вольфрамовых концентратов

Обозначение марки концентрата	Тип концентрата	Химический состав, %								Назначение
		Вольфрамовый ангидит (не менее)	SiO_2	P	S	As	Sn	Cu	Mo	
КГВ	Вольфрамито-гюбнеритовые	65	10	0,04	0,5	0,2	0,2	0,2	–	Для производства ферровольфрама
КВГТ	Вольфрамито-гюбнеритовые	60	5	0,10	0,8	0,10	1,00	0,15	0,06	Для производства твердых сплавов и металлического вольфрама
$КШТ_1$	Шеелитовые	55	–	0,20	0,8	0,10	0,20	0,20	0,04	
$КШТ_2$	Шеелитовые	55	–	0,20	0,8	0,10	0,20	0,20	0,30	

Свойство шеелита флуоресцировать голубым светом при его облучении ультрафиолетовыми лучами используется для предварительной рудоразборки, производимой в темном помещении.

Высокие плотности вольфрамита (7,1–7,9) и шеелита (5,9–6,1) обусловливают возможность отделения минералов вольфрама от кварца (плотность 2,6) и других минералов с низкой плотностью мокрой отсадкой и концентрацией на столах и шлюзах. Однако гравитационное обогащение не обеспечивает отделения касситерита (плотность 6,8–7), а также сульфидных минералов от вольфрамита и шеелита.

При крупной вкрапленности минералов отделение вольфрамита от касситерита успешно осуществляется электромагнитной сепарацией в магнитном поле высокой интенсивности (вольфрамит слабо магнитен, касситерит немагнитен). Магнитной сепарации иногда предшествует обжиг с целью перевода пирита в магнитную закись-окись Fe_3O_4, которая отделяется при сепарации от вольфрамита в магнитном поле слабой интенсивности.

Если касситерит покрыт пленками окиси железа, отделение вольфрамита от касситерита магнитной сепарацией затрудняется. В этом случае для растворения окислов железа предварительно обрабатывают вольфрамитово-касситеритовый концентрат нагретыми растворами серной или соляной кислоты.

Шеелит в отличие от вольфрамита немагнитен и не отделяется от касситерита магнитной сепарацией. Для разделения шеелита и касситерита применяют флотацию или электростатическую сепарацию, основанную на различной электропроводности минералов. Иногда используют химические методы разделения.

Гравитационные способы обеспечивают удовлетворительное извлечение вольфрама из вольфрамитовых руд и до настоящего времени остаются основными методами обогащения последних. При обогащении шеелитовых руд гравитационными методами извлечение вольфрама не превышает 70 % из-за склонности шеелита к переизмельчению, приводящему к образованию тонких шламов и значительным потерям вольфрама в хвостах.

В последнее время основным методом обогащения шеелитовых руд, особенно тонковкрапленных и низкосортных, стала флотация. При их флотации в качестве регуляторов среды и депрессоров применяют соду, жидкое стекло, танин; в качестве коллектора – олеиновую кислоту, олеат натрия, жидкое мыло; в качестве вспенивателей – сосновое масло, терпиноль, технический крезол и другие реагенты. Флотацию ведут в щелочной среде при pH = 9 ÷ 10. Добавка сернокислых

солей меди и железа к жидкому стеклу способствует депрессии кальцита, флюорита и апатита.

Иногда применяют комбинированный способ обогащения шеелитовых руд, сочетающий флотацию и гравитационное обогащение с химической обработкой.

Часто присутствующий в рудах шеелитового типа минерал повеллит $CaMoO_4$ удается отделить только в том случае, когда он не связан с шеелитом изоморфно. Поэтому шеелитовые концентраты часто содержат молибден, от которого освобождаются в процессах гидрометаллургической переработки концентрата.

Доводят шеелитовые концентраты до установленного содержания примесей различными методами химической обработки. Так, для снижения содержания фосфора шеелитовые концентраты обрабатывают на холоде соляной кислотой. При этом одновременно удаляется кальцит и доломит. Для удаления меди, мышьяка, висмута применяют обжиг с последующей обработкой кислотами и другие методы. Соответствие содержания примесей установленному пределу особенно важно для концентратов, поступающих на выплавку ферровольфрама. Для гидрометаллургической переработки иногда используют концентраты с повышенным содержанием некоторых примесей.

3.8.2.3. Способы переработки вольфрамовых концентратов

Основной продукт непосредственной переработки вольфрамовых концентратов (помимо ферровольфрама, выплавляемого для нужд черной металлургии) – трехокись вольфрама. Она служит исходным материалом для производства вольфрама и карбида вольфрама – главной составляющей твердых сплавов. В промышленности применяют несколько способов переработки концентратов. Выбор того или иного способа зависит от типа сырья (вольфрамитовый или шеелитовый концентрат), масштабов производства, технических требований к чистоте трехокиси вольфрама и ее физическим качествам (величина частиц порошка) и ряда конкретных условий, определяющих стоимость переработки сырья. В каждой технологической схеме переработки вольфрамовых концентратов можно различить следующие стадии:

1) разложение концентрата;

2) получение технической вольфрамовой кислоты;

3) очистка технической кислоты от примесей и получение необходимого товарного продукта. Производственные схемы переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов отличаются преимуще-

ственно стадией разложения. Последующие операции выделения вольфрамовой кислоты и ее очистки более или менее однотипны.

В промышленности используют следующие способы разложения вольфрамовых концентратов.

Вольфрамитовые и шеелитовые концентраты спекают или сплавляют с содой с последующим выщелачиванием продукта водою или обрабатывают водными растворами соды в автоклавах. Иногда вольфрамитовые концентраты обрабатывают водными растворами едкого натра. Шеелитовые концентраты разлагают кислотами.

Во всех случаях, когда для разложения применяют щелочные реагенты (соду, едкий натр) получаются водные растворы вольфрамата натрия, из которых в дальнейшем осаждают вольфрамовую кислоту или другие соединения вольфрама.

При разложении концентрата кислотами получают осадки технической (загрязненной примесями) вольфрамовой кислоты, которую в последующих операциях очищают от примесей.

Практика переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов далее изложена раздельно. Технологические операции, общие для того и другого вида концентратов, например переработка растворов вольфрамата натрия, подробно рассматриваются только при описании производства трехокиси вольфрама из вольфрамита.

Спекание с содой

Спекание с содой – наиболее распространенный промышленный способ разложения вольфрамита. Принципиальная технологическая схема переработки вольфрамитовых концентратов по этому способу приведена на рис. 3.28.

Спекание. Взаимодействие вольфрамита с кальцинированной содой в присутствии кислорода может быть выражено следующими реакциями:

$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2,$$
$$3MnWO_4 + 3Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2 \rightarrow 3Na_2WO_4 + Mn_3O_4 + 3CO_2.$$

Реакции практически необратимы, поскольку CO_2 удаляется и происходит окисление двухвалентных железа и марганца.

Процесс протекает при 800–900° С. Избыток соды, равный 10–15 % сверх теоретически необходимого количества, обеспечивает достаточно полное разложение концентрата (степень разложения ~98–99,5 %). Для ускорения окисления железа и марганца в шихту иногда добавляют окислитель – селитру в количестве 1–4 % от веса концентрата.

Обычные примеси в вольфрамитовом концентрате – соединения кремния, фосфора, мышьяка, молибдена и др. – при спекании с содой образуют растворимые натриевые соли

$$SiO_2 + Na._2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2,$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = Na_3PO_4 + 3CaCO_3,$$
$$As_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Na_3AsO_4 + 3Na_2SO_4 + 6CO_2,$$
$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 4^1/_2O_2 = Na_2MoO_4 + 2Na_2SQ_4 + 3CO_2.$$

Минерал олова SnO_2 (касситерит) взаимодействует с содой в незначительной степени. Станнат натрия практически не образуется. Избыточная сода реагирует с окисью железа с получением феррита натрия

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + CO_2.$$

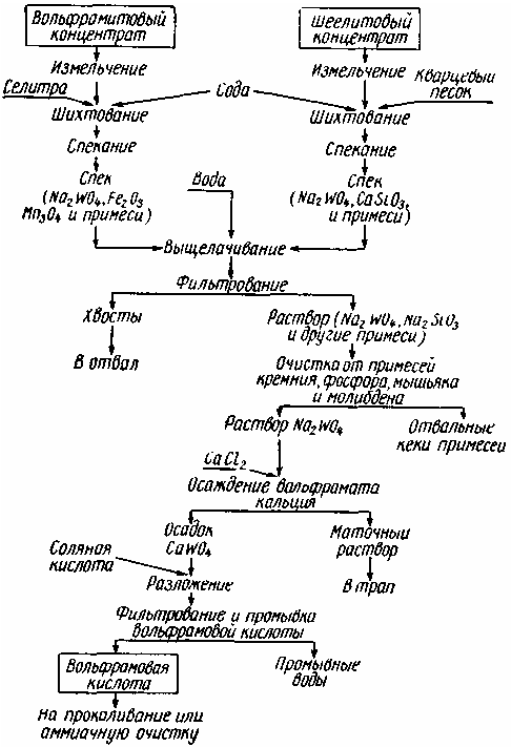


Рис. 3.28. Схема переработки вольфрамовых концентратов по способу спекания с содой

При выщелачивании сплава водой феррит разлагается с образованием щелочи

$$2NaFeO_2 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3.$$

При 800–950 °С реакционная масса в зависимости от температуры представляет собой полурасплавленный (тестообразный) материал или жидкотекучий расплав.

В состав спека (плава)[1] входят: вольфрамат натрия, окислы и феррит железа, окислы марганца, натриевые соли примесей, избыточная сода и непрореагировавший минерал вольфрамит.

В производственных условиях спекание вольфрамитового концентрата осуществляют в печах периодического или непрерывного действия. Периодический процесс целесообразен при малом масштабе производства. При этом спекание шихты проводят в небольших отражательных печах с площадью пода – 6–8 *м*^{2}.

При больших масштабах производства целесообразен непрерывный процесс. Для непрерывного спекания применяют трубчатые вращающиеся печи, футерованные шамотным кирпичом.

По способу, разработанному Е.П. Богомольской, И.М. Семеновым, Ш.И. Матусевичем и др., шихту составляют так, чтобы она не плавилась, а оставалась в форме спекшихся комков. В этом случае устраняются затруднения, связанные с быстрым разъеданием футеровки расплавом и образованием наростов в отдельных зонах печи. Во избежание расплавления шихты в нее добавляют хвосты выщелачивания спека в количестве, снижающем содержание WO_3 в шихте примерно до 20–22 %.

Степень вскрытия концентрата при этом достаточно высокая– 98–99 %. Недостаток процесса – разубоживание шихты хвостами, что ведет к понижению производительности печи. Однако возможность использования стандартных вращающихся печей и длительность службы печи компенсируют этот недостаток.

В производстве применяют вращающиеся печи длиной 20–25 *м,* футерованные фасонным (клиновым) шамотным кирпичом. Внутренний диаметр печи примерно 1,8–2 *м.* Барабан печи установлен на роликах с накло-

[1] В дальнейшем условно независимо от физического состояния реакционной массы процесс называется спеканием.

ном 2–3° в сторону выгрузочного отверстия печи. Верхний и нижний концы барабана входят в головки печи. Головка печи представляет собой камеру, выложенную внутри огнеупорным кирпичом. Нижняя, топочная камера снабжена желобом для выгрузки материала из печи. Верхняя газоотводящая камера имеет устройство для питания печи шихтой (загрузочная труба или загрузочный шнек) и соединяется с помощью системы газоходов с дымососом, создающим тягу в печи. Между барабаном и загрузочной камерой имеется уплотнение, препятствующее подсосу воздуха в печь. Иногда головку печи делают откатывающейся. Печь отапливается пылевидным топливом (угольная пыль), мазутом или генераторным газом, поступающим через горелки или форсунки, вставленные в нижнюю головку печи. Температура регулируется скоростью подачи горючего и воздуха в горелку или форсунку. Скорость вращения печи колеблется от 0,5 до 2 *об/мин.*

Печь длиной 20 *м* и внешним диаметром 2,2 *м,* делающая за 2,5 *мин* один оборот, при угле наклона 3° обеспечивает производительность 25 *т/сутки* шихты с содержанием трехокиси вольфрама 20–22 %. Применение вращающихся печей для спекания требует соответствующей непрерывной подготовки шихты. Обычно концентрат измельчают в шаровых мельницах с периферийной выгрузкой (через ситовую ткань), работающих в замкнутом цикле с воздушным сепаратором.

Составляющие шихты (концентрат, сода и селитра) с помощью дозирующих устройств (автоматических весов) и системы транспортеров подают из бункеров в шнековый смеситель-транспортер. Готовая шихта поступает в бункер печи. Куски спека по выходе из печи проходят через дробильные валки (величина раздробленных кусков спека 2–5 *см)* в мельницу мокрого размола непрерывного действия, из которой пульпу направляют в вышелачиватель с мешалкой.

Выщелачивание. При выщелачивании спека водой в раствор переходит вольфрамат натрия и растворимые соли примесей: силикат натрия Na_2SiO_5, фосфат и арсенат натрия Na_2HPO_4 и Na_2HAsO_4[*], молибдат натрия Na_2MoO_4, сульфат натрия Na_2SO_4 и непрореагировавшая сода. В хвостах остаются окислы и гидраты окислов железа и марганца, неразложившийся концентрат и другие нерастворимые соединения.

Выщелачивание ведут при 80–90 °С в железной аппаратуре (реакторы с мешалкой или барабанные выщелачиватели) периодического или непрерывного действия. Как правило, для полного извлечения

[*] В слабощелочных растворах большая часть фосфора и мышьяка находится в форме ионов HPO_4^{2-} и $HAsO_4^{2-}$, а не PO_4^{3-} и AsO_4^{3-}.

вольфрама в раствор применяют двух- или трехстадийное выщелачивание. Нагрев осуществляют глухим или острым паром. Острый пар менее удобен, так как при этом раствор разбавляется конденсатом.

При непрерывном процессе выщелачивание осуществляют в барабанных вращающихся выщелачивателях, представляющих собой стальной барабан, к торцам которого приболчены стальные крышки с пустотелыми цапфами, закрепленными в подшипниках. Внутренняя часть корпуса и торцовые стенки крышки защищены съемными броневыми плитами. Барабан вращается от двигателя через редуктор, передающий движение на зубчатую шестерню, укрепленную на торцовой крышке. Выщелачиватель установлен горизонтально на двух опорах. Для ускорения выщелачивания и одновременного измельчения кусков спека выщелачиватель заполнен дробящими стержнями диаметром 40–80 *мм.* Горячий спек поступает непрерывно через полую цапфу одновременно с горячей водой (или слабыми растворами вольфрамата натрия). Пульпа также непрерывно удаляется через разгрузочную полую цапфу.

При выщелачивании достигается достаточно полное извлечение вольфрама в раствор (~98–99 %). Крепкие растворы вольфрамата натрия имеют плотность от 1,26 до 1,40 (в зависимости от принятого производственного режима), что отвечает содержанию в растворе 190–270 *г/л* WO_3.

Вес сухих отвалов после выщелачивания и фильтрации составляет примерно 30–40 % от веса исходного концентрата (без учета отвалов, добавляемых в шихту при непрерывном спекании). Содержание WO_3 в хвостах колеблется от 1,5 до 2 %. Хвосты с содержанием WO_3 более 2 % возвращаются в голову процесса (на шихтование).

При периодическом выщелачивании фильтрацию осуществляют на нутч-фильтрах, фильтр-прессах (с чугунными или деревянными рамами) или фильтрах другого типа. При непрерывном процессе применяют вакуумные фильтры (дисковые, барабанные, ленточные и др.). Более удобны в эксплуатации дисковые фильтры (меньше расход электроэнергии и возможность легкой и быстрой замены ткани и отдельных фильтрующих ячеек).

Разложение растворами едкого натра

При действии раствора едкого натра на тонкоизмельченный вольфрамит протекают реакции обменного разложения с образованием вольфрамата натрия и гидрозакисей железа и марганца

$$FeWO_4 + 2NaOH \leftrightarrows Na_2WO_4 + Fe(OH)_2,$$

$$MnWO_4 + 2NaOH \leftrightarrows Na_2WO_4 + Mn(OH)_2.$$

Преимущества этого способа, по сравнению со спеканием с содой, состоят в устранении печного процесса и связанных с ним затрат. Недостаток способа – необходимость весьма тонкого измельчения концентрата (большие затраты на размольную аппаратуру) и значительного избытка едкого натра, стоимость которого гораздо выше стоимости соды. Достаточно полное разложение (98–99 %) достигается при крупности концентрата 0,03–0,04 *мм,* температуре 100–110 °С и избытке едкого натра 50 % и выше по отношению к теоретически необходимому.

Пропускание в раствор воздуха ускоряет процесс окисления гидрозакисей железа и марганца в гидроокиси.

Разложение осуществляют в стальных чанах, снабженных мешалками и обогреваемых глухим паром.

Исследователи Г.А. Меерсон, А.П. Надольский показали, что можно снизить расход щелочи и ускорить вскрытие, если обработку щелочью проводить в обогреваемых шаровых мельницах. Ускорение реакции объясняется истирающим действием шаров, снимающих с частиц концентрата пленки гидроокисей железа и марганца.

3.8.2.4. Способы производства вольфрама

Вследствие высокой температуры плавления вольфрам из его соединений получается в форме порошка, который превращают в компактный металл методом порошковой металлургии. В последние годы исследуют возможность производства компактного вольфрама современными методами вакуумной плавки (электронно-лучевая, дуговая плавка).

Порошкообразный вольфрам может быть получен восстановлением соединений вольфрама (трехокиси вольфрама, вольфрамовой кислоты и ее солей) различными восстановителями при сравнительно низкой температуре (800–1200 °С). В зависимости от чистоты исходных материалов и применяемого восстановителя получаются порошки различной степени чистоты. Наиболее высокие требования предъявляются к порошкам, предназначенным для производства ковкого вольфрама.

Восстановление может осуществляться водородом, углеродом, металлами (алюминием, кремнием, натрием и др.), а также электролитическим способом. Практическое значение имеют процессы восстановления трехокиси вольфрама водородом и углеродом, причем для

изготовления компактного ковкого вольфрама применяют только восстановление водородом.

Требования к вольфрамовому порошку не ограничиваются показателями химической чистоты. Регламентируется также физическая структура порошка (величина и форма частиц порошка, распределение их по размерам, степень их конгломерированности). От этих характеристик зависит поведение вольфрама на последующих операциях превращения порошка в компактный металл и свойства последнего. Физическая структура металлического порошка зависит от структуры исходных соединений и режима восстановления.

3.8.3. Молибден

3.8.3.1. Общие сведения и свойства молибдена

Название молибден происходит от греческого слова «молибдос». До XVIII в. «молибденом» называли свинец, свинцовый блеск и многие похожие на свинец минералы, а также графит.

Наиболее распространенный молибденовый минерал–молибденит в течение многих столетий считали разновидностью графита, на который он похож по внешнему виду.

Элемент молибден был открыт в 1778 г. шведским химиком К.В. Шееле. Разлагая молибденит азотной кислотой, он выделил молибденовую кислоту и получил некоторые ее соли.

Соотечественник Шееле–Гьельм в 1781 г. впервые получил металлический молибден восстановлением трехокиси молибдена углеродом. Более чистый металл был получен в начале XIX века Берцелиусом, который использовал в качестве восстановителя водород.

В конце XIX века было открыто влияние на свойства стали присадок молибдена: придание ей высокой прочности и способности самозакаливаться. Начало широкого развития производства молибденовых сталей относится к 1910 г., когда были обнаружены особые свойства орудийных сталей, содержащих молибден. В дальнейшем молибден стал важнейшим легирующим элементом в сталях различного типа.

Промышленное производство металлического молибдена и применение его в электротехнике началось примерно в те же годы, что и производство вольфрама (1909–1910 гг.), когда был разработан металлокерамический способ получения этих металлов в компактном виде.

Свойства молибдена

По физическим, механическим и химическим свойствам молибден близок к вольфраму, хотя несколько отличается от него. Физические свойства молибдена приведены ниже.

Атомный номер	42
Атомный вес	95,95
Плотность, *г/см*^{3}	10,2
Тип и период решетки	Объемноцентрированный куб; $a = 3{,}14$ Å
Температура плавления, °С	2620±10
Температура кипения, °С	~4800
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, °К	0,9 – 0,98
Теплота плавления, *кал /г*	50
Теплота сублимации, *кал/ г*	1620
Удельная теплоемкость (при 20–100 ° С), *кал/г · °С*	0,065
Теплопроводность (при 20° С), *кал/см · сек · °С*	0,35
Коэффициент расширения (25 – 700° С).....	$5{,}8–6{,}2 \cdot 10^{-6}$
Удельное электросопротивление, *ом · см* · 10^6, при температуре, °С:	
20	5,17
730	23,9
1330	41,1
1730	53,1
Мощность излучаемой энергии, *вт/см*^{2}, при температуре °С:	
730	0,55
1330	6,3
1730	19,2
2330	70
Работа выхода электронов, *эв*	4,37
Сечение захвата тепловых нейтронов, *барн*	2,6
Твердость по Бринелю, *кг /мм*^{2}*:*	
спеченный штабик	150 – 160
лист толщиной 2 *мм*	240 – 250

проволока отожженная ……..	140 – 185
Предел прочности при растяжении для проволоки, *кг/мм²:*	
неотожженной (в зависимости от диаметра) ……..….	140 –260
отожженной (удлинение 20–25 %)……....	80 – 120
Модуль упругости для проволоки, *кг/мм²*…....	28500 –30000

Молибден относится к наиболее тугоплавким металлам. Более высокие точки плавления имеют только вольфрам, рений и тантал. Среди других физических свойств молибдена необходимо отметить высокую температуру кипения и электропроводность (меньше, чем у меди, но больше, чем у железа и никеля) и сравнительно малый коэффициент линейного расширения (примерно 30 % от коэффициента расширения меди). Твердость и предел прочности молибдена ниже, чем у вольфрама. Он легче поддается механической обработке давлением. Механические свойства сильно зависят от чистоты металла и предшествующей механической и термической его обработки.

Важное свойство молибдена – малое сечение захвата тепловых нейтронов (примерно в семь раз меньше, чем у вольфрама), что делает возможным его применение в качестве конструкционного материала в ядерных реакторах.

На воздухе при обычной температуре молибден стоек. Легкое окисление (цвета побежалости) наблюдается при 400 °С. Выше 600 °С металл быстро окисляется с образованием MoO_3. Пары воды выше 700 °С интенсивно окисляют молибден до двуокиси молибдена MoO_2:

$$Mo + 2H_2O \leftrightarrows MoO_2 + 2H_2.$$

С водородом молибден химически не взаимодействует вплоть до точки плавления. Однако при нагревании металла в водороде происходит некоторое поглощение газа с образованием твердого раствора. Так, при 1000 °С растворимость водорода составляет 0,5 $см^3$ в 100 г металла.

С азотом молибден реагирует при температуре выше 1500 °С с образованием нитрида. При низких давлениях азота (~0,01 *мм рт. ст.)* реакция не наблюдается до 2400 °С.

Твердый углерод, углеводороды и окись углерода при 1100–1200° С взаимодействуют с металлом, образуя карбид Mo_2C.

Фтор действует на металл при обычной температуре, хлор – выше 250° С с образованием летучих галогенидов MoF_6 и $MoCl_5$. Пары

йода не реагируют с молибденом. Бром взаимодействует с ним при нагревании.

Пары серы выше 440° С, а сероводород выше 800° С реагируют с молибденом с образованием дисульфида MoS_2. Сернистый газ при 700–800° С окисляет металл.

Кремний взаимодействует с молибденом выше 1200° С. Образующийся дисилицид $MoSi_2$ обладает высокой стойкостью на воздухе вплоть до 1500° С.

При обычной температуре молибден стоек в соляной и серной кислотах, но несколько растворяется в них при 80–100° С.

Азотная кислота и царская водка медленно растворяют молибден на холоду и быстро при нагревании.

В плавиковой кислоте молибден устойчив, но смесь ее с азотной кислотой быстро растворяет его. Хорошим растворителем молибдена служит смесь пяти объемов азотной кислоты, трех объемов серной кислоты и двух объемов воды.

В холодных растворах щелочей молибден стоек, но несколько разъедается горячими растворами. Металл интенсивно окисляется расплавленными щелочами, особенно в присутствии окислителей, образуя соли молибденовой кислоты.

3.8.3.2. Области применения

Черная металлургия. Более 75 % добываемого молибдена применяется в черной металлургии для производства легированных сталей.

В стали молибден входит в твердый раствор (растворимость молибдена в железе составляет около 8 %) и частично в состав сложного карбида молибдена и железа.

Обычно молибден вводят в сталь вместе с другими легирующими добавками – хромом, никелем и ванадием, причем в конструкционных сталях содержание его не превышает 0,5 %, а в быстрорежущих сталях, где он заменяет вольфрам, доходит до 7,5–8,5 %.

Молибден существенно улучшает свойства стали, придавая ей однородную, мелкокристаллическую структуру. Понижая температуру эвтектоидного распада стали, молибден расширяет температурный интервал закалки и отпуска и влияет на глубину прокаливаемости стали. Молибден повышает механические свойства стали – предел упругости, сопротивление износу и удару. Одно из наиболее ценных свойств молибдена – его способность устранять хрупкость при отпуске хромоникелевой стали.

Для введения молибдена в сталь пользуются обычно ферромолибденом (50–70 % Mo). Для введения небольших добавок молибдена применяют молибдат кальция, стоимость которого ниже стоимости ферромолибдена. Молибдат кальция при выплавке стали восстанавливается железом. При этом молибден переходит в сталь, а окись кальция остается в шлаке.

Молибден применяют также для легирования чугуна. Он уменьшает размер зерна серого чугуна, улучшает его свойства при высоких температурах и износоустойчивость. Из кремне-молибденового чугуна изготовляют кислотостойкую аппаратуру.

Жаростойкие и кислотостойкие сплавы. Молибден входит в состав ряда кислотостойких и жаростойких сплавов, в которых он сочетается главным образом с никелем, кобальтом и хромом.

Основные составляющие жаростойких сплавов – никель и кобальт, содержание которых достигает 50–60 %. Большинство жаростойких сплавов (одновременно и коррозионностойких) содержат 20–30 % Cr и 1–7 % Mo. В наиболее кислотостойких сплавах, сопротивляющихся действию всех минеральных кислот, кроме плавиковой, содержание молибдена достигает 15–20 %; остальные компоненты – никель, кобальт, хром, железо.

Молибден и сплавы на его основе. Высокая температура плавления, прочность при повышенных температурах, хорошая электропроводность молибдена обусловили широкое его использование в электроламповой и радиотехнической промышленности. Из молибденовой проволоки делают крючки, поддерживающие нить накала в электролампах, и сетки электронных ламп. Молибденовые прутки, впаиваемые в специальное стекло, служат для ввода тока в электровакуумные приборы.

Молибден хорошо прокатывается в тонкие листы толщиной 0,1–0,2 *мм,* которые применяют для изготовления анодов генераторных ламп и кенотронов. Пластинки молибдена служат также для изготовления рентгеновских трубок.

Молибденовую проволоку и ленту используют в качестве нагревателей в высокотемпературных электрических печах.

Молибденовую проволоку в паре с вольфрамовой применяют для изготовления термопар, пригодных для измерения температуры в интервале 1200–2000° С в инертной или восстановительной среде.

В последнее время в связи с освоением производства крупных слитков молибдена (весом 1000 *кг* и больше) расширились возможности применения молибдена. Его стали использовать (в чистом виде или с легирующими добавками других металлов) в тех случаях, где необходимо сохранение прочности при высоких температурах,

например для изготовления лопаток турбин и других деталей реактивных двигателей и ракет.

Для предохранения деталей из молибдена от окисления при высоких температурах применяют покрытия силицидом молибдена, сплавами никеля с хромом и некоторые другие способы защиты.

Молибден может служить в качестве конструкционного материала в энергетических ядерных реакторах, так как он сочетает прочность при высоких температурах со сравнительно малым сечением захвата тепловых нейтронов.

Крупные стержни молибдена (длиной 1 *м,* диаметром 30–40 *мм) в* последние годы стали применять в качестве нагревателей (электродов) в печах для плавки стекла. Молибден практически не реагирует с расплавленным стеклом. Мешалки и другие детали для варки стекла также изготовляют из молибдена.

Применение химических соединений. Дисульфид молибдена (чистый минерал молибденит, а также искусственный MoS_2) используют как смазочный материал для трущихся частей механизмов. Молибденитовая смазка превосходит графит и может служить в интервале температур от –45 до +400° С.

В производстве красок и лаков широко используют молибдат натрия. Соединения молибдена служат для окраски шелка, шерсти, хлопчатобумажных тканей, мехов. Применение их основано на способности молибдатов легко восстанавливаться с образованием молибденовой сини.

Окислы молибдена MoO_3 и MoO_2 служат катализаторами в химической и нефтяной промышленности.

В последние годы установлено влияние микроколичеств молибдена в почве на стимулирование роста растений, особенно бобовых культур. В связи с этим расширяется применение соединений молибдена (преимущественно в форме молибдата аммония) в производстве удобрений.

3.8.3.3. Минералы, руды и месторождения молибдена

Минералы молибдена

Известно около 20 минералов молибдена, из которых промышленное значение имеют четыре: молибденит MoS_2, повеллит $CaMoO_4$; молибдит $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7^1/_2H_2O$ и вульфенит $PbMoO_4$.

За исключением молибденита, все они вторичные минералы, образовавшиеся вследствие выветривания первичного минерала – мо-

либденита.

В рассеянном состоянии (в виде примеси) молибден присутствует в лимоните и некоторых сульфидных минералах, особенно в халькопирите.

М о л и б д е н и т MoS_2 – самый распространенный и наиболее промышленно важный минерал молибдена. Молибденит – мягкий свинцово-серого цвета минерал с металлическим блеском. По внешнему виду он напоминает графит. Плотность MoS_2 4,7–4,8, твердость по минералогической шкале I –1,5.

Минерал имеет гексагональную кристаллическую решетку слоистого типа. Слои ионов молибдена расположены между двумя слоями ионов серы, образуя трехслойные упаковки. Структура молибденита хорошо объясняет совершенную спайность его кристаллов. Она обусловлена слабой связью между тройными слоями S – Mo – S. При нагревании без доступа воздуха до 1300–1350° С молибденит частично диссоциирует, при 1650–1700° С плавится с разложением. При нагревании на воздухе до 500–600° С минерал легко окисляется до MoO_3. Азотная кислота и царская водка окисляют молибденит.

Молибденит залегает большей частью в кварцевых жилах, часто ассоциируется с шеелитом, вольфрамитом, касситеритом, пиритом FeS_2, халькопиритом $CuFeS_2$, арсенопиритом FeAsS, висмутовым блеском Bi_2S_3 и другими минералами. Часто в состав молибденита входит в виде изоморфной примеси рассеянный редкий металл рений (0,04–0,0001 %).

В результате выветривания в верхних зонах рудных жил молибденит окисляется, образуя молибденовые охры, молибдит, повеллит и вульфенит.

П о в е л л и т $CaMoO_4$ чаще встречается как вторичный минерал–продукт окисления молибденита, поэтому он покрывает его в виде тонких пленок, и реже как первичный минерал. Цвет повеллита варьирует от белого до серого, плотность 4,35–4,52, твердость по минералогической шкале 3,5. Минерал часто содержит примесь вольфрама, так как повеллит и шеелит изоморфны.

Молибдит $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7^1/_2H_2O$, образующийся при выветривании молибденита, часто встречается вместе с последним в зонах окисления месторождений молибденита. Состав молибдита непостоянен, поэтому его иногда выражают общей формулой $xFe_2O_3 \cdot yMoO_3 \cdot zH_2O$. Молибдит может служить значительным источником получения молибдена. Например, в наиболее крупном зарубежном месторождении (Клаймакс в Колорадо) около 25 % молибдена в верхних зонах присутствует в виде молибдита.

В у л ь ф е н и т $PbMoO_4$ встречается в зонах окисления свинцовых месторождений. В зависимости от содержания примесей минерал может быть окрашен в желтый, ярко-красный, оливково-зеленый дли сероватый цвет. Плотность минерала 6,7–7,0, твердость по минералогической шкале 2,5–3.

В настоящее время промышленное значение этого минерала невелико.

Руды и месторождения молибдена

Молибден принадлежит к мало распространенным элементам. Среднее содержание его в земной коре составляет около 0,001 %. Концентрация молибдена в рудах незначительна. Эксплуатируются руды, содержащие десятые и даже сотые доли процента молибдена.

Различают несколько типов молибденовых руд:

1. Простые кварцево-молибденовые руды, в которых молибденит залегает в кварцевых жилах.

2. Кварцево-молибдено-вольфрамитовые руды, содержащие наряду с молибденитом вольфрамит.

3. Скарновые руды, в рудах этого типа молибденит часто вместе с шеелитом и некоторыми сульфидами (пирит, халькопирит) залегает в кварцевых жилах, заполняющих трещины в скарнах (окремненных известняках).

4. Медно-молибденовые руды, в которых молибденит сочетается с сульфидами меди и железа. В некоторых рудах содержание меди невелико, в других превалирует медь, а содержание молибдена незначительно (сотые и тысячные доли процента). Однако общие запасы в них большие, они служат важным источником получения молибдена.

Наиболее значительные месторождения молибденовых руд в зарубежных странах сосредоточены в западной части США, Мексике, Чили, юго-восточной части Канады, южной Норвегии и восточных штатах Австралии. Годовая добыча молибдена в капиталистических странах находится на уровне 27–30 тыс. *т* металла (в концентратах).

В СНГ имеется ряд месторождений молибденовых руд, обеспечивающих потребность промышленности в молибдене.

3.8.3.4. Обогащение молибденовых руд

Для обогащения молибденсодержащих руд применяют почти исключительно флотацию, которая дает возможность вполне удовлетворительно отделить молибденит от минералов пустой породы и сопут-

ствующих минералов. Гравитационное обогащение применяется ограниченно. Магнитное обогащение иногда используют как доводочную операцию для отделения железа.

Молибденит принадлежит к легко флотируемым минералам. Обогащение простых кварцево-молибденовых руд несложно. Из руды, содержащей десятые и сотые доли процента молибденита, получают концентраты с содержанием 85–95 % MoS_2 при общем извлечении минерала из руды 90 %.

Вначале обычно проводят коллективную флотацию сульфидов. Затем флотируют молибденит при депрессировании сульфидов меди и железа сернистым натрием или цианидами натрия или калия в щелочной среде (pH= 8 ÷ 8,4). После нескольких перечисток получают стандартный молибденитовый концентрат. В качестве пенообразователя применяют сосновое масло, собирателем служат керосин, трансформаторное масло и др.

При обогащении сульфидных медно-молибденовых руд флотацией сначала получают коллективный медно-молибденовый концентрат. Разделение меди и молибдена затем осуществляют по различным схемам:

а) флотируют молибденит при депрессировании сульфидов меди сернистым натрием или цианидами калия или натрия;

б) флотируют сульфиды меди, депрессируя молибденит крахмалом.

При обогащении кварцево-вольфрамо-молибденовых руд сочетают методы гравитации (для получения вольфрамитовых концентратов) и флотации (для получения молибденитовых концентратов).

При обогащении скарновых шеелитово-молибденитовых руд вначале извлекают молибденит флотацией, а затем из хвостов молибденовой флотации флотируют шеелит при помощи жирных кислот с применением жидкого стекла. Повеллит при этом переходит в шеелитовый концентрат.

Обогащение руд, содержащих окисленные минералы молибдена (повеллит и молибдит), представляет большие трудности. В настоящее время разработаны способы получения повеллитовых концентратов, однако проблема обогащения руд, содержащих молибдит, до сих пор не решена.

При обогащении некоторых медно-молибденовых и особенно окисленных руд в результате обогащения получают некондиционные, бедные по содержанию молибдена концентраты, которые затем подвергают гкдрометаллургической переработке с целью получения «искусственного концентрата».

В табл. 3.13 приведены технические условия на молибденитовые концентраты.

Таблица 3.13

Технические условия на молибденитовые концентраты

Марка	Молибдена не менее %	Содержание примесей, %, не более				
		P	As	Cu	SiO_2	Sn
КМ1	50	0,07	0,07	0,5	5,0	0,07
КМ2	48	0,07	0,07	1,0	7,0	0,07
КМ3	47	0,15	0,07	2,0	9,0	0,07

3.8.3.5. Способы переработки стандартных молибденитовых концентратов

Молибденитовые концентраты служат исходным сырьем для производства ферромолибдена и химических соединений различной степени частоты: трехокиси молибдена, парамолибдата аммония, молибдата натрия и молибдата кальция. Независимо от того, на какой вид продукта перерабатывают молибденитовый концентрат, в промышленной практике обработка его начинается с окислительного обжига, в результате которого получают огарок, состоящий из трехокиси молибдена, загрязненной рядом примесей. Огарок затем поступает на выплавку ферромолибдена или на получение чистых соединений молибдена, важнейшее из которых – трехокись молибдена. Для ее получения применяют способ возгонки или гидрометаллургическую (химическую) переработку огарка.

Разложение молибденитовых концентратов можно осуществить чисто гидрометаллургическими методами, исключающими предварительный окислительный обжиг. К ним относятся: разложение азотной кислотой, окисление молибденита кислородом под давлением в щелочном растворе, обработка концентрата щелочным раствором гипохлорита натрия. Эти процессы исследуются.

3.8.3.6. Производство компактного ковкого молибдена

Компактный молибден получают металлокерамическим способом и разработанным в последние годы способом дуговой плавки.

Металлокерамический способ

При получении сравнительно небольших заготовок сечением от 2 до 16 *см*^{2} и длиной 450–600 *мм* порошки молибдена прессуют в стальных пресс-формах под давлением до 3 *т/см*^{2}. Спрессованные молибденовые штабики прочнее вольфрамовых, что объясняется меньшей величиной зерен порошков молибдена и некоторой их пластичностью.

Для предварительного и высокотемпературного спекания штабиков используют аппаратуру, аналогичную применяемой в производстве вольфрама.

После первого спекания в водороде при 1100–1200° С штабики поступают на высокотемпературное спекание (сварку) при максимальной температуре 2200–2400° С.

Для штабиков сечением 18 Х 18 *мм* максимальная сила токА (~90 % от тока переплавки) составляет около 4500 *а.* В связи с мелкозернистостью порошков молибдена усадка штабиков происходит быстро и завершается при выдержке 10– 15 *мин* при максимальной температуре. Пористость штабика снижается с 40 % (для спрессованного штабика) до 10–15 %. Спеченные штабики характеризуются зернистостью 2500– 5000 зерен на 1 *мм*^{2}.

Штабики больших сечений (40 Х 40 и 60 Х 60 *мм)* сваривают в аппаратах с более мощными токоподводами при силе тока 8000–12000 *а.* Плавный подъем температуры до максимальной длится 60–80 *мин,* выдержка при температуре сварки составляет 50–70 *мин.* Производство более крупных заготовок описанным способом практически невозможно, так как при нагреве штабиков больших размеров прямым пропусканием через них тока велик перепад температуры от центра штабика к его поверхности, что ведет к неоднородности свойств штабика по сечению. Кроме того, при прессовании в стальных пресс-формах больших заготовок трудно получить равномерную пропрессовку.

В связи с этим однородные крупные заготовки (весом 30–100 *кг)* получают способом гидростатического прессования, а для их спекания применяют косвенный нагрев облучением.

Сущность гидростатического прессования заключается в том, что порошок металла засыпают в эластичную (например, резиновую) оболочку, которую помещают в герметичную рабочую камеру для прессования, куда под давлением подают воду или другую жидкость (рис. 3.29). В гидростатической камере создается давление ~1500 *кг/см*^{2}. При этом порошок испытывает всестороннее равномерное сжатие.

В отличие от обычного прессования в стальных пресс-формах, при гидростатическом прессовании отсутствует трение порошка о стенки пресс-формы, что исключает неоднородность спрессованной заготовки.

Для получения заготовок правильной геометрической формы (цилиндрического или прямоугольного сечения) резиновую оболочку, заполняемую порошком, помещают в дырчатую стальную гильзу в форме трубы или прямоугольной коробки.

Крупные заготовки спекают в муфельных печах с молибденовыми нагревательными элементами. Схема одной из конструкций печей показана на рис. 3.30.

Ввиду высоких температур спекания для футеровки печи применяют огнеупоры из окиси алюминия и двуокиси циркония. Можно снизить температуру спекания до 1600–1700° С, если увеличить его продолжительность и вести процесс в атмосфере слегка увлажненного водорода (водород пропускают через воду при температуре 20–40° С). При выдержке в течение нескольких часов при 1600–1700° С получают спеченную заготовку с плотностью до 10 *г/см*^{3}.

Кроме муфельных печей, для спекания крупных заготовок можно также применять печи с индукционным нагревом.

Плавка молибдена

В связи с необходимостью производства крупных заготовок (для вытяжки труб, прокатки листов большого размера и других изделий) разработан способ дуговой плавки молибдена, позволяющий получать слитки весом 500–2000 *кг.*

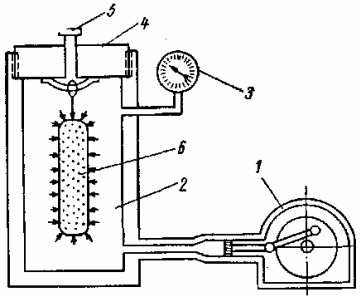


Рис. 3.29. Схема аппарата для гидростатического прессования:
1–насос высокого давления; 2–камера; 3–манометр; 4–затвор (крышка); 5–вентиль для спуска давления; 6–прессуемая заготовка в эластичной оболочке

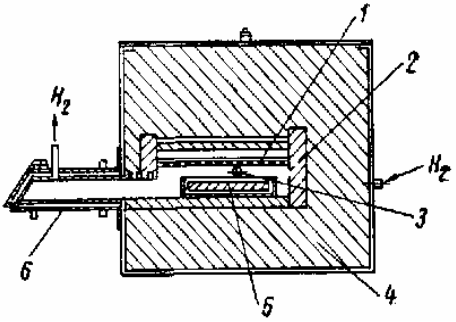


Рис. 3.30. Схематический чертеж муфельной печи с молибденовыми нагревателями для спекания крупных заготовок молибдена:
1–молибденовые нагреватели; 2–огнеупорная футеровка; 3–отверстие для измерения температуры; 4–теплоизоляция; 5–молибденовая заготовка; 6 – водяная рубашка

Во всех современных дуговых печах плавку ведут в вакуумес расходуемым молибденовым электродом и охлаждаемым медным тиглем (изложницей). Вследствие высокой теплопроводности меди и быстрого отвода тепла жидкий металл, соприкасаясь со стенками тигля, затвердевает, что исключает реагирование меди с молибденом. Металл плавится в пламени дуги, возникающей между верхним (расходуемым) электродом и нижним электродом – расплавленным металлом в медной изложнице. Плавку ведут на постоянном токе при полярности: расходуемый электрод–катод, расплав–анод.

Для выпрямления тока служат мотор-генераторы или мощные селеновые или германиевые выпрямители (8000 *а* и более).

Среди известных конструкций дуговых печей более распространены печи, в которых электрод предварительно приготовляют из спеченных молибденовых штабиков. Стыковой сваркой штабики соединяют в электрод длиной 1–2,5 *м*. Затем электроды соединяют в пакет (4–16 штабиков и больше в зависимости от размеров кристаллизатора). Перемещение расходуемого электрода при плавке и подвод к нему тока осуществляют с помощью штанги, на конце которой укреплен электрод, или применяют роликовую подачу.

Перед плавкой на дно кристаллизатора кладут молибденовый диск. После создания в печи вакуума (10^{-3} – 10^{-4} *мм рт.ст.)* электрод опускают для зажигания дуги. В некоторых печах поддон кристаллизатора опускается вместе со слитком по мере его наплавления (рис. 52) [8].

Постоянство напряжения дуги (30–40 *в)* поддерживается автоматически регулированием расстояния между электродами (длина дуги), которое в зависимости от режимов плавки колеблется от 10 до 25 *мм.*

Для регулирования формы горящей дуги и исключения побочных дуг (например, дуг между стенкой тигля и электродом) применяют магнитную катушку (соленоид), устанавливаемую эксцентрично по отношению к кристаллизатору. С помощью магнитного поля соленоида также осуществляется перемешивание металла.

Для получения ковкого металла важно в процессе плавки раскислить молибден (в плавленом молибдене недопустимо содержание кислорода выше 0,002 %). Раскислителем служит углерод, который вводят в состав расходуемого электрода при его изготовлении. Для раскисления применяют также цирконий и титан. Остаточный углерод в количестве сотых долей процента находится в молибдене в форме изолированных включений карбидов, не препятствующих горячей ковке слитков.

Легирующие добавки можно вводить в состав расходуемого электрода или вносить в зону дуги. Так как при дуговой плавке в рас-

плавленном состоянии находится лишь небольшая доля металла, легирующие добавки распределяются неравномерно. Для получения однородных по составу сплавов обычно проводят повторную плавку.

Скорость плавки зависит от сечения расходуемого электрода и режимов плавки (силы тока, количества ампервитков соленоида, напряжения дуги). Для сечения электрода 30,7 $см^2$ при оптимальном режиме (сила тока 4300 *а,* количество ампервитков 2500–3000, напряжение 38–39 *в)* скорость плавления электрода составляет 75 *мм/мин.* Расход электроэнергии при плавке молибдена составляет примерно 1 *кв · ч* на 1 *кг* металла.

Получающиеся слитки имеют крупнокристаллическую структуру (размер зерен 0,05–0,1 *мм),* что затрудняет обработку давлением. Однако разработаны режимы механической обработки слитков, позволяющие получать из них листы, проволоку, трубы и другие изделия.

В последние годы наряду с дуговой плавкой стали применять для тугоплавких металлов, в том числе для молибдена, плавку в электронном пучке.

После электронной плавки чистота молибдена повышается с 99,8 до 99,99 %. Снижается содержание многих примесей: O, N, C, Si, P, As, Fe, Cu, Ni, Mn, Co, Ti.

3.8.4. Тантал и ниобий

3.8.4.1. Общие сведения, свойства и область применения тантала и ниобия

Элемент ниобий (Колумбий) открыт в 1801 г. английским химиком Гатчетом в минерале, найденном в Колумбии и названном им колумбитом. В 1802 г. шведский химик Экеберг в двух минералах, найденных в Финляндии и Швеции, открыл новый элемент, названный танталом, что символизировало трудности («муки Тантала»), которые встретились при попытке растворить окисел нового элемента в кислотах.

В последующем оба открытых элемента считали тождественными. Лишь в 1844 г. немецкий химик Розе доказал, что минерал колумбит содержит два разных элемента: ниобий (названный по имени мифологической богини слез Ниобы – дочери Тантала) и тантал. В 1865 г. Мариньяк открыл способ разделения тантала и ниобия, основанный на различии в растворимости комплексных фтористых солей этих элементов, который приобрел промышленное значение и используется еще и в настоящее время.

Попытки получить тантал и ниобий в форме чистых компактных металлов долгое время были безуспешными. Тантал в чистом виде впервые получен в 1903 г., ниобий – в 1907 г. Больтоном. В промышленных масштабах тантал начали выпускать в 1922 г., а ниобий в 1928 г.

Свойства тантала и ниобия

Тантал и ниобий относятся к V группе периодической системы Д.И. Менделеева. Они обладают близкими химическими и физическими свойствами и в рудном сырье почти всегда сопутствуют друг другу. В связи с этим металлургию этих металлов обычно рассматривают совместно.

Тантал и ниобий – металлы серо-стального цвета. Тантал имеет слегка синеватый оттенок. Чистые металлы пластичны и могут быть прокатаны в тонкий лист (до толщины 0,01 *мм)* в холодном состоянии без промежуточного отжига.

В табл. 3.14 приведены некоторые физические свойства тантала и ниобия, среди которых следует отметить высокие температуры плавления и кипения металлов и более низкую работу выхода электронов по сравнению с другими тугоплавкими металлами – вольфрамом и молибденом. Последнее свойство характеризует способность к электронной эмиссии (испусканию электронов), что важно для применения тантала и ниобия в электро-вакуумной технике. Оба металла, особенно ниобий, имеют высокую температуру перехода в состояние сверхпроводимости.

При обычной температуре тантал и ниобий устойчивы на воздухе. Начало окисления (пленки побежалости) наблюдается при нагревании металлов до 200–300° С. Выше 500 °С происходит быстрое окисление с образованием окислов Nb_20_5 и Ta_2O_5.

Характерное свойство тантала и ниобия – способность их поглощать газы – водород, азот и кислород. Небольшие примеси этих элементов сильно влияют на механические и электрические свойства металлов. При низкой температуре водород поглощается медленно, при температуре примерно 500° С для тантала и 360° С для ниобия водород поглощается с максимальной скоростью, причем происходит не только адсорбция, но и образуются химические соединения – гидриды (например, NbH, TaH). Поглощенный водород придает металлам хрупкость, однако при нагревании в вакууме выше 600° С почти весь водород выделяется и прежние механические свойства восстанавливаются.

Тантал и ниобий поглощают азот уже при 600° С, при более высокой температуре образуются нитриды NbN и TaN, которые плавятся соответственно при 2300 и 3087° С.

Таблица 3.14

Физические свойства тантала и ниобия

Показатели	Тантал	Ниобий
Атомный номер	73	41
Атомный вес	180,88	92,91
Плотность, *г/см*^{3}	16,65	8,57
Тип решетки	Пространственно-центрированный куб $a = 3{,}296$ Å	Пространственно-центрированный куб $a = 3{,}294$ Å
Температура, °С:		
плавления	3000 + 50	2470+ 10
кипения	~5300	~4930
Удельная теплоемкость, *кал/г* °С, при температуре, °С:		
0 – 100	0,034	0,065
1600	0,041	0,083
Теплопроводность (20 – 100° С), *кал/см* × *сек*- °С	0,13	0,13
Коэффициент линейного расширения (0 – 100° С)	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$	$7{,}1 \cdot 10^{-6}$
Удельное электросопротивление (20° С), *ом* · *см*	$12{,}5 \cdot 10^{-6}$	$13{,}2 \cdot 10^{-6}$
Температура перехода в сверхпроводящее, °К	4,38	9,17
Температурный коэффициент электросопротивления (0 – 100° С)	0,00382	0,00395
Работа выхода электронов, *эв*	4,12	4,01
Излучаемая мощность, *вт/ см*^{2}, при температуре, °С:		
1330	7,2	6,3
1730	21,2	19
1930	33	30
2330	75	70
2530	108	–
Сечение захвата тепловых нейтронов, барны	21	1,15
Предел прочности отожженного листа, *кг/мм*^{2}	35–50	30–35
Удлинение отожженного листа, %	25–45	До 49
Модуль упругости, *кг/мм*^{2}	19000	10600
Микротвердость отожженного листа (нагрузка 30 *г*), *кг/мм*^{2}	108	88

Углерод и углеродсодержащие газы (например CH_4, CO) при высокой температуре (1200–1400° С) взаимодействуют с металлами с образованием твердых и тугоплавких карбидов: TaC (плавится при 3880°С) и NbC (плавится при 3500°С).

С бором и кремнием тантал и ниобий образуют тугоплавкие и твердые бориды и силициды: NbB_2 (точка плавления 2900°С), TaB_2 (плавится при 3000°С), $TaSi_2$ (точка плавления 2400° С).

Тантал и ниобий устойчивы против действия соляной, серной, азотной, фосфорной и органических кислот любой концентрации на холоду и при 100–150° С. По стойкости в горячих соляной и серной кислотах тантал превосходит ниобий. Металлы растворяются в плавиковой кислоте и особенно интенсивно – в смеси плавиковой и азотной кислот.

Менее устойчивы тантал и ниобий в щелочах. Горячие растворы едких щелочей заметно разъедают металлы, в расплавленных щелочах и соде они быстро окисляются с образованием натриевых солей ниобиевой и танталовой кислот.

Области применения

Электровакуумная техника и электротехника. Тантал впервые был применен в 1900–1903 гг. для изготовления нитей накаливания в электролампах, но позже, в 1909–1910 гг., его заменили вольфрамом.

Широкое применение тантала связано с развитием электровакуумной техники, к которой относится производство радиотехнической, радиолокационной и рентгеновской аппаратуры.

Тантал и ниобий обладают сочетанием весьма ценных свойств (высокой температурой плавления, высокой эмиссионной способностью и способностью поглощать газы), позволяющих применять их для изготовления деталей электровакуумной аппаратуры. Способность поглощать газы используется для поддержания глубокого вакуума в радиолампах и других электровакуумных приборах.

Из танталовых и ниобиевых листов и штабиков изготовляют «горячую арматуру» (т.е. нагреваемые детали) – аноды, сетки, катоды косвенного накала и другие детали электронных ламп, особенно мощных генераторных ламп.

Кроме чистых металлов, для тех же целей применяют танталониобиевые сплавы.

Важное значение в последнее время приобрело применение тантала и ниобия для изготовления электролитических конденсаторов и выпрямителей тока. Здесь использована способность тантала и ниобия

к образованию устойчивой окисной пленки при анодном окислении. Окисная пленка устойчива в кислых электролитах и пропускает ток только в направлении от электролита к металлу. Удельное электросопротивление пленки Ta_2O_5 в направлении, не проводящем ток, весьма высокое ($7{,}5 \cdot 10^{12}$ *ом·см),* диэлектрическая постоянная пленки 11,6.

Танталовые и ниобиевые конденсаторы с твердым электролитом отличаются высокой емкостью при малых размерах, высоким сопротивлением изоляции (в 2–3 раза выше, чем у алюминиевых конденсаторов), стойкостью пленки. Их можно применять в широком интервале температурит –80 до +200° С. Миниатюрные танталовые конденсаторы широко используют в передаточных радиостанциях, радарных, установках и различных других приборах.

Танталовые (или ниобиевые) элементы конденсаторов изготовляют из тонкой фольги или пористых пластинок, спрессованных из металлических порошков.

Химическое машиностроение. Коррозионная стойкость ниобия и особенно тантала в кислотах и других средах, в сочетании с высокой теплопроводностью и пластичностью делают их ценным конструкционным материалом для аппаратуры в химических и металлургических производствах. Тантал и ниобий применяют для изготовления конденсаторов, подогревателей, облицовки аппаратов, мешалок и других деталей. Тантал служит материалом фильер (взамен платины) для формования волокон в производстве искусственного шелка.

Атомная энергетика. Ниобий обладает сочетанием свойств, удовлетворяющих требования атомной энергетики к конструкционным материалам: высокой температурой плавления, хорошей обрабатываемостью, коррозионной устойчивостью и сравнительно малым сечением захвата тепловых нейтронов (примерно 1,15 *барн).*

До 900 °С ниобий слабо взаимодействует с ураном и пригоден для изготовления защитных оболочек для урановых тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. При этом возможно использование жидких металлических теплоносителей – натрия или сплава натрия с калием, с которыми ниобий не взаимодействует до 600° С. Для повышения живучести урановых тепловыделяющих элементов уран легируют ниобием (~7 % Nb). Присадка ниобия стабилизирует защитную окисную пленку на уране, что повышает устойчивость его против действия паров воды.

Производство жаропрочных и твердых сплавов. Ниобий и тантал входят в состав различных жаропрочных сплавов для газовых турбин реактивных двигателей. Легирование ниобием (или танталом) молибдена, титана, циркония, алюминия и меди резко улучшает свойства

этих металлов, а также их сплавов. Предложены жаропрочные сплавы на основе ниобия в качестве конструкционного материала для деталей реактивных двигателей и ракет (изготовление турбинных лопаток, передних кромок крыльев, носовых концов самолетов и ракет, обшивки ракет). Ниобий и сплавы на его основе можно использовать при рабочих температурах 1000–1200° С.

Карбиды ниобия и тантала входят в состав некоторых марок металлокерамических твердых сплавов на основе карбида вольфрама, используемых для резания сталей.

Производство сталей. Тантал и особенно ниобий широко используют как легирующие добавки в сталях. Внимание к ниобию было привлечено в 1933–1934 гг. в связи с открытием действия его добавок на свойства нержавеющих хромоникелевых сталей. Добавка ниобия в количестве, в 6–10 раз превышающем содержание углерода в стали, устраняет межкристаллитную коррозию нержавеющей стали и предохраняет сварные швы от разрушения.

Ниобий и тантал, кроме того, вводят в состав различных жаропрочных сталей (в частности, для газовых турбин), а также в состав инструментальных и магнитных сталей. Ниобий вводят в сталь в сплаве с железом (ферониобий), содержащем до 60 % Nb. Кроме того, применяют ферротантало-ниобий с различным соотношением между танталом и ниобием в ферросплаве.

Другие области применения. Тантал в виде проволоки и листов применяют в медицине – в костной и пластической хирургии (скрепление костей, «заплаты» при повреждении черепа, наложение швов и др.). Металл совершенно не раздражает живую ткань и не вредит жизнедеятельности организма.

В органическом синтезе применяют некоторые соединения тантала и ниобия (фтористые комплексные соли, окислы) как катализаторы.

3.8.4.2. Минералы и рудные концентраты тантала и ниобия

Весовое содержание ниобия в земной коре $1 \cdot 10^{-3}$ % (вес.), тантала $2 \cdot 10^{-4}$ % (вес). В природе ниобий и тантал встречаются почти всегда совместно. Они входят в состав большого числа (около 100) разнообразных минералов, представляющих собой большей частью весьма сложные комплексные соли ниобиевой и танталовой кислот. В состав минералов входят в различных сочетаниях железо, марганец, щелочные и щелочноземельные металлы, а также ряд редких элементов: редкоземельные элементы, титан, цирконий, торий, уран, олово, сурьма, висмут, вольфрам и некоторые другие.

Наиболее важные минералы ниобия и тантала могут быть подразделены на две группы:

1. Танталониобаты, представляющие собой соли ниобиевой и танталовой кислот. Основные минералы этой группы – танталит и колумбит.

2. Титано (тантало)-ниобаты – сложные соли титановой, ниобиевой (танталовой) кислот. Почти все минералы этой группы содержат редкоземельные металлы. Соотношение между ниобием и танталом, так же как и в танталониобатах, изменяется в широких пределах, но большей частью преобладает ниобий. В некоторых минералах преобладает титан. Среди минералов этой группы наиболее важные пирохлор, лопарит, коппит, бетафит и ряд других.

Ниже описаны состав и свойства важнейших минералов тантала и ниобия.

Т а н т а л и т – к о л у м б и т . Состав минералов может быть выражен общей формулой (Fe, Mn) $[(Ta, Nb)O_3]_2$. Из формулы следует, что минералы представляют собой изоморфную смесь четырех солей:

$$Fe(TaO_3)_2,\ Mn(TaO_3)_2,\ Fe(NbO_3)_2 \text{ и } Mn(NbO_3)_2.$$

Встречаются минералы с весьма различным соотношением ниобия и тантала, железа и марганца. Если в составе преобладает ниобий, минерал называют колумбитом, при преобладании тантала – танталитом. Общее содержание ниобия и тантала в минерале, выраженное в виде суммы окислов ($Nb_2O_5 + Ta_2O_5$), составляет 82–86 %.

Танталит и колумбит почти всегда содержат примеси титана, олова, вольфрама и ряда других элементов. Минералы окрашены в коричнево-черный цвет. Плотность сильно зависит от соотношения содержаний ниобия и тантала. Колумбит, не содержащий тантала, имеет плотность 5,0. Плотность танталита 8,2. По мере увеличения содержания тантала в минерале плотность закономерно изменяется в пределах этих величин, что позволяет по плотности минерала ориентировочно определить в нем содержание ниобия и тантала.

Более редкие минералы этой группы: ф е р г ю с о н и т – танталониобат иттрия, эрбия и элементов цериевой группы; самарскит– танталониобат железа, кальция, иттрия и церия; стибиотанталит – танталониобат сурьмы и другие.

Пирохлор–минерал по химическому составу весьма сложный. Он представляет собой соль ниобиевой и титановой кислот (титанониобат), в которой катионами являются натрий, кальций, редкоземельные и ряд других редких элементов. Кроме того, минерал содержит фтор.

Общая формула минерала $(Na, Ca...)_2$ $(Nb, Ti)_2O_5[F, OH]$. Цвет пирохлора темно-бурый, красно-бурый или желтовато-зеленый. Плотность 4,03–4,36. Аналогичного состава минерал, в котором ниобий замещен танталом, называется микролитом.

В природе обычно встречаются минералы, содержащие одновременно ниобий и тантал, так как пирохлор и микролит образуют изоморфный ряд. Состав минералов ряда пирохлор – микролит очень сложен и непостоянен:

63–0 %	Nb_8O_6,	1–6 %	Na	2–13 3 %	$(РЗ)^*_2O_3$
0–70 %	Ta_2O_5	0–1,4 %	K_2O	0–5,1 %	Y_2O_3
2–13,5 %	TiO_2	4–18,1 %	CaO	0–4,0 %	$Sn0_2$
0–5 %	ThO_2	0–7,7 %	MnO	0–5,7 %	ZrO_2
0–11,4 %	UO_2	0–10 %	FeO	0–0,3 %	WO_3
0–15,5 %	UO_3	0–9,7 %	Fe_20_3	0–6,0 %	H_2Q

К минералам типа пирохлора относится также минерал коппит (ниобат кальция, натрия и церия) и ряд других минералов.

Лопарит по химической природе – титанониобат натрия, кальция и редкоземельных элементов. Общая формула минерала: $(Na, Ca, Ce...)_2$ $(Ti, Nb)_2O_6$. Колебания в составе сравнительно небольшие. Минерал содержит: 39,2–40 % TiO_2; 32–34 % $(РЗ)_2O_3$; 8–10 % $(Nb, Ta)_2O_5$; 4,2–5,2 % CaO; 7,8–9 % Na_2O; 2,0–3,4 % SrO; 0,2–0,7 % K_2O; 0,2–0,7 % ThO_2.

Содержание тантала в 15 раз ниже, чем ниобия. Цвет минерала черный или серовато-черный, плотность 4,75–4,89.

Месторождения тантала и ниобия связаны главным образом с так называемыми пегматитами. Пегматитовые жилы отличаются разнообразием залегающих в них минералов и крупнокристаллической структурой. Различают гранитные пегматиты и щелочные нефелинсиенитовые пегматиты. В первых концентрируются преимущественно минералы танталит и колумбит, во вторых – минералы титанониобиевой группы (пирохлор, лопарит и др.). Кроме коренных (жильных) месторождений, известны россыпи, в которых концентрируются танталит и колумбит. Из россыпей в зарубежных странах добывается до 80 % танталониобиевых концентратов.

В последние годы большое значение как источник ниобия приобрели пирохлоровые руды карбонатитовых месторождений. Основными

* (РЗ) – редкоземельные элементы.

нерудными минералами в них являются кальцит, доломит, анкерит, некоторые силикаты (флогопит, форстерит), апатит и магнетит. Кроме чисто ниобиевых пирохлоров, в карбонатитах встречаются и танталсодержащие пирохлоры (гатчитолит), а также редкоземельные минералы – фторокарбонаты (бастнезит, паризит).

Руды обычно бедны содержанием ниобия и тантала (содержание суммы пятиокисей составляет 0,003–0,1 %). Ввиду комплексного характера большинства месторождений минералы ниобия и тантала извлекаются попутно с другими ценными минералами (касситеритом, вольфрамитом, литиевыми минералами, бериллом, цирконом и др.).

Основным способом обогащения руд, содержащих колумбит и танталит, является гравитационное обогащение (мокрая отсадка, обогащение на столах). В результате получают обычно коллективный концентрат, содержащий, кроме танталита и колумбита, касситерит, вольфрамит и некоторые другие минералы. Дальнейшее обогащение ведут, применяя флотацию и электромагнитное разделение.

Примерный состав концентратов приведен в табл. 3.15.

По техническим условиям танталовые концентраты I сорта должны содержать не менее 60–65 % Ta_2O_5 и не более 10 % Nb_2O_5, II сорта – не менее 40 % Ta_2O_5; колумбитовые концентраты I сорта – не менее 60 % Nb_2O_5, II сорта – не менее 50 % Nb_2O_5.

Основным способом обогащения пирохлоровых и лопаритовых руд является также гравитация (отсадка, концентрация на столах). Получаемые черновые концентраты доводят до требуемых кондиций флотацией, электромагнитным и электростатическим методами.

В пирохлоровых концентратах, поступающих главным образом на выплавку ферониобия должно содержаться не менее 37 % $(Nb, Ta)_2O_5$, а в лопаритовом концентрате – не менее 8 % $(Nb, Ta)_2O_5$ [22, 23].

Таблица 3.15

Примерный состав танталитовых и колумбитовых концентратов, %

Состав	**Танталит**	**Колумбит**
Nb_20_5	12–30	50–58
Ta_2O_5	53–59,6	12–18
Fe_20_3	2,09–15,7	10,5–19,0
MnO	2,95-17,2	2,44– 8,3
TiO_2	0,25– 6,4	6,8–11,6
SnO_2	0,13– 0,9	0,1– 2,7

Главные производители сырья в зарубежных капиталистических странах– Бразилия, Нигерия, Конго, Мозамбик, Австралия, США, Малайя, Норвегия, ФРГ.

3.8.4.3. Способы переработки тантало-ниобиевых рудных концентратов[1]

Обычно рудные концентраты перерабатывают на химические соединения трех типов: окислы (Ta_2O_5, Nb_2O_5), фтористые комплексные соли (K_2TaF_7 и K_2NbF_7) и хлориды.

Выбор технологической схемы переработки концентрата определяется его минералогическим и химическим составом, соединениями, которые необходимо получить, и требованиями к их чистоте.

Танталит и колумбит – прочные минералы, практически не разлагаемые минеральными кислотами, за исключением плавиковой кислоты. Поэтому для вскрытия танталитовых (колумбитовых) концентратов применяют сплавление со щелочами (NaOH, KOH) или разложение плавиковой кислотой.

Минералы титано-тантало-ниобиевой группы (лопарит, пирохлор) менее прочные, чем танталит и колумбит, но они сложней по составу. При их переработке необходимо обеспечить раздельное извлечение всех ценных составляющих – ниобия, тантала, титана и редкоземельных элементов. Для вскрытия концентратов этого типа применяют разложение кислотами (H_2SO_4, HF) или хлорирование.

Сплавление с едким натром – распространенный способ вскрытия танталитовых (колумбитовых) концентратов. Схема получения смеси окислов тантала и ниобия по этому способу приведена на рис. 3.31.

Сплавление и водная обработка сплава. Приближенно процессы, протекающие при сплавлении, если условно принять, что образуются только ортосоли, можно представить следующими реакциями:

$$Fe(TaO_3)_2 + 6NaOH = 2Na_3TaO_4 + FeO + 3H_2O;$$

$$Fe(NbO_3)_2 + 6NaOH = 2Na_3NbO_4 + FeO + 3H_2O.$$

Аналогичные реакции можно написать для $Mn(TaO_3)_2$ и $Mn(NbO_3)_2$.

[1] В последние годы разработан способ вскрытия танталитовых концентратов растворами едкого натра в автоклавах при 200° С, обеспечивающий высокую степень вскрытия и сокращение расхода щелочи в 3 раза по сравнению »с методом сплавления.

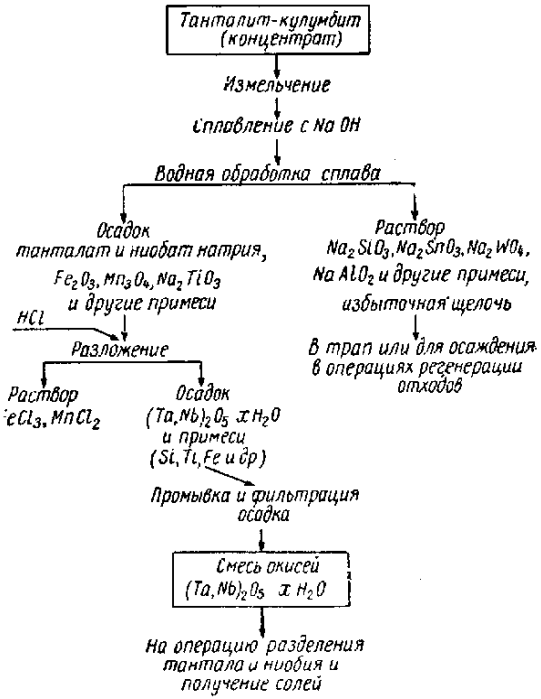


Рис. 3.31. Схема получения смеси окислов тантала и ниобия по способу сплавления концентрата с едким натром

При водной обработке сплава ортосоли гидролитически разлагаются

$$Na_3TaO_4 + 30H_2O = 4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 25H_2O + 10NaOH,$$

$$12Na_3NbO_4 + 43H_2O = 7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 32H_2O + 22NaOH.$$

Следует учитывать, что кроме окислов FeO и MnO, при сплавлении образуются также Fe_2O_3 и Mn_3O_4, так как присутствующий в расплаве кислород частично окисляет двухвалентные железо и марганец в соединения высшей формы валентности.

Окисное железо присутствует в расплаве в виде феррита $Na_2O \cdot Fe_2O_3$, который при водной обработке разлагается:

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3.$$

Небольшая часть марганца может окислиться при сплавлении до манганата Na_2MnO_4 и при водной обработке перейдет в раствор (манганат окрашивает раствор в зеленый цвет).

Примеси кремния (SiO_2), олова (SnO_2), вольфрама (в виде вольфрамита), алюминия ($A1_2O_3$ и алюмосиликаты) при сплавлении с едким натром образуют растворимые натриевые соли Na_2SiO_3, Na_2SnO_3, Na_2WO_4, $NaAlO_2$. Примесь титана (в виде минералов рутила или ильменита) при сплавлении образует титанат натрия Na_2TiO_3 или, возможно, $Na_2Ti_2O_5$, нерастворимый в воде и остающийся с ниобием и танталом в осадке.

Растворимость в воде танталата и ниобата натрия сильно понижается в присутствии свободной щелочи или (что более точно) избытка ионов натрия в растворе. Так, растворимость ниобата натрия $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 32H_2O$ в 1 %-ном растворе едкого натра при 90° С 1,1 *г!л* против 26 *г/л* в воде, т. е. в 20 раз меньше. Следовательно, для сведения до минимума перехода ниобия и тантала в раствор при водной обработке плава необходимо поддерживать определенную щелочность раствора. Практически водную обработку проводят при содержании NaOH в растворе не ниже 5 %.

Сплавление танталитового или колумбитового концентрата с едким натром проводят в железных тиглях, помещаемых в газовый горн или шахтную электрическую печь. Примерный расход щелочи 300 *кг* на 100 *кг* концентрата.

Первоначально в тигле плавят всю порцию едкого натра (или едкого натра с 10 %-ной добавкой соды для снижения температуры плавления и вязкости плава) примерно при 400° С. Затем в плав постепенно при перемешивании стальными прутами добавляют концентрат, измельченный до крупности 0,1 *мм* (более тонкий помол ведет к повышенному пылеуносу). По мере загрузки новых порций концентрата повышают температуру печи, доводя ее до 800° С. Это обеспечивает жидкотекучесть плава. После выдержки при максимальной температуре в течение 20–30 *мин* плав непосредственно выливают в воду, при этом следует соблюдать меры предосторожности, так как щелочь, попадая на кожу, вызывает сильные ожоги.

Водную обработку ведут при отношении т:ж = 1:3 или несколько больше. На первой стадии обработки получают сильно щелочной раствор, в который переходит большая часть примесей кремния, олова, вольфрама, алюминия, серы, фосфора в виде растворимых натриевых солей. Темно-коричневый осадок содержит ниобаты и танталаты натрия, окислы и гидроокиси железа и марганца и титанат

натрия.

После отстаивания раствор сливают декантацией и осадок затем многократно промывают горячей водой, содержащей около 5 % NaOH, для предотвращения перехода ниобия и тантала в раствор.

Разложение осадка кислотой. Осадок разлагают при нагревании соляной кислотой. Ниобат и танталат натрия переходят в гидратированные окислы

$$4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 + 8HC1 + (x - 4)\,H_2O = 3Ta_2O_5 \cdot xH_2O + 8NaCl;$$

$$7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 + 14HC1 + (x - 7)H_2O = 6Nb_2O_5 \cdot xH_2O + 14NaCl$$

Окислы железа и марганца растворяются в кислоте с образованием хлоридов. Вследствие восстановления марганца выевших валентностей до Mn^{2+} выделяется хлор

$$Mn_3O_4 + 8HC1 = 3MnC1_2 + C1_2 + 4H_2O.$$

Титанат натрия при обработке кека соляной кислотой переходит в титановую кислоту H_2TiO_3, которая частично растворяется. Большая часть титана остается в осадке с окислами ниобия и тантала.

Разложение ~ 20 %-мой соляной кислотой проводят в гуммированных железных чанах или в керамических бачках при нагревании острым паром. По достижении полного разложения темно-коричневый осадок превращается в белый, свойственный цвету окислов ниобия и тантала, а раствор окрашивается хлоридами железа и марганца в темно-желтый цвет. Мелкодисперсный осадок гидратированных пятиокисей трудно поддается фильтрованию. Осадок отмывают от солей железа и марганца горячей водой, подкисленной соляной кислотой, сливая раствор декантацией. Промытый еще горячий осадок фильтруют. Осадок гидратированных пятиокисей высушивают при 100–120° С. Полученный после сушки порошок еще содержит 20–25 % H_2O.

Примерный состав получаемой смеси окислов (в пересчете на безводный продукт): 96–99 % $(Ta, Nb)_2O_5$; 0,1–0,5 % SnO_2 до 0,5 % SiO_2; 0,5–1 % TiO_2; до 1 % FeO + MnO.

Данную смесь окислов далее перерабатывают на чистые соединения.

3.8.4.4. Способы разделения тантала и ниобия

Вследствие близости свойств химических соединений тантала и ниобия разделение этих элементов – весьма сложная задача.

В промышленности применяют два способа разделения:

1) дробную кристаллизацию комплексных фтористых солей (способ Мариньяка);

2) экстракцию органическими растворителями.

Кроме того, для заводской практики большой интерес представляют методы разделения, основанные на различии в летучести хлоридов (метод ректификации) и избирательном восстановлении пятихлористого ниобия до низших хлоридов.

Разработаны способы разделения тантала и ниобия с помощью ионообменных смол, но они мало производительны и могут быть использованы для получения чистых соединений тантала и ниобия в сравнительно малых масштабах.

Попутно с разделением тантала и ниобия обычно осуществляется очистка их соединений от сопутствующих элементов и примесей.

3.8.4.5. Способы производства тантала и ниобия

Тантал и ниобий получают восстановлением соединений высокой чистоты: окислов, комплексных фтористых солей, хлоридов.

Промышленные способы восстановления этих соединений, отличающихся высокой химической прочностью, можно подразделить на три группы:

1) восстановление галоидных солей активными металлами: натрием, магнием, кальцием;

2) восстановление окислов углеродом (карботермический способ);

3) электролиз в солевых расплавах.

В связи с высокой температурой плавления тантала (~ 3000° С) и ниобия (~2500° С) в процессах восстановления их получают обычно в форме порошков. Задача дальнейшего превращения порошков в компактный ковкий металл осложняется тем, что тантал и ниобий активно поглощают газы (водород, азот, кислород), примеси которых делают их хрупкими. Поэтому спекание спрессованных из порошков заготовок или их плавку необходимо проводить в высоком вакууме, что вносит осложнения в конструкцию производственной аппаратуры.

В перечисленных выше способах получения тантала и ниобия важную роль играют те из них, в которых восстановителями служат металлы.

Такие способы восстановления называются металлотермическими. Они занимают ведущее место и в получении других редких метал-

лов (титана, циркония, бериллия). Поэтому мы вначале рассмотрим общие основы металлотермических процессов.

3.8.4.6. Натриетермический способ производства тантала и ниобия

Натриетермическое восстановление фтористых комплексных солей тантала и ниобия было первым промышленным способом получения этих металлов и применяется до настоящего времени. Выбор в качестве исходных соединений комплексных фторидов объясняется тем, что это конечные продукты при разделении тантала и ниобия по способу Мариньяка.

Процесс рассмотрим на примере тантала, который до последнего времени преимущественно получали натриетермическим способом.

Для восстановления фтористых соединений тантала и ниобия пригодны с точки зрения сродства к фтору натрий, кальций и магний. Однако применяют натрий, так как образующийся NaF растворим в воде и может быть отделен отмывкой от порошка тантала. Между тем фториды кальция и магния малорастворимы в воде и кислотах. Реакция восстанавления

$$K_2TaF_7 + 5Na \rightarrow Ta + 5NaF + 2KF$$

протекает с выделением большого количества тепла (~713 *ккал/кг* смеси соли и восстановителя), достаточного для самопроизвольного протекания процесса: после подогрева шихты в одном месте до 450–500 °С реакция быстро распространяется по всей массе шихты. Восстановление ведут в стальном тигле, куда послойно загружают K_2TaF_7 и натрий. Сверху шихту засыпают слоем хлористого натрия, который с KF и NaF образует низкоплавкую смесь. Солевой расплав защищает от окисления частицы порошка тантала.

Соли и тигель перед загрузкой должны быть хорошо высушены, так как пары воды реагируют с натрием с выделением водорода, который может образовать с воздухом в порах шихты взрывчатую смесь. Выброс шихты в данном процессе особенно опасен, потому что в ней содержатся капли расплавленного натрия. В целях безопасности тигель устанавливают в металлическом шкафу.

Слитки натрия (обычно хранящиеся в керосине) изрезают специальными ножницами на кусочки, которые промывают бензином и выдерживают на воздухе до испарения бензина. В шихту вводят натрий в количестве 125–150 % от теоретического количества.

Для возбуждения реакции стенку тигля нагревают в одном месте (у дна) паяльной лампой до появления красного пятна. Реакция быстро распространяется по всей массе шихты и заканчивается за 1–2 *мин.* В процессе реакции температура шихты достигает примерно 800–900° С.

Получающийся металлический тантал вкраплен в виде мелких частиц порошка во фтористо-хлористый шлак, содержащий избыточный металлический натрий. После остывания солевой расплав выбивают из тигля. Отделяют верхнюю часть шлака, не содержащую металлического тантала, измельчают основную массу на щековой дробилке до мелких кусочков и затем их загружают небольшими порциями при перемешивании в реактор с водой. При этом происходит «гашение» металлического натрия, который взаимодействует с водой с образованием щелочи и выделением водорода.

После отмывки большей части солей холодной, а затем горячей водой порошок тантала промывают в фарфоровых бачках разбавленной соляной кислотой. Последнюю применяют для более полной отмывки щелочных солей и растворения примеси железа. Для понижения содержания окислов вслед за промывкой соляной кислотой иногда следует дополнительная отмывка холодной разбавленной плавиковой кислотой. Затем порошок промывают дистиллированной водой, фильтруют и сушат при 110–120° С.

Получаемые порошки мелкозернистые: 85 % зерен имеют размер до 1 μ, остальные 1–2 μ. Порошки содержат 2–3 % кислорода, 0,1–0,15 % (Na + K), примерно 0,15% водорода.

Извлечение тантала в готовый порошок составляет 92– 94 %. Потери обусловлены главным образом уносом с промывными водами тонких фракций порошка.

Тем же способом может быть получен металлический ниобий из фторониобата калия. Для получения $KaNbF_7$ из фторо-ксиниобата калия $K_2NbOF_5{\cdot}H_2O$ (который обычно выделяют из растворов) проводят перекристаллизацию этой соли из раствора, содержащего 15–20 % HF.

Производство тантала и ниобия электролизом

Получение металлов электролизом основано на восстановлении ионов металлов на катоде при пропускании электрического тока через электролит. Тантал и ниобий нельзя выделить электролитически из водных растворов. Подобно алюминию и другим активным металлам, они могут быть получены только электролизом в расплаве солей.

Производство танталового порошка электролизом все больше распространяется в промышленной практике и начинает вытеснять

натриетермический способ. Это объясняется рядом его преимуществ, которые будут освещены позже.

В последнее время разработаны электролитические способы получения ниобия и сплавов ниобия с танталом, в основных чертах аналогичные электролизу тантала, однако при получении ниобия электролизом не удалось добиться удовлетворительного выхода по току.

3.8.4.7. Производство компактных ковких тантала и ниобия

Для производства компактных тантала и ниобия ранее применяли только способ порошковой металлургии. В последние годы разработаны процессы плавки, что позволило получать крупные заготовки. Оба металла можно плавить в дуговых печах с охлаждаемым медным тиглем или в печах с электроннолучевым нагревом. В отличие от вольфрама и молибдена, спекание спрессованных заготовок тантала и ниобия, так же как и плавка металлов, проводится в высоком вакууме. Это позволяет удалить из металлов адсорбированные газы, примеси кислорода, углерода, кремния и ряда других элементов.

Способ порошковой металлургии

Технологический процесс состоит из двух стадий: прессования порошка в заготовки (штабики) и спекания.

Прессование. Порошки тантала и ниобия прессуют в штабики прямоугольного (если они предназначены для прокатки в листы) или квадратного сечения (для протяжки проволоки). Длина штабиков 600–750 *мм,* сечение от 4 до 20 $см^2$.

Режим прессования зависит от характера исходного порошка. Мелкозернистые порошки тантала и ниобия, полученные натриетермическим восстановлением, благодаря их высокой удельной поверхности прессуются в заготовки при меньших давлениях, чем электролитические порошки. Давление прессования танталовых порошков 3–5 $т/см^2$, ниобиевых ~ 1 $т/см^2$.

Электролитические танталовые порошки крупнозернистые. Их прессуют при более высоком давлении (7–8 $т/см^2$).

Пористость спрессованных штабиков составляет для натриетермических порошков 25–30 % по объему, для электролитических – примерно 20 % по объему.

Прессование ведут на гидравлических прессах аналогично прессованию вольфрамовых порошков.

Спекание. При нагревании в вакууме танталовых и ниобиевых штабиков наблюдается ряд сложных физических и химических процессов, которые протекают в определенных температурных интервалах по мере повышения температуры. Об этом можно косвенно судить по изменению ряда свойств штабика: электросопротивления, плотности, веса, микроструктуры, а также по содержанию примесей в металле. Особенно показательно изменение электросопротивления, так как это свойство сильно зависит от присутствия примесей и пористости штабика.

Плавка ниобия и тантала

Способ дуговой плавки. Ниобий и тантал можно плавить в дуговых печах с расходуемым электродом и охлаждаемым медным тиглем, устройство которых было описано в главе «Молибден». В качестве расходуемых электродов служат спеченные штабики. Их плавка проводится с целью получения более крупных заготовок для прокатки листов.

Поскольку в процессе дуговой плавки металл находится в расплавленном состоянии короткое время, рафинирование металлов за счет испарения примесей происходит в недостаточной степени. Это особенно относится к ниобию, который имеет точку плавления примерно на 500° ниже, чем тантал. При дуговой плавке тантала благодаря высокой точке его плавления примеси удаляются более полно.

Плавка в электронном пучке. Этот способ плавки, развитый в последние годы, позволяет получать слитки ниобия и тантала весьма высокой чистоты. Принцип нагрева металлов электронным пучком основан на превращении большей части кинетической энергии электронов при их столкновении с поверхностью металла в тепловую энергию. Меньшая доля кинетической энергии превращается в энергию рентгеновского излучения.

Для электрона, движущегося со скоростью v при его соударении с нагреваемым телом распределение энергии можно выразить уравнением

$$\frac{mv^2}{2} = Q + \frac{hC}{\lambda},$$

где m – масса электрона;

Q – доля кинетической энергии, превратившейся в тепловую;

$\frac{hC}{\lambda}$ – доля кинетической энергии, превратившейся в энергию рентгеновского излучения. Здесь h – постоянная Планка, C – скорость света, λ – длина волны рентгеновского излучения.

При увеличении скорости электронов доля энергии, выделяющейся в форме рентгеновского излучения, возрастает, так как лучи становятся более жесткими (уменьшается длина волны рентгеновских лучей). Это требует принятия мер для защиты от излучения.

Поэтому в установках для электронно-лучевой плавки ограничиваются скоростями электронов, которые создаются разгоняющими напряжениями не выше 30–35 *кв.* Установка состоит из:

1) электронной пушки, в которой создается управляемый поток электронов;
2) плавильной камеры;
3) системы для создания высокого вакуума;
4) источника постоянного тока высокого напряжения.

Высокое разрежение в системе необходимо для того, чтобы пучок электронов на пути к нагреваемому телу потерял возможно меньше энергии на столкновения с атомами и молекулами газов, а также для удаления из расплавленного металла испаряемых в условиях плавки примесей.

На рис. 3.32 показана упрощенная схема плавки электронным пучком. Электронная пушка, в которой создается фокусированный мощный пучок электронов, состоит из катода, анода, управляющего электрода, фокусирующей и отклоняющей катушек. Катодом может служить накаленная вольфрамовая спираль. Однако чаще применяют катоды с косвенным подогревом, изготовленные из чистых вольфрама и тантала. Катоду сообщается высокий отрицательный потенциал. Поток электронов проходит через полый анод, который заземлен. Между катодом и анодом расположен управляющий цилиндрический электрод (называемый модулятором или сеткой), который имеет отрицательный потенциал. Изменяя напряжение управляющего электрода, регулируют форму электронного пучка и плотность объемного заряда у катода. Фокусировка отклонения пучка электронов осуществляется магнитным и электростатическим полем.

На рис. 3.33 показана одна из конструкций печей для электронно-лучевой плавки. Печь имеет одну электронную пушку с независимой системой откачки. Электронный пучок выведен в рабочую камеру печи через специальную диафрагму, которая создает значительное сопротивление газовому потоку, что позволяет поддерживать в пространстве пушки более высокое разрежение, чем в плавильной камере.

Пучок электронов направлен на конец расплавляемого металла в форме спрессованной и спеченной заготовки. Кроме того, пучок электронов попадает в кристаллизатор, охлаждаемый водой, где металл находится некоторое время в расплавленном состоянии.

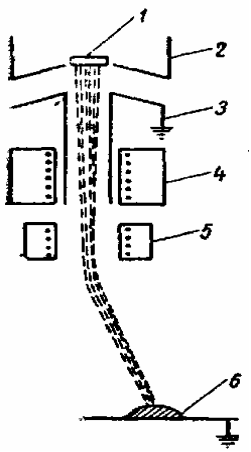


Рис. 3.32. Принципиальная схема плавки электронным пучком:
1–катод (под высоким напряжением; 2– управляющая сетка; 3– анодная трубка; 4– фокусирующая катушка; 5–отклоняющая катушка; 6–расплавляемый металл

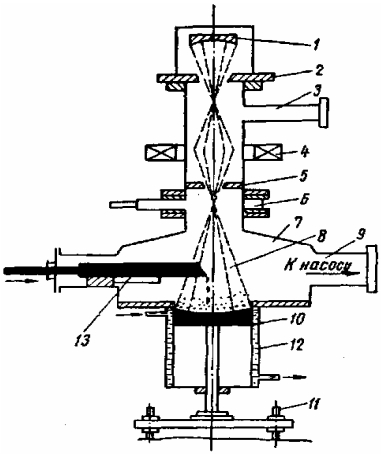


Рис. 3.33. Схема печи для плавки электронным пучком:
1–катод электронной пушки; 2–анод электронной пушки; 3–патрубок к высоко-вакуумной системе; 4 – электромагнитная катушка (линза); 5 – диафрагма, разделяющая плавильную камеру печи и электронную пушку; 6 – шибер; 7 –плавильная камера; 8–электронный пучок; 9–патрубок к вакуумной системе; 10–выплавляемый слиток; 11– механизм вытягивания слитка; 12– охлаждаемый водой медный кристаллизатор; 13–переплавляемая заготовка (спеченный штабик)

Плавку ведут в глубоком вакууме (разрежение $10^{-4} – 10^{-6}$ *мм рт. ст.),* что обеспечивает удаление примесей, испаряющихся при температуре плавки. Так, при плавке ниобия удаляются примеси кислорода (в форме CO, низших окислов), азота,, водорода, железа, никеля, хрома, алюминия. Однако не удаляются примеси таких тугоплавких металлов, как молибден, вольфрам, тантал.

Ниже приведены ориентировочные мощности электронных плавильных установок при выплавке слитков ниобия и тантала различного диаметра:

Ниобий:

диаметр слитка, *м*.....……	50		75	100
мощность, *квт* ……..…	30		60	120
Тантал:				
диаметр слитка, *м*……..	35	50	75	100
мощность, *квт* ……	30	60	120	240

При расходе мощности 120 *квт* можно плавить до 130 *кг* ниобия в час.

В рассмотренной конструкции печи переплавляют спеченные заготовки (штабики). Однако можно подавать на переплавку в плавильный тигель порошок, губку или стружку.

Преимущества плавки электронным пучком состоят в получении металлов высокой чистоты благодаря возможности выдержки металла в расплавленном состоянии в глубоком вакууме длительное время, экономичности процесса (к. п. д. установок превышает 95 %), возможности переплавки металла в любом виде (штабики, порошок, стружка, кусковые отходы), в то время как при дуговой плавке необходимо приготовление расходуемого электрода.

4. ОСНОВЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

4.1. Теория металлов

Общие сведения

Развитие и совершенствование многих отраслей науки и техники сегодняшнего дня невозможны без прогресса в области металловедения – науки, изучающей состав, строение и свойства металлов и сплавов, изменение этих свойств под влиянием теплового, химического и механического воздействия.

В современных машинах, конструкциях, приборах и т. д. используется целый комплекс взаимно совместимых и дополняющих друг друга металлов и сплавов.

Иногда уже известных свойств материала недостаточно, чтобы создать ту или иную новую конструкцию, тогда проводят испытания опытных отдельных деталей, а иногда и целых машин, в результате чего выявляют, какие сочетания свойств металлов и сплавов наиболее важны. Металлы обладают физическими, механическими, химическими и технологическими свойствами.

4.2. Термическая обработка

4.2.1. Важнейшие виды термической обработки металлов

Внутреннее строение (структура) металлов и сплавов зависит от температуры. Следовательно, тепловой обработкой можно изменять в каких-то механических и других свойств.

Термическая (тепловая) обработка металлов и сплавов заключается в их нагреве до определенных температур, выдержке при заданных температурах и охлаждении с той или иной скоростью.

Термическая обработка – один из важнейших технологических процессов, используемых во всех отраслях машиностроения. Для каждого материала она проводится по определенным режимам, которые необходимы для получения желаемого внутреннего строения.

Термической обработкой пользовались с древнейших времен. Обломки инструментов, найденные в египетских пирамидах, хранят на себе следы упрочняющей закалки.

Режим любого вида термической обработки может быть представлен графически в координатах температура – время (рис. 4.1). Термическая обработка может быть сложной, состоящей из многоступенчатого, часто даже прерывистого нагрева или охлаждения, различных выдержек при разных температурах и т. д. Но всякая термическая обработка может быть изображена графически в координатах температура – время.

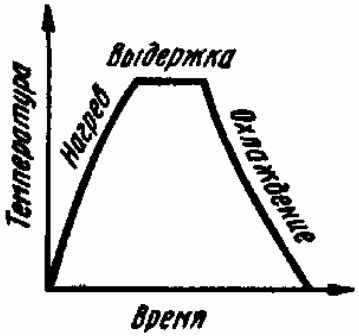


Рис. 4.1. График термической обработки

Все виды термической обработки в соответствии с классификацией академика А. А. Бочвара можно разделить на четыре основные группы.

Первая группа. Отжиг первого рода (низкотемпературный) – распространенный вид термической обработки, заключается в нагреве,

выдержке и медленном охлаждении металла, имеющего неустойчивое состояние в результате предшествовавшей обработки. Отжиг приводит металл в более устойчивое состояние. Такому отжигу подвергают, например, литые детали для снятия напряжений, возникших в них в результате неравномерного охлаждения, или детали, подвергавшиеся холодной пластической деформации и имеющие наклеп – искажение кристаллической решетки. Нагрев (увеличение тепловой подвижности атомов) приводит к более устойчивому состоянию металла – к уменьшению или даже снятию искажений кристаллической решетки.

Вторая группа. Отжиг второго рода (высокотемпературный), или отжиг с целью перекристаллизации (изменения формы и размера зерен структуры металлов и сплавов) заключается в нагреве металла выше температур превращения с последующим достаточно медленным охлаждением для получения структурно устойчивого состояния металла.

Нагрев сплава выше температуры превращения вызывает изменение в строении сплава. Последующее охлаждение сплава способствует обратному превращению, причем оно будет полным, если охлаждение будет достаточно медленным. Структурный состав сплава будет иметь устойчивое состояние. Данному отжигу подвергают литые детали с целью устранения неоднородности химического состава сплава. При нагреве за счет высокой подвижности и перемещения атомов (диффузии) структура слитка с течением времени становится однородной.

В сплавах, имеющих превращения (изменяющих при нагреве выше определенных температур свою структуру), например в конструкционных сталях, при отжиге произойдет перекристаллизация. Она связана обычно с измельчением зерна. Такой отжиг с перекристаллизацией и измельчением структуры для сталей осуществляется при температурах 800–900 °С. Этому виду обработки особенно часто подвергают литые и горячекатаные крупнозернистые заготовки из конструкционных и инструментальных сталей. В результате сталь приобретает мелкозернистую структуру, становится более мягкой и вязкой. Отожженная сталь лучше обрабатывается на металлорежущих станках, легче штампуется, а механические свойства ее после проведения упрочняющей термической обработки (закалки и отпуска) получаются значительно выше.

Так как для изменения структуры и размягчения стали требуются значительные выдержки и очень медленное охлаждение деталей в печи, отжиг является длительной операцией, требующей большого расхода электроэнергии или газа.

Третья группа. Закалка заключается в нагреве сплава выше температуры превращения с последующим достаточно быстрым охлажде-

нием с целью получения при комнатной температуре неравномерной (неустойчивой) структуры, которая иногда соответствует высокотемпературному состоянию.

Сталь и бронзу калили с древнейших времен. Но что происходило при этом с металлом, установили сравнительно недавно. До тех пор, пока не знали атомного строения металлов и сплавов, представления о процессах закалки были либо туманными, либо просто невежественными.

Только в 1868 г. великий русский металлург Д. К. Чернов (1839–1921 гг.) установил, что сталь при нагреве претерпевает при определенных температурах структурные изменения (превращения) и что если необходимо закалить сталь, то ее нужно нагреть обязательно несколько выше этих температур.

Если для осуществления структурных превращений требуется нагрев до определенных температур и соответствующая выдержка, то для получения неравновесной структуры и предотвращения полного распада высокотемпературного состояния охлаждение необходимо вести с такой скоростью, чтобы резко затормозить подвижность атомов. Поэтому чаще всего при закалке деталей в качестве охлаждающей среды используют воду.

Сущность структурных превращений при закалке большинства сплавов была установлена лишь после 30-х XX гг. столетия.

Обычно при нагреве под закалку твердый раствор обогащается легирующими элементами, которые переходят в него в результате растворения химических соединений сплава. После резкого охлаждения образуется неравновесное состояние сплава – структура перенасыщенного твердого раствора. Сплав упрочняется. При резком охлаждении перенасыщенный твердый раствор содержит большое количество дефектов решетки и в деталях часто возникают большие внутренние напряжения. Под их действием разностенные крупногабаритные детали могут коробиться, а некоторые массивные детали из высоколегированных сплавов могут даже растрескаться. Чтобы избавиться от внутренних напряжений, возникших в результате закалки, и улучшить таким образом свойства сплавов, учитывая условия их дальнейшей работы, закаленные детали отпускают, т.е. подвергают низкотемпературному нагреву. Чтобы уменьшить внутренние напряжения в момент охлаждения деталей, применяют замедленное, более мягкое охлаждение в масле или растворах солей. Часто также используют ступенчатое охлаждение при закалке, при котором деталь от температуры нагрева охлаждают в расплаве солей или щелочей.

Четвертая группа. Отпуск – вид термической обработки, заключающийся в низкотемпературном (ниже температуры превращения)

нагреве закаленного сплава для получения структурно более устойчивого его состояния. Отпуск – вторичная операция, которая осуществляется всегда после закалки. Обычно отпуск сплавов ведут при температурах 160–500 °С. Однако и при этой температуре подвижность атомов достаточно большая и они могут перемещаться, перегруппировываться, образуя более устойчивую структуру сплава. Часто при отпуске из пересыщенного твердого раствора выделяются тончайшие частицы химических соединений. Например, при отпуске в стали выделяется цементит Fe_3C, в дуралюмине – соединение $CuA1_2$, в жаропрочных никелевых сплавах – $Ni_3(Al, Ti)$ и др.

В некоторых сплавах, например дуралюмине, перегруппировка атомов после закалки с выделением из твердого раствора химических соединений идет, хотя и медленно, уже при комнатных температурах. Постепенно в данном случае изменяются и свойства сплава.

Этот процесс самопроизвольного распада твердого раствора без наличия нагрева называется естественным старением. При нагревании же эти процессы старения значительно ускоряются. Указанный нагрев или низкий отпуск нередко называется искусственным старением.

В настоящее время для некоторых деталей, работающих при минусовых температурах, применяют новый вид термической обработки – обработку холодом, которая проводится с целью получения стабильной структуры и высоких свойств.

Каждую деталь в зависимости от материала, из которого она изготовлена, и условий работы термически обрабатывают по своему строго установленному режиму для получения лучшей совокупности свойств. Нередко отдельные части одной и той же детали приходится подвергать различной термической обработке. Нарушение установленных режимов термической обработки приводит часто к браку деталей.

Термическую обработку сплавов обычно проводят в электрических печах самой разнообразной конструкции. Заданный температурный режим в печи поддерживается автоматически с помощью специальных приборов, называемых пирометрами. Для предупреждения окисления сплавов в процессе нагрева применяют печи с защитной или нейтральной атмосферой.

4.2.2. Химико-термическая обработка

Химико-термическая обработка заключается в обработке готовых деталей при высоких температурах в активных средах, что приводит к изменению структуры и химического состава (а следовательно, и свойств) поверхностных слоев. Этот вид обработки применяется в том

случае, когда свойства поверхностного слоя изделия должны быть иными, чем свойства внутренних слоев. Химико-термическая обработка позволяет получить более твердый износостойкий или коррозионностойкий поверхностный слой.

Изменение химического состава поверхностного слоя осуществляется в результате длительного контакта поверхности детали со средой, в которой необходимый элемент содержится в большом количестве. При этом происходит насыщение поверхности детали атомами элемента из окружающей среды и их проникновение с поверхности в глубь металла.

Чаще всего химико-термической обработке подвергают стали. Но ее используют и для улучшения поверхностных свойств титановых, молибденовых и других сплавов.

Наиболее распространены следующие виды химико-термической обработки: 1) цементация – поверхностное насыщение углеродом, 2) азотирование – насыщение поверхности деталей азотом и 3) алитирование – насыщение алюминием.

Цементацией с последующей закалкой упрочняют поверхностный слой деталей толщиной примерно до 1 *мм*. Высокая твердость закаленного поверхностного слоя сохраняется до температуры около 200 °С. Поэтому цементации подвергают детали, которые в процессе эксплуатации нагреваются незначительно (шейки коленчатых валов, кулачки распределительных валиков, оси, шестерни и другие детали).

При цементации стальные детали нагревают до температур порядка 900 °С и длительное время (до 12 *ч*) выдерживают в среде, содержащей значительное количество углерода. Такие среды называются карбюризаторами, они могут быть твердыми (древесный уголь) и газообразными (природный, коксовый и другие газы). Часто необходимо, чтобы отдельные участки детали не подвергались цементации. Такие участки покрывают гальваническим путем слоем меди или хрома. Защитный слой препятствует проникновению углерода в поверхность детали.

Процесс азотирования проходит медленнее по сравнению с цементацией, и он дороже цементации. Обычно азотированный слой достигает глубины 0,1–0,3 *мм*. Необходимо отметить, что азотированный слой в 1,5–2 раза тверже цементованного и его высокая твердость сохраняется до температур порядка 600 °С. Поэтому азотирование чаще всего применяют для деталей, работающих в жестких температурных режимах на истирание (гильзы цилиндров, штоки клапанов, шестерни, некоторые валы, работающие в скользящих подшипниках). Азотирование протекает при температурах около 600 °С в присутствии аммиака. Образо-

вавшийся в результате разложения аммиака азот поглощается поверхностью деталей. Азотирование – завершающая термическая операция. После него детали подвергают только шлифованию.

Алитирование применяют для увеличения сопротивляемости стали хи-мическому воздействию горячих газов. Часто алитируют детали из дешевой малоуглеродистой стали, существенно повышая их химическую стойкость при высокой температуре. Так обрабатывают камеры сгорания, выхлопные патрубки поршневых двигателей, детали термических печей и т. д.

Химико-термическая обработка позволяет экономить дорогостоящие материалы и значительно удлиняет срок службы машиностроительных деталей. Например, срок службы деталей из легированных конструкционных сталей после азотирования увеличивается в пять раз.

Нередко поверхности деталей одновременно насыщают несколькими легирующими элементами, например углеродом и азотом. Данный процесс называется цианированием. В случае насыщения поверхности хромом и алюминием процесс называется хромалитированием. Комбинированное насыщение поверхности деталей позволяет значительно улучшить физико-механические свойства сплава.

Химико-термическая обработка осуществляется насыщением повер-хностей деталей химическими элементами из твердых, жидких или газообразных смесей в специальных термических печах или ваннах.

5. ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

5.1. Общие сведения

Литейное производство – это процесс получения фасонных заготовок, называемых отливками, путем заполнения расплавленным металлом заранее подготовленных форм, в которых металл затвердевает, приобретая их конфигурацию.

Формы для заливки металлов и сплавов могут быть самыми разнообразными: разовыми, постоянными и комбинированными. Разовые формы готовят для получения только одной отливки. К ним относятся песчаные, оболочковые и формы, получаемые по выплавляемым моделям. После заливки в разовую форму металла форма разрушается при выемке из нее отливки.

Постоянную форму, называемую кокилем, изготавливают из металла, обычно из чугуна или стали. Эти формы выдерживают заливку нескольких тысяч отливок. Чтобы обеспечить выемку отливок, постоянные формы

снабжаются несколькими разъемами. Значительно реже применяют комбинированные формы, в этом случае часть формы делается из металла, а часть из песчаных формовочных смесей. Существуют еще полупостоянные формы, которые изготавливают из графита, керамики и т.д. Они предназначаются для получения нескольких отливок.

Все формы изготавливают несколько большими по величине, учитывая последующую усадку металла при затвердевании. Усадка – разность удельных объемов жидкого и затвердевшего в форме металла.

Отливки могут быть или окончательно готовыми деталями, или заготовками, которые необходимо еще обрабатывать механическим путем, чтобы получить требуемую деталь. Поэтому на заготовках, помимо припуска на усадку, необходимо также предусматривать припуск на механическую обработку.

Литые детали широко применяются в промышленности при изготовлении различных машин, станков и механизмов; они могут быть самых разнообразных размеров и конфигураций.

В настоящее время успехи в области создания новых высокопрочных сплавов с высокими технологическими свойствами, а также успехи в области совершенствования технологии литейного производства привели к значительному улучшению качества – фасонного литья. Это обстоятельство, а также то, что расход металла и стоимость литых деталей намного меньше, чем таких же деталей, изготовленных механической обработкой, позволило широко внедрять литье и для получения ответственных деталей машин самого различного назначения. Например, коленчатые валы, лопатки турбин реактивных двигателей, многие ответственные детали современного авиастроения, ракетостроения, кораблестроения и т. д. получают теперь методом фасонного литья.

5.2. Понятие о литейных сплавах

Литьем можно относительно просто и, что самое главное, дешево получать детали чрезвычайно сложной формы. Для широкого применения литейных сплавов необходимо было улучшить их качество и прочность.

Основные процессы современного литейного производства сохранились на первый взгляд такими же, как и тысячелетия назад. Литейное производство заключается в приготовлении жидкого металла (плавка), приготовлении формы (формовка), заполнении полости формы жидким метал- лом (заливка), кристаллизации металла в форме (затвердевание при охлаждении), удалении отливки из формы и ее отделки (выбивка, обрубка и очистка). Но технологические способы

осуществления этих процессов и качество получаемого металла коренным образом изменились. За последние годы резко увеличился объем производства литейных цветных сплавов и резко расширился ассортимент новых, сложных по конфигурации и больших по размеру изделий из них.

Разработаны рациональные технологические процессы плавки и литья цветных металлов, обеспечивающие минимальные потери дефицитных металлов, высокое качество изделий при низкой себестоимости и невысоком браке изделий. Сплавы цветных металлов, применяемые для получения отливок, условно можно разделить на легкие и тяжелые. Алюминиевые, магниевые и титановые сплавы составляют группу легких металлов, так как они имеют малую плотность. Сплавы на основе меди, никеля, цинка, олова, свинца, а также молибдена, вольфрама и других металлов относят к категории тяжелых.

В состав сплава входят: металл, составляющий его основу, легирующие элементы, повышающие его свойства, и всевозможные примеси, которые рассматриваются как нежелательные. Свое наименование сплавы получают обычно по названию основного химического элемента. Основным элементом принято считать тот, содержание которого в сплаве превышает 50 %. Химический состав сплавов и их свойства регламентируются ГОСТом (Государственным стандартом) с техническими условиями. Сплавы подразделяются на три группы:

1) рабочие сплавы – сплавы стандартного состава, идущие непосредственно на изготовление деталей (отливок) и полуфабрикатов (слитков).

2) вторичные сплавы – сплавы также стандартного химического состава, полученные в результате переплавки отходов и лома. Чушки этих сплавов служат шихтой для приготовления рабочих, как правило, низкосортных сплавов.

3) лигатуры – вспомогательные или промежуточные сплавы обычно не стандартного состава, предназначаемые для облегчения ввода в рабочий сплав тугоплавких и легколетучих химических элементов.

5.3. Литье слитков и фасонное литье

Значительная часть цветных металлов и сплавов в современной технике применяется в виде листов, прутков, поковок, штамповок и др. Исходным полуфабрикатом для получения указанных заготовок служит слиток.

Слитки производят в основном двумя способами: литьем в изложницы и методом непрерывного литья. Подавляющее количество

слитков из легких сплавов в настоящее время получают более прогрессивным методом непрерывного литья. Слитки тяжелых сплавов (медных, никелевых и др.) отливают в основном в тонкостенные водоохлаждаемые формы-изложницы, которые способствуют ускоренному затвердеванию металла, что, зависит от скорости теплоотвода через стенки формы.

При литье слитков в изложницу металл, заполнивший ее при кристаллизации, остается неподвижным по отношению к изложнице, а поверхность затвердевания (фронт кристаллизации) перемещается внутри расплава от стенок в глубь слитка. При непрерывном литье, наоборот, слиток перемещается вниз с постоянной скоростью по отношению к изложнице, в которой кристаллизатор охлаждается водой. Поверхность затвердевания по мере опускания затвердевшей части слитка остается относительно неподвижной. Зона затвердевания все время пополняется новыми порциями жидкого металла. Слиток при непрерывном литье получается более плотным и качественным.

В настоящее время из сплавов цветных металлов получают фасонные отливки различной конфигурации массой от десятых долей грамма до десятков тонн.

Для изготовления фасонных отливок из цветных сплавов применяют почти все способы, которые используются при получении отливок из стали и чугуна. Различают два основных способа литья: в разовые и в постоянные формы. К литью в разовые формы относят: литье в песчаные формы, в оболочковые формы, по выплавляемым моделям и с использованием специальных смесей на термореактивных смолах. К литью в постоянные формы относят: литье в кокиль, под давлением, центробежное литье и другие специальные виды литья.

В отличие от литья черных металлов для цветного литья характерен более высокий процент изготовления отливок заливкой в постоянные формы. Этому способствуют, с одной стороны, более высокие требования к свойствам и размерной точности, предъявляемые к отливкам из цветных сплавов, и, с другой стороны, более низкие температуры заливки для сплавов, которые облегчают выбор материалов для металлических форм.

Выбор способа литья определяется рядом факторов: массовостью выпуска, конструкцией и конфигурацией детали, требованиями, предъявляемыми к свойствам отливок, особенностями сплава и другими причинами.

При литье сплавов цветных металлов в песчаные податливые формы применяются как сырые, так и сухие формы. Песчаные формы получают посредством ручной или машинной формовки в специаль-

ных бездонных ящиках – опоках по деревянным или металлическим моделям. Внутренние полости отливок получают с помощью песчаных стержней, которые ставят в полость формы при ее сборке. Стержни изготавливают по моделям, называемым стержневыми ящиками.

При заполнении литейной формы некоторые цветные сплавы вступают во взаимодействие с влагой формы, что оказывает значительное влияние на качество отливки. Чтобы избежать этого взаимодействия, особенно вредного при литье магниевых сплавов, в состав формовочных смесей вводят защитные присадки в виде фтористых солей или присадку ВМ, представляющую собой смесь борной кислоты, технической мочевины и сернокислого алюминия.

Литье в оболочковые формы относится к специальным способам литья в разовые формы. Этим способом производятся мелкие и средние отливки. Припуски на обработку отливок могут быть минимальными до 0,1–0,25 *мм.* Оболочковые формы состоят из двух скрепленных между собой тонкостенных полуформ-оболочек, изготовляемых обычно из смеси мелкозернистого кварцевого песка с термореактивной смолой. Для получения оболочковой полуформы песчано-смоляную смесь наносят на металлическую модельную плиту с закрепленными на ней металлическими моделями и нагретую до температуры 220–280 °С. Получая тепло от нагретой модели, смола плавится и связывает зерна песка. По остывании модели с нее снимается затвердевшая полуформа. Перед заливкой полуформы скрепляют или склеивают, затем помещают в специальные контейнеры и засыпают металлической дробью или песком.

Точное литье по выплавляемым моделям заключается в получении по специально изготовленным металлическим или деревянным прессформам моделей из легкоплавкого материала парафина, стеарина и т. д., которые затем покрываются огнеупорной массой, после чего легкоплавкий материал выплавляется, образуя полость-форму, в которую заливают расплавленный металл.

При выплавке модели форма сохраняет точные её размеры, в то время как при удалении модели происходит изменение первоначальных размеров формы вследствие расталкивания модели при извлечении ее из формы. Способ точного литья дает возможность изготовлять отливки деталей сложной конфигурации без последующей механической обработки. Указанным способом в настоящее время получают детали из алюминиевых, магниевых, цинковых и других сплавов.

Способ литья в постоянные металлические формы имеет ряд важных преимуществ по сравнению с литьем в разовые формы. Металлическая форма долговечна, механические свойства сплавов полу-

чаются более высокими в связи с тем, что скорость охлаждения в металлической форме большая, поэтому структура сплавов более мелкая, размеры отливок в ней получаются более точными, а поверхность более чистой, припуски на механическую обработку уменьшаются. Литье в металлические формы – высокопроизводительный процесс, широко применяемый при массовом выпуске отливок.

Наряду с преимуществами литье в металлические формы имеет и ряд недостатков:

1) трудно отливать детали сложной конфигурации, так как значительно усложняется конструкция и изготовление самой металлической формы;

2) неподатливость формы при усадке металла в момент его кристаллизации и остывания связана с опасностью появления трещин в отливках.

Литье под давлением используют для получения отливок из сплавов свинцовооловянистых, цинковых, алюминиевых, магниевых и медных. Заливка жидкого металла в постоянную металлическую форму осуществляется под давлением поршня или сжатого воздуха. Важнейшие достоинства литья под давлением следующие: возможность получения тонкостенных отливок сложной конфигурации, высокая точность и высокая чистота поверхности, самая высокая производительность из всех известных методов литья. Однако при заполнении полостей прессформ металл захватывает воздух и поэтому отливки имеют рассеянную газовую пористость.

При центробежной отливке металл заливается в форму, вращающуюся вокруг вертикальной или горизонтальной оси. В результате этого более тяжелый жидкий металл оттесняется центробежной силой к стенкам металлической формы, а более легкие газы и неметаллические включения вытесняются к поверхности, находящейся ближе к центру вращения и подвергающейся затем механической обработке. Способ получения центробежного литья основан на использовании центробежной силы, прижимающей металл к стенкам формы. Создающееся при этом давление может достигать нескольких атмосфер, что дает возможность получать отливки высокого качества, без газовых и неметаллических включений и с повышенными механическими свойствами.

При центробежном литье более качественными получаются отливки из чистых цветных металлов и эвтектических сплавов. При таком способе получения отливок не требуется применения внутренних стержней, отсутствует литниковая система, выход годного литья высокий и сам способ довольно производителен. Однако метод центробеж-

ного литья применяется только для получения деталей, имеющих симметричную ось вращения.

К недостаткам центробежного литья относится получающийся сравнительно большой припуск на механическую обработку внутренних полостей отливок, так как их поверхность получается неровной, с включениями шлака. При центробежном литье также усиливаются явления химической неоднородности (ликвация) в многокомпонентных сплавах, в состав которых входят компоненты, значительно отличающиеся по своей плотности.

6. ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

6.1. Пластичность металлов

Обработка давлением основана на пластичности металлов, на их способности изменять форму – пластически деформироваться без разрушения под действием приложенных сил давления или удара и сохранять видоизмененную форму после устранения приложенных нагрузок (сил). Чем выше пластичность металла, тем лучше он обрабатывается давлением и, наоборот, хрупкие сплавы не подвергаются обработке давлением.

Наиболее пластичный металл – свинец – легко деформируется под давлением даже при комнатной температуре. Медь, алюминий и олово, хотя и хуже, чем свинец, но также могут обрабатываться давлением без нагрева. Пластичность вольфрама, магния, стали и некоторых других металлов и сплавов в холодном состоянии недостаточна, однако при нагреве до определенных температур их пластичность повышается, и способность к деформированию резко возрастает. Некоторые металлы и сплавы, например марганец, чугун, остаются непластичными при нагреве вплоть до расплавления, поэтому они не подвергаются обработке давлением.

Широкое применение обработки давлением объясняется тем, что детали легко формируются почти без отходов, так как изменяется их форма, но не объем. Этот вид обработки позволяет наладить массовый выпуск однотипных заготовок и деталей, резко повышает производительность труда. Например, современные холодновысадочные автоматы выпускают до 200 000 изделий за смену, а стан тонкого проката выдает лист или ленту со скоростью до 100 *км/ч.*

Детали, полученные обработкой давлением, имеют высокие механические свойства. В процессе горячей обработки давлением измельчается зерно металла, завариваются многие дефекты (отдель-

ные несплошности и трещины, которые остаются в литых заготовках).

В настоящее время основные виды обработки металлов давлением следующие: прокатка, прессование, волочение, ковка, объемная и листовая штамповка (рис. 6.1).

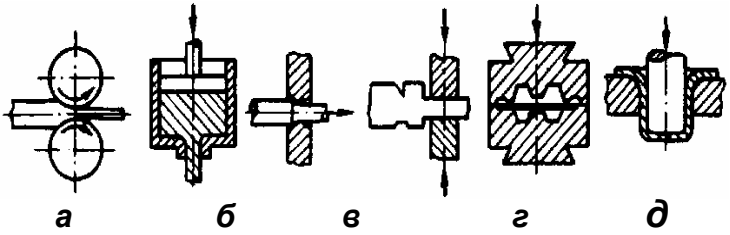


Рис. 6.1. Основные виды обработки металлов давлением:
а – прокатка; б – прессование; в – волочение; г – ковка;
д – объёмная штамповка; е – листовая штамповка

7. СВАРКА, РЕЗКА И ПАЙКА МЕТАЛЛОВ

7.1. Сварка и резка металлов

Сваркой называется технологический процесс получения неразъемных соединений деталей в результате применения местного разогрева до пластического состояния или плавления кромок металлических деталей и конструкций. В машиностроении сварка металлов и сплавов имеет очень большое значение. Сварные конструкции в ряде случаев прочнее, дешевле и легче болтовых или клепаных. Сварку применяют для изготовления различных сварных конструкций взамен литых, клепаных, болтовых и механически обрабатываемых, а также для исправления брака литья и восстановления поломанных деталей.

Существует много видов сварки. При сварке металл в месте контакта деталей либо сплавляется, а затем затвердевает (кристаллизуется), связывая (сливая) детали друг с другом (газопламенная сварка, дуговая электросварка, сварка электронным лучом и др.), либо нагретый до высоких температур металл сдавливается в результате приложения давления, обеспечивая таким образом надежный плотный контакт сочленяемых поверхностей за счет сближения атомов пластической деформацией и диффузии металла в месте соприкосновения (куз-

нечная сварка, точечная и роликовая электросварка), либо металлические поверхности сближаются и свариваются за счет пластической деформации и трения, которое удаляет с поверхности соприкосновения свариваемых частей окисные пленки, что позволяет получить надежный металлический контакт (холодная сварка трением, ультразвуком и т. п.).

Расплавленный на воздухе металл в месте сварки подвергается значительному окислению, при этом в нем растворяются газы и выгорают легирующие элементы, которые специально были введены для улучшения качества металла. Чтобы предупредить окисление и выгорание, сварку осуществляют под слоем флюсов или в защитной нейтральной атмосфере, обычно в среде аргона или гелия. Иногда для улучшения качества сварного шва в него вводят такой присадочный материал, в который добавляют большее количество легирующих элементов, чем их содержится в основном сплаве. Этим компенсируют влияние угара и получают прочный и качественный сварной шов. Присадочный материал покрывают специальными обмазками, которые при сварке создают неокислительную атмосферу и оказывают па сварочную ванну расплавленного металла защитное действие, кроме того, они способствуют при электродуговой сварке получению более устойчивой дуги, обеспечивая формирование высококачественного шва.

В настоящее время сварка плавлением имеет наибольшее применение вследствие меньшей стоимости, простоты оборудования и универсальности. Она применяется при прокладке нефтяных и газовых проводов, при изготовлении мостов, ферм, металлических конструкций зданий и т. д.

При газовой сварке в самой горячей, довольно узкой зоне факела, образующегося от сгорания ацетилена, развивается температура до 3000 °С.

При зажигании электрической дуги температура в ней доходит до 4000 °С, поэтому электродуговая сварка обеспечивает по сравнению с газовой сваркой более мощный и более концентрированный нагрев. При этом зона термического влияния, т. е. зона, на которую распространяется нагрев от сварочной ванны, уменьшается. С зоной термического влияния связано снижение механических свойств в месте сварного шва, особенно когда сваривают предварительно термически обработанные металлы и сплавы.

Легкость регулировки дуги и ее большая устойчивость по сравнению с газовым пламенем позволяют автоматизировать процесс электродуговой сварки, что увеличивает производительность сварки и улучшает качество и прочность сварных соединений. Поэтому в на-

стоящее время электродуговая сварка широко распространена, ее используют для сварки железнодорожных вагонов, корпусов, палуб и других частей речных и морских судов, паровых котлов, металлических конструкций и арматуры зданий, мостов, различных узлов деталей машиностроения. Часто электродуговую сварку применяют для соединения тонких листов нержавеющей стали, никелевых, титановых и других сплавов в защитной атмосфере газа аргона (рис. 7.1). При автоматической дуговой сварке под слоем флюса или в среде аргона расплавленный металл достаточно хорошо защищается от окисления. Производительность при автоматической дуговой сварке в 5–10 раз больше, чем при ручной.

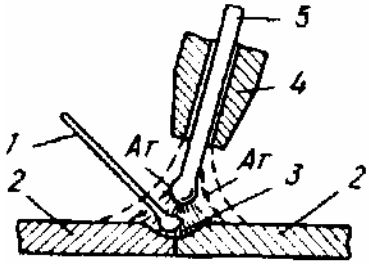


Рис.7.1. Электродуговая сварка в защитной атмосфере аргона:
1 – присадочная проволока;
2 – свариваемые детали;
3 – сварочная ванна; 4 – мундштук;
5 – вольфрамовый электрод

Контактная точечная электросварка основана на использовании тепла, которое выделяется при прохождении электрического тока через место сварки (рис. 7.2). В месте контакта деталей 1, зажатых между электродами 2, по которым пропускается ток большой силы от вторичной обмотки трансформатора, наблюдается увеличенное электрическое сопротивление по сравнению с другими участками цепи.

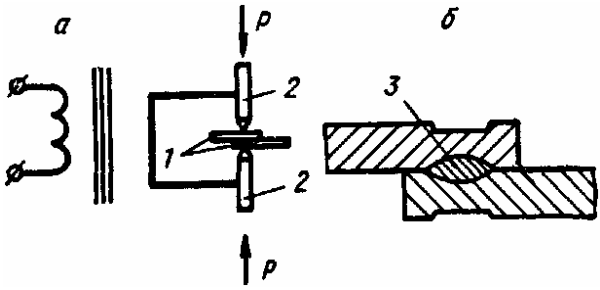


Рис. 7.2. Схема точечной электросварки

Под действием электрического тока у контактного участка *3* свариваемых деталей, где электросопротивление значительно повышено, происходит разогрев металла. По достижении температуры, которая немного ниже температуры плавления участвующих в сварке сплавов, контактные участки спрессовываются друг с другом при помощи электродов специальных нажимных приспособлений контактных сварочных машин и происходит сварка (рис. 7.2,6),

Роликовая сварка аналогична точечной. Подготовленные листовые заготовки 1 (рис. 7.3) пропускаются между вращающимися электродами *2* сварочной машины, через которые проходит электрический ток. В результате разогрева контактных участков образуется сварочный шов *3*. Скорость роликовой сварки на контактных машинах достигает 6 *м/мин.* Роликовой сваркой сваривают герметичные сосуды, трубы и другие изделия из листовых материалов.

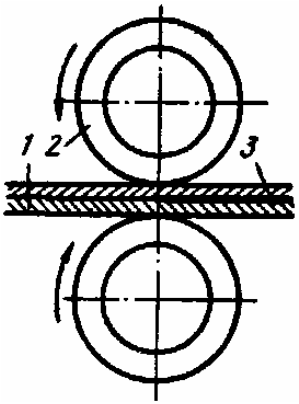


Рис. 7.3. Схема роликовой электросварки

Контактную (точечную и роликовую) сварку, а также аргонодуговую шовную электросварку широко применяют при производстве современных самолетов, ракет, двигателей, кораблей, автомобилей и т. д. Например, до 75 % всех сварных узлов современного реактивного двигателя осуществляется высокопро-изводительной контактной сваркой, обеспечивающей высокую надежность членений жаропрочных сталей.

Электронным лучом сваривают небольшие изделия из тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, ниобия и др.). Свариваемые части помещают в вакуумную камеру и направляют фокусированный электронный луч на то место, которое подлежит сварке. Под действи-

ем электронного луча металл расплавляется и сваривается.

Холодная сварка и сварка трением осуществляются местной пластической деформацией пластичных металлов. Эти типы соединений применяют для сварки алюминиевых проводов, алюминиевых проводов с медными наконечниками и т. д.

Резка металлов различных заготовок: прутков, плит, профилей и т. д. может быть не только механической с помощью ножниц, пил и других инструментов, но и с применением электрической дуги или газового пламени. Электродуговой резкой разделяют заготовку на части расплавлением в месте среза, а не выжиганием металла, как это делается при газовой резке. Дуговая резка производится графитовыми или металлическими электродами и отличается малой производительностью. В последнее время начали широко использовать более производительные методы воздушно-дуговой резки, при которой расплавленный металл выдувается струей сжатого воздуха, а также плазмой – раскаленным ионизированным потоком частиц металлов.

7.2. Пайка металлов

Пайка отличается от сварки тем, что расплавляется только присадочный материал – припой, который в процессе пайки затекает в зазор между соединяемыми деталями и затвердевает, образуя неразъемную конструкцию. При этом поверхности самих соединяемых деталей остаются твердыми.

Преимущество пайки – простота выполнения операции, прочность и чистота спая, меньшие внутренние напряжения вблизи шва, меньшее коробление деталей и возможность соединения очень разнородных металлов. Низкий нагрев при пайке связан с малым расходом энергии, а поэтому пайка часто является наиболее экономичным процессом получения неразъемных соединений.

Чтобы при пайке произошло хорошее сцепление, спаиваемые поверхности необходимо тщательно очищать от пленок окислов. Кроме того, основной металл, как и жидкий припой, должен быть хорошо защищен от окисления. Поэтому пайку проводят под слоем флюсов или в нейтральной атмосфере аргона.

Припои, применяемые при пайке, подразделяются на два вида: мягкие и твердые. Мягкие припои имеют невысокую прочность, порядка 5–7 $кГ/мм^2$ и температуру плавления ниже 400° С. Это в основном оловянно-свинцовые припои. Твердые припои имеют температуру плавления выше 550 °С, а прочность до 50 $кГ/см^2$. В состав твердых припоев входят медь, цинк, серебро и другие элементы.

Для пайки используют электрические паяльники, газовые горелки, индукционные токи и т. д.

Создание новых составов припоев и усовершенствование технологии пайки в настоящее время позволили использовать указанный процесс в производстве самолетов, ракет, автомобилей, машин, механизмов и приборов. Широко применяют пайку в инструментальной промышленности для соединения твердосплавных режущих пластин с державками резцов, фрез и др.

8. ТЕХНОЛОГИЯ ХОЛОДНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

8.1 Основные понятия о допусках, посадках и технических измерениях деталей и узлов

Взаимозаменяемость, допуски, посадки и чистота поверхности

При изготовлении деталей невозможно получить абсолютно точно один и тот же заданный размер не только у целого ряда обрабатываемых деталей, но даже и на одной детали в разных ее сечениях. Основные источники появления некоторых отклонений от заданных размеров и формы изделий следующие: 1) неточность изготовления и износ в процессе работы оборудования (станков, прессов и т.д.), приспособлений для обработки, режущих инструментов; неоднородность заготовок деталей по размерам, форме, твердости и механическим свойствам; 2) неточность базирования заготовок при установке на станки и их неточное закрепление в приспособлениях; 3) температурные влияния, приводящие к изменению размеров отдельных частей оборудования, приспособлений, режущих инструментов и обрабатываемых деталей; 4) неоднородность режимов обработки (скоростей, подач, глубин резания и др.); 5) вибрации фундамента под оборудованием и т. д.

Любая машина или прибор собираются из отдельных узлов и деталей. Конструкторы и производственники стремятся создать детали и узлы взаимозаменяемыми, т. е. такими, которые могут быть заменены при сборке или ремонте машины другими, того же наименования и номера. Взаимозаменяемые детали должны быть однородными по размерам, форме, твердости, прочности и другим показателям качества – все это объединяется в так называемое понятие функциональной взаимозаменяемости. В отличие от нее различают взаимозаменяемость по одному какому-либо параметру, например геометрическую, т. е. раз-

мерную, или взаимозаменяемость по механическим свойствам материалов, из которых сделаны детали, или взаимозаменяемость по электромагнитным показателям и т. д.

Взаимозаменяемость деталей, узлов и агрегатов в машиностроении – основное и необходимое условие развития современного массового и серийного производства с применением автоматических станков и автоматических линий. Без взаимозаменяемости деталей, узлов и агрегатов невозможны специализация и кооперация заводов. Она значительно упрощает и удешевляет ремонт оборудования, машин и механизмов.

Основа взаимозаменяемости – система соответствующих допусков на обработку деталей, которая учитывает самые различные отклонения при изготовлении деталей. Система допусков имеется в каждой промышленной стране. Значительная роль в обеспечении взаимозаменяемости и системы допусков отводится стандартам и нормалям.

Государственные стандарты (ГОСТ) предусматривают типы, виды, марки, формы и размеры изделий машин, приборов, инструментов, различные материалы, технические требования к ним, а также методы испытания и правила упаковки, хранения и транспортировки изделий. Стандарты устанавливают также единообразные понятия, обозначения, научно-технические термины и определения. Нарушение государственных стандартов преследуется по закону.

Нормали – это документы, предусматривающие единые требования, т. е. нормы на изготовление как однотипных, так и различных деталей и других видов продукции.

Стандартизация и нормализация связаны с унификацией и типизацией деталей, конструкций и процессов.

Унификация – это приведение к единообразию, т. е. к единой форме, системе, процессу и т. д. Унификация при конструировании и изготовлении позволяет экономить много денежных средств.

Типизация – это отбор из большого числа многообразных машин, приборов, инструментов, технологических процессов наилучших, т. е. наиболее оптимальных по своим свойствам и качествам. Типизация – частный случай унификации.

Для взаимозаменяемости деталей, узлов и агрегатов необходимо, как было уже сказано, чтобы их сопрягаемые размеры не требовали дополнительной обработки в процессе сборки машин и механизмов. Для этого необходимо выполнение следующих основных условий: размеры должны быть заданы в полном соответствии со значением сопряжения, а заданные размеры деталей должны быть выполнены с достаточной точностью до подачи деталей на сборку.

Точность изготовления можно задавать для любого размера двумя предельными его значениями: наибольшим и наименьшим, за которые размер готовой детали или отдельных ее частей уже не должен выходить. Заданный размер в этом случае называется номинальным. Он определяется, исходя из теоретического назначения детали и ее сочленения, а поэтому и служит началом отсчета для самых разнообразных отклонений.

При правильном изготовлении действительный размер, который может быть выявлен в результате измерения, будет лежать между предельно допустимыми размерами или будет равняться одному из них. Разность между предельными размерами – наибольшим и наименьшим называется допуском размера.

Взаимное положение деталей в узлах и агрегатах, т.е. их сопряжение между собой, может быть подвижным или неподвижным. Характер сопряжения обусловливается посадкой, которая определяется положением двух вставленных одна в другую деталей. Посадка характеризует большую или меньшую свободу относительного перемещения соединяемых деталей или степень сопротивления их взаимному смещению.

Посадки подразделяются на три вида: подвижные, обеспечивающие зазоры в соединениях (рис. 8.1, *а*), переходные, при которых возможно получение как натяга, так и зазора (рис. 8.1, *б*), и неподвижные (прессовые), обеспечивающие натяг в соединении (рис. 8.1, *в*).

Зазором называется положительная разность между диаметрами отверстия и вставленного в него вала.

Натягом же называется отрицательная разность между диаметром отверстия и диаметром вала до сборки.

Разнообразные условия работы деталей в машине, конструкции и механизме требуют посадок, различных по своим зазорам и натягам. В целях лучшего использования производственных возможностей с учетом снижения стоимости собранных изделий характер посадок для разных по применению машин и механизмов осуществляется с различной точностью.

Совокупность допусков и посадок называется системой допусков, которая подразделяется на три вида: 1) по основанию системы – на систему отверстия и систему вала; 2) по величине допусков – на 11 классов точности; 3) по величине зазоров и натягов – на ряд посадок.

Система отверстия – это совокупность посадок, у которых при одном классе точности и одном номинальном размере предельные отклонения отверстий одинаковы, а те или иные посадки осуществляются вследствие изменения предельных размеров вала (рис. 8.1, *а-в)*.

Система вала – это совокупность посадок, в которых предельные

отклонения вала одинаковы (при одном номинальном размере в одном классе точности), а различные посадки достигаются путем изменения предельных размеров отверстий (рис. 8.1, *г-е).*

Система отверстия имеет гораздо большее распространение во всех отраслях промышленности по сравнению с системой вала, так как она имеет значительное преимущество, а именно: не нужен дорогостоящий инструмент (протяжки, развертки и т. д.), необходимый для обработки отверстий.

Класс точности характеризуется величиной допуска. Чем выше класс точности, тем труднее его получить, так как необходима более высокая квалификация рабочего. Система допусков для гладких соединений имеет 11 классов точности: 1, 2, 2а, 3, 3а, 4, 5, 6, 7, 8 и 9. Первый класс – самый точный, девятый – самый грубый. Для наиболее ответственных сопряжений в точном приборостроении применяется 1 класс точности.

Для ответственных сопряжений в приборостроении, авиастроении и других отраслях промышленности – классы точности 2, 2а, 3; в вагоностроении, сельскохозяйственном машиностроении обычно нужны классы точности

3а, 4, 5, 6; при установлении допусков на отливки, поковки и некоторые другие детали, а также на свободные размеры используют классы точности 7, 8 и 9.

Каждый класс точности характеризуется различным количеством посадок. Кроме того, в системе вала отсутствуют некоторые посадки, имеющиеся в том же классе точности по системе отверстия.

Каждая посадка характеризуется допуском зазора или натяга, т.е. разностью между наибольшими и наименьшими возможными зазорами и натягами.

Класс точности 2 по системе отверстия имеет наибольшее количество посадок. Это посадки с зазором – тепловая ходовая (ТХ), широкоходовая (Ш), легкоходовая (Л), ходовая (Х), движения (Д); скользящая (С); посадки переходные – плотная (П), напряженная (Н), тугая (Т), глухая (Г); посадки с натягом – легкопрессовая (Пл), прессовая (П), горячая (Гр).

Поля допусков посадок второго класса точности по системе отверстия для диаметров 10–18 *мм* приведена на рис. 59 *ж-и,* по системе вала – на рис. 8.1 *к-м.*

На рис. 8.1 *н, о, п* представлены допуски для третьего класса точности для тех же диаметров и видно, как изменяются допуски на посадки для одноименных посадок в различных классах точности.

Большую роль в сопряжениях деталей играет чистота сопрягае-

мых поверхностей, которая получается в результате различной механической обработки.

В результате воздействия режущих кромок различных инструментов или зерен шлифовальных кругов и притирочных паст на поверхности деталей остаются следы обработки в виде разнообразных выступов (неровностей), впадин или гребешков различной формы и размеров. Эти неровности обработанной поверхности имеют относительно малую величину и называются шероховатостью.

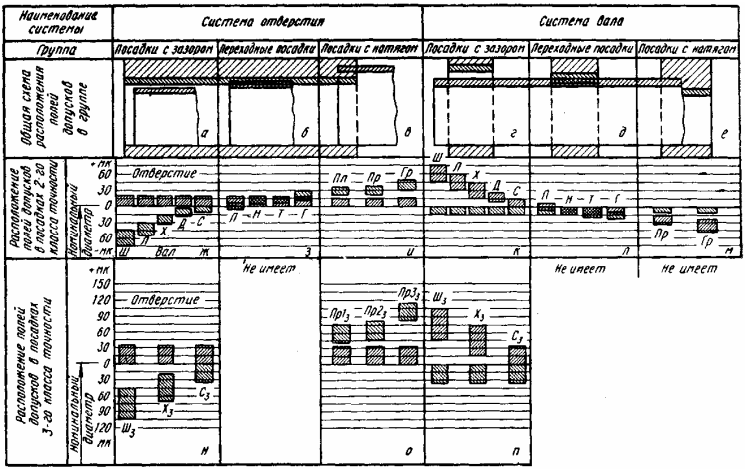


Рис. 8.1. Схема расположения полей допусков в посадках 2-го и 3-го классов точности

Для оценки шероховатости государственным стандартом предусмотрены 14 классов, из которых самым грубым является первый. В классах с 6 по 14 предусмотрены разряды *(а, б, в),* позволяющие более точно квалифицировать шероховатость обработанной поверхности. Для обозначения всех классов чистоты поверхности принят знак ∇ (равносторонний треугольник) с добавлением к нему номера класса (например, $\nabla 6$ или $\nabla 116$).

Высокая чистота поверхности получается в результате дорогой и сложной технологии изготовления. Поэтому выявление в каждом конкретном случае надлежащих требований к чистоте поверхности изготовляемых деталей представляет большую технико-экономическую проблему, решаемую обычно на основе практики, рационального опыта и конкретной оценки условий работы детали в той или иной конст-

рукции.

8.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ОБЛАСТИ ХОЛОДНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

Слесарная обработка

Слесарной обработкой называется обработка металлов с помощью режущего инструмента как ручным, так и механизированным способом. Слесарные работы включают разнообразные технологические процессы обработки: разметку, рубку, правку и гибку металлов, резку, опиливание металла, сверление, развертывание, шабрение, притирку и т. д.

В зависимости от технологического процесса обработки детали (изделия) некоторые виды слесарных работ могут совсем не производиться, но последовательность выполнения предварительных и окончательных слесарных работ не должна нарушаться, т.е. грубая обработка всегда должна предшествовать чистовой.

При обработке разнообразных деталей приходится выполнять много различных операций. Чтобы не допустить ошибки, размеры на поверхность заготовки наносят точно по чертежу в виде контурных линий (рисок), обозначающих границы, до которых необходимо снять припуски металла при обработке. Операция нанесения размерных рисок на деталь называется разметкой. Точность разметки колеблется от 0,25 до 0,5 *мм*. Разметка делится на плоскостную и пространственную. Плоскостная разметка выполняется на поверхностях заготовки, лежащих в одной плоскости. Пространственная разметка – это разметка поверхностей заготовки, расположенных в разных плоскостях под разными углами по отношению друг к другу.

Рубкой называется обработка металла режущим и ударным инструментом, в результате которой удаляются (срубаются, вырубаются) лишние слои металла. Рубку выполняют в тисках, на плите или на наковальне. Обрабатываемая рубкой заготовка должна быть неподвижной. В качестве режущего инструмента при рубке употребляется обычно зубило, в качестве ударного – слесарные или пневматические молотки.

Резкой называется разделение металла на части. Резку осуществляют ручной и механической ножовкой, а также ножницами – ручными и механическими. Крупный сортовой металл режут приводными ножовками и дисковыми пилами. Резка твердых сплавов осуществляется тонкими дисковыми шлифовальными кругами. В последнее время

широкое применение при резке сортового металла находит плазменная и газовоздушная резка электрической сварочной дугой.

Правкой называется исправление вмятин, коробления, кривизны и других недостатков в листовом и прутковом материале, на заготовках и деталях. Правка – подготовительная операция. Она может производиться двумя способами: 1) механическим (с применением правильных валков, прессов и различных приспособлений) и 2) ручным (с применением закаленного молотка для деталей из стали и молотка из мягкого материала для меди, латуни, свинца и т. д.).

Опиливанием называется обработка металла режущим инструментом – напильником, при помощи которого с поверхности заготовки или детали снимается слой металла с целью придания ей необходимых размеров, заданной формы, требуемой точности и чистоты поверхности. Операция опиливания следует обычно после операций рубки и резки.

Шабрением называется обработка поверхности детали или изделия режущим инструментом – шабером, при помощи которого с детали соскабливается очень тонкий слой металла (до 0,01 *мм*). Шабрение применяют в тех случаях, когда необходимо получить гладкие трущиеся поверхности для плотного прилегания сопряженных поверхностей. Шабрение находит широкое применение при изготовлении нового и ремонте старого оборудования, при создании контрольно-проверочных плит, деталей, приборов и т.д. Поверхности, подлежащие шабрению, предварительно обрабатывают резцами, фрезами, напильниками или другим режущим инструментом.

Притиркой называется обработка поверхностей детали притиром – инструментом из мягких материалов с нанесением на его поверхность шлифующим порошком или пастой, при помощи которых с обрабатываемой поверхности удаляется тончайший слой металла (до 0,002 *мм*). Поверхности притирают после тщательной обработки шлифованием, шабрением, развертыванием, протягиванием, тонким фрезерованием и т. д. Притирку применяют в тех случаях, когда нужно получить герметичное соединение, хорошо удерживающее находящиеся под давлением жидкости и газы.

Некоторой разновидностью притирки служит доводка, которая обеспечивает точные формы и размеры обрабатываемой поверхности, а также высокую степень ее чистоты. Обработка детали доводкой может быть выполнена до 14-го класса чистоты поверхности и 1-го класса точности. Для доводки используются твердые (алмаз, карбид бора, кремень, корунд, наждак и др.) и мягкие (графит, пасты и др.) абразивные материалы.

Обработка металлов резанием

Большинство деталей механизмов и машин обрабатывают снятием стружки для придания им необходимой формы, размеров и чистоты поверхности в соответствии с чертежом и техническими условиями.

В настоящее время трудоемкость обработки на металлорежущих станках составляет 30–40 % от общей трудоемкости изготовления машин и приборов. Это объясняется тем, что обработка металлов резанием – основной вид обработки, с помощью которой можно получить детали с высокой точностью и достаточной чистотой обработанной поверхностью.

Сущность процесса резания, производимого вручную или на металлорежущем станке, заключается в том, что часть металла снимается с обрабатываемой детали в виде стружки режущими кромками инструмента.

Поверхность детали, с которой снимается стружка, называется обрабатываемой, а поверхность, которая образуется после снятия стружки, обработанной.

Стружку снимают с заготовки различными металлическими или абразивными инструментами. У первых имеются специально заточенные режущие кромки (резцы, сверла и т. д.), у вторых - на поверхности множество твердых зерен с острыми гранями и углами (круги, бруски и т. д. из абразивных материалов). Кроме того, материал можно обрабатывать эрозионным воздействием на него электрических разрядов или ультразвука.

Обрабатываемые поверхности могут быть плоскими или, как у геометрических тел вращения, цилиндрическими, коническими (с прямолинейной образующей), фасонными (с криволинейной образующей) или сложной криволинейной формы (поверхности зубьев зубчатых колес, кулачков, резьбы и т. д.).

Для получения поверхности заданной формы заготовки и инструменты закрепляют на металлообрабатывающих станках, которые могут производить необходимые движения (основные и вспомогательные) с установленной скоростью и силой. Основными называют движения, при которых производится снятие стружки с заготовки. Вспомогательными - движения, при которых снятия стружки не производится (отвод и подвод инструмента и др.).

Основное движение разделяется на главное движение и движение подачи. Снятие стружки на большинстве станков осуществляется лишь при сочетании этих двух движений.

9. МЕТАЛЛОКЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

9.1. Металлокерамика

В настоящее время все более широкое применение в технике находит металлокерамика – способ изготовления различных заготовок и деталей путем спекания металлических порошков. Этот процесс называется металлокерамическим потому, что детали из металлических порошков изготавливают теми же методами, что и керамические изделия.

Металлические порошки с размером частиц от десятых долей микрона до десятых долей миллиметра получают распылением жидкого металла, разложением металлических газообразных соединений типа иодидов и другими способами. Для получения порошков необходимого размера их просеивают на специальных ситах. Далее металлические порошки прессуют в соответствующих формах и спекают. Часто во время спекания порошки пропитывают более легкоплавкими жидкими металлами. Операции прессования и спекания можно совмещать в одну операцию, называемую горячим прессованием. Спеканием можно получать детали очень высокой точности, высокой прочности и плотности. В настоящее время металлокерамика применяется в производстве изделий из тугоплавких металлов и сплавов.

Спекание при нагреве проходящим электрическим током позволяет получать заготовки для производства листов, проволоки и других деталей. Спеченный вольфрам, сцементированный небольшим количеством никеля, в виде деталей из тяжелого сплава применяется для балансировки гироскопов и других быстровращающихся деталей. Спеченные материалы, состоящие из карбида титана, боридов и сплавов тугоплавких соединений, пропитанные жаропрочными и окалиностойкими сплавами никеля с хромом и кобальтом, называются керметами. Они способны работать при высоких температурах и в активных агрессивных средах.

Металлокерамическим способом получают различные шестерни, подшипники, магниты, сетки электронных ламп, сопловые вставки и лопатки реактивных двигателей, быстроизнашиваемые поверхности деталей машин и многое другое.

Главным потребителем металлокерамики в настоящее время является инструментальная промышленность. Твердые сплавы из металлокерамики позволяют сохранить режущие свойства инструментов при нагреве до температуры 1000 °С в течение длительного времени, тем самым способствуя увеличению производительности труда при механи-

ческой обработке на станках. Необходимо отметить, что в условиях, в которых могут работать металлокерамические сплавы, не могут работать инструменты даже из лучших инструментальных сталей.

Твердыми сплавами оснащают режущие, волочильные и буровые инструменты, щеки дробильных машин, центры токарных станков и т. д.

Твердые сплавы (победит и другие) для инструментальной промышленности получают путем спекания тугоплавких карбидов вольфрама (температура плавления 2600 °С) и карбидов титана (температура плавления 3140 °С) с небольшими количествами кобальта и никеля, которые вводят для уменьшения хрупкости и образования прочного и плотного соединения.

Основная масса изделий из твердых металлокерамических сплавов выпускается в виде пластинок, которыми оснащается рабочая часть металлорежущего инструмента способом напайки или механического крепления.

Металлокерамическая технология позволяет также спекать металлы с неметаллами. Для работы при высоких температурах применяются различные композиции из жаропрочных сплавов с тугоплавкими окислами Cr_2O_3, ZrO и др. В авиации применяются высотные электрощетки, спеченные из графита, меди, свинца и других составляющих. В пускателях различных двигателей работают контакты, спеченные из серебра и окиси кадмия.

При специальном режиме прессования и спекания из порошков можно получить пористые, а в случае необходимости и пенистые металлы и сплавы, которые применяются в современных конструкциях летательных аппаратов.

9.2. Композиционные материалы

Еще совсем недавно композиционные материалы рассматривались как простая совместная комбинация из двух или нескольких материалов, применяемая для того, чтобы компенсировать недостатки отдельных входящих в комбинацию материалов. К подобному материалу относится, например, биметаллическая лента, используемая в электрических переключателях и термостатах. Лента изготавливается из одинаковых листов латуни и железа, которые совместной прокаткой свариваются между собой. Коэффициент теплового расширения латуни больше, чем железа. Поэтому, когда подобная композиция нагревается, расширение латуни вызывает изгиб железной части композиции, что в свою очередь приводит к изгибу и самой латуни. Чем больше температура нагрева ленты, тем больше и величина воз-

никающего изгиба. Охлаждение ленты приводит к ее выпрямлению.

В современном понимании композиционный материал – понятие более широкое и сложное, чем комбинация простых материалов, обладающих только присущими им свойствами.

Современные композиционные материалы представляют собой комбинацию различных волокон, пропитанных соответствующими связующими наполнителями (матрица).

Применение различных волокон (металлических, синтетических) и необходимых для этого связующих (алюминия, смолы) обусловливает и получение соответствующих композиционных материалов, которые по прочности, жесткости, жаропрочности и другим свойствам резко отличаются от любого входящего в их состав компонента (волокна, связующего и т. д.).

Современные композиционные материалы созданы по образу и подобию встречающихся в природе. Если рассмотреть срез древесины, то она оказывается естественным композиционным материалом, состоящим из волокон целлюлозы в матрице (наполнителе) из лигнина. Волокна целлюлозы обладают высокой прочностью на разрыв и легко изгибаются. Наполнитель – лигнин связывает волокна в единое целое и придает материалу необходимую жесткость.

Отличительной особенностью композиционных материалов является их малая плотность, высокая прочность и жесткость, а также способность изгибаться, формоваться, подвергаться резанию и т.д. В настоящее время композиционные материалы находят применение в условиях, где им приходится выдерживать большие нагрузки, т.е. в конструкциях летательных аппаратов, в батискафах, строительстве и т. д.

Из композиционных неметаллических материалов наибольшее применение в настоящее время получило стекловолокно, т.е. волокна стекла в матрице из смолы. Из таких материалов изготавливают различные панели и обтекатели в авиастроении.

Необходимо отметить, что как металлические, так и неметаллические материалы можно армировать различными прочными и жесткими волокнами. В настоящее время получены нитевидные высокопрочные волокна диаметром от 0,1 до 15 *мкм* из графита, бора, карбида кремния и др. Технология получения волокон очень сложная, требующая специального оборудования. Например, волокна графита получают регулируемым нагревом синтетических искусственных волокон. При соответствующем нагреве в специальной атмосфере синтетическое волокно разлагается, а образовавшийся углерод превращается в высокопрочный графит. Волокна бора получают разложением хлорида или бромида бора на горячей вольфрамовой нити, причем на

нити образуется трубчатое волокно из бора. Полученные указанными способами волокна бора и графита по прочности и жесткости более чем в два раза превосходят высокопрочную сталь.

В настоящее время разработано большое количество композиционных материалов из волокон бора и графита в эпоксидной смоле, алюминиевых и других сплавах, из которых изготавливают различные детали авиационных конструкций. Волокна из бора и графита заделывают в металлическую матрицу методом гальванопластики, различными химическими способами, методом регулируемого плавления сплавов, диффузионной сваркой под давлением, плазменным напылением в среде аргона на монослой намотанного на цилиндрическую оправку волокна и т. д.

Например, композиционный материал, содержащий 50 % борволокна с матрицей из алюминиевого сплава, разработанный фирмой Юнайтид Эркрафт (США), имеет предел прочности в продольном направлении 112 *кГ/мм*^{2}, а поперечном направлении 11 *кГ/мм*^{2}, при модуле упругости в продольном направлении 22 500 *кГ/мм*^{2}.

Из этого материала были изготовлены лопатки первой ступени компрессора реактивного двигателя, успешно прошедшего испытания.

Композиционным материалам принадлежит большое будущее, так как с их помощью можно создавать легкие, прочные и стойкие конструкции. Широкое практическое применение новых композиционных материалов неразрывно связано с вопросами современного проектирования. Композиционные материалы способны выдерживать огромные нагрузки в направлении ориентированных волокон, однако значительно уступают другим материалам в условиях действия нагрузок, направленных поперек или под углом к ориентированным волокнам. Кроме того, к трудно решаемым относятся вопросы сочленения и заделки композиционных материалов между собой и с другими металлами и сплавами. Поэтому необходимо целесообразное и рациональное проектирование, а также широкое опытное опробование.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зверев В.В., Перов В.А. Основы обогащения полезных ископаемых. – М.: Недра, 1971.

2. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. – М.: ИКЦ Академкнига, 2002.

3. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – М.: Интерлит инжиниринг, 2002.

4. Береговский В.И., Кистяковский Б.Б. Металлургия меди и никеля. – М.: Металлургия, 1972.

5. Цейдлер А.А., Худяков И.Ф., Тихонов А.И. Металлургия меди. Ч. I. – М.: Металлургия, 1977.

6. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца. – М.: Металлургия, 1982.

7. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1985.

8.Валиев Х.Х., Романтеев Ю.П. Металлургия свинца, цинка и сопутствующих металлов. – Алматы, 2000.

9. Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. Металлургия цинка и кадмия. – М.: Металлургия, 1969.

10. Троцкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. – М.: Металлургия, 1977.

11. Худайбергенов Т.Е. Металлургия легких металлов. – Алматы, 2001.

12. Строганов Г.Б. Общая металлургия и технология обработки цветных металлов. – М.: Металлургия, 1971.

13. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1973.

14. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1985.

15. Лахтин Ю.Т. Металловедение и термическая обработка металлов. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1983.

16. Маталин А.А. Технология машиностроения. Учебник для вузов. –М.: Машиностроение, 1985.

17. Солнцев Ю.П., Веселов В.А., Демянцевич В.П. и др. Металловедение и технология металлов. – М.: Металлургия, 1988.

18. Масленицкий И.М., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1999.

19. Зеликман А.Н. и др. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ…… 3

ВВЕДЕНИЕ …… 4

1. ОСНОВЫ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ… 7

1.1. Значение обогащения полезных ископаемых для народного хозяйства.……... 7

1.2. Методы, процессы и операции обогащения…… 9

1.3. Технологические показатели обогащения……. 14

1.4. Методы обогащения……... 20

1.4.1. Гравитационный метод обогащения……... 20

1.4.1.1. Отсадка……. 20

1.4.1.2. Обогащение в тяжелых средах……... 26

1.4.1.3. Пневматическое обогащение……. 34

1.4.2. Флотационный метод обогащения……... 38

1.4.2.1. Общее описание флотационного разделения минералов…… 38

1.4.2.2. Технология флотационного процесса…… 44

1.4.3. Магнитный метод обогащения …… 47

1.4.3.1. Физические основы магнитного обогащения…….. 47

1.4.3.2. Сепараторы для сильномагнитных руд……. 50

1.4.3.3. Сепараторы для слабомагнитных руд…… 53

1.4.3.4. Магнетизирующий обжиг руд……... 55

1.4.4. Электрический метод обогащения…… 56

1.4.5. Обогатительные фабрики……... 58

1.4.5.1. Промышленная площадка обогатительной фабрики. 58

1.4.5.2. Цеха и отделения обогатительной фабрики…….. 59

1.4.5.3. Хвостовое хозяйство…… 61

1.4.6. Техника безопасности…… 64

2. ПРОИЗВОДСТВО ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ…… 67

2.1. Производство чугуна…….. 67

2.1.1. Сырые материалы и их подготовка……... 67

2.1.2. Общая характеристика железных руд……... 68

2.1.3. Характеристика марганцевых руд и их основные месторождения…… 72

2.1.4. Флюсы и отходы производства…….. 73

2.1.5. Подготовка железных руд к доменной плавке…… 75

2.1.5.1.	Дробление и измельчение……..	77
2.1.5.2.	Грохочение и классификация…….	80
2.1.5.3.	Обогащение……..	83
2.1.5.4.	Окускование железорудного сырья……	84
2.1.6.	Топливо……...	93
2.1.7.	Конструкция доменной печи……..…..	95
2.1.7.1.	Устройство печи……..….	96
2.1.8.	Доменный процесс……..	98
2.1.8.1.	Загрузка шихты и распределение материалов на колошнике……..…….	98
2.1.8.2.	Нагрев шихты, удаление влаги и разложение углекислых соединений…….	99
2.1.8.3.	Восстановление окислов железа……	101
2.1.8.4.	Восстановление кремния и выплавка кремнистых чугунов…….……	102
2.1.8.5.	Восстановление марганца и выплавка марганцовистых чугунов……..	103
2.1.8.6.	Восстановление других элементов……	106
2.1.8.7.	Науглероживание железа и образование чугуна	106
2.1.8.8.	Образование шлака и его физические свойства…	108
2.1.9.	Продукты доменной плавки……...	108
2.1.9.1.	Виды, состав и назначение доменных чугунов…	109
2.1.9.2.	Доменный шлак……	110
2.1.9.3.	Доменный (колошниковый) газ…….	111
2.2.	Производство стали……	112
2.2.1.	Общие основы сталеплавильного производства	112
2.2.1.1.	История развития сталеплавильного производства..	112
2.2.1.2.	Классификация стали……..	115
2.2.2.	Конвертерное производство стали……	118
2.2.2.1.	Конвертерные процессы с донным воздушным дутьем……...	118
2.2.2.2.	Кислородно-конвертерный процесс……..	120
2.2.2.3.	Технология плавки……..	121
2.2.3.	Мартеновское производство стали……	127
2.2.3.1.	Устройство мартеновской печи……...	128
2.2.3.2.	Общая характеристика мартеновского процесса….	130
2.2.3.3.	Основной мартеновский процесс и его равновидности..	133
2.2.3.4.	Кислый мартеновский процесс……	134
2.2.4.	Выплавка стали в электрических печах……	136
2.2.4.1.	Устройство дуговых электропечей……	137

2.2.4.2.	Выплавка стали в основных дуговых электропечах…	140
2.2.4.3.	Выплавка стали в кислых дуговых электропечах……	141
2.2.5.	Современная технология получения стали высокого качества; непрерывные процессы……..	143
2.2.6.	Слитки и разливка стали ……	147
2.3.	Производство ферросплавов……...	151
2.3.1.	Применение ферросплавов и способы их производства……..	151
2.3.2.	Ферросплавная печь …….....	152
2.3.3.	Технология производства ферросилиция……...	154
2.3.3.1.	Сырые материалы……...	154
2.3.3.2.	Физико-химические условия процесса плавки…	155
2.3.3.3.	Технология плавки……	156
2.3.4.	Технология производства углеродистого ферромарганца ……..	157
2.3.4.1.	Сырые материалы……...	158
2.3.4.2.	Физико-химические условия процесса плавки……..	158
2.3.4.3.	Технология плавки……..……	159
2.3.5.	Технология производства углеродистого феррохрома……..	159
2.3.5.1.	Сырые материалы……..	159
2.3.5.2.	Физико-химические условия процесса плавки…….	160
2.3.5.3.	Технология плавки……...	161
3	**ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ** …	162
3.1	Металлургия меди…….	162
3.1.1	Свойства меди и ее сплавов…….....	162
3.1.2	Сырьё для получения меди……..	163
3.1.3	Пирометаллургический способ получения меди……	166
3.1.3.1	Обжиг руды и концентратов…….	166
3.1.3.2	Обжиг в печах кипящего слоя…….....	169
3.1.3.3	Плавка медного сырья в шахтных печах…….	172
3.1.3.4	Конвертирование медного штейна……	173
3.1.3.5	Электролитическое рафинирование меди……	179
3.1.4	Гидрометаллургический способ получения меди…..	182
3.1.4.1	Технологические схемы с выщелачиванием в сернокислых растворах……..……..	183
3.2	Металлургия свинца……..	188
3.2.1	Свойства и применение свинца…….	188
3.2.2	Руды и концентраты……	191
3.2.3	Агломерирующий обжиг……...	195

3.2.4.	Восстановительная плавка агломерата в шахтных печах…….…….	196
3.2.5.	Рафинирование чернового свинца……..….	197
3.3.	Металлургия цинка……..….	199
3.3.1.	Свойства и применение цинка…….....	199
3.3.2.	Цинковые минералы, руды и концентраты ……...	201
3.3.3.	Способы получения цинка…….....	202
3.3.3.1	Пирометаллургические способы получения цинка……....	202
3.3.3.2.	Гидрометаллургический способ получения цинка ….	206
3.3.3.2.1.	Обжиг цинковых концентратов в кипящем слое…...	209
3.3.3.2.2.	Выщелачивание обожжённого цинкового концентрата…….	215
3.3.3.2.3.	Очистка раствора сульфата цинка от примесей …….	222
3.3.3.2.4.	Электроосаждение цинка ……	230
3.4.	Металлургия алюминия…….	232
3.4.1.	Свойства алюминия и области его применения……	232
3.4.2.	Распространение алюминия в природе……..…	235
3.4.3.	Классификация способов производства глинозема……	236
3.4.3.1.	Получение глинозема по способу Байера……..…	238
3.4.3.2.	Получение глинозема из бокситов щелочным способом…….……...	240
3.4.4.	Получение фтористых солей……..	241
3.4.4.1.	Производство искусственного криолита……	241
3.4.4.2.	Получение плавиковой кислоты…….	242
3.4.4.3.	Получение криолита…….	244
3.4.4.4.	Получение фтористого алюминия и фтористого натрия……	245
3.4.5.	Получение электродов……	246
3.4.5.1.	Сырьё для производства углеродистых изделий….	247
3.4.5.2.	Производство угольных электродов……	248
3.4.6.	Теоретические основы электролиза криолитоглинозёмного расплава…….	253
3.4.6.1.	Состав электролита…….....	253
3.4.6.2.	Процессы, протекающие у электродов…….....	254
3.4.6.3.	Параметры, характеризующие процесс электролиза……	259
3.4.7.	Конструкция алюминиевых электролизеров……	261
3.4.7.1.	Общая характеристика алюминиевых электролизов……	261

3.4.7.2.	Извлечение металла из электролизера……	266
3.4.8.	Электролизный цех……....	268
3.5.	Металлургия титана……..…	269
3.5.1.	Общие сведения……..…...	268
3.5.2.	Применение титана……..…….	270
3.5.3.	Способы получения титана……..…	271
3.6.	Металлургия магния…….....	275
3.6.1.	Общие сведения…….....	275
3.6.2.	Применение магния……..	276
3.6.3.	Получение магния……..…...	276
3.7.	Металлургия благородных металлов……	280
3.7.1.	Физические и химические свойства золота и серебра……...	280
3.7.2.	Гравитационные методы извлечения золота……..	282
3.7.3.	Цианирование золотосодержащих руд ……..	285
3.7.4.	Осаждение благородных металлов из цианистых растворов ……..……	290
3.7.4.1.	Осаждение цинком ……....	290
3.7.4.2.	Осаждение алюминием…….	293
3.7.4.3.	Осаждение с помощью ионитов…….…..	294
3.7.4.4.	Осаждение древесными и активированными углями..	298
3.7.4.5.	Экстракция ……	306
3.7.5.	Аффинаж золота и серебра ……	306
3.8.	Металлургия редких металлов……..…	318
3.8.1.	Особенности технологии производства редких металлов из рудного сырья …….....	318
3.8.2.	Вольфрам …….	320
3.8.2.1.	Общие сведения о вольфраме …….	320
3.8.2.2.	Руды и месторождения вольфрама, их обогащение ...	323
3.8.2.3.	Способы переработки вольфрамовых концентратов…….	326
3.8.2.4.	Способы производства вольфрама …….	332
3.8.3.	Молибден …….	333
3.8.3.1.	Общие сведения и свойства молибдена ……...	333
3.8.3.2.	Области применения ……..	336
3.8.3.3.	Минералы, руды и месторождения молибдена ……	338
3.8.3.4.	Обогащение молибденовых руд …….	340
3.8.3.5.	Способы переработки стандартных молибденовых концентратов……..…..	342
3.8.3.6.	Производство компактного ковкого молибдена…….	342
3.8.4.	Тантал и ниобий …….	346

3.8.4.1.	Общие сведения, свойства и область применения тантала и ниобия ……	346
3.8.4.2.	Минералы и рудные концентраты тантала и ниобия……..	351
3.8.4.3.	Способы переработки тантало-ниобиевых рудных концентратов……..…..	355
3.8.4.4.	Способы разделения тантала и ниобия ……..…..	358
3.8.4.5.	Способы производства тантала и ниобия ……...	359
3.8.4.6.	Натриетермический способ производства тантала и ниобия……..…...	360
3.8.4.7.	Производство компактных ковких тантала и ниобия……..	362
4.	**ОСНОВЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА**……...	366
4.1.	Теория металлов……..…..	366
4.2.	Термическая обработка……..…..	366
4.2.1.	Важнейшие виды термической обработки металлов……..…	366
4.2.2.	Химико-термическая обработка…….……	370
5.	**ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСВО**……...	372
5.1.	Общие сведения……..	372
5.2.	Понятие о литейных сплавах……...	373
5.3.	Литье слитков и фасонное литье…….….....	374
6.	**ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНЕМ**……..…….……....	378
6.1.	Пластичность металлов……..	378
7.	**СВАРКА, РЕЗКА И ПАЙКА МЕТАЛЛОВ**…….	379
7.1.	Сварка и резка металлов……..	379
7.2.	Пайка металлов……..…....	383
8.	**ТЕХНОЛОГИЯ ХОЛОДНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ**……...	384
8.1.	Основные понятия о допусках, посадках и технических измерениях деталей и узлов……..…	384
8.2.	Основные понятия в области холодной механической обработки металлов……....	388

9. МЕТАЛЛОКЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ……. 391
9.1. Металлокерамика…… 391
9.2. Композиционные материалы…….. 393

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК……..... 396

Учебное издание

Меркулова Валентина Петровна
Утепов Еркасын Балапанович
Тяжин Жаксылык
Утепов Тимур Еркасынович

Основы технологии основных производств
Часть II

Учебное пособие

Зав. РО *З. А. Губайдулина*
Редактор *С.Н. Яниева*
Техн. редактор *К.Ж. Кошербаева*
Компьютерный набор
и верстка *Д.Ш. Тажиева*

Подписано в печать 2005 г.

Тираж 500 экз. Формат 60 х 84 1/16. Бумага типографская № 1
Объем 21,7 уч.-изд. л. Заказ № _____ Цена договорная

Издание Казахского национального технического университета
имени К.И. Сатпаева
Издательский центр КазНТУ, Алматы, Ладыгина, 32