

## **Лекція «ВИПАЛ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ»**

**Мета вивчення теми:** вивчити сутність, різновиди, особливості та призначення випалу, хімізм і технологію окислювального випалу молібденітового концентрату, особливості кальцинувального випалу, спікання боксито-содово-вапнякової шихти.

### **План**

- 1 Види, сутність, призначення і особливості випалу в кольоровій металургії.
- 2 Технологічні особливості випалу молібденітового концентрату.
- 3 Фізико-хімічні особливості кальцинувального випалу.
- 4 Технологічні особливості спікання боксито-содово-вапнякової шихти.

**Ключові терміни і поняття:** спек, недогарок, плав, стехіометрично ненасичена шихта, кінетичний режим, дифузійний режим, температура спалаху, автогенний процес, киплячий шар, сублимація, вилучення, каустичний модуль, вапняний модуль.

### **1 ВИДИ, СУТНІСТЬ, ПРИЗНАЧЕННЯ І ОСОБЛИВОСТІ ВИПАЛУ В КОЛЬОРОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ**

Випал – пірометалургійний процес, який відбувається за відносно високих температур (500-1200 °C), але частіше навіть без часткового розплавлення матеріалу.

Випал є процесом, під час якого змінюються основні характеристики вихідної сировини (хімічний і гранулометричний склад) внаслідок взаємодії твердих і газоподібних фаз. Усі процеси при випалі проходять між твердими і газоподібними фазами, при цьому вирішується завдання одержання таких хімічних сполук основного металу, які зручні для наступних переділів. Крім того, випал використовують для добування з вихідної сировини коштовних супутніх елементів (наприклад, сірки при випалі сульфідних концентратів для використання її у виробництві сірчаної кислоти або елементарної сірки; концентратів ренію при переробці молібденових концентратів) і для видалення з вихідного матеріалу елементів, шкідливих для наступних операцій або, що різко знижують якість цільового продукту (наприклад, миш'яку і сурми при випалі сульфідних свинцевих, цинкових і мідних концентратів). За складом кінцевого продукту (недогарка) і виду газоподібного реагенту розрізняють кілька видів випалу.

У технологічних схемах виробництва кольорових металів операції випалу широко використовують для рішення ряду завдань.

По-перше, для одержання матеріалів, зручних для ефективного їх використання на наступних за випалом металургійних переділах. Наприклад, випалом сульфідних цинкових і молібденових концентратів вирішується

завдання переведення сульфідів цинку і молібдену, нерозчинних у розчинах сірчаної кислоти і аміаку, у добре розчинні в цих розчинах оксиди. Частковий випал високосірчистих мідних концентратів призначений для виведення з нього частини сірки з метою одержання матеріалу такого складу, переробка якого на наступній стадії дозволяє одержати штейн із заданою концентрацією в ньому міді. На стадії випалу сульфідних свинцевих концентратів вирішується завдання його підготовки до шахтної відновної плавки, що здійснюється переведенням вуглецем сульфідного продукту випалу у вигляді великих, міцних шматків (агломерату) з великою поверхнею. Використання випалу для переробки цільових продуктів гідрометалургійних схем, таких як  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , пов'язане з необхідністю їх переведення у відповідні оксиди зручні для перетворення їх у метали, або у відповідні хімічні сполуки.

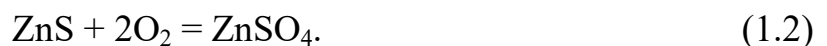
По-друге, випал у металургійних схемах використовують для видобування з вихідної сировини коштовних супутніх елементів. Наприклад, при випалі сульфідних концентратів, поряд з основною проблемою, вирішується завдання виводу сірки в самостійну фазу для використання її у виробництві сірчаної кислоти або елементарної сірки. При переробці молібденових концентратів звичайно задаються метою не тільки одержання розчинних з'єднань молібдену і сірки, але й концентратів ренію. Випал сульфідних свинцевих концентратів, що містять мідь, застосовують для одержання матеріалу такого складу, з якого на наступній стадії можна ефективно добути мідь у самостійний продукт (штейн).

По-третє, випал застосовують для видалення з вихідного матеріалу елементів, шкідливих для наступних металургійних операцій, або тих, що різко знижують якість цільового продукту. Наприклад, при випалі сульфідних свинцевих, цинкових і мідних концентратів прагнуть вилучити максимальну кількість миш'яку та сурми. Внаслідок попереднього випалу золотовмісних руд і концентратів з підвищеним вмістом сірки, миш'яку, сурми та міді три перші компонента переводять у газову фазу і виділяють нерозчинні в ціаністих розчинах сполук міді. Отримані під час такої обробки матеріали різко підвищують техніко-економічні показники виробництва благородних металів.

*Окислювальний* випал сульфідних руд і концентратів здійснюють для перетворення сульфідів металів за допомогою обробки при підвищених температурах киснем повітря у водорозчинні форми: оксиди (окислювальний випал) або сульфати (сульфатизуючий випал). Так, окислювальний застосовують для випалу сульфідних концентратів міді, цинку, молібдену, нікелю.:



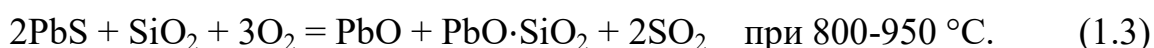
Якщо метою випалу є одержання сульфатів, то процес проводять при більш низьких температурах (500-600 °C):



Окислювальний випал здійснюють у печах киплячого шару (печах КШ).

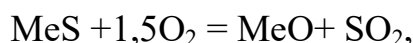
Випал у киплячому шарі заснований на тому, що шар концентрату в порошкоподібному стані продувається знизу повітрям і здобуває рухливість, близьку до властивостей рідини. Стан такого псевдорідинного шару зовні схоже на його кипіння. Частинки концентрату, що перебувають у зваженому стані, не виходять за певні межі висоти шару та обмиваються окиснювачем (киснем повітря) при максимальному контакті з ним.

*Агломераційний* (спікливий випал) використовується для перетворення вихідного порошкоподібного матеріалу в грудковий (агломерат). Процес агломерації здійснюється за рахунок рекристалізації матеріалу без його розплавлення або внаслідок утворення невеликої кількості рідкої фази, яка при застиганні зв'язує (склеює) частинки порошку в грудковий продукт:



Цей вид випалу застосовують у виробництвах свинцю, міді, нікелю, цинку перед плавкою руди в шахтних печах. Випалу піддають суміш сульфідного концентрату із флюсом ( $\text{SiO}_2$ ). Утворена легкоплавка складова ( $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ ) розплавляється при температурі близько  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  і виконує роль зв'язування. У процесі агломерації сірка «випалюється» з концентрату і сульфід переходить в оксид. Гази, багаті на  $\text{SO}_2$ , ідуть на виробництво сірчаної кислоти. Процес здійснюється на агломераційних машинах.

Випал сульфідних матеріалів використовують у технологічних схемах з метою одержання продукту (недогарка), у якому коштовні метали перебувають у вигляді оксидів або сульфатів. Утворення таких сполук при випалі відбувається в результаті взаємодії сульфідів з киснем за реакцією:



напрямок і повнота перебігу якої визначається величиною зміни енергії Гіббса  $\Delta G^0$  і константи рівноваги  $K_p$ .

З термодинаміки відомо, що мимовільно, тобто без витрати роботи ззовні, будь-яка система, у тому числі хімічна, може переходити тільки в більш стійкий стан. При постійній температурі і тиску такий перехід завжди супроводжується зменшенням енергії Гіббса і великими значеннями константи рівноваги.

Аналіз даних окиснення основних сульфідів (табл.1.1) для обраного інтервалу змін температури показує:

- 1) зміни енергії Гіббса для всіх реакцій мають негативне значення і, отже, усі ці реакції протікають у бік утворення оксидів або сульфатів;
- 2) реакції протікають практично необоротно, внаслідок великих значень констант рівноваги;
- 3) при підвищенні температури випалу ступінь перетворення сульфідів в оксиди зменшується внаслідок зниження величини  $\Delta G^0$  і  $K_p$ .

При виборі умов для окислювального випалу, у тому числі температурних, слід ураховувати можливість протікання конкуруючих реакцій. Зокрема, у реальних умовах, коли випал проводять із надлишком окиснювача,

кисень може взаємодіяти із сірчистим ангідридом по реакції:



Глибина протікання цієї реакції залежить від величини константи рівноваги:

$$K_p = P^2(\text{SO}_3) / (P(\text{SO}_2) \cdot P(\text{O}_2)), \quad (1.5)$$

де  $P(\text{SO}_3)$ ,  $P(\text{SO}_2)$ ,  $P(\text{O}_2)$  – парціальні тиски  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_2$  у газовій фазі відповідно.

Таблиця 1.1 – Залежність  $\Delta G^0$  (Дж/моль) і  $\lg K$  реакцій типу  $\text{MeS} + 1,5\text{O}_2 = \text{MeO} + \text{SO}_2$  від температури (К)

Реакція	673		773	
	$\Delta G^0$	$\lg K$	$\Delta G^0$	$\lg K$
$\text{Ag}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_2$	–	–	–201120	13,50
$\text{Cu}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	–324258	25,10	–312029	20,90
$\text{FeS} + 1,5\text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$	–412128	29,10	–365577	24,60
$\text{FeS} + 5/3\text{O}_2 = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	–453903	35,20	–439531	29,60
$\text{NiS} + 1,5\text{O}_2 = \text{NiO} + \text{SO}_2$	–362519	28,10	–338719	22,80
$\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$	–	–	–385857	26,02
$\text{CoS} + 1,5\text{O}_2 = \text{CoO} + \text{SO}_2$	–392000	30,50	–386000	26,00
$\text{CuS} + \text{O}_2 = \text{CuSO}_4$	–508037	38,40	–477182	32,10
$\text{FeS} + \text{O}_2 = \text{FeSO}_4$	–595562	46,20	–558774	37,60
$\text{NiS} + \text{O}_2 = \text{NiSO}_4$	–555384	43,10	–510006	34,20
$\text{ZnS} + \text{O}_2 = \text{ZnSO}_4$	–	–	–516836	31,95
Реакція	873		973	
	$\Delta G^0$	$\lg K$	$\Delta G^0$	$\lg K$
$\text{Ag}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_2$	–178020	10,25	–144000	7,55
$\text{Cu}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	–300674	17,95	–288398	15,10
$\text{FeS} + 1,5\text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$	–356234	21,20	–345926	18,15
$\text{FeS} + 5/3\text{O}_2 = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	–429218	25,50	–412296	21,60
$\text{NiS} + 1,5\text{O}_2 = \text{NiO} + \text{SO}_2$	–315926	18,80	–291462	15,35
$\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$	–378273	22,60	–372401	19,19
$\text{CoS} + 1,5\text{O}_2 = \text{CoO} + \text{SO}_2$	–379200	22,70	–371980	19,55
$\text{CuS} + \text{O}_2 = \text{CuSO}_4$	–450969	26,90	–	–
$\text{FeS} + \text{O}_2 = \text{FeSO}_4$	–522333	31,10	–485983	26,50
$\text{NiS} + \text{O}_2 = \text{NiSO}_4$	–464964	29,90	–419628	22,30
$\text{ZnS} + \text{O}_2 = \text{ZnSO}_4$	–485348	28,98	–455321	24,34

З рівняння (1.5) неважко одержати вираз для розрахунків концентрації сірчаного ангідриду в газовій фазі

$$P(\text{SO}_3) = P(\text{SO}_2) \cdot P(\text{O}_2)^{1/2} \cdot K_p^{1/2}, \quad (1.6)$$

у якому константа рівноваги залежить від температури і розраховується за формулою:

$$\ln K_p = - \Delta G_p^0 / (RT),$$

де  $\Delta G_p^0$  – стандартна зміна енергії Гіббса реакції (1.4), обумовлена різницею між величинами стандартних змін енергії Гіббса при утворенні  $SO_2$  і  $SO_3$  з елементів:

$$\Delta G_p^0 = 2\Delta G_{SO_2} - 2\Delta G_{SO_3}.$$

Результати розрахунків константи рівноваги при різних температурах представлено на рис.1.1.

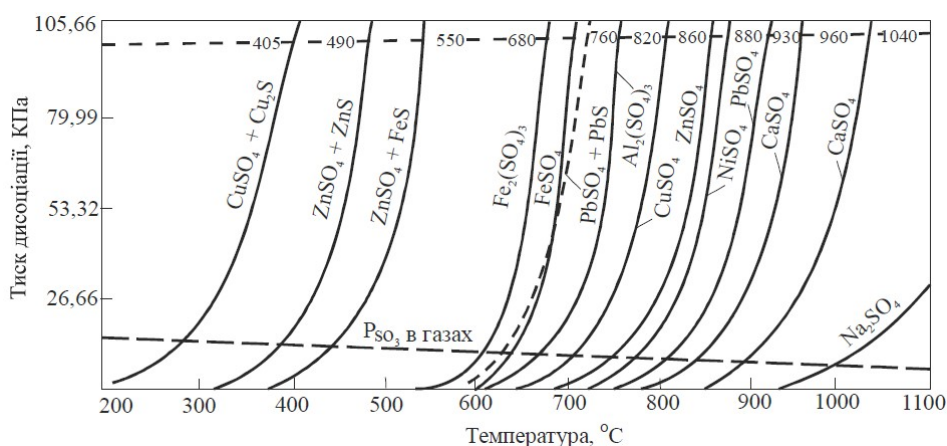
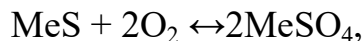


Рисунок 1.1 – Залежність тиску дисоціації сульфатів металів від температури

Аналіз рівняння (1.6) вказує на можливість зміни величини  $P_{SO_3}$ , при випалі в широкому інтервалі. Причому зміна величини  $P_{SO_3}$ ,

можливо регулюванням як температури, так і складу газового середовища по концентрації в ній кисню й сірчистого газу. Важливість організації такого керування пов'язана з тим, що саме величина парціального тиску сірчистого газу в грубних газах визначає процеси сульфатоутворення і, отже, хімічний склад недогарка.

Дійсно, у результаті взаємодії кисню із сульфідами поряд з оксидами можливе утворення сульфатів металів за реакцією



які при нагріванні дисоціюють



$$K'p = P'_{SO_3}.$$

Дисоціація сульфатів може відбуватися в той або інший бік залежно від тиску сірчистого газу в грубних газах і тиску дисоціації сульфату  $P_{SO_3}$ . Розраховуючи характеристиками сульфату  $SO_3$   $P$ , у пічних газах (рис.1.1), вирішують питання про можливість або неможливість утворення сульфату. Утворення сульфату стає можливим, якщо тиск  $SO_3$   $P$ , у пічних газах більше або дорівнює тиску дисоціації сульфату, тобто сульфат утворюється, якщо

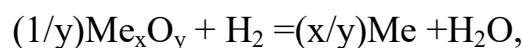
$P_{\text{SO}_3} > P'_{\text{SO}_3}$ . А якщо ні, то утворення сульфату неможливо, а сульфат, що вже утворився, повинен розкластися. Отже, змінюючи склад пічних газів, як це було показано вище, можна міняти і якісний склад недогарка, тобто співвідношення в ньому оксидних і сульфатних форм металів.

З діаграми (рис.1.1) видно, що випал сульфідних матеріалів при низьких температурах сприяє утворенню сульфатів і внаслідок того, що тиск дисоціації при цих температурах нижче, тому і тиск  $P'_{\text{SO}_3}$  пічних газах вище.

Тому, якщо метою випалу є одержання сульфатів, то процеснеобхідно проводити при відносно низьких температурах. Так, сульфатизуючий випал мідних матеріалів необхідно проводити при температурах не вище 700 °С. Важливо відзначити при цьому, що випал при таких температурах приводить не тільки до одержання добре розчинних сполук міді ( $\text{CuSO}_4$ ), але й до переходу піриту, велика кількість якого міститься в мідних концентратах, у нерозчинні форми ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Це дозволяє відокремити основну масу заліза на наступній стадії вилуговування.

Зазвичай сульфатизуючий випал, впроваджений на багатьох закордонних заводах, проводять у печах киплячого шару з надликом кисню. Так, на підприємстві «Багдат Копер» (США) здійснюють сульфатизуючий випал мідних концентратів, що містять 30-48 %  $\text{Cu}$  і 23 %  $\text{Fe}$ . Випал виконують у печах киплячого шару діаметром 6,7 м кожна. Концентрат завантажують у вигляді пульпи с вмістом твердого близько 86 %. За температури випалу 690 °С недогарок містить 75 % сульфатної міді і близько 22,5 % оксидів міді. Добування міді в розчин на стадії вилуговування становить 97 % вихідного вмісту в концентраті.

Відновний випал у металургії кольорових металів використовують для одержання металів ( $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Ge}$  та ін.) з оксидів, а також для перетворення вихідної сировини в матеріали, зручні для наступних металургійних процесів. Відновниками при відновному випалі служать водень, угарний газ, сірка та ін. Процес відновлення оксидів металів воднем можна описати реакцією:



якій відповідає константа рівноваги

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} = \% \text{H}_2\text{O} / \% \text{H}_2.$$

де %  $\text{H}_2\text{O}$  і %  $\text{H}_2$  – відсотки (об'ємні) водяної пари і водню в рівноважній газовій фазі, відповідно.

Аналіз даних, представлених у табл.1.2, вказує на складний характер взаємодії оксидів металів з воднем. Ця складність зумовлена, з одного боку, утворенням при відновленні ряду проміжних сполук і, з іншої, відмінністю термодинамічних характеристик цих сполук.

Реакції відновлення окислів вольфраму ендотермічні, тому відповідно до принципу Ле-Шательє підвищення температури зрушує рівновагу реакції у бік відновлення. Однак швидкість реакцій в Реакція Температура, умовах,



близьких до рівноважних, невисокі, тому у виробничих умовах прагнуть забезпечити надлишок водню в парогазовій фазі.

Таблиця 1.2 – Термодинамічні характеристики реакцій відновлення оксидів металів воднем

Реакція	Температура, °С	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$H_{298}^0$ , кДж/моль
$WO_3 + 0,1H_2 = WO_{2,9} + 0,1H_2O$	630	2,5	
	750	8,1	167
	630	1,3	
$WO_{2,9} + 0,18H_2 = WO_{2,72} + 0,18H_2O$	750	4,9	69,5
$WO_{2,72} + 0,72H_2 = WO_2 + 0,72H_2O$	630	0,8	21,5
$WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O$	750	1,0	
	630	0,21	
	750	0,43	38,4
$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$	400	$5,0 \cdot 10^7$	
	600	$1,7 \cdot 10^6$	-84,0
	645	0,234	
	927	0,550	105,3
$MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O$	25	$1 \cdot 10^{10} \cdot 8$	
$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$	600	$1 \cdot 10^{11}$	-62,0

Із цією метою водень спочатку очищають від домішок кисню і води, організують протитечію твердої і газової фаз, і пропускають водень через піч зі значно більшими швидкостями, чим потрібно по розрахунках для відновлення потрапляючих у піч оксидів вольфраму.

Підвищення температури прискорює відновлення оксидів вольфраму. Однак максимальну температуру відновлення обмежують 700 °С на стадії перетворення  $WO_3$  в  $WO_2$  і 850-900 °С – на стадії одержання металевого вольфраму з  $WO_2$ . Обмеження температури пов'язане з тим, що в процесі водневого відновлення необхідно одержувати порошок металевого вольфраму тільки певного гранулометричного складу. Підвищення температур відновлення як на першій, так і на другій стадіях буде сприяти небажаному укрупненню часток вольфраму.

Як правило, у виробничих умовах процес відновлення  $WO_3$  проводять у дві стадії. На першій стадії одержують  $WO_2$ , а на другий порошок металевого вольфраму. Кожну стадію проводять на окремих групах печей. Такий поділ полегшує більш гнучке регулювання режимів відновлення і підвищує питому продуктивність печей. Зростання продуктивності печей пов'язано з тим, що насипна маса порошку при перетворенні  $WO_3$  в  $WO_2$  зменшується приблизно вдвічі. Це дозволяє при засипанні човників перед другою стадією збільшити завантаження на одиниці об'єму човників.

Під *хлоруючим випалом* (хлорування) або *фторуючим* (фторування), мають на увазі процеси, у яких хлор або фтор у зв'язаному або вільному вигляді вступають у взаємодію з оксидами елементів або іншими їхніми сполуками, утворюють при цьому різні галогеніди.

Перевага цих процесів перед іншими металургійними способами переробки сировини полягає в тому, що галогеніди, що утворюються при цьому, характеризуються температурами кипіння (табл.1.3), значно більш низькими, чим для вихідних матеріалів. Ці важливі властивості галогенідів дозволяють при переробці багатокомпонентної сировини виділяти з нього корисні елементи при відносно низьких температурах з використанням простих і ефективних технологічних прийомів. Простота і ефективність прийомів розділення галогенідів, а також можливість одержання з них металів високої якості, послужили підставою для широкого використання таких випалів у виробництві цілого ряду кольорових металів.

Таблиця 1.3 – Температури кипіння деяких галогенідних металів

Галогенід	Температура кипіння, °С	Галогенід	Температура кипіння, °С
MgF <sub>2</sub>	2227,0	TiCl <sub>4</sub>	136,5
NaCl	1465,0	SiCl <sub>4</sub>	57,0
KCl	1405,0	VOCl <sub>2</sub>	127,0
CaCl <sub>2</sub>	1900,0	NbCl <sub>5</sub>	248,3
MnCl <sub>2</sub>	1190,0	TaCl <sub>5</sub>	234,0
MgCl <sub>2</sub>	1413,0	NbOCl <sub>3</sub>	400,0
Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	319,0	FeCl <sub>2</sub>	1026,0
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	180,0		

Одним із прикладів використання хімії хлоридів у металургії є сучасний спосіб одержання титану.

Застосування хлорної технології у виробництві титану зумовлене тим, що з інших, зокрема, оксидних сполук титану одержати метал високої якості не представляється можливим.

Дійсно, відновлення діоксида титану йде багатостадійно:



Процес ускладнюється тим, що монооксид титану добре розчиняється в титані. Так, при 1000 °С вміст TiO в титані в умовах рівноваги дорівнює 0,43 мольних частки. Якщо припустити, що насичений розчин кисню в титані знаходиться у рівновазі з TiO, то тиск кисню при дисоціації останнього неважко розрахувати за рівнянням:

$$\lg P_{\text{O}_2} = -37,66 - 2\lg[\text{TiO}].$$

Дорівнюючи отримане значення до логарифма пружності дисоціації CaO, рівному



$$\lg K_{\text{CaO}} = \lg P_{\text{O}_2} = (-519 \cdot 2 \cdot 1000 / 19 \cdot 146 \cdot 1273) = -42,57,$$

і, вирішуючи отримані рівняння відносно TiO, знайдемо:

$$[\text{TiO}] = 0,0035,$$

що відповідає вмісту кисню у відновленому металі 0,12 % (за вагою).

Досліди з відновлення TiO<sub>2</sub> металевим кальцієм дозволили одержати метал, що містить 0,1-0,3 % O<sub>2</sub>.

Таким чином, експериментальні і розрахункові дані вказують на неможливість виробництва якісного титану, якщо вихідним матеріалом є його оксидні сполуки.

На відміну від кисню хлор утворює з титаном хімічну сполуку, нерозчинну в титані, тому відновлення хлоридами дозволяє одержати чистий якісний титан.

У промислових умовах процес хлорування здійснюється при 700-1000 °С. При цих температурах рівновага реакції, яка визначає хлорування, встановлюється досить швидко, тому багато закономірностей процесу можна виявити за допомогою термодинамічних співвідношень.

Дійсний механізм реакції хлорування діоксида титану хлором у присутності відновника вивчений недостатньо. Проте немає сумніву той факт, що вуглець не тільки зв'язує кисень, але й виступає як каталізатор цієї реакції. Дія вуглецю, що активізує, на процес хлорування як і хлоридів лужних і лужноземельних металів, зв'язують у цей час із ростом ступеня дисоціації хлору. Участь атомарного хлору різко прискорює реакції хлорування.

Каталітичну дію на процеси хлорування можуть виявляти і такі складові шлаків, як Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MnO, ZrO<sub>2</sub>, рідкі землі та ін.

Складність вивчення хімізму збільшується присутністю в процесі хлорування великої кількості фаз. Так, при хлоруванні шлаків, що містять титан, число фаз буде не менш п'яти: шлаки, кокс, тверді хлориди, розплавлені хлориди і газоподібні вихідні та кінцеві продукти хлорування (CO, CO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> та ін.).

За характером протікання процесу в таких складних системах, крім чисто хімічних факторів, величезний вплив будуть виявляти чисто фізичні процеси масо- і теплообміну, швидкості яких, так само як швидкості чисто хімічних процесів, в основному, будуть залежати від розмірів і характеру поверхні контактуючих фаз. При цьому слід підкреслити одну істотну особливість процесу хлорування – величезну швидкість хімічних реакцій і високий ступінь хлорування всіх компонентів. Це в значній мірі полегшує завдання керування процесом і зводить її фактично до регулювання фізичних параметрів: газодинаміки процесу, розмірів контактуючих фаз (тонкості помелу шлаків, коксу), кількості тепла, що підводиться і відводиться та ін. На практиці намагаються стабілізувати хімічні фактори, підтримуючи певні температуру і хімічний склад вихідної сировини. Окислені сполуки танталу і ніобію при хлоруванні поведуться аналогічно оксидам титану.

## 2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИПАЛЮВАННЯ МОЛІБДЕНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

Вміст молібдену в рудах складає всього 0,01 %. При збагаченні флотацією отримують молібденітові концентрати, які містять 85–95 %  $\text{MoS}_2$  та є основною сировиною для виробництва феромолібдену і хімічних сполук різної чистоти: триоксиду молібдену  $\text{MoO}_3$ , молібдату натрію  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  і молібдату кальцію  $\text{CaMoO}_4$ .

Під час окислювального випалювання молібденітового концентрату, який є основним способом його розкриття, відбувається декілька хімічних реакцій і процесів: а) окиснення молібденіту з утворенням триоксиду молібдену; б) взаємодія молібденіту з триоксидом молібдену і утворення нижчих оксидів молібдену; в) окиснення сульфідних мінералів супутніх елементів (міді, феруму та ін.) з утворенням оксидів і сульфатів; г) взаємодія між триоксидом молібдену і оксидами, карбонатами, сульфатами елементів-домішок з утворенням молібдатів; д) сублимація ренієвого ангідриду.

*Окиснення молібденіту.* За температури понад 500 °С молібденіт інтенсивно окислюється Оксигеном повітря з утворенням триоксиду молібдену за сумарною екзотермічною реакцією:



Реакція необратима ( $\Delta G^\circ = -880$  кДж/моль) і відбувається за будь-якої, практично скільки завгодно малої, концентрації Оксигену в газовій фазі. Високий тепловий ефект реакції забезпечує можливість мимовільного (*автогенного*) перебігу процесу випалювання при температурі вище за спалах молібденіту. Температура початку спалаху залежить від розміру часточок концентрату, вмісту сульфідної сірки, умов випалювання і знаходиться в межах 365–500 °С.

При окисненні часточки молібденіту покриваються оболонкою триоксиду молібдену, через яку Оксиген і сірчастий газ мають дифундувати в протилежному напрямі. За температури 400 °С оксидна плівка щільна і механічно відокремлює поверхню часточок від газової фази. Швидкість окиснення визначається швидкістю дифузії газів крізь тверду оксидну оболонку, і процес окиснення відбувається в дифузійному режимі, що значно збільшує час випалювання. За температури 500 °С оксидна плівка менш щільна. Проте в міру її потовщення відбувається перехід від кінетичного режиму до проміжного, а потім – до дифузійного.

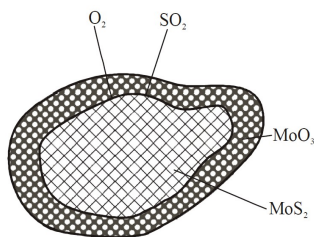


Рисунок 2.1 – Схема окислення частинок молібденіту

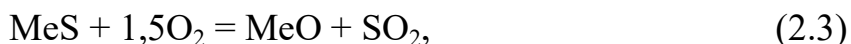
За температури 550–600 °С оболонка  $\text{MoO}_3$  стає пористою і не чинить істотного дифузійного опору. Окиснення відбувається в часі з постійною швидкістю, процес характеризується кінетичним режимом. Відсутність або обмежений доступ повітря за температур 550–600 °С створюють умови взаємодії між триоксидом молібдену і молібденітом з утворенням діоксиду молібдену:



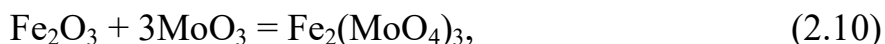
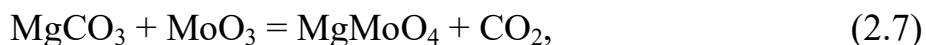
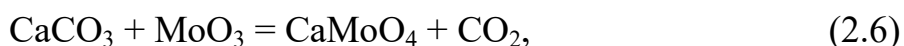
Оскільки діоксид молібдену малорозчинний в розчинах аміаку або соди, які використовують для вилуговування молібдену з недогарків, випалювання слід проводити за температури не більше 600 °С і наявності надлишку повітря з хорошим перемішуванням концентрату, щоб запобігти спіканню матеріалу і перебігу реакції (2).

Інтенсивний масообмін і надлишок повітря в умовах киплячого шару (КШ) забезпечують якнайповніше окиснення молібденіту. Залишковий вміст сірки в недогарку в основному визначається часом перебування часточок в киплячому шарі. За рахунок високої швидкості масообміну в шарі можливо проскакування часточок від місця завантаження до розвантажувального вікна. Таким чином, наявність сульфідної сірки в недогарку зумовлена видаленням з печі матеріалу, що не встиг окислитися.

*Окислення сульфідних мінералів.* Домішки у вигляді сульфідів міді, феруму, цинку, свинцю реагують з Оксигеном за температур 550–600 °С з утворенням оксидів і сульфатів:

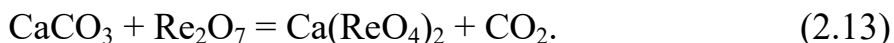


Триоксид молібдену  $\text{MoO}_3$ , що утворюється, може вступати у взаємодію з оксидами, карбонатами і сульфатами деяких домішок з утворенням молібдатів:



Внаслідок утворення молібдатів знижується вилучення молібдену на подальших стадіях переробки.

Сублімація ренієвого ангідриду. При випалюванні молібденітового концентрату реній, що міститься в молібденіті, утворює леткий оксид  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (температура кипіння  $363\text{ }^\circ\text{C}$ ), який видаляється газовим потоком. Ступінь сублімації ренію залежить від мінералогічного складу концентрату і умов випалювання: у черневих печах – близько 60–70 %, у печах КШ – близько 92–96 %. Неповна сублімація ренію може бути зумовлена взаємодією ренієвого ангідриду з оксидами кальцію, заліза і міді з утворенням перренатів:



Бажано концентрувати реній в будь-якому одному продукті – *недогарку* або в *перегонах*. Концентрування ренію в перегонах доцільніше, оскільки звідти він витягується спеціальними методами.

На практиці молібденові концентрати випалюють в багаточерневих печах з механічним перегріванням матеріалу або в печах КШ. Випалювання в печах киплячого шару порівняно з випалюванням в багаточерневих печах має декілька переваг:

- швидший перебіг реакцій завдяки хорошему контакту часточок матеріалу з газом;

- можливість легкого вивантаження матеріалу з печі завдяки його рухливості в киплячому шарі;

- можливість підтримувати задану температуру матеріалу в шарі та знімати надмірну теплоту за допомогою кесонів завдяки високим значенням коефіцієнтів теплопровідності і масообміну.

Температуру матеріалу в шарі ( $560\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$ ) підтримують з точністю близько  $\pm 2,5\text{ }^\circ\text{C}$  від заданої автоматичним регулюванням надходження концентрату в шар. Надмірну теплоту відводять водою, що подається в труби теплообмінника, встановленого в зоні КШ.

Частина дрібних часточок концентрату (20–40 % залежно від гранулометричного складу і витрати дуття) видаляється із шару разом з газами. Система пиловловлювання, що складається з циклонів і електрофільтрів, забезпечує повне уловлювання пилу. Циклонний пил окиснений неповністю, в ньому вміст сульфідної сірки складає 8–10 %. Пил після попередньої грануляції повертається на випалювання.

Печі КШ порівняно з багаточерневими печами при використанні мають декілька переваг:

- а) значно вища (в 15–20 разів) продуктивність з розрахунку на  $1\text{ м}^2$  площі;

- б) відсутність в недогарках діоксиду молібдену;

- в) значно менший вміст молібдатів;

- г) видалення з газами понад 90 % ренію у вигляді  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , що дозволяє здійснити уловлювання і вилучення ренію.

Недолік випалювання в КШ:

- а) високий вміст в недогарках загальної сірки (2–2,5 %, серед яких 1,5–2,0 % – сульфатна сірка), що не дозволяє використовувати їх для виплавки феромолібдену;

б) видалення з киплячого шару дрібних часточок концентрату (20–40 % залежно від гранулометричного складу) разом газами, що відходять, потребує їх уловлювання у системі газоочищення.

*Недогарок* (продукт окислювального випалювання концентрату), що містить триоксиду молібдену і домішки, надходить або на виплавку феромолібдену, або на отримання чистих сполук  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  і  $\text{CaMoO}_4$ .

*Особливості випалювання.* При окисному випалі, який вирішує завдання переходу сульфідних з'єднань в оксидні, температура процесу повинна бути вище температур, які використовують при сульфатизуючому випалі. Так, для одержання оксидів із сульфідів міді температура випалу повинна бути не менш  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Для одержання в недогарку оксидів цинку температура процесу повинна перевищувати  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , тобто вибір температур випалювальних операцій для конкретних концентратів визначається його термодинамічними характеристиками.

При цьому необхідно відзначити, що режимні параметри, обрані на основі термодинамічного аналізу, визначають тільки можливість того, що реакції будуть протікати і сторону одержання продукту потрібної якості. Але такий аналіз, а, отже, й обрані параметри, не вказують на можливість практичної реалізації процесу через відсутність зв'язку між ними й швидкостями протікання реакцій окиснення. Очевидно, останній параметр визначає продуктивність і техніко-економічні показники процесу випалу в цілому. Тому параметри процесу, отримані в результаті термодинамічного аналізу, слід уточнювати їхнім кінетичним дослідженням.

Особливості дослідження кінетики гетерогенних реакцій, у тому числі реакцій взаємодії конденсованих фаз сульфідів з газоподібним киснем, полягають у необхідності розчленування процесу на окремі стадії, кінетика яких і визначає сумарну швидкість реакції.

Для розглянутого процесу такими стадіями можуть бути:

- 1) перенос кисню з об'єму газової фази до поверхні реагування і газоподібних продуктів з поверхні в об'єм газу;
- 2) адсорбційно-хімічна стадія, що включає в себе адсорбцію кисню на поверхні реагування, поверхневу хімічну реакцію і десорбцію газоподібних продуктів реакції із твердої поверхні реагування в об'єм газової фази.

Перша стадія гетерогенної реакції описується законами дифузії, рушійною силою якої є градієнт концентрації речовини  $dC/dx$  у різних точках реакційного простору. Згідно з першим законом Фіка кількість речовини  $dQ$ , що дифундує з об'єму з підвищеною концентрацією в область із більш низькою концентрацією, пропорційно контактній площі  $S$  цих областей і часу реагування, тобто

$$dQ = - D \cdot S \cdot dC \cdot dt/dx, \quad (2.14)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії.

За рівнянням Нернста найбільший опір дифузійному переносу виявляє ламінарний шар газу, що перебуває в безпосередньому зіткненні із твердою

поверхнею. Цей шар називається прикордонним (дифузійним). Масопередача в такому шарі здійснюється в результаті молекулярної дифузії, дуже повільної в порівнянні з конвекційною дифузією, характерною для об'єму газу. У зв'язку із цим градієнт концентрації в першому наближенні можна представити у вигляді різниці концентрації реагуючого газу на внутрішній  $C_1$ , і зовнішній  $C_2$  поверхнях дифузійного шару, по відношенню до товщини шару. Тоді рівняння (2.14) можна представити у вигляді:

$$dQ/dt = -DS(C_2 - C_1) / \beta, \quad (2.15)$$

де  $\beta$  – товщина дифузійного шару;

$S$  – поверхня реагування.

З рівняння випливає:

1) швидкість масообмінних процесів у дифузійній області залежить від товщини дифузійного шару. Величина останнього визначається гідродинамічними умовами, тобто відносними швидкостями обтікання твердих частинок газовим потоком. Наприклад, для випадку натікання газового потоку на тверду поверхню товщина дифузійного шару обернено пропорційна квадратному кореню швидкості цього потоку. Тому варіюючи гідродинамічні умови при організації випалювальних операцій у промисловості, можна підібрати такі, при яких швидкості, і, отже, продуктивність апаратів будуть максимальними. Причому, регулювання відносних швидкостей і вибір їх оптимальних значень можливий тільки в умовах псевдорідного стану твердих частинок, тобто при використанні печі киплячого шару. Можливості такого регулювання в печах інших типів, що працюють із нерухливими шарами, обмежені через дію, що екранує, часток, розташованих на поверхні шару;

2) швидкості масообмінних процесів залежать від значення коефіцієнта дифузії, який складним чином залежить від цілого ряду параметрів (загального тиску, парціального тисків складових газової фази, в'язкості, температури та ін.). Залежність цього параметра від температури формально описується рівнянням Арреніуса. Однак відповідно до того, що величина енергії активації таких процесів відносно мала і становить 4-8 кДж/моль, вплив температури на дифузійний процес у порівнянні з хімічними стадіями відносно невеликий;

3) збільшення ступеня здрібнювання й застосування повітря, збагаченого киснем, будуть інтенсифікувати випалювальні процеси внаслідок росту величини площі контакту твердої і газоподібної фаз  $S$  і концентрації реагенту на зовнішній поверхні прикордонного шару  $C_2$ .

У випадку, якщо гетерогенні реакції протікають у кінетичній області, сумарна швидкість процесу в цілому визначається істиною кінетикою на поверхні твердої фази і може бути розрахована за рівнянням:

$$\frac{dC}{dt} = k \left[ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \cdot S \cdot P_{O_2}, \quad (2.16)$$

де  $S$  – поверхня твердої фази;

$P_{O_2}$  – парціальний тиск  $O_2$  у газовому потоці;



$k$  – константа.

Це рівняння показує, що, по-перше, основним регулюючим параметром для процесів, що протікають у кінетичній області, є температура в зоні реакції, тому що зміна останньої сильно впливає на величину швидкості  $i$ , отже, на продуктивність устаткування. Значний вплив температури на показники процесу пов'язаний з високими показниками енергії активації хімічних реакцій, що звичайно перевищують 40 кДж/моль.

Необхідно також відзначити, що для екзотермічних реакцій, у тому числі і реакції окиснення сульфідів, температура в зоні реакції, тобто на поверхні часток  $T_q$ , може значно відрізнятися від температури в об'ємі газової фази  $T_r$ . Температуру поверхні часток для екзотермічних гетерогенних реакцій можна визначити, використовуючи критерій Семенова  $S_m$  за рівнянням

$$T_q = \frac{T_{к,р}}{1+S \cdot m} + T_r + \frac{S \cdot m}{1+S \cdot m},$$

де  $T_{к,р}$  – калориметрична температура реакції;

$$S_m = \beta/k,$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масообміну;

$k$  – константа швидкості).

Це рівняння показує, що при малих значеннях критерію Семенова, характерних для апаратів з нерухливим шаром частини, перегрів поверхні часток іноді перевищує кілька сотень градусів. Такий перегрів може викликати оплавлення часток і порушення режиму роботи апарата. У зв'язку із цим очевидну перевагу апаратів киплячого шару, у яких можна добитися високих значень критерію Семенова (до 100) і працювати в умовах, коли температура частинок практично не відрізняється від температури навколишнього її газового потоку. По-друге, одним з напрямків інтенсифікації процесу випалу є робота на повітрі, збагаченому киснем, що можливо внаслідок залежності кінетики окиснення сульфідів від його концентрації в газовому потоці. Таким чином, теоретичний розбір реакцій окиснення сульфідів показує, що швидкості цих процесів залежать від температури процесу, концентрації кисню в газовій фазі, ступені здрібнювання вихідного матеріалу і апаратурного оформлення.

Ці висновки узгоджуються з даними експериментальних досліджень. Так, збільшення температури процесу, як це витікає з рис.2.2, супроводжується ростом швидкостей окиснення всіх безвинятку сульфідів.

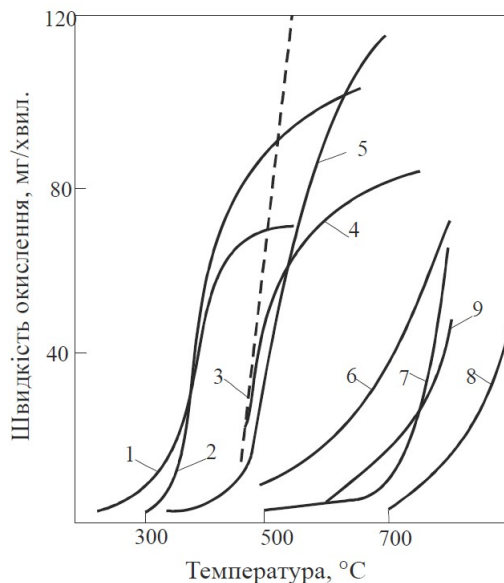
При цьому експериментально знайдене, що залежність швидкості окиснення сульфідів від парціального тиску кисню в газовій середовищі  $P_{O_2}$  можна виразити рівняннями:

$$\begin{aligned} V_{FeS_2} &= 1170P_{O_2}; & V_{CuFeS_2} &= 860P_{O_2}; \\ V_{Cu_2S} &= 172P_{O_2}; & V_{ZnS} &= 38P_{O_2}. \end{aligned}$$

Аналогічно на швидкість окиснення впливає підвищення концентрації кисню в газовій середовищі (рис.2.3).

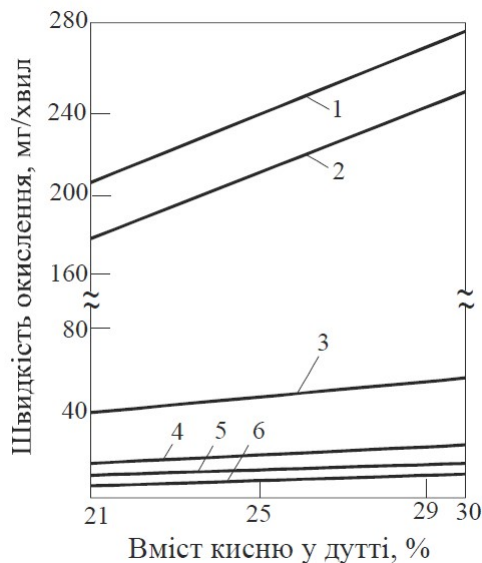
Використання псевдорідинного шару для окиснення сульфідів, як правило, також супроводжується інтенсифікацією цих процесів у порівнянні із

проведенням процесів у стаціонарному шарі. Так, швидкості окиснення сульфідів заліза і міді в псевдорідинному шарі збільшуються (наприклад, піриту, халькопіриту і напівсірчаної міді, відповідно, підвищуються в 2,2; 3,2 і 1,75 рази).



1 – ReS; 2 – MoS<sub>2</sub>; 3 – FeS<sub>2</sub>; 4 – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 5 – FeS;  
6 – Cu<sub>2</sub>S; 7 – ZnS; 8 – Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; 9 – CoS

Рисунок 2.2 – Залежність швидкості окиснення сульфідів  $V_{ок,S}$  у киплячому шарі від температури



1 – FeS<sub>2</sub>; 2 – CuFeS<sub>2</sub>; 3 – Cu<sub>2</sub>S; 4 – CoS; 5 – ZnS; 6 – Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Рисунок 2.3 – Залежність швидкості окиснення сульфідів у киплячому шарі при 700 °C від вмісту кисню  $C(O_2)$  у дутті

У ряді випадків при описі кінетики конкретних сульфідних систем необхідно враховувати структуру оболонок твердих продуктів реакції. Так, експериментальні дослідження окиснення молібдену вказують на істотне

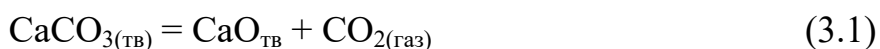
зменшення швидкостей цього процесу при температурах нижче 400 °С у порівнянні з більш високими температурами. Це пов'язане з тим, що при низьких температурах (рис.2.1), на поверхні MoS<sub>2</sub> утворюється щільна оксидна плівка, яка відокремлює поверхню сульфїду від газового середовища.

Кінетика окиснення при цьому лімітується надзвичайно повільним дифузійним переносом реагентів через тверду поверхню оксиду молібдену. Але по мірі росту температури оксидна плівка стає більш пористою, пухкою. Тому дифузійний опір зі збільшенням температури зменшується, і кінетика процесу поступово переходить у кінетичну область, у якій швидкості окиснення в кілька раз вище в порівнянні з областю, описаної вище.

У цілому співвідношення швидкостей хімічної реакції і дифузійних процесів є визначальними при розгляді кінетики реальних процесів.

### 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КАЛЬЦИНУВАЛЬНОГО ВИПАЛУ

Кальцинувальний випал призначений для одержання оксидів металів з вихідних з'єднань (наприклад, CaCO<sub>3</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O) внаслідок їх термічної дисоціації. Такому випалу найчастіше піддають карбонати або гідроксиди. Наприклад, отримання вапна прожарюванням вапняка при 1000-1200 °С за реакцією:



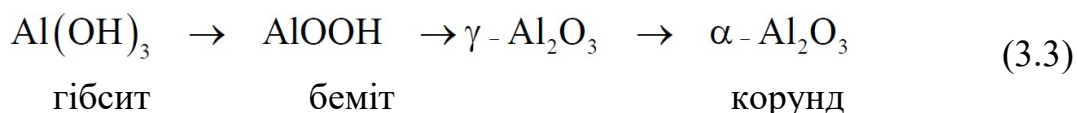
У технологічному процесі вапняк використовують для готування вапна, яке застосовують як добавку при вилуговуванні бокситу з метою зменшення втрат луги і збільшення глибини добування глинозему, а також для аустифікації промивних вод для виводу із процесу соди, що накопичується. Вапняне молоко застосовують для готування хімічно очищеної води на заводських ТЕЦ, а також для готування вапняної пасти, як товару народного споживання.

Перед подачею на випал вапняк піддають контрольному просіванню для видалення частинок розміром до 40 мм, які використовуються як одна зі складових шихти спікання для будівельних потреб. На випал, який проводять у шахтних печах, направляють вапняк розміром від 40 мм до 80 мм. Температура в зоні випалу (1150±50) °С. При цьому відбувається термічна дисоціація карбонатів кальцію та магнію (декарбонізація), яка протікає з поглинанням теплоти. В отриманому вапні вміст CaO<sub>акт</sub> становить не менш 80-82 %.

Кальцинація гідроксиду алюмінію при 1200 °С за реакцією:

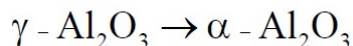


йде східчасто через наступні процеси:



Прожарювання гідроксиду алюмінію здійснюється на Ніколаєвському глиноземному заводі в установках кальцинації, що працюють за принципом циркулюючого киплячого шару і опалювальних мазутом. Прожарювання  $Al(OH)_3$  супроводжується його дегідратацією й структурними перетвореннями збезводненого  $Al_2O_3$ . Металургійний глинозем одержують при температурі 1050-1150 °С.

При цьому внаслідок малої швидкості перетворення



у кінцевому продукті міститься 25-50 %  $\alpha-Al_2O_3$  і 50-75 %  $\gamma-Al_2O_3$ . Неметалургійний глинозем одержують при більш високій температурі і  $\alpha$  модифікації в ньому більш 85 %.

В основі кальцинувального випалу лежать процеси термічного розкладання при підвищених температурах вихідних хімічних сполук на прості тверді (оксиди) і газоподібні складові. Процеси термічної дисоціації відносяться до класу топохімічних реакцій, основна особливість яких полягає в тому, що вони розвиваються на поверхні розділу двох твердих фаз (вихідної речовини та продукту). Стадією, що лімітує, при цьому є кристалізаційний процес утворення ядер (центрів кристалізації) твердого продукту реакції в об'ємі або на поверхні твердої речовини і руйнування кристалічних решіток вихідного матеріалу.

Основним параметром, що характеризують кристалізаційні процеси, є ступінь перенасичення і відхилення від умов термодинамічної рівноваги. Очевидно, що число ядер, що утворюються в початковий момент часу, залежить від ступеня перенасичення. На жаль, кількісний зв'язок між ступенем перенасичення і числом зародків, що утворюються, простежити в загальному випадку досить складно через енергетичну неоднорідність поверхні, тому що утворення первинних ядер відбувається не на всій поверхні, а тільки на її активних ділянках у вершинах і на ребрах багатогранників, у місцях дислокацій, домішкових атомів і т.п. Тому при розгляді кінетики топонімічних реакцій, звичайно використовують експериментальні рівняння або рівняння, одержувані з урахуванням ряду допущень. Наприклад, якщо число ядер у процесі перетворення вважати постійним і збільшення маси нової фази  $dm$  у часі (залежної тільки від їхнього росту), то швидкість реакції  $dm/dt$  буде пропорційна сумарної поверхні зародків  $S$  і константі питомої швидкості  $k$ :

$$dm/dt = k S, \quad (3.4)$$

тобто кількість нової фази, що утворюється при топохімічних реакціях, залежить від часу і початкової енергетичної активності поверхні твердої фази.

Для ядер, у яких три основні розміри рівні між собою, рівняння (3.4) можна представити у вигляді

$$dm/dt = k m^{2/3}, \quad (3.5)$$

тому що маса ядер та їх поверхня зв'язані між собою співвідношенням

$$S = k' \cdot m^{2/3},$$

де  $k'$  – коефіцієнт пропорційності, наприклад, для сферичних ядер

$$k' = 4,7 \rho^{2/3}.$$

При описі топохімічних реакції слід ураховувати, що в міру розвитку реакції ріст ядер буде супроводжуватися процесом їх перекриття, тобто зменшенням поверхні реагуванні. У таких випадках для опису кінетики використовують рівняння

$$dm/d\tau = k (a - m)^{2/3}, \quad (3.6)$$

де  $a$  – маса вихідної речовини в момент часу  $\tau=0$ .

У ряді випадків експериментальні дані вказують на збільшення кількості ядер у процесі розвитку топохімічних реакцій. У цих випадках при описі кінетики найбільше часто використовують рівняння Казеєва-Колмогорова:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (3.7)$$

де  $\alpha$  – ступінь перетворення вихідної речовини,

$$\alpha = (a_0 - a) / \alpha_0,$$

де  $a_0$  і  $a$  – вихідне і поточне значення маси вихідної фази, відповідно; значення  $n$  звичайно знаходять експериментально.

Розглянуті рівняння показують, що ефективність процесу, його якісні показники залежать як від зміни енергетичної активності поверхні вихідної фази, яка формується на попередніх стадіях, так і від часу перебування речовини в реакційній зоні. Отже, одним з керуючих параметрів топохімічних реакції є час перебування його в реакційній зоні. У цей час для термічного розкладання використовують, як правило, апарати безперервної дії (печі киплячого шару, трубчасті обертові печі і т.д.), для яких взаємозв'язок часу перебування речовини в реакційній зоні, робочого об'єму апарата  $V$  і продуктивності  $Q$  (кількістю вихідної речовини, що надходить в апарат в одиницю часу) має вигляд:

$$\tau = V/Q \quad \text{або} \quad Q = V \cdot \tau \quad \text{при} \quad V = \text{const.} \quad (3.8)$$

Отже, якісні показники процесу можна регулювати зміною подачі кількості матеріалу в апарат.

Необхідно також відзначити, що в силу залежності питомої константи рівноваги від температури

$$k = A \exp(-E / (RT)), \quad (3.9)$$

де  $A$  – передекспоненційний множник;

$E$  – енергія активації кристалізаційного процесу;

$R$  – газова постійна.

Другим керуючим параметром процесу є температура в реакційній зоні апарата.

Як приклад розглянемо процес кальцинації гідроксиду алюмінію в трубчастих обертових печах. Процес кальцинації гідроксиду алюмінію полягає в її перетворенні в оксид внаслідок нагрівання. При цьому спочатку

випаровується волога (100-200 °С), потім у міру підвищення температури відбувається дегідратація з утвором ряду нестійких форм сполук алюмінію: гідраргилиту (200-250 °С), бемиту (250-400 °С),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (400-450 °С). Нарешті, при 1100...1250 °С  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  перетворюється в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що відрізняється меншою гігроскопічністю в порівнянні з іншими формами оксидних з'єднанні алюмінію. Тому, змінюючи температуру та час витримки гідроксиду алюмінію, можна в широких межах міняти хімічний склад кінцевого продукту і співвідношення в ньому різних оксидів алюмінію, головним чином  $\alpha$ - і  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

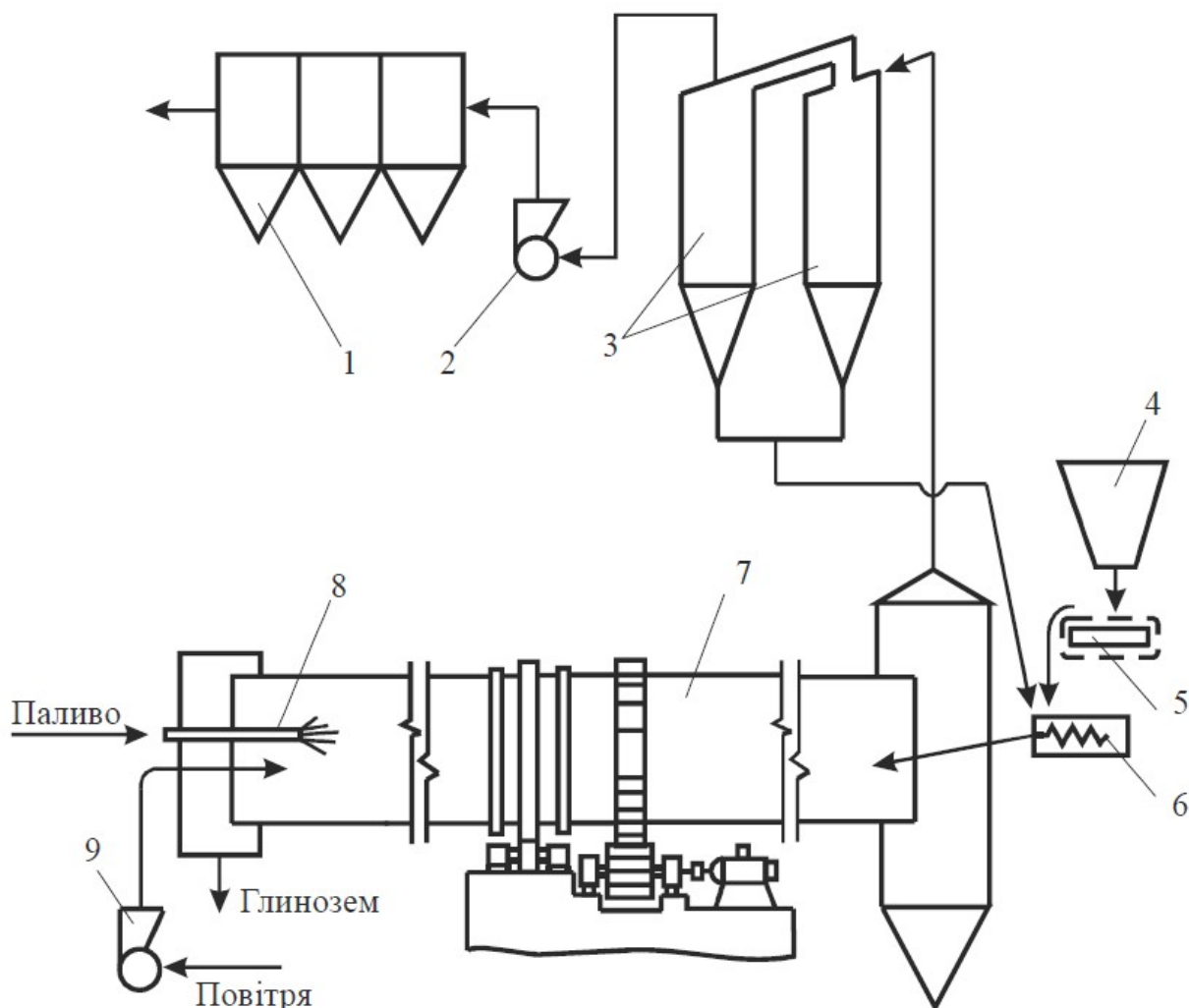
Співвідношення останніх визначає якість цільового продукту і енергетичні витрати на ведення процесу. За ДСТУ металургійний глинозем повинен містити не менш 25 % кристалів  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Інші 75 % кристалів можуть складатися з інших, більш гігроскопічних форм оксиду, але при цьому величина втрат при прожарюванні (п.п.п.) не повинна перевищувати 1 %. Підвищення значення  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  більш 25 % і зниження п.п.п. < 1 % вимагають додаткових витрат палива, які скорочують прибуток підприємства, оскільки відпускна ціна товарного продукту при цьому не зростає. Тому найбільш економічним є процес, у якому обидва показники якості близькі до своїх граничних значень, що головним чином залежить від апаратного і технологічного оформлення процесу. У вітчизняній практиці для виробництва глинозему використовують технологічну схему, представлену на рис. 3.1.

Вологий гідрат з бункера 4 безупинно подається пластинчастим живильником 5 у змішувач 6, де змішується з оборотним технологічним пилом, після чого по течії надходить в «холодний кінець» трубчастої обертаючої печі 7, довжиною 50-110 м. При обертанні печі матеріал по похилій площині (1-6 ° стосовно горизонталі) переміщується до «гарячого» кінця печі, після чого по течії потрапляє на охолодження. Топкові гази утворюються в результаті спалювання палива, що надходить у піч через форсунку 8. При русі назустріч матеріалу вони нагрівають його до необхідної температури (1100-1200 °С). Повітря для спалювання подається вентилятором 9 з холодильника за температури 180-200 °С. Топкові гази проходять циклони 3 і електрофільтри 1, де звільняються від пилу й викидаються в атмосферу за допомогою димососа 2. Пил через систему проміжних бункерів подається в змішувач 6.

З опису схеми випливає, що основні фізико-хімічні перетворення, що визначають якість цільового продукту, відбуваються при безперервному русі матеріалу в обертовій печі. При цьому якість продукту в апаратах цього типу визначається не тільки кінетикою, але й рухом матеріалу в них. Залежно від того, наскільки миттєві швидкості окремих часток відрізняються від середньої швидкості руху матеріалу (при постійному розподілу температури по довжині печі), змінюється ступінь перетворення кожної частки й, отже, фазовий склад глинозему. Так, експерименти на печі показали, що середній час перебування матеріалу в печі дорівнює 18 хв. Найшвидші і самі повільні частки проходять її відповідно за 8 і 45 хв. Наявність часток з високими швидкостями приводить до того, що втрачається при прожарюванні (в.п.п.) вище 1 % через недостатній час для переходу гідроксиду алюмінію у негігроскопічні форми



оксидів алюмінію. У той же час 30-40 % часток з повільними швидкостями руху перетворюються в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Наявність у печі часток з різними швидкостями руху та невизначеність у визначенні таких часток у промислових умовах через технологічні збурювання, що порушують режим, що встановився (наприклад, коливання витрати оборотному пилю), затрудняє теоретичне обґрунтування зв'язку між двома параметрами оптимізації процесу.



- 1 – електрофільтр; 2 – димосос; 3 – циклон;  
 4 – бункер; 5 – пластинчастий живильник;  
 6 – змішувач; 7 – трубчаста обертаюча піч;  
 8 – форсунку; 9 – живильник повітря

Рисунок 3.1 – Технологічна схема процесу кальцинації гідроксиду алюмінію

На практиці вибір параметра керування обґрунтований конкретними технологічними умовами. Статистичний аналіз роботи печі кальцинації вказує на наявність однозначного зв'язку між двома параметрами керування. Тому в якості регулюючого параметра можна вибирати кожен з них. Дійсно, аналіз однієї з таких залежностей, наданої на рис.3.2 (на рисунку суцільні лінії обмежують довірчий інтервал при довірчій імовірності 96 %, а крапками

відзначені результати середньозмінних значень вмісту в глиноземі  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  і відповідної йому величини в.п.п.) указує на можливість вибору як регульованого параметра вміст  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  рівним 31 %. У цьому випадку можна з імовірністю 96 % гарантувати, що в цільовому продукті буде втримуватися не менш 25 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а величина в.п.п. буде завжди менше 1 %.

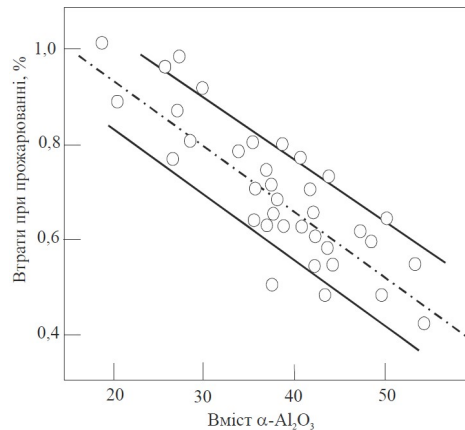


Рисунок 3.2 – Залежність втрат при прожарюванні (в.п.п.) від вмісту в продуктах кальцинації  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

З рис.3.1 бачимо, що в піч входять чотири матеріальні потоки (паливо, повітря, гідрат і оборотний пил), а виходять лише два. Причому для керування процесом можна використовувати тільки витрату палива (підтримка необхідного профілю температури по довжині печі) і витрата гідрату (підтримка необхідного часу знаходження матеріалу в реакційній зоні). Обидва регулюючих впливу можна змінити в широких межах для компенсації оббурювань, що порушують заданий режим. Однак, як показує практика роботи промислових печей і техніко-економічні розрахунки, найбільш доцільною схемою керування процесом є схема стабілізації витрат палива на максимально можливому рівні, а підтримка показників якості слід здійснювати зміною витрати гідрату.

З розглянутих вище параметрів найбільш трудомісткими і тривалими за часом їх визначення є параметри якості. У той же час однієї з головних завдань оперативного керування є підтримка цих показників на заданому рівні, що можливо тільки при своєчасній та безперервній інформації про якість цільового продукту.

У загальному випадку розв'язок таких завдань можливо з використанням або апаратів для безперервного контролю, або розробки математичної моделі, що дозволяє одержувати необхідну інформацію розв'язком рівнянь таких моделей. Апаратура для безперервного контролю якості глинозему в цей час не розроблена, тому для розв'язання завдань оперативного керування використовують другий шлях. У загальному випадку, при заданому розподілі профілю температури по довжині печі і наявності осьового перемішування, ступінь перетворення вихідної речовини в стаціонарному режимі в будь-якому перетині печі можна одержати розв'язком рівняння однопараметричної дифузії

$$\lambda \cdot \left( \frac{d^2C}{dl^2} \right) - v \cdot \left( \frac{dC}{dl} \right) - a \cdot C \exp\left( -\frac{E}{RT} \right) = 0, \quad (3.10)$$

де  $C$  – концентрація вихідної речовини, %;

$\lambda$  – коефіцієнт поздовжнього перемішування матеріалу, м<sup>2</sup>/с;

$v$  – швидкість руху матеріалу, м/с;

$E$  – енергія активації ккал/моль);

$R$  – газова постійна, ккал/(моль·К);

$T$  – температура, К;

$l$  – лінійний параметр печі, м.

Перший член рівняння (3.10) визначає вплив поздовжнього перемішування матеріалу, другий - вплив швидкості руху, останній - кінетики процесу на швидкість перетворення. Зіставлення розрахункових і експериментальних визначень вмісту  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на двох печах різних типорозмірів показав їхній збіг у межах погрішності лабораторних аналізів. Тому рівняння можна використовувати в якості математичної моделі процесу кальцинації для оцінки впливу зміни регулюючих факторів на показники процесу. Розраховані дані для звичайних у промисловості коливань витрат палива, повітря і гідрату показали, що на величину показника якості максимально впливає розподіл температури матеріалу. Так, збільшення температури матеріалу на 20 °С у зо ні ядра факелу підвищує на 10 % вміст  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  у цільовому продукті. Тому для досліджуваного процесу завдання визначення якості цільового продукту можна звести до знаходження взаємозв'язку між показником якості  $Y$  і температурою матеріалу, вимірюваної в декількох точках печі. Така залежність впливає з промислових експериментів і розрахунків по рівнянню (3.10), може бути описана лінійним регресійним рівнянням

$$Y = a_0 + a_1 \cdot T_1 + a_2 \cdot T_2, \quad (3.11)$$

де  $T_1$ , і  $T_2$  – температура матеріалу на границях зони кристалізації;

$a_0$  – коефіцієнт, що враховує залежність процесу від стану теплотехнічних пристроїв печі й втрат тепла в навколишнє середовище,

$a_1$  і  $a_2$  – постійні коефіцієнти, що враховують час перебування матеріалів у реакційній зоні та ступінь їх впливу на формування показників якості.

Коефіцієнти регресії при цьому доцільно визначати у два етапи. На першому етапі з метою оцінки коефіцієнтів для обробки статистичного масиву використовують метод найменших квадратів; на другому етапі для уточнення коефіцієнтів регресії використовують мінімаксий метод. Експерименти, проведені на печах одного з вітчизняних заводів, показали, що коефіцієнти  $a_1$  і  $a_2$  не змінюються за часом, коефіцієнт  $a_0$  необхідно уточнювати раз в 1,5-2 місяця, особливо для печей, що працюють під відкритим небом.

Розробка і впровадження автоматичної системи керування технологічним процесом (АСКТП) відділення кальцинації, принцип роботи якої описаний рівнянням (3.11), дозволить знизити витрату палива при збільшенні продуктивності печей по цільовому продукті на 1,5-2 %.

#### 4 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ БОКСИТО-СОДОВО-ВАПНЯКОВОЇ ШИХТИ

У виробництві глинозему з висококременистих бокситів за способом спікання основною стадією є спікання боксито-содово-вапнякової шихти. Шихту готують з тонкоподрібнених бокситів, вапняку, соди й оборотних продуктів.

Спікання шихти відбувається у барабанній обертовій печі (діаметр близько 4 м, довжина – 70 м), що працює за принципом протитечії, яка умовно ділиться на чотири зони: сушильну, кальцинації, спікання і охолодження. Паливом служить малосірчаний мазут. Основні фізико-хімічні взаємодії і перетворення проходять у зоні спікання за температури 950-1200 °С.

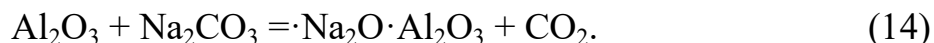
Температура в печі така, що частина компонентів переходить у рідкий стан. Рідка фаза збирається на границях твердих зерен, що сприяє швидкому протіканню хімічних реакцій, а після кристалізації забезпечує певні фізичні властивості спіку (твердість, механічну міцність, пористість). Найкращим варіантом одержання спіку є злегка оплавлений спек: у ньому відбулися всі реакції, він має потрібну міцність, мало порохить.

Сутність процесу спікання полягає в переведенні силіцію із сировини в малорозчинну в лужних розчинах сполуку – ортосилікат кальцію  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , а алюмінію і феруму – у розчинний алюмінат натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  і ферит натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що піддається гідролізові (з утворенням нерозчинного гідроксиду феруму) для бокситових шихт.

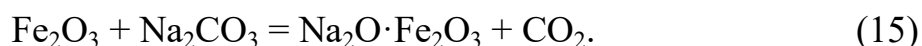
У спіканні боксито-содово-вапнякової шихти, проведеному в барабанних обертових печах, беруть участь наступні основні компоненти:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ,
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- $\text{SiO}_2$ ,
- $\text{CaO}$  ( $\text{CaCO}_3$ ),
- $\text{TiO}_2$ .

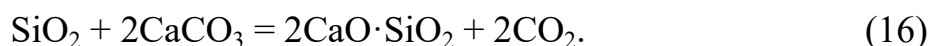
Взаємодія оксиду алюмінію із содою починається за температури 700 °С і закінчується при 1150 °С утворенням алюмінату натрію за реакцією:



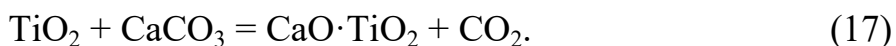
Перебіг взаємодії оксиду феруму з содою під час спікання відбувається з більшою швидкістю, ніж між  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , і закінчується за температури 1100 °С з утворенням фериту натрію за реакцією:



При спіканні бокситів силіцій, що міститься в них, зв'язується за температури 1150–1250 °С в ортосилікат кальцію за реакцією:



Оксид титану, наявний у бокситах, при спіканні взаємодіє з вапняком з утворенням титанату кальцію:



Бокситові шихти спікають за температур 1200–1250 °С. Залежно від складу шихти температурний інтервал спекоутворення може змінюватися. Перебіг хімічних реакцій між компонентами шихти за знижених температур відбувається у твердій фазі. За високих температур через розплавлення легкоплавких компонентів з'являється значна кількість рідкої фази, що прискорює перебіг хімічних реакцій. Розплав, що утворився, при затвердінні зв'язує між собою тверді часточки шихти, тому спек виходить у вигляді кусків.

Отже, перетворення шихти на спек досягається поступовим нагріванням її до температури, що забезпечує перебіг потрібних реакцій і часткове розплавлення шихти.

Для створення оптимальних умов процесу спікання вміст соди і вапняку в шихті повинні відповідати мольним співвідношенням:

– каустичному модулю  $\alpha_k = \text{Na}_2\text{O} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$ ;

– кальцієвому (вапняному) модулю  $\alpha_{\text{кц}} = \text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2$

та  $\text{CaO} : \text{TiO}_2 = 1$ .

Така шихта називається «стехіометрично насиченою». Якщо соди, що вводиться в боксито-содово-вапнякову шихту, недостатньо для повного перетворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на алюмінат і ферит натрію, то таку шихту називають «стехіометрично ненасиченою».

Основними компонентами спека є:

- алюмінат натрію  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaAlO}_2$ ),
- ферит натрію  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaFeO}_2$ ),
- ортосилікат кальцію  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ),
- титанат кальцію  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$  ( $\text{CaTiO}_3$ ).

Отриманий спек вилуговуюють для переведення корисних компонентів (алюмінату натрію і лугу) в алюмінатний розчин, відокремлення червоного шламу від розчину, подальшого очищення алюмінатного розчину від кремнезему (знекремнювання).