

ПРОЦЕСИ ВИПАРЮВАННЯ І КОНДЕНСАЦІЇ.

Теоретичні основи випарювання і конденсації.

Тема 1. Фізико-хімічні основи поділу фаз випарюванням та конденсацією.

Тема 2. Термодинаміка процесів випарювання і возгонки (сублімації).

Тема 3. Визначення складу пару за допомогою складу рідини для ідеальних і реальних розчинів.

Застосування методів дистиляції при рафінуванні металів.

Тема 4. Ректифікація і дистиляція.

Явища випаровування і конденсації мають велике значення для багатьох пірометалургійних процесів. Так, при нагріванні вихідних матеріалів у потоці газів (шахтна і відбивна печі, печі киплячого шару та т.п.) спостерігається випаровування летучих кошових компонентів і віднесення їх з газами з робочого простору. Внаслідок їхніх втрат необхідні спеціальні заходи для добування цих компонентів з газів.

Більше того, випаровування і конденсацію широко використовують у процесах одержання металів або їх розділення, якщо вони відрізняються один від одного своєю здатністю переходити в пароподібний стан у вигляді металів (металургія цинку, кадмію, ртуті) або у вигляді різних хімічних сполук (металургія нікелю, титану, молібдену, кремнію). Ці ж явища покладені в основу технології розділення ізотопів різних елементів. Явища випаровування і конденсації знайшли широке розповсюдження в металургії кольорових металів і використовуються на всіляких етапах одержання металів.

Фізико-хімічні основи явищ випаровування в однокомпонентних системах. Згідно із правилом Гіббсу однокомпонентні системи, тобто системи, що складаються із однієї чистої речовини, моноваріантні. Це значить, що в умовах термодинамічної рівноваги їх стан однозначно може бути описано одним параметром. У якості параметра, що характеризує таку систему, приймають або тиск насиченого пару P^0 , або температуру T . Між цими параметрами існує певний зв'язок, який строго описується рівнянням Клаузиуса-Клайперона:

$$d \ln P^0 = -\frac{\lambda}{RT^2} dT,$$

де λ - схована теплота випару або сублімації.

Рівняння Клаузиуса-Клайперона незручно для практичних розрахунків, тому на практиці застосовують його інтегральні форми з різним ступенем наближення до реальності:

$$\text{Перше наближення - } P^0 = \frac{A}{T} + B,$$

$$\text{Друге наближення - } P^0 = \frac{A}{T} + B \ln T + C,$$

де A, B, C - постійні, що залежать від хімічної природи речовини та інтервалу температур.

Усі інтегральні рівняння наближені і задовільно описують рівноважний стан систем при випаровуванні і сублімації тільки при відносно низьких тисках, коли зв'язок між тиском P , об'ємом V і температурою T підкоряється рівнянню стану ідеальних газів:

$$PV = nRT,$$

де n - число молів.

Однак внаслідок того, що більшість пірометалургійних процесів протікає при відносно невеликих тисках, що не перевищують 105 кПа, застосування інтегральних рівнянь закономірно.

Фазові рівноваги в моноваріантних системах можуть бути представлені графічно лініями рівноваги в системі координат: P - T . З фазової діаграми стану однокомпонентної системи випливає, що крива aob (рис. 5.4) відповідає рівноважному стану системи при різних температурах.

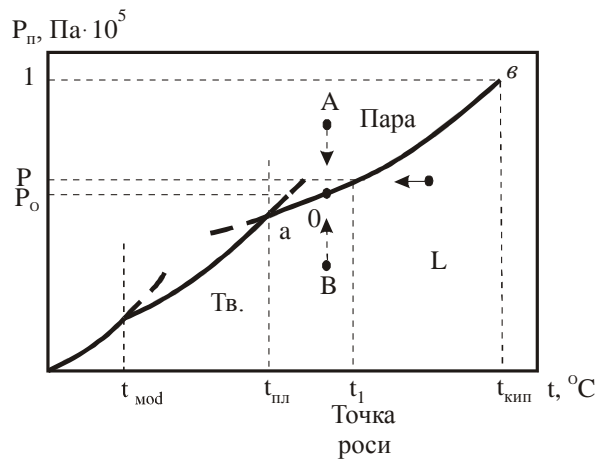


Рисунок 5.4 – Діаграма залежності тиску P_n насиченого пару від температури t

Згідно з даною діаграмою, на кривій рівноваги є ряд точок, що характеризують речовину. Наприклад, точка перетинання кривих рівноваги в системах пар-тверде, пар-рідке, відповідає точці плавлення і для кожної конкретної речовини має цілком певні значення координат, зокрема, строго певну температуру плавлення. Точка кипіння вказує на значення температури, при якій тиск насиченого пару речовини досягає 10 Па, що визначається природою речовини і величиною енергії зв'язку між окремими компонентами речовини в рідкому стані.

При цьому необхідно враховувати, що точка кипіння і температура кипіння поняття не однозначні. Остання характеризує температуру, при якій протікають процеси інтенсивного виділення пари з рідин і її величина залежить від наступних факторів:

- 1) зовнішніх умов проведення процесу випаровування, в основному від зовнішнього тиску $P_{вн}$;
- 2) природи речовини, яка визначається величиною поверхневого натягу σ .

У цілому режим кипіння рідини реалізується тільки у випадку, якщо має місце наступне співвідношення

$$P^0 \geq P_{вн} + P_{ж} + \frac{2\sigma}{r} \cdot K,$$

де P^0 - тиск насиченого пару в об'ємі рідини на глибині від зовнішньої поверхні розділу фаз Ж-Г;

r - радіус парового пухирця в рідині;

$P_{ж}$ - статичний тиск рідини на глибині ($P_{ж}=h_{ж}\cdot\rho_{ж}$, $\rho_{ж}$ - щільність рідини при даній температурі).

З даних діаграми фазового співвідношення однокомпонентної системи випливає, що вона буде прагнути до рівноваги за рахунок конденсації пару, якщо її вихідний стан відповідає точці А, тобто із системи буде конденсуватися речовина, якщо спостерігається нерівність:

$$P^0 < P_A.$$

Система буде прагнути до рівноваги за рахунок переходу частини речовини в парову фазу, якщо вихідний її стан відповідає точці В, тобто в системі будуть протікати процеси випаровування, якщо тиск пару менше рівноважного при даній температурі, тобто якщо $P^0 > P_B$.

Слід зазначити, що будь-який мимовільний процес протікає або з виділенням тепла (наприклад, при конденсації), або з поглинанням тепла (при випаровуванні). Тому для практичних пірометалургійних розрахунків важливо знати кількість тепла, яку необхідно затратити для здійснення процесів, у тому числі і процесів випаровування. Витрата тепла на випаровування може бути розрахований за рівнянням

$$Q = \int_{T_{поч}}^{T_{пл}} C_T dT + \lambda_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_p dT + \lambda_{вип} + \int_{T_{кип}}^{T_{вип}} C_r dT,$$

де $T_{пл}$, $T_{кип}$ - температури плавлення і кипіння речовини, відповідно;

$\lambda_{пл}$, $\lambda_{вип}$ - сховані теплоти плавлення і випаровування речовини, відповідно;

C_T , C_p , C_r - теплоємності твердої, рідкої і газоподібної форм речовини, відповідно.

Для металургійних розрахунків важливо не тільки знати термодинамічну ймовірність протікання процесів, але їх швидкості, тобто кінетику випаровування. Найбільше точно швидкість процесу випаровування речовини в нормальних умовах може бути розрахована за рівнянням Дальтона:

$$v_{вип} = \frac{k}{P_{вн} (P^0 - P^1)},$$

де $v_{\text{вип}}$ - швидкість випаровування речовини;

k - постійна;

P^1 - тиск пари в шарі, розташованому безпосередньо над поверхнею речовини, що випаровується;

$P_{\text{вн}}$ - зовнішній тиск.

Визначити тиск пари в шарі, розташованому безпосередньо над поверхнею речовини, важко; тому практично використовують ряд наближених рівнянь, які можна застосовувати тільки при дотриманні певних умов. Наприклад, при випаровуванні речовини у вакуумі швидкість випаровування досить точно може бути розрахована за рівнянням Лэнгмюра:

$$v_{\text{вип}} = 0,05883 \cdot P^0 \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{п}}}{T}},$$

а у випадку відгону пари з потоком інертного газоносія (у вигляді парогазової суміші) за рівнянням

$$v_{\text{вип}} = \frac{P_{\text{впр}}^0 \cdot M_{\text{п}}}{P_{\text{заг}} \cdot V_{\text{п}}},$$

де $v_{\text{впр}}$ - швидкість потоку парогазової суміші;

$M_{\text{п}}$ - молекулярна маса речовини в паровій фазі;

$P_{\text{заг}}$ - загальний тиск парогазової суміші;

$V_{\text{п}}$ - об'єм пари речовини, що випаровується, при тиску $P_{\text{заг}}$.

Фізико-хімічні основи явищ випаровування у двокомпонентних системах. Відповідно до правила Гіббсу двокомпонентні системи біваріантні і, отже, для їхнього опису необхідно використовувати рівняння, що залежать від трьох параметрів: тиску пари, температури і складу N , тобто в загальному виді рівняння буде мати вигляд:

$$(P, T, N) = 0$$

При сталості одного із зазначених параметрів це рівняння спроститься і прийме вид ізотерми $P=\varphi(N)$ або ізобари $T=\varphi(N)$. Отже, фазова рівновага в цьому випадку може бути зображена на площинах у координатах P - N при $T=\text{const}$ і T - N при $P=\text{const}$. Склад і вихід продуктів згідно з такими діаграмами залежить від ряду факторів, зокрема, від ступеня взаємодії компонентів у конденсованій

фазі. Наприклад, якщо два компоненти А і В, тиск насиченого пари яких дорівнює відповідно P_A^0 і P_B^0 , утворюють дві самостійні нерозчинні один в одному конденсовані фази, то парціальний тиск цих компонентів - P_A і P_B буде дорівнювати, відповідно, тиску насичених пар чистих компонентів А і В. Інакше кажучи, у цьому випадку кожний з компонентів буде поводитися так само, як поведився у відсутності іншого компонента.

Загальний тиск над системою не залежить від складу суміші і визначається рівнянням

$$P_B + P_A = P_A^0 + P_B^0 = P_{\text{заг}}, \quad \text{при } T = \text{const},$$

де $P_{\text{заг}}$ - загальний тиск парогазової суміші.

Мольні частки y_A і y_B компонентів А і В в газовій фазі

$$y_A = \frac{P_A^0}{P_A^0 + P_B^0}, \quad y_B = \frac{P_B^0}{P_A^0 + P_B^0},$$

визначаються тільки тиском насиченої пари чистих компонентів і, отже, температурою проведення процесу, тому що

$$P_A^0 = \varphi(T); \quad P_B^0 = \varphi(T)$$

не залежить від загального складу конденсованої частини системи.

Якщо ж два компоненти утворюють у конденсованому стані розчини один з одним, тобто одну конденсовану фазу, то до таких систем застосуємо закон Рауля, який вказує на залежність парціальних тисків кожного компонента від його концентрації в рідкій фазі:

$$P_A = x_A \cdot P_A^0; \quad P_B = x_B \cdot P_B^0,$$

а мольні частки цих компонентів у газовій фазі визначаються за рівняннями:

$$y_A = \frac{P_A^0}{P_{\text{заг}}} \cdot x_A, \quad y_B = \frac{P_B^0}{P_{\text{заг}}} \cdot x_B.$$

Таким чином, парціальний тиск компонентів над сумішшю буде залежати не тільки від температури, але й від взаємодії їх один

з одним у конденсованому стані. Отже, розділення двох компонентів із цих сумішей буде також визначатися названими вище параметрами. Вплив складу і взаємодії компонентів на процес переходу в рідку фазу може бути проілюстровано розбором діаграми фазової рівноваги (рис. 5.5).

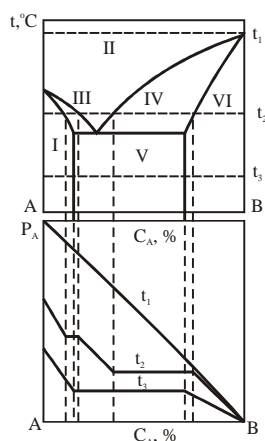


Рисунок 5.5 – Діаграма залежності тиску від складу С системи А-В при різних температурах

Діаграма показує, що області I, III, VI являють собою ідеальні розчини. Тому і на діаграмі залежності тиску пар компонентів пропорційні складу, тобто підкоряються закону Рауля. Области II, IV, V являють собою механічну суміш, тому спостерігається незалежність загального тиску і, отже, парціальних тисків від складу суміші.

Якщо при постійному загальному тиску обчислити значення P_A^0 і P_A^0 при ряді температур, а також значення u_A і x_A та побудувати залежності складу від температури (рис.5.6), то одержимо діаграму, на якій нижня крива - «крива рідини», вказує склад рідин, рівноважних з паром заданого складу, а верхня - «крива пари», дає уявлення про склад пари, рівноважного з рідиною.



Рисунок 5.6 - Діаграма залежності складу С пару від складу розчину для системи $TiCl_4-SiCl_4$

Дві точки на кривих Π_1 , \mathcal{J}_1 , що відповідають однієї ізотермі, характеризують склади співіснуючих фаз, якщо сплав певного складу нагріти до температури T_1 . З діаграми також видно, що якщо процес розділення двох компонентів проводити багаторазово, тобто чергувати процеси перегонки і конденсації, то ефективність розділення може бути різко підвищена. Такі діаграми широко використовують для розрахунку основних показників процесу: складу і виходу фаз, рівноважного коефіцієнта розділення.

Масовий вихід продуктів при одноступінчастій перегонці (дистиляції) бінарних розплавів розраховують за рівнянням Релея:

$$\ln \frac{W}{W_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x},$$

де W і W_0 - маса розплаву до перегонки і після неї, відповідно;

y і x - частки (за вагою) більш летучого компонента в парі і розплаві.

Дистиляційні методи в металургії кольорових металів. Дистиляцією називається процес випаровування речовини при певній температурі, що супроводжується розділенням вихідного матеріалу на його складові частини.

Одержання концентратів ренію з мідних концентратів. Реній відноситься до числа типово розсіяних елементів, що не утворюють власних родовищ. Тому в цей час він як метал-супутник виділяється при комплексній переробці сульфідних мідних і молібденових руд, у яких його вміст коливається в межах від $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %. Виділення ренію в окремі концентрати з таких руд засноване на високій летючості його оксидів: Re_2O_7 , ReO_3 , ReO , особливо оксиду Re (VII), тиск парів якого за даними О. А. Сонгиной, становить:

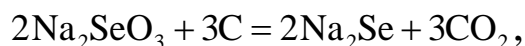
$T, ^\circ\text{C}$	212,5	248,0	289,0	336,0	362,4
$P_{\text{Re}_2\text{O}_7}, \text{кПа}$	1,66	9,2	15,0	81,3	101,3

Дослідження, виконані на одному з мідеплавильних заводів, показали, що до 30 % Re при відбивній плавці мідних концентратів концентрується в штейнах. При наступному конвертуванні таких штейнів, що містять до 7 г/т Re , сульфідні з'єднання ренію переходять в окиснені в результаті взаємодії з киснем повітря, яке вдува-

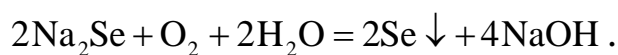
ється в конвертер. Окиснені з'єднання ренію переходять у газову фазу і концентруються в пилах і возгонах. Вміст його в цих продуктах відповідно підвищується до 18...60 і 100...125 г/т. Такі концентрати економічно доцільно переробляти на металевий реній промисловими методами. Одержання з'єднань селену зі шламів мідьелектролітного виробництва. Одним з основних джерел виділення селену, який не утворює самостійних родовищ, є шлами, одержувані в результаті електролітичного рафінування чорнової міді. Шлами, що містять цілий комплекс кошовних елементів (Au, Ag, Ti, Se, Ni, Co, Cu та ін.), переробляють по різним, іноді комплексним, технологічним схемам. Серед найбільш перспективних способів виділення зі шламів селену викликає інтерес запропонований В.А. Ванюковим метод відгону діоксида селену і наступне поглинання його твердою сіллю. Метод заснований на високій летючості діоксида селену, який легко утворюється при випалі шламів. За даними О.А. Сонгиной пружність парів діоксида селену дорівнює:

T, °C	70,0	180,9	260,0	311	317,0
P _{SeO₂} , кПа	1,66	5,2	15,02	71,3	101,36

Тому, якщо гаряче повітря (550...650 °C) пропускати через шар гранульованого шламу, то при цьому близько 99 % загального селену перейде в газову фазу у вигляді діоксида. Якщо потім ці газу пропустити через шар гранульованої соди, то в результаті взаємодії оксидів селену із содою утворюються солі селену: Na₂SeO₃ і Na₂SeO₄. Обробляючи отримані солі селену при 550...600 °C відновниками (вуглецем або закисом вуглецю), переводять селеніти і селенати натрію в селеніди:



які добре розчинні у воді. Тому отриманий у результаті відновлення спік розчиняють у воді. Причому основна кількість селену перейде у розчин. Розчин відокремлюють від залишків, що нерозчинилися, фільтруванням и інтенсивно перемішують за допомогою повітря. У процесі перемішування кисень повітря взаємодіє із селенідами і селен виділяється з розчинів у вигляді кристалів:



Одержання з'єднань германія при переробці германійвмісних матеріалів. При великій різноманітності методів розкриття германієвої сировини загальної в технологічних схемах одержання германія є обов'язкова стадія відгону (дистиляції) легколетучого тетрахлорида германія, температура кипіння якого рівна 83 °С. Особливий інтерес у виробництві германія представляє можливість відгону тетрахлорида германія безпосередньо з концентрованих водяних розчинів соляної кислоти. Останнє можливо в результаті того, що при взаємодії з'єднань германія, зокрема, оксидів з розчинами соляної кислоти утворюється тетрахлорид германія. Розчинність останнього в розчинах соляної кислоти в значній мірі визначається її концентрацією (рис. 5.7).

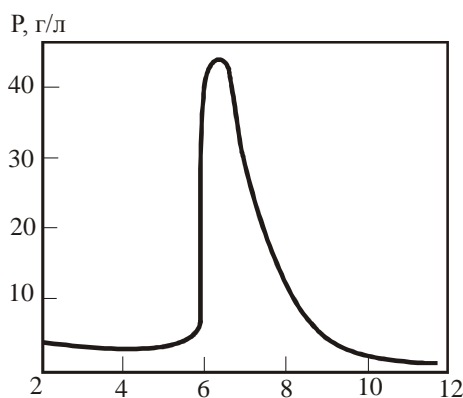


Рисунок 5.7 - Розчинність Р тетрахлориду германію в соляній кислоті при різних концентраціях С

Тому при обробці концентратів германія розчинами соляної кислоти, що містять 20...30 % НСІ, при температурі близько 110 °С утворюється самостійна фаза з тетрахлорида германія.

Із цієї фази тетрахлорид германія буде переходити в газову фазу. Основна кількість домішок при цьому залишається або в розчині у вигляді відповідних хлоридів, або у твердих залишках від розчинення вихідного матеріалу. У результаті конденсації германія з газової фази одержують тетрахлорид германія, у якому вміст домішок коливається в межах десятих і сотих часток відсотка.

Ректифікація в металургії кольорових металів. Ректифікацією називається процес розділення двох компонентів, при якому операції випаровування і конденсації окремих фракції багаторазово повторюються. На практиці процес ректифікації здійснюється в ре-

ктифікаційних колонах, з яких найбільше широко поширені тарілчасті. Тарілчасті ректифікаційні установки складаються з трьох частин: куба, обладнаний нагрівачем, ректифікаційної колони і конденсатора. Ректифікаційна колона має ряд горизонтальних полиць (тарілок) певної конструкції, кількість яких досягає декількох десятків штук. Попередньо нагріта вихідна суміш подається через спеціальний пристрій на одну із середніх тарілок. На ній суміш стикається з паром, який проходить через тарілки за допомогою трубки і піднімається нагору по колоні. Трубки обладнані спеціальними ковпачками, що забезпечують гарний контакт між паром і рідкою фазою. У процесі контакту частина менш летучого компонента буде конденсуватися, а частина більш летучого компонента вихідної суміші перейде з рідкої фази в парогазову. Останнє можливо в результаті нагрівання вихідної суміші за рахунок тепла, яке виділяється в результаті конденсації менш летучого компонента. У результаті в процесі підняття пари нагору по колоні він безупинно буде збагачуватися легколетучими компонентами, і збіднюватися менш летучими, а рідина, що безупинно перетікає через трубки на тарілки, розташовані нижче, буде безупинно збагачуватися менш летучим компонентом. При правильному підборі кількості тарілок і температурного режиму на них з верхньої частини колони можна одержати пари, що містять тільки летучий компонент вихідної суміші, а в нижній частині колони рідину, яка являє собою практично чистий, менш летучий компонент вихідної суміші. Рідина стікає в куб і її можна випускати з колони через кран.

У конденсаторі пари більш летучого компонента вихідної суміші конденсуються. Причому частина конденсату (флегма) вертається за допомогою сифонного затвора на верхню тарілку ректифікаційної колонки для забезпечення її нормальної роботи, решта надходить у збірник низькокиплячого компонента.

При ректифікації відбувається обмін компонентами між фазами, так що пар збагачується низькокиплячими компонентами, а рідка фаза висококиплячими. Рушійною силою процесу служить відмінність дійсних концентрацій від рівноважних. Рівноважні і дійсні концентрації компонента можна зобразити на діаграмі склад пари Y - склад розчину X (рис. 5.8).

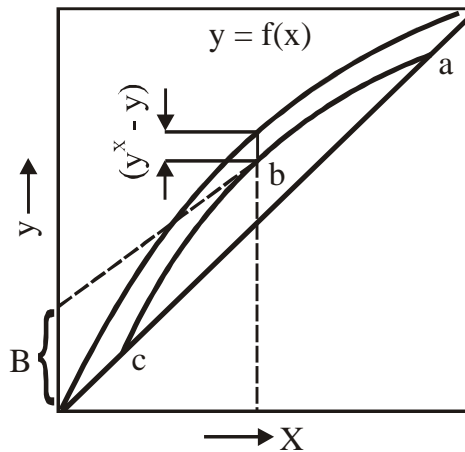


Рисунок 5.8 – Характеристика рівноважної (а) і робочої (б) ліній ректифікаційної колони

Положення кривої рівноваги $Y^*=f(X)$ знаходять за термодинамічним даними. Положення робочої лінії, що відображає дійсні концентрації, визначають з матеріального балансу колони:

$$Y = \frac{L}{G \cdot X} + Y_k - \frac{L}{G \cdot X_k}, \quad (5.1)$$

де L і G - витрати рідкої і парової фаз, відповідно;

Y , X і Y_k , X_k - поточні концентрації компонента в парової і рідкої фазах та їх концентрації на верхньому кінці колони, відповідно.

При введенні флегмового числа $R=\Phi/P$, де Φ - кількість флегми, P - кількість дистилляту, у рівняння (5.1) неважко одержати вираження для робочої лінії верхньої частини колони у вигляді

$$Y = \frac{R}{(R+1) \cdot X_d} + \frac{X_p}{R+1}, \quad (5.2)$$

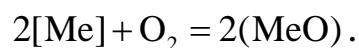
де X_d і X_p - поточна концентрація компонента в дистилляті і розплаві, відповідно.

З рівняння (5.2) випливає, що при нескінченному флегмовому числі (відбору дистилляту немає) робоча лінія збігається з діагоналлю діаграми. У міру збільшення відбору дистилляту флегмове число зменшується, що супроводжується обертанням робочої лінії за годинниковою стрілкою. Зменшення флегмового числа можливо до того, поки рушійна сила процесу (Y^*-Y) не звернеться в нуль. Положення робочої лінії при цьому виражається рівнянням

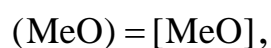
$$\frac{X_p}{R_{\min} + 1} = B_{\min},$$

Дійсне робоче флегмове число повинне перебувати в межах $R_{\min} \dots R_{\infty}$. Раціональний вибір цього показника досить важливий, тому що він визначає розміри апарата і витрату тепла, тобто капітальні і експлуатаційні витрати на ректифікацію.

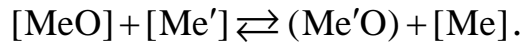
Рафінування, з урахуванням спорідненості металів до хімічних елементів. Ряд металургійних процесів рафінування металів від домішок заснований на різній спорідненості металів до інших хімічних елементів. Одним з таких процесів є метод окисного рафінування, широко використовуваний для очищення від домішок таких металів як мідь, свинець, олово, чавун, феросплави. Метод окисного рафінування заснований на різній спорідненості кисню до основного металу і металам-домішкам і здійснюється найчастіше продувкою повітря, а останнім часом і кисню, через розплавлену металеву ванну. У ряді випадків використовують присадку оксидів, що легко віддають свій кисень. Найчастіше в якості присадок використовують оксиди самого рафінуючого металу. У процесі рафінування домішки, що окислилися, у вигляді вільних або оксидів шлаку спливають на поверхню металевої ванни, звідки й видаляються. Деяка частина домішок, оксиди яких мають високий тиск пару при температурі процесу (As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO і т.д.), частково або повністю переходить до парогазової фази. Таким чином, окисне рафінування складається із двох основних стадій: окиснення домішок і відділення оксидів, що утворилися, від металевої ванни ліквідацією або випаровуванням. У загальному виді при окисненні металевої ванни киснем повітря спочатку окислиться метал, що рафінують:



Оксид металу, що рафінують, утворюється на поверхні розділу пухирців повітря і металевої ванни, у ряді випадків розчиняється в металевій ванні



що супроводжується розподілом кисню по всьому розплаву і сприяє його взаємодії з металами-домішками, розчиненими в основному металі:



У загальному випадку основна реакція окисного рафінування буде перебувати в стані рівноваги при заданих умовах тільки в тому випадку, якщо тиск дисоціації P_{MeO} дорівнює тиску дисоціації $P_{\text{Me}'\text{O}}$, тобто коли спорідненості Me і Me' до кисню рівні, а зміна енергії Гіббсу реакції дорівнює

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{Me}'\text{O}}^0 - \Delta G_{\text{MeO}}^0 = 0.$$

Якщо при заданих температурних умовах, розчинності і концентраціях $P_{\text{MeO}} > P_{\text{Me}'\text{O}}$, то окисниться домішка і навпаки, якщо $P_{\text{MeO}} < P_{\text{Me}'\text{O}}$, то домішка буде відновлюватися з оксиду і переходити в розплав металу доти, поки не настане рівновага, тобто $P_{\text{MeO}} = P_{\text{Me}'\text{O}}$.

Але тому що тиск дисоціації оксиду металу може бути виражений у вигляді

$$P_{\text{MeO}} = \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2 \cdot k},$$

то для умов рівноваги справедливе рівняння

$$\frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2 \cdot k} = \frac{a_{\text{Me}'\text{O}}^2}{a_{\text{Me}'}^2 \cdot k'},$$

де a_{MeO} і $a_{\text{Me}'\text{O}}$ активності оксидів основного металу і металу домішки, відповідно, у металевій і шлакової фазах;

k і k' - константи дисоціації оксидів основного металу і металу-домішки, відповідно.

З наведеного вище рівняння неважко одержати вираження для розрахунку константи рівноваги основної реакції окисного рафінування

$$k_p = \sqrt{\frac{k'}{k}} = \frac{a_{\text{Me}'\text{O}} \cdot a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{Me}'}}$$

звідки випливає, що активність (концентрація) металу-домішки, що залишається у ванні після окисного рафінування, дорівнює

$$a_{Me'} = \frac{a'_{MeO} \cdot a_{Me}}{k_p \cdot a_{MeO}}$$

Отже, ефективність окисного рафінування тем вище, чим вище активність (концентрації) оксиду основного металу в металевій ванні і чим нижче активність (концентрація) оксиду металу-домішки в шлакової ванні. Тому у виробничій практиці процес проводять таким чином, щоб концентрації оксиду основного металу знаходилася на верхній границі розчинності його в металевій ванні. Наприклад, окисне рафінування чорнової міді звичайно проводять при 1200 °С. У цих умовах Cu_2O утворюється у твердому виді. Згідно з діаграмою стану $Cu-Cu_2O$ (рис. 5.9), при 1200 °С у розплаві міді розчиняється 12,4 % (по масі) оксиду Cu (II).

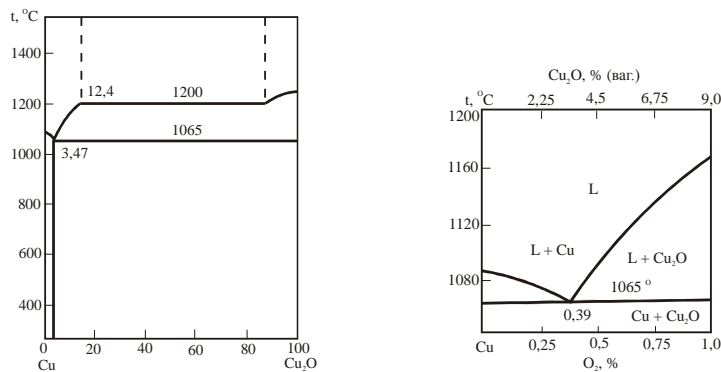
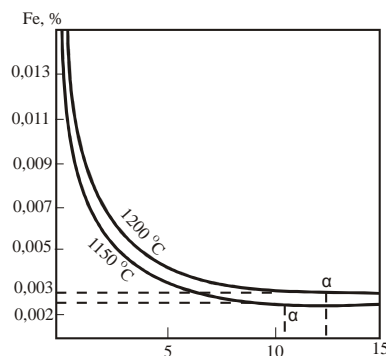


Рисунок 5.9 – Діаграма стану системи $Cu-Cu_2O$

Тому на практиці прагнуть при окисному рафінуванні чорнової міді створити такі умові, при яких концентрація оксиду Cu (II) у розплаві перебувала б на рівні 12,4 %. Дійсно, як показують термодинамічні розрахунки (рис. 5.10), збільшення концентрації Cu_2O у системі вище 12,4 % не підвищує ефективність рафінування міді від основної домішки - заліза. Зниження концентрації Cu_2O нижче цієї величини суттєво зменшує ефективність рафінування.



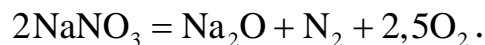
а - насичений розчин

Рисунок 5.10 – Залежність залишкової концентрації заліза і міді від вмісті закису міді в розплаві при різних температурах

Для зниження активності (концентрації) оксиду металу-домішки в шлакової фазі у виробничій практиці використовують різні прийоми безперервного або періодичного видалення шлаків з поверхні металеві ванни, а також способи, що передбачають зв'язування оксидів металу-домішки в більш міцні хімічні сполуки, що досягається добавкою спеціальних реагентів. Наприклад, при очищенні чорного синуця від миш'яку, сурми та олова в промисловості використовують спосіб, названий лужним рафінуванням. Лужне рафінування засноване на здатності оксидів миш'яку, сурми та олова утворювати з натрієвим лугом нерозчинні у свинці з'єднання.

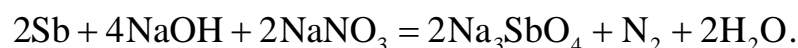
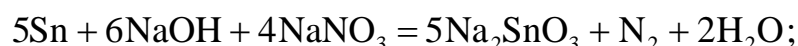
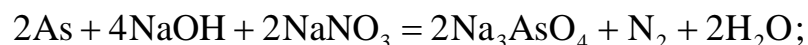
Лужне рафінування містить у собі наступні процеси.

1. Окиснення домішок, розчинених у розплавленому свинці. Для інтенсифікації процесу окиснення у виробничих умовах у якості окиснювача звичайно використовують натрієву селітру, яка при нагріванні вище 308 °С розкладається з виділенням кисню:



Кисень, що виділяється в результаті розкладання селітри, інтенсивно окислює домішки.

2. Взаємодія оксидів миш'яку, сурми та олова з розплавом NaOH. Оксиди домішок, що утворюються, інтенсивно взаємодіють із Na₂O и NaOH і дають нерозчинні у свинці станнат Na₂SnO₃, арсенат Na₃AsO₄ і антимонат Na₃SbO₄ натрію. Сумарні реакції при лужному рафінуванні можна представити в наступному виді:



При наявності значного надлишку свинцю частково утворюється плюмбіт свинцю, який добре окиснює домішки і сприяє рафінуванню.

3. Розділення металеві фази і лужного плаву. Нерозчинні у свинці з'єднання миш'яку, олова і сурми, що утворюються в результаті, концентруються в лужному сплаві. В інтервалі температур 400...460 °С розчинність арсенату натрію в розплаві, що містить 85 % NaOH і 15 % NaCl, досягає 25 %. Антимоніти і станати натрію в цих умовах не розчинні і присутні в лужному сплаві у вигляді суспензії.

Нагромадження домішок у лужному плаві приводить до збільшення його в'язкості, що може ускладнити ліквідаційний розділення металеві і лужної фаз. Максимально припустиме насичення плаву домішками, що забезпечує у виробничих умовах достатню їх рідкотекучість при 400 °С для повного відділення від свинцю і випуску з апарата, складає по миш'якові та сурмі 21...24 %, по олову 13 %.

Вплив температури на межу окиснення домішок, тобто рівноважну (залишкову) концентрацію домішок, якісно визначають за правилом Ле Шательє. Тому що основна реакція окисного рафінування екзотермічна, то підвищення температури, за інших рівних умов зрушує рівновагу вліво, у бік більш високих залишкових концентрацій домішок, тобто в загальному випадку підвищення температури негативно відображається на результатах рафінування.

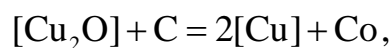
При окисному рафінуванні, як було показано вище, очищення від домішок ефективна у випадку, коли концентрація кисню, розчиненого в металі, що рафінують, максимальна. Отже, очищений від домішок метал містить у своєму складі кисень, який, як правило, значно погіршує механічні, фізичні та інші властивості металів. Тому після окисного рафінування надлишок розчиненого оксиду видаляють, відновлюючи його добавками в розплавлений метал елемента або хімічної сполуки з більшою спорідненістю до кисню, чим метал, що рафінують.

Розкислення металів - процес, зворотний окисному рафінуванню. Тому фізико-хімічний характер реакцій окисного рафінування і реакції розкислення металів однаковий.

У цілому розкислювач повинен характеризуватися наступними властивостями:

- 1) мати більшу спорідненість до кисню, чим розкислюваний метал;
- 2) не погіршувати якість основного металу в тих концентраціях, які необхідні для розкислення;
- 3) добре розчинятися у розкислюваному металі;
- 4) бути дешевим і доступним;
- 5) оксид розкислювача повинен бути не розчинний у ванні металу.

Наприклад, при зіставленні спорідненості до кисню міді і вуглецю видно, що спорідненість до кисню вуглецю при 1100...1200 °С суттєво вище, чим цей показник для міді. Крім того, вуглець не утворює з міддю ні хімічних сполук, ні розчинів. І, отже, мідь не буде забруднюватися розкислювачем. Реакцію розкислення міді вуглецем можна представити у вигляді



$$\Delta G_{1200}^0 = \Delta G_{\text{CO}}^0 - \Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0;$$

при $P=101,325$ кПа,

$$\Delta G_{1200}^0 = -57,5 + 14,5 = -43,0 \text{ ккал} = -180 \text{ кДж}.$$

Константа рівноваги

$$\lg K_{1200} = \frac{43000}{4,57 \cdot 1473}, \quad K_{1200} \approx 1 \cdot 10^6.$$

Виконавши розрахунок для тиску $P_{\text{CO}}=101,3$ кПа, можна знайти, що рівноважна концентрація $[\text{Cu}_2\text{O}]$ досягає:

$$[\text{Cu}_2\text{O}] = \left(\frac{8400}{64} \right)^2 \cdot \frac{1}{10^6} = 0,017 \text{ моль / л},$$

$$\text{або } [\text{Cu}_2\text{O}] = 0,017 \cdot 144 \cdot \frac{100}{8400} = 0,03 \% \text{ (по масі)}.$$

Таким чином, ступінь розкислення вуглецем досить висока, і тому вуглець найбільше часто використовують у якості розкислювача.

При вогневому рафінуванні чорнової міді домішками, що важко віддаляються, уважають нікель, миш'як і сурму. Із практики відомо, що при рафінуванні міді, багатій нікелем, вміст нікелю можна знизити тільки до 0,3...0,5 %. Труднощі з видаленням нікелю, особливо в присутності миш'яку і сурми, пов'язані з утворенням порівняно міцних, так званих «нікелевих слюдок» (нікелевий антимонат і арсенат), які добре розчинні в розплаві міді. «Слюдку» можна зруйнувати присадкою в рідку ванну оксидів заліза, які переводять оксид нікелю у ферит нікелю $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, нерозчинний у рідкій міді, але добре розчиняється в розплаві шлаків. Однак така практика видалення нікелю збільшує тривалість процесу, приводить до росту загальної кількості оборотних шлаків. Тому при підвищеному вмісті нікелю в чорновій міді вважається доцільним залишати його в анодній міді і виводити із процесу на стадії електролізу у вигляді нікелевого купоросу або шламу.

При підвищеному вмісті в міді миш'яку і сурми необхідно чергувати періоди окиснення і відновлення. При цьому відбувається відновлення нелетучих арсенатів і антимонатів до летучих триоксидів миш'яку і сурми. Однак такий спосіб значно збільшує тривалість процесу, і на практиці для видалення As і Sb часто використовують присадку лугів (соди або вапна) у кількості 12 % маси металу. У цьому випадку утворюються нерозчинні в міді арсенати і антимонати натрію та кальцію, які спливають на поверхню ванни; з міді віддаляється до 90 % As і до 77 % Sb.

Після видалення всіх названих вище домішок з поверхні ванни знімають залишки шлаків і приступають до зворотного відновлення розчиненого оксиду Cu (II).

До останнього часу при відновленні або «дражнінні» міді використовували сиру деревину. Відновниками закиси міді в цьому випадку є продукти сухої перегонки деревини - вуглеводні, які взаємодіють із Cu_2O за реакцією:



Процес розкислення міді триває 3...4 години з великою витратою деревини і не піддається механізації. У цей час на вітчизняних заводах деревину частково або повністю замінюють малосульфідним мазутом або природним газом.

Мазут подають у розплав через окиснювальні трубки під тиском 200...300 кПа. Однак застосування одного мазуту не дозволяє повністю виключити деревину, тому що в процесі відновлення мідь інтенсивно поглинає кисень, що виключає одержання щільних виливків на заключній стадії. Тому на ряді заводів використовують паро-мазутну суміш. Застосування паро-мазутної суміші дозволило повністю виключити використання деревини.

Результати напівпромислових і промислових випробувань показали, що досить ефективним відновником Cu_2O , розчиненої в рідкій міді, є також продукти неповного згоряння природного газу, суміш природного газу з водяною парою, сирий природний газ.

У результаті окисного рафінування одержують анодну мідь і оборотні шлаки. Звичайно анодна мідь має наступний склад, %: 99,2...99,8 Cu; 0,03...0,50 Ni; 0,003...0,015 Fe; і не більш: 0,12 As; 0,20 Sb; 0,015 S; 0,007 Bi; 0,03 Se; 0,01 Te; 0,005 Zn і Pb; 0,05 Sn; 0,20 O_2 ; 0,04 Au; 0,30 Ag.

Шлаки рафінуючи печей завжди багаті міддю, тому вони звичайно надходять на мідеплавильні заводи як оборотні матеріали, що містять мідь. Приблизний склад шлаків, %: 43 SiO_2 при кислому поді; 19 SiO_2 - при основному; 2...10 FeO; 36...50 Cu_2O ; і не більш: 0,4 NiO; 0,2 SnO; 2...4 Al_2O_3 ; 1...7 CaO; 0,2...1,4 MgO; 0,6 S_2 ; 4...6 металевої міді.

Лужне рафінування чорного свинцю. Чорновий свинець, отриманий при відновній плавці, як правило, містить цілий ряд домішок, %: 0,8...5,0 Cu; 0,3...2,2 As; 0,3...1,5 Sb; 0,05...0,2 Bi; благородні метали та інші домішки. Наявність у свинці As, Sb і Sn знижує його механічні і антикорозійні властивості. Крім того, якщо у свинці втримується цих домішок більш 0,3...0,5 %, то процес добування зі свинцю благородних металів суттєво погіршується. Тому у виробничій практиці, після обмежування свинцю, його направляють на

очищення від миш'яку, сурми та олова, здійснювану методом лужного рафінування.

У розігрітий апарат завантажується 3...4 т суміші: 80 % NaOH і 20 % NaCl. Потім включають обидва насоса для циркуляції синиця зі швидкістю до 40 т/хв. Через 5...10 хв після пуску в апарат подають 50...300 кг/год селітри. Наприкінці останнього заливання луги швидкість подачі селітри знижується вдвічі, а з появою ознак початку окиснення свинцю (жовтого плаву) - учетверо.

Насичення плаву домішками визначають візуально В заводських умовах плави звичайно насичують до 15...20 і в рідких випадках до 25 % по сумі домішок. Рафінування свинцю закінчується, коли вміст сурми у свинці знижується до 0,02 %.

По закінченню лужного рафінування вентиль у дні реакційного циліндра закривають, і плав витісняється з нього свинцем. При цьому плав гранулюють водою або слабким розчином NaOH, після чого його направляють на спеціальну обробку з метою добування з нього миш'яку, сурми та олова. Свинець після лужного рафінування містить до 0,02 % Sb і не більш 0,1 % As і Sn.

Знесріблювання свинцю і переробка сріблистої піни. У ряді випадків для очищення металів від домішок як реагенти, що переводять домішки в самостійну фазу, використовують не металоїди (кисень), а різні метали. Зокрема, для добування благородних металів із чорного свинцю, що містить до 50 г/т Au і 5 кг/т Ag, застосовують металевий цинк. Використання цинку для добування благородних металів із чорного свинцю пов'язане з тим, що він утворює із золотом і сріблом ряд інтерметалевих з'єднань і твердих розчинів, що мають відносно високу в порівнянні зі свинцем температуру плавлення, меншу в порівнянні з розплавом свинцю щільність і нерозчинних у розплаві свинцю. Крім того, як впливає з діаграми стану системи Pb-Zn (рис. 5.11), цинк обмежено розчинний у свинці.

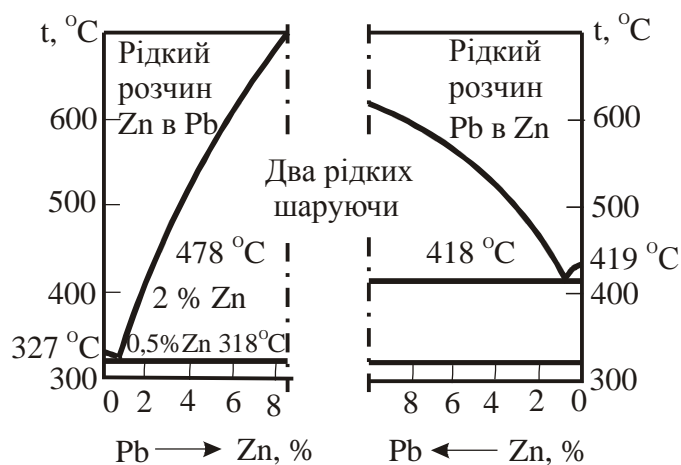
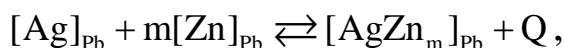


Рисунок 5.11 – Діаграма стану системи Pb-Zn

Розплави, що містять від 2 до 95 % Pb, розпадаються на два шари при температурі вище 417 °C. Верхній цинковий шар містить при цій температурі 0,5 % Pb, нижній свинцевий - 2,0 % Zn. При охолодженні такої системи з нього кристалізується металевий цинк і при 318 °C евтектика, що складається із кристалів цинку і свинцю, що містить 0,55 % Zn.

При введенні цинку в розплав свинцю, у кількостях, що перевищують розчинність цинку в ньому, між цинком і благородними металами при температурах знесріблювання (330...550 °C) відбувається взаємодія. Ця взаємодія супроводжується утворенням твердого сплаву, що складається з інтерметалевих з'єднань золота ($AuZn$, $AuZn_3$, $AuZn_5$) і срібла (Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5) із цинком, а також їх твердих розчинів.

Тому що золото легше з'єднується із цинком, то основну реакцію процесу знесріблювання можна представити у вигляді



де $[Ag]_{Pb}$ і $[Zn]_{Pb}$ - розчинені у свинці срібло і цинк;

$[AgZnm]$ - самостійна фаза змінного складу від $m=2,1$ до $m=9,3$. У заводських умовах найчастіше $m=3$, що відповідає $AgZn_3$.

Враховуючи, що процес знесріблювання проводять в умовах, близьких до рівноважних, а також низьку розчинність інтерметалідів $AgZnm$ у розплавленому свинці, можна вважати, що в присутності твердої фази $AgZnm$ розплав свинцю завжди буде насичений цим з'єднанням. Отже, при певній (заданій) температурі величина $[AgZnm]_{Pb}$ постійна. Тому для основної реакції знесріблювання

константа рівноваги може бути записана у вигляді $k=[Ag][Zn]^m$. У цьому рівнянні k і m залежать від температури, розрахункові значення яких для ряду температур наведені нижче.

t, °C	330	350	375	400	450	500
m	4,5	4,1	3,9	3,25	2,60	1,8
k	0,0003	0,0017	0,0087	0,028	0,214	0,71

Аналіз отриманого рівняння для константи основної реакції з урахуванням температурних залежностей дозволяє зробити ряд висновків:

1) ступінь очищення свинцю від срібла значною мірою залежить від температури процесу, причому зниження температури забезпечує більш глибоке очищення свинцю від срібла;

2) підвищення температури свинцевої ванни зменшує значення m і, отже, забезпечує одержання продукту, більш багатого благородними металами.

При організації процесу знесріблювання слід також урахувати витрати, обумовлені кількістю цинку, необхідного для ведення процесу. У виробничих умовах витрата цинку звичайно розраховують за рівнянням:

$$q = 0,55 + C_{Ag} \cdot r,$$

де q - витрата цинку, % маси свинцю;

C_{Ag} - вихідний вміст благородних металів у свинці, %;

R - відношення за масою Zn/Ag у виведеній із процесу багатій піні.

Оскільки $r=0,606m$, витрата цинку, як було показано раніше, сильно залежить від температури. Причому зі зменшенням цього параметра різко підвищується кількість цинку, мінімально необхідне для процесу.

Таким чином, зі сказаного випливає, що проведення процесу при підвищених температурах сприяє одержанню піни, більш багаті благородними металами, зниженню видаткових коефіцієнтів цинку, росту швидкостей ліквідаційного розділення піни і розплаву свинцю, тобто приводить до скорочення тривалості операції рафінування. Однак глибоке очищення свинцю від благородних металів можна одержати тільки при температурах, близьких до температури затвердіння свинцю. У зв'язку із цим операцію знесріблювання

доцільно проводити постадійно, вирішуючи на кожній стадії власні завдання.

При високій температурі прагнуть одержати товарну піну, багату благородними металами ($>5\% \text{ Ag}$), що містить мало цинку ($<30\%$), використовувану для виділення золота і срібла.

При низькій температурі вирішують завдання з максимального добування благородних металів, одержанню піни, бідної коштовними компонентами. Цю піну слід використовувати як оборотний матеріал при високотемпературному знесріблювання. Тому, незважаючи на різноманіття застосовуваних прийомів і схем з знесріблювання чорнового свинцю, усі вони по суті зводяться до двостадійного процесу, принципова схема якого представлена на рис. 5.12.

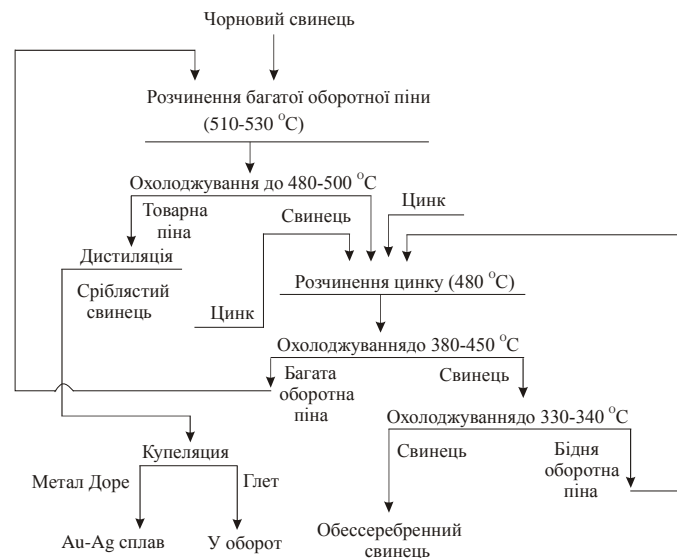


Рисунок 5.12 – Принципова технологічна схема знесріблювання свинцю цинком

Знесріблювання починають із розчинення багатой оборотной піни попередньої операції в розплаві вихідного чорнового свинцю, що знаходиться в рафінуючому котлі. Піну у вигляді блоків завантажують на поверхню ванни свинцю і при $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ інтенсивно перемішують. Звичайна кількість оборотной піни дорівнює $10\text{...}12\%$ маси ванни. Потім при зниженні температури до $510\text{...}480\text{ }^{\circ}\text{C}$ багату (товарну) піну, що спливла на поверхню, знімають. При виході піни, що складає $1,5\text{...}2,0\%$ маси свинцю, вона містить $60\text{...}110$

кг/т Ag, 100...200 г/т Au; 25...30 % Zn, 60...70 % Pb. У товарній піні до 10 % Pb і Zn перебуває у вигляді оксидів.

У свинці після знімання багатой піни повинне втримуватися не більш 150...300 г/т Ag. На поверхню такого свинцю завантажуються розрахункова кількість цинку при 480 °С. Потім при інтенсивному перемішуванні ванни розчиняють цинк у свинці. Звичайна тривалість розчинення 40...60 хв. Після закінчення розчинення приступають до знімання оборотної піни при безперервному охолодженні ванни від 480 до 330 °С.

Залежно від режимів охолодження зйоми оборотної піни піділяють на дві групи. Перша - багата піна, знята в інтервалі температур 450...480 °С, і друга - бідна піна, знята при 380...330 °С. Багаті і бідні піни складують окремо. Процес закінчують охолодженням ванни до 330...325 °С при вмісті срібла у свинці не більш 5 г/т.

Увесь цикл знесріблювання проводять в одному котлі. Тривалість знесріблювання свинцю в котлах місткістю 200...350 т складає 18...20 годин.

Витрата цинку залежить від вихідного вмісту срібла, ступеню очищення свинцю. При вмісті срібла 1...2 кг/т звичайно витрачається 8...15 кг/т цинку. Після знесріблювання у свинці втримується 0,6...0,7 % цинку, що становить 40...60 % вихідної кількості. Інший цинк переходить у товарну піну.

До недоліків розглянутого процесу слід віднести великі трудомісткість і тривалість, необхідність застосування ручної праці, велику кількість оборотних матеріалів. Ці недоліки в значній мірі усунуті в безперервному процесі знесріблювання цинком.

Процес безперервного рафінування здійснюється в котлах висотою 5...7 м. Котел перед початком роботи заповнюють знесрібленим свинцем. У верхній частині створюють шар розплавленого цинку. Чорновий свинець подають і верхню частину котла, де він при 600...650 °С насичується цинком і повільно осідає на дно. Поблизу дна розташований сифон, через який відводять знесріблений свинець.

При осіданні температура чорного свинцю знижується і відповідно знижується межа насичення його цинком і благородними металами. Тому зі свинцевого шару безупинно виділяються і переходять у цинковий шар кристали інтерметалевих з'єднань.

Безперервне знесріблювання, у порівнянні з періодичним, характеризується рядом переваг:

- 1) більш високою продуктивністю;
- 2) більш глибоким очищенням свинцю від благородних металів; (знесріблюваний свинець містить 0,7...1,5 г/т Ag);
- 3) різко поліпшеною якістю товарної піни; її вихід скорочується в 2... 3 рази при одночасному збільшенні в 2... 3 рази концентрації благородних металів і зменшенні втрат свинцю з піною в 7...10 раз.

Піну або сплав, одержувані при періодичному або безперервному знесріблювання, переробляють із метою максимального добування цинку для його повторного використання і одержання чистого від домішок золотосрібряного сплаву. Перше завдання в цей час вирішується методами дистиляції, в основі якої лежить значна відмінність між пружностями парів цинку та інших складових піни або сплаву. Цинк кипить при 906 °С, свинець при 1750 °С, золото і срібло - при температурах вище 2000 °С. Для рішення другого завдання використовують метод купелювання, заснований на більш високій спорідненості до кисню головних домішок і піни (Zn, Cd, As, Sb, Ti, Se, Cu, Bi), чим золота і срібла.

Дистиляція цинку з піни або сплаву здійснюється з використанням ретортних, вакуумних або електротермічних печей. Дистиляцію цинку в ретортах проводять у спеціальних печах, що мають форму куба з розміром ребра 2 м. Каркас печі виконаний із чавунної або сталеві рами. У середині піч викладена вогнетривкою цеглою. Бічними цапфами вона підтримується у висячому положенні і за допомогою черв'ячної передачі може нахилитися. У середині печі під кутом в 30° розташована графітошамотна реторта місткістю від 700 до 1600 кг. Нагрівання її здійснюється в результаті спалювання в печі мазуту або газу.

До устя реторти приєднаний конденсатор, розміри якого підбирають таким чином, щоб температура в далекому стосовно реторти кінці не перевищувала 500 °С. При більш високій температурі

підвищуються втрати цинку, при більш низькій - значна частина цинку конденсується у вигляді пилу, не придатного для вторинного використання.

Відгін цинку з вихідних матеріалів здійснюють у такий спосіб. У попередньо нагріту до 1000 °С реторту завантажують піну і кокс у кількості 2...4 %, необхідній для відновленні оксиду цинку. Потім до реторти приєднують конденсатор і щільно примазують його глиною. Піч нагрівають до 1250...1400 °С. При такому нагріванні температура в реторті не перевищує 1150..1200 °С. Перегрів печі неприпустимий, тому що при цьому реторти швидко виходять із ладу. Тривалість процесу дистиляції досягає 21 годин. По закінченню відгону цинку конденсатор від'єднують від горловини реторти, піч нахиляють і срібlistий свинець, що залишився в реторті, направляють на купелювання.

Добування цинку в конденсат у цьому процесі не перевищує 90...93 %. Ретортний свинець містить до 370 кг/т Ag, до 400 г/т Au, близько 50 % Pb і до 7 % Zn.

Процес дистиляції у ретортах має цілий ряд недоліків, серед яких слід зазначити необхідність ручної праці, високу трудомісткість, невеликий термін служби реторт (30...50 операцій), періодичність процесу. Ці недоліки в основному усунуті при використанні дистиляційного добування цинку в електротермічних печах.

Електротермічна установка для дистиляції срібlistої піни складається з електропечі, конденсатора цинкових пар і пиловловлювальних пристроїв. Трифазна електропіч опору потужністю 400 кВа, із площею поду 2,9 м² і висотою пічного простору 1,8 м укладена в сталевий кожух. Внутрішня частина печі футерована хромомагнетитовою цеглою. У стіні печі під подиною встановлена шпурова плита із двома льотками діаметром 30 мм, розташованими на рівні подини і на висоті 100 мм від неї. Через верхню льотку проводиться випуск свинцю і шлаків, через нижню - усього розплаву перед зупинкою печі на ремонт.

У склепінні печі передбачені отвори для електродів, завантаження матеріалів діаметром 100 мм і контролю стану розплавленої ванни діаметром 50 мм. В електропечі використовують графітовані

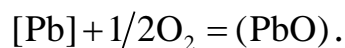
електроди діаметром 200 мм. Елементом опору служить розплав шлаків, що містить, %: 40...45 SiO₂, 20...30 CaO, 25...35 Na₂O. При температурах процесу (1250...1350 °С) його електропровідність 0,6...1,2 Ом⁻¹·см⁻¹. Шлак обмінюється раз в 7...10 днів і служить оборотним матеріалом для шахтних печей.

Завантаження піни, шихти для шлакового розплаву і відновника здійснюється поршнеvim живильником.

Пари цинку і газу з печі відводяться в конденсатор, що представляє собою прямокутну сталеву футеровану вогнетривкою цеглою камеру, наповнену на 1/3 рідким цинком. Розміри камери: 2,7×1,0×0,5 м. Через склепіння камери в розплав цинку на 70...100 мм опущений графітовий імпелер (частота обертання 500...950 об/хв). По поздовжніх сторонах конденсатора перебувають зумпфи для випуску рідкого цинку. Пил і газу з конденсатора надходять в інерційний пиловловлювач, а потім у рукавні фільтри. Печ і конденсатор працюють під тиском, регульованим пневматично. Температуру під склепінням печі підтримують у межах 1000...1100 °С. Температура цинку в конденсаторі дорівнює 520 °С.

У результаті плавки в печі одержують срібlistий свинець, який направляють на купелювання, конденсат, оксиди цинку, пил і газу. Проплав становить 3...4 т піни на 1 м² поду печі в добу. При цьому витрачається 600 кВт·год електроенергії, 5 кг електродів на 1 т піни. Витрата шлакових компонентів шихти на 1 т піни становить, кг: 5,3 піску, 8,4 вапна і 6,3 кальцинованої соди.

Отриманий і результаті дистиляції срібlistий свинець переробляється методом купелювання. Цей процес полягає в окисному рафінуванні срібlistого свинцю на поду полум'яної печі з великою поверхнею ванни при 1000...1100 °С, тобто вище температури плавлення (883 °С) глету. Основна реакція процесу окиснення свинцю з переведенням його в глет:



Тому що розчинність кисню у свинці і у золотосріблястому сплаві мізерно мала, то свинець і домішки окиснюються безпосередньо на поверхні розплаву через газову фазу.

Процес проводять у відбивних печах, що мають невелику висувну ванну (купіль). Наявність висувної ванни значно збільшує кампанію печі, тому що дозволяє вести перекладку купелі без порушення цілісності всієї печі, оскільки через агресивність глету термін служби купелі значно менше інших елементів печі (не більш 60 діб).

Купіль викладають із високосортної магнезитової цегли в плоскій металевій коробці. Її бічні стінки і поріг, через який зливається глет, захищають водо охолоджувальними кесонами. Поверхня ванни купелі $2,5 \dots 3,0 \text{ м}^2$, глибина $100 \dots 150 \text{ мм}$. Ванна нагрівається полум'ям, що проходять над нею від однієї бічної стінки до іншої.

Повітряний струмінь, спрямований на поверхню ванни із труби, розташованої в задній стінки печі, зганяє глет до зливого порога і безупинно оголює поверхню свинцю.

У цей час для прискорення процесу окиснення на вітчизняних заводах використовують повітря, збагачене до 28 % O_2 .

У піч завантажують чушки свинцю і безупинно зливають глет. Коли ванна заповниться сріблом, завантаження свинцю припиняють, окислюють залишки свинцю і срібла. Сплав срібла із золотом (97 %) відливають у чушки.

Питома продуктивність купеляційної печі складає $2 \dots 2,5 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{доб})$ срібlistого свинцю. Напівпродукти переробки (глет) переробляють в окремій купеляційної печі. При цьому одержують срібlistий свинець і шлаки. Срібlistий свинець разом з ретортним свинцем направляють на купелювання в основну піч, а шлаки використовують у якості оборотного для шахтної відновної плавки свинцевого агломерату.

Очищення чорного свинцю від вісмуту. При плавці свинцевого агломерату в шахтних печах основна частина вісмуту переходить у чорновий свинець. Вміст вісмуту у свинці досягає 0,4 %.

Свинець, забруднений вісмутом, застосовується в промисловості обмежено, тому що вісмут сильно знижує корозійну стійкість свинцю. Крім того, вісмут сам по собі являє велику цінність. Тому виникає питання про його добування. Але оскільки вісмут по хімічних властивостях мало відрізняється від свинцю, добування його зі свинцю зв'язане зі значними труднощами.

Розроблені в цей час способи очищення від вісмуту містять у собі або електролітичне рафінування, або пірометалургійну переробку чорного свинцю з використанням таких реагентів як кальцій і магній.

Застосування кальцію і магнію для виділення вісмуту засноване на утворенні тугоплавких і малорозчинних у розплаві свинцю інтерметалевих з'єднань: Bi_2Ca_3 ($t_{\text{пл}}=1350\text{ }^\circ\text{C}$), BiCa (розкладається при $1075\text{ }^\circ\text{C}$ на Bi_2Ca_3 і сплав); Bi_3Ca (розкладається при $505\text{ }^\circ\text{C}$ на BiCa і сплав); Bi_2Mg_3 ($t_{\text{пл}}=823\text{ }^\circ\text{C}$).

При низьких концентраціях вісмуту у свинці і в інтервалі температур рафінування $350\dots330\text{ }^\circ\text{C}$ в основному кристалізуються Bi_2Ca_3 , Bi_3Ca і Bi_2Mg_3 .

Як показують термодинамічні розрахунки і практика роботи, використання для рафінування одного магнію забезпечує зниження вмісту вісмуту тільки до $0,5\%$, одного кальції до $0,05\%$.

Спільне застосування магнію і кальцію при відношенні $2:1$ дозволяє знизити вміст вісмуту до $0,01\%$, що пов'язане з утворенням у такій системі з'єднання (Bi_2CaMg_2), менш розчинного, у порівнянні з розглянутими вище.

Для одержання більш глибокого очищення від вісмуту у свинець додають сурму. Сурма в присутності кальцію і магнію утворює з вісмутом з'єднання типу BiCaMgSb_2 , яке ще більш нерозчинне, у порівнянні із з'єднаннями розглянутими вище. Це дозволяє знизити вміст вісмуту до $0,004\%$.

На практиці процес видалення вісмуту здійснюють і звичайних рафінуючи котлах з використанням різних технологічних схем, одна з яких представлена на рис. 5.13. У результаті одержують багаті вісмутом дроби ($2\dots3\%$ Bi), які і є «сировиною» для добування з них вісмуту.

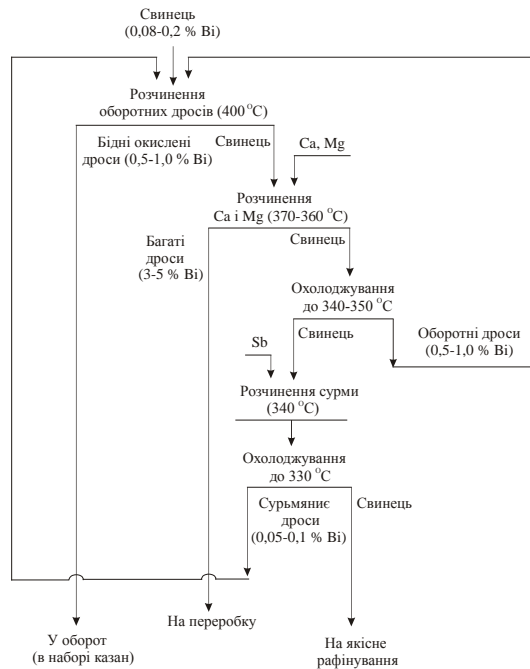


Рисунок 5.13 - Принципова технологічна схема очистки свинцю від вісму

Свинець, отриманий у результаті очищення від вісму, містить 0,03...0,07 % Са і 0,12...0,18 % Mg, а також деяку кількість сурми і цинку. Для їхнього видалення проводять остаточне рафінування свинцю, головним чином, лужним методом, який по суті не відрізняється від лужного рафінування, описаного вище.

Остаточно очищений від усіх домішок свинець розливають у чушки масою 30...40 кг на карусельній або стрічкової розливній машині. У вітчизняній практиці найбільше поширення одержали карусельні розливні машини.