

## Лекція 7. ВИРОБНИЦТВО ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.

*Важкі кольорові метали* за масштабами їх виробництва і споживання ділять на основні і малі (всього 11 шт.). До основних відносять: мідь *Cu*, свинець *Pb*, цинк *Zn*, нікель *Ni* і олово *Sn*, які є біржовими металами, до малих - кадмій *Cd*, кобальт *Co*, вісмут *Bi*, сурму *Sb*, миш'як *As*, ртуть *Hg*.

### Металургія міді

Вміст міді в земній корі невеликий (0,01 мас. %), але вона частіше, ніж інші метали, зустрічається в самородному стані, причому самородки міді досягають значної величини. Цим, а також порівняно легка обробка міді пояснюється те, що вона раніше інших металів була використана людиною.

Чиста мідь – елемент з номером 29 – тягучий в'язкий метал світло-рожевого кольору, легко прокатується в тонкі листи. Щільність міді 8,96 г/см<sup>3</sup>, температура плавлення 1083 °С, температура кипіння 2543 °С.

Мідь, її з'єднання і сплави знаходять широке застосування в різних галузях промисловості. У електротехніці мідь використовується в чистому вигляді: у виробництві кабельних виробів, шин голого і контактного дротів, електрогенераторів, телефонного і телеграфного устаткування і радіоапаратури. З міді виготовляють теплообмінники, вакуум-апарати, трубопроводи. Більше 30 % міді йде на сплави. Сплави міді з іншими металами використовують в машинобудуванні, в автомобільній і тракторній промисловості (радіатори, підшипники), для виготовлення хімічної апаратури.

Висока в'язкість і пластичність металу дозволяють застосовувати мідь для виготовлення різноманітних виробів з дуже складним візерунком. Дріт з червоної міді у відпаленому стані, стає настільки м'яким і пластичним, що з неї без зусиль можна вити всілякі шнури і вигинати найскладніші елементи орнаменту.

Металургійні процеси виробництва міді на заводах вторинної кольорової металургії, як правило, включають піро- і гідрометалургійний (електролітичний) переділи (рис. 1).

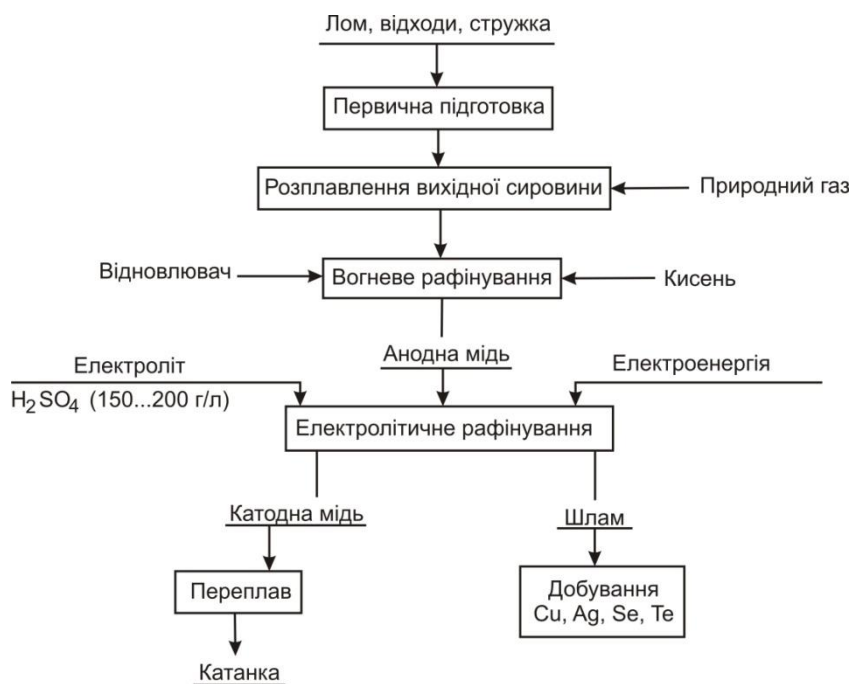


Рисунок 1 – Технологічна схема переробки лома і відходів міді з метою одержання мідної катанки.

Лом, відходи і стружка, що містять мідь, піддаються класифікації і первинній підготовці. Первинна підготовка містить у собі: піротехнічний контроль; радіаційний контроль; видове сортування; класифікацію по кружності; оброблення і компактування відходів; сепарацію лома і відходів

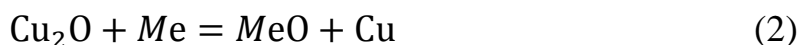
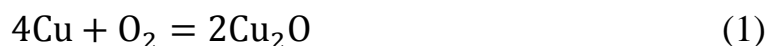
Далі здійснюється розплавлення вихідної сировини у відбивних печах, а також операції вогневого рафінування міді.

Отримана анодна мідь відповідного якості піддається другій стадії рафінування – електролізу. Результатом електролізу є катодна мідь, яка направляється на виробництво катанки.

Вогневе рафінування міді.

Домішки окислюються повітрям, який вдувають в ванну. Спочатку переважно окислюється мідь, потім починається окислення домішок (Me–двовалентний метал) розчиненим у мідній ванні оксидом міді (I) і процес рафінування описується реакціями:

Оксиди домішок нерозчинні у міді і видаляються з поверхні ванни у вигляді шлаку. При постійній температурі і насиченні розплаву міді її оксидом залишкова концентрація домішки що видаляється тим менше, чим більше її спорідненість до кисню.



Рафінувальні шлаки багаті міддю і їх переробляють, повертаючи на конвертування. Злитки рафінованої міді (аноли) піддають електролітичному рафінування. Вогневе рафінування є попередньою операцією, ціль якої полягає у видаленні основної частини домішок, а при розливанні – додати їй форму анодів. Процес вогневого рафінування чорної міді складається з наступних основних стадій: окиснення, шлакування домішок і відновлення оксиду міді, розчиненого в рідкій міді різними відновниками, при цьому одночасно відбувається і дегазація мідної ванни.

Вогневе рафінування вторинної міді здійснюється в таких же полум'яних відбивних печах, як і рафінування конвертерної міді, виплавленої з руд. Сам процес мало чим відрізняється від вогневого рафінування первинної конвертерної міді. Рафінування міді є окисний процес, здійснюваний за допомогою продувки повітрям розплавленої мідної ванни з наступним її відновленням шляхом «дражніння». Дражніння проводиться свіжозрубаною деревиною, у результаті чого утворюється шлаки, у який переходить більша частина домішок. Однак процес вогневого рафінування вторинної міді має ряд істотних особливостей, що пояснюється відмінністю состава первинної і вторинної міді.

Вторинна мідь, як правило, більш забруднена домішками. Кількість домішок у нижчій марці первинної міді досягає максимально 2,5 %. У вторинній міді – більш 4,0 %, крім того, така мідь містить менше благородних металів, сірки, селен, телуру, миш'яку і вісмут. Основна особливість полягає в утворенні значно більшої кількості рафінуючих шлаків, тому стіни і під анодних печей повинні мати хромомагнетитову кладку. Для ошлакування

домішок, особливо свинцю, необхідно вводити кварцовий флюс, тому в печах вогневого рафінування вторинної міді, як правило, роблять відкоси із кварцового піску, поновлювані після кожної плавки і, крім того, іноді завантажують кварц на подину печі.

При вогневому рафінуванні вторинної чорнової міді з підвищеним вмістом миш'яку і сурми іноді, прибігають до описаного вище чергування окиснення і відновлення металу або до використання лужних добавок. Заводи, що переробляють тільки вторинну чорнову мідь або мідь разом з первинним металом, одержують аноди зі вмістом сурми в межах від 0,0047 % до 31 %. Вміст миш'яку в міді на цих заводах коливається в діапазоні від 0,0026 % до 0,22 %.

Вторинна чорнова мідь часто забруднена нікелем, що змушує застосовувати добавку залізного флюсу для руйнування «слюдки», особливо якщо пропускна здатність відділення регенерації електроліту не дозволяє очищати розчин електролітного цеху від великої кількості нікелю.

У вторинній сировині звичайно втримується олово. При вогневому рафінуванні олово окислюється в основному до  $\text{SnO}_2$ . Дослідженнями, проведеними з міддю, що містить олово, було встановлено, що лише від 1 % до 5 % олова, що залишається в металі після окиснення, перебуває в металевій формі. Основна частина олова в міді присутня у вигляді  $\text{SnO}_2$ , що представляє собою довгі голчасті і зірчасті кристали. Ці кристали важко виділяються з металевого розплаву, що обумовлює повільне зменшення змісту олова в міді при її окисненні. Крім того,  $\text{SnO}_2$  не утворює силікатів, що ускладнює видалення цієї домішки при рафінуванні. Видаленню олова сприяє добавка основних флюсів, що утворюють станати, легко розчинні в шлаках. Звичайне олово викликає менше утруднень при рафінуванні, чим сурма і свинець, і його вміст в анодній міді рідко перевищує 0,05 %.

Вогневе рафінування вторинної чорнової міді здійснюється в полум'яних відбивних печах. Застосовують як стаціонарні, нерухливі відбивні печі, так і поворотні (циліндричні), а також безупинно обертові навколо поздовжньої осі печі. Місткість печей для рафінування коливається в межах від 1 до 400 т.

Для опалення рафінуючи печей застосовне будь-яке паливо: кам'яне вугілля, природний або генераторний газ, мазут. Для опалення печей великої ємності застосовують вугільний пил, мазут, газ. Вважається неприпустимим тільки застосування палива, що містить сірі більш 2 %.

Під печі може бути викладено як основним вогнетривом, так і кислим, тобто може бути з магнезиту (хромомagneзиту) або з динасу. Форма печі залежить від її місткості і конструкції. Як невеликі, так і дуже великі печі нема рації робити, що повертаються; при малій місткості печі зручність обслуговування, що досягається застосуванням печей, що повертаються, не виправдовує ускладнення конструкції печі і додаткового догляду за механізмом повороту. У той же час внаслідок великої поверхні охолодження на одиницю місткості різко зростають теплові втрати. Застосуванню печей, що повертаються, і тим більше обертових печей досить великої місткості перешкоджає занадто велика маса печі, тому що потрібна підвищена міцність конструкцій, що також не виправдовується зручністю, що досягається, обслуговування Печі ж середніх розмірів зручно робити, що повертаються або обертовими, оскільки це обкладає обслуговування печі, поліпшує умови нагрівання і зливу металу.

При будівлі печі з кислим подом основні елементи конструкції печі не міняються, а змінюється тільки матеріал кладки. Щоб уникнути швидкого руйнування кладки шлаками, навіть у печі з кислим подом, на рівні утвору шлаків стіни викладаються в кілька рядів хромомagneзитовою цеглою, яка утворює своєрідний основний пояс.

Анодну мідь розливають у виливниці, установлені на горизонтальних розливних машинах карусельного типу. При ємності анодної печі до 250 т і продуктивності розливної машини 40 т анодів у годину тривалість розливання чорної міді складає від 5 до 6 години і більше. Усе це час у печі підтримують слабо відновну атмосферу. Для кращого запобігання міді, що розливається, від окиснення киснем повітря поверхня міді у ванні печі і у жолобах по шляху до розливної машини покривають деревним вугіллям. За час одного оберту карусельної розливної машини аноди повинні охолонути і затвердіти. Для

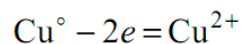
прискорення затвердіння після утворення скоринки поверхня анодів зрошуються водою. Щоб уникнути приварки металу анода до металу виливниці, внутрішня поверхня виливниці оббризується вапняним молоком. На заводах розливання анодів від випуску металу з рафінуючої печі до одержання охолоджених анодів повністю механізована і автоматизована.

Загальна тривалість операції рафінування чорної міді при завантаженні і плавці чушок становить звичайно 24 години, у тому числі: 10...12 годин – завантаження і розплавлювання, 3...4 години – продувка і скачування шлаків, 3...4 години – дражніння, 5...6 годин – розливання.

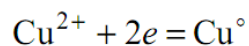
Електролітичне рафінування міді.

Електролітичне рафінування засноване на відмінності електрохімічних властивостей міді і домішок, що містяться в ній. Мідь відноситься до групи електропозитивних металів, її нормальний потенціал + 0,34 В, що дозволяє здійснювати процес електролізу у водних розчинах (зазвичай в сірчанокислих).

Сумарна концентрація домішок в анодному міді досягає 0,5 %. У процесі електролізу анодна мідь розчиняється за схемою:



а на катодах іони  $\text{Cu}^{2+}$  з електроліту відновлюються:



Аноди розчиняються протягом 22...24 діб, залишки їх (скрап, близько 15 % по масі) є оборотним матеріалом. Домішки, потенціали яких негативніше, ніж у міді (Fe, Zn, Ni та ін.), розчиняються в електроліті, а домішки з більш позитивними, ніж у міді, потенціалами (Au, Ag і ін.) і хімічні сполуки ( $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) випадають в осад на дно ванни – шлам, з якого надалі витягують благородні метали, селен і телур.

Домішки, що перейшли в електроліт, не можуть осідати разом з міддю, вони накопичуються в ньому і для попередження забруднення катодного осаду електроліт очищають (регенерують) і потім повертають у ванни, а частина електроліту направляють на виробництво мідного купоросу.

Метою електролітичного рафінування вторинної міді є одержання катодної міді. Домішки, що містяться в міді, переходять при цьому в шлам або

в розчин, у тому числі в шлам переходять благородні метали. Електролітичне рафінування вторинної міді проводиться в тих же умовах, що і при рафінуванні первинної міді, і принципово від нього не відрізняється.

Особливістю рафінування вторинної міді є висока концентрація в ній деяких домішок. Так, наприклад, підвищений вміст свинцю приводить до посиленої пасивації анодів та їх нерівномірному розчиненню внаслідок утворення плівки оксидів основних солей. Підвищений вміст домішок в анодах вторинної міді часто приводить до того, що при електролітичному рафінуванні вміст міді в електроліті не підвищується, як це буває звичайно, а навпаки, знижується і доводиться не виділяти мідь із електроліту, а навпроти, уводити її для підтримки концентрації міді в електроліті на винному рівні.

Аноди із вторинної міді характеризуються, головним чином, підвищеним вмістом нікелю, сурми і свинцю, а також зниженим вмістом благородних металів, селен, телуру і миш'яку.

Вміст у вторинній міді золота рідко перевищує 2 г/т, срібла від 100 до 150 г/т, селен і телуру також значно менше, чим у міді, виплавленої з руд. Рафінована катодна мідь, одержувана із вторинної міді, не відрізняється по якості від катодної міді, одержуваної з руд, і може відповідати маркам М0 до М00к.

Метою електролітичного рафінування є одержання чистої високоякісної міді й одержання шламу, що містить наступні метали: Cu, Pb, Sb, Sn, Ag. Для цього здійснюють розчинення анодів із чорнової міді дією постійного струму в розчині сірчаної кислоти і одночасно осаджують із розчину чисту мідь на катоді під впливом постійного струму. Електролітичне рафінування міді переслідує дві мети: 1) одержання міді високої чистоти (99,90...99,99 % Cu), що задовольняє вимогам більшості споживачів; 2) добування попутно з рафінуванням шляхетних і інших коштовних компонентів (Se, Ti, Ni, Bi та ін.).

Слід зазначити, що чим вище у вихідній міді вміст благородних металів, тем нижче буде собівартість електролітної міді. Саме тому при конвертуванні мідних штейнів прагнуть використовувати в якості флюсу золотовмісні кварцити.

Для здійснення електролітичного рафінування міді аноди, відлиті після вогневого рафінування, поміщають в електролізні ванни, заповнені сірчаноокислим електролітом. Між анодами у ваннах розташовуються тонкі мідні аркуші – катодні основи. При включенні ванн у мережу постійного струму відбувається електрохімічне розчинення міді на аноді, перенос катіонів через електроліт і осадження її на катоді. Домішки міді при цьому в основному розподіляються між шламом (твердим осадом на дні ванн) і електролітом. У результаті електролітичного рафінування одержують катодну мідь, шлам, що містить благородні метали, селенів, телур і забруднений електроліт, частина якого іноді використовують для одержання мідного й нікелевого купоросу. Крім того, внаслідок неповного електрохімічного розчинення анодів одержують анодні залишки (анодний скрап).